

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA**

**«Magnetismo molecular: correlaciones  
magneto-estructurales en malonato,  
complejos de metales de transición y tierras raras»**

**Autor: Maria Hernández Molina  
Director: Dr. D<sup>a</sup>. Catalina Ruiz Pérez**

**Departamento de Física Fundamental y Experimental**

Dña. CATALINA RUIZ PÉREZ, Doctora en Ciencias Físicas y Profesora Titular del Departamento de Física Fundamental II de la Universidad de La Laguna

CERTIFICA: Que Dña. MARÍA HERNÁNDEZ MOLINA, Licenciada en Física ha realizado bajo mi dirección la presente Tesis Doctoral, titulada:

*“Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras”*

Con esta fecha autorizo la presentación de la misma para optar al título de Doctora en Física.

La Laguna, a 29 de Julio de 1999

Dra. Catalina Ruiz Pérez

## *Agradecimientos*

“*Por fin*” es lo primero que uno piensa cuando tiene que escribir esta página, después de tanto tiempo, ya era hora. Muchas han sido las personas que he conocido y han influenciado de una manera u otra en este trabajo, y a las a que les quiero agradecer su interés, colaboración y amistad, a todas ellas van dedicadas estas palabras. Desde ahora pido perdón a las que me pueda olvidar.

Primero agradecer a mi jefa Caty, el permitirme trabajar con ella, y su confianza en mi. Gracias por todas tus ideas (sobre todo cuando las cambiabas) que me volvían loca, tus “*corre,corre..*” y prisas de última hora, yo soy canaria y voy una hora por detrás, acuérdate. Perdonarnos mutuamente el tenernos que aguantar la una a la otra, pero ha merecido la pena (*eso creo*).

A todos mis compañeros de grupo, los que están ahora: Javi “*Como el SIR y el PLATON no hay nada, modernízate*” y sus broncas informáticas; Cris y nuestras confesiones interminables, también las noches contando hidrógenos y por despistarme; Yoli el mejor “*pinche de cocina*” que se puede tener; José Ramón (\$JR\$) compañero y amigo (“*vamos a tomarnos un helado..*”); Ángeles y lo que nos queda por sufrir; y los que ya no están: Víctor (“*tu mezcla y ya está*”) y José Andrés. Y a un “*agregado*” el profesor Xavier Solans (Universidad de Barcelona) por sus consejos y batallas.

Agradecer al Departamento de Física Fundamental y Experimental, en el cuál empecé este trabajo, y al Departamento de Física Fundamental II, en el cual lo voy a leer, a todas las personas que los componen, y en especial a todos mis compañeros de promoción.

Una mención especial para el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia, por las medidas e interpretaciones magnéticas, en especial a los profesores Francesc Lloret (lo que sé o he dejado de saber de magnetismo se lo debo a él, gracias Paco) y Miguel Julve (“*English Consulting*”). Recuerdo a todas las personas que allí conocí y con las que compartí buenos momentos.

Gracias al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna, ya que en mis comienzos me permitieron trabajar en sus laboratorios, y en especial a los profesores Pedro Gili, Pedro Martín, Pablo Lorenzo y Joaquín Sanchiz.

Y al Grupo de Crecimiento Cristalino del Departamento de Física Básica, y en especial a la profesora Trinidad López, por sintetizarme uno de los compuestos y colaborar con nosotros.

Durante todos estos años yo he tenido que comer y eso se lo debo al Colegio Escuelas Pías Quísisana, el trabajar en él me ha permitido financiar económicamente este trabajo, gracias, aunque me lo he ganado, aguantar a las “*fieras*” no es fácil.

Por último, quiero darles las gracias a mi familia por su gran apoyo, confianza, cariño, ayuda, aguantarme las neuras y malos humores y no abandonarme, siempre han estado a mi lado dispuestos a oírme y ayudarme; ellos han sido mis mejores aliados, compañeros y amigos: Gracias Papi, Mami y Eglis. A mi grupo de amigos Marú, Mónica, MariJosé, José Ramón, Moisés, Elena, Alicia, Alicia (“*la gomera*”) por los buenos momentos vividos.

*A todos Muchas Gracias*

*A mis Padres*

# **I. Introducción**



El estudio de complejos dicarboxílicos de metales de transición y de tierras raras representa una clase de compuestos cuya caracterización ha sido durante los últimos años un tema de intensa investigación. Una de las familias más estudiadas, tanto en disolución como en estado sólido, son los oxalato complejos, que han sido objeto de grandes revisiones que abarcan su síntesis, estereoquímica, correlaciones magneto-estructurales, enlace y propiedades físicas. Estos compuestos son de interés no sólo en la Física de Materiales sino también en áreas que van desde la Física del Estado Sólido a la Química Biorgánica.

Entre los físicos de materiales y los químicos, existe un gran interés en los complejos dicarboxílicos debido a la flexibilidad que muchos de ellos presentan con diferentes tipos de coordinación, geometrías y nuclearidades, lo que convierte a estos sistemas en excelentes candidatos para estudiar las correlaciones entre los parámetros estructurales y las propiedades magnéticas (Figgis y Martin, 1966).

En el campo de la Biología, estudios recientes han mostrado que algunos dicarboxilatos pueden utilizarse como modelo de análisis en la identificación de la naturaleza de determinadas acciones biológicas (Wasserman y *col.*, 1977; Einsphar y Bugg, 1981; Branden y Tooze, 1991), además, la similitud entre el radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$  y el de los lantánidos trivalentes predisponen al uso de estos últimos en lugares biológicamente interesantes, incluyendo aminoácidos, nucleótidos, membranas, etc.. Por lo tanto, trabajos que analicen las interacciones de los aniones dicarboxilatos pueden ser de gran interés para intentar entender el posible papel biológico de los complejos de este anión.

En los últimos años, un aspecto de la Física de Materiales que ha recibido un creciente interés es el estudio de la manera en que las moléculas e iones se organizan para formar nuevos materiales con mejores propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas (Desiraju, 1995; Lehn, 1995; Braga y Grepioni, 1996(a), 1996(b); Desiraju, 1996). Un requisito fundamental para el diseño de agregados moleculares con propiedades específicas es entender la magnitud y la dirección de las fuerzas, tales como enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas  $\pi$ - $\pi$ , que existen entre sus unidades constituyentes.

A pesar de que se han hecho algunos progresos en este área (Dahl, 1994; Aakeröy y *col.*, 1996; Kadirvelraj y *col.*, 1996; Karle y *col.*, Wolff, 1996) nuestro entendimiento de las elecciones de empaquetamiento en compuestos orgánicos e inorgánicos es aún limitado y



estamos bastantes alejados de la síntesis y diseño intencionado, en estado sólido, de arquitecturas estructurales específicas con propiedades físico-químicas predeterminadas. A este respecto, aunque existen algunos estudios teóricos sobre interacciones de empaquetamiento en sistemas orgánicos simples (Hunter, 1993; Perlstein y *col.*, 1996), hasta la fecha se han realizado muy pocos trabajos que analicen las correlaciones entre las características de los componentes estructurales (iones y/o moléculas neutras) y la organización cristalina en complejos inorgánicos (Bardwell y *col.*, 1994; Braga y Grepioni, 1996(a); Valdés-Martínez y *col.*, 1996). Estos estudios serían de gran interés no sólo en el campo de la Física de Materiales, en la que es una práctica común basar la cristalización de nuevos compuestos en reglas empíricas y en recetas semicaseras, sino también en áreas como la Química de los Compuestos de Coordinación, la Catálisis, la Bioinorgánica o la Química de Materiales donde los complejos de coordinación juegan un papel importante.

### **El ión malonato.**

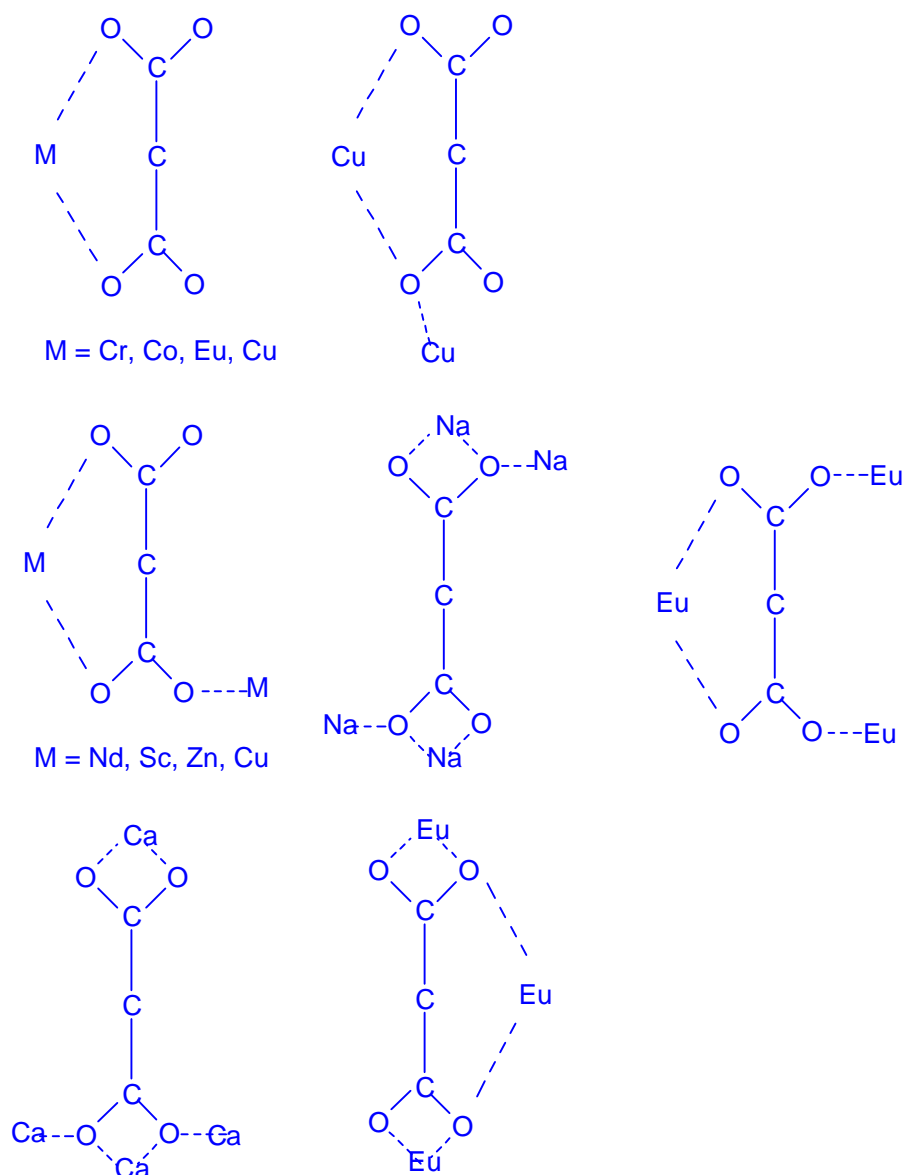
El ion malonato,  $^-\text{OOCCH}_2\text{COO}^-$ , aunque es un ligando dicarboxilato bastante simple, muestra una estereoquímica bastante flexible y varios modos de coordinación con iones metálicos en estado cristalino. En un estudio de todos los compuestos con malonato e ion metálico (metal de transición y tierra rara) se encuentra que el malonato posee 15 formas diferentes de coordinación, Estas diferentes formas dan lugar a estructuras que sean monómeros, dímeros, trímeros, cadenas, planos y redes tridimensionales.

### **Tipos de geometrías en malonatos.**

Se han publicado trabajos sobre malonatos, aunque son notablemente menos numerosos que los existentes para la familia del oxalato. Este hecho se puede atribuir a que el malonato se ha utilizado en la mayoría de ocasiones como “simulador” biológico del  $\gamma$ -carboxiglumato (Gla) y  $\beta$ -carboxiaspártico (Asp) presentes en las proteínas responsables de la coagulación de la sangre (Einspahr y Bugg, 1981; Chung y *col.*, 1995)

La revisión bibliográfica sobre este ion realizada al principio de esta tesis puso de manifiesto la posibilidad de obtener geometrías discretas de nuclearidad variada o sistemas poliméricos extendidos. En las estructuras discretas los átomos de oxígeno de los

carboxilatos pueden actuar como ligandos terminales o bien como ligandos puente, uniendo hasta cinco átomos metálicos. En la figura I se muestran las geometrías encontradas anteriores a nuestro trabajo.



**Figura I:** Tipos de Coordinaciones del ión malonato.

Aunque sería útil entender detalladamente por qué un catión dado genera una geometría específica en el anión, no se puede ser optimista sobre la contribución que la teoría puede hacer en este sentido. Los factores termodinámicos que influyen en un empaquetamiento pueden estar bajo control cinético (Subramaniam y Hoffmann, 1992).

## **Propiedades y aplicaciones de los malonatos.**

El interés de los malonatos se ha visto incrementado, en los últimos años, por la aplicación de estos compuestos en campos tan diversos e importantes como son el Magnetismo y la Medicina.

La utilización de metales de transición y tierras raras genera actividad magnética en este tipo de compuestos. Frecuentemente, se emplean estudios magnéticos para confirmar la coordinación de los átomos metálicos y observar las interacciones electrónicas que pueden establecerse entre varios átomos metálicos en sistemas polinucleares. Las técnicas más usadas son las medidas de susceptibilidad magnética (Figgis y Martin, 1966; Saadeh y *col.*, 1993; Gil de Muro y *col.*, 1998) y la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) (Rajan, 1963). Son de especial interés aquellos compuestos formados por dímeros, trímeros, etc., donde es frecuente encontrar interacciones magnéticas fuertes entre los centros metálicos de la red cristalina.

En los últimos años se han publicado trabajos sobre las propiedades de este anión con cationes como el cadmio, para el cual se observan coordinaciones inusuales (6 y 8), lo que convierte a este anión en un elemento importante a la hora de determinar los modos de coordinación de metales en muchos sistemas biológicos como es el caso de las metaloencinas (Bailey y *col.*, 1980) y las metaloproteínas (Chung y *col.*, 1995).

## **Objetivos.**

En esta memoria se presentan, la preparación, caracterización química y estructural y las propiedades magnéticas de varios malonatos de metales de transición y de tierras raras. Así como la influencia de un ligando terminal (2,2'-bipirridina) en la coordinación del malónico a los metales, en el tipo de estructura cristalina (monómeros, dímeros, trímeros, cadenas, planos, etc.) y en sus propiedades magnéticas.

## **II. Técnicas Experimentales**



## Análisis Cuantitativo.

Los porcentajes de C, H, y N se han obtenido por microanálisis, realizados en un analizador elemental automático EA 1108 CHNS-O de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación de la ULL.

## Difracción de Rayos-X sobre Monocristal.

La determinación de los parámetros de celda y la recogida de datos de intensidad de las reflexiones las realizamos utilizando los Servicios Generales de Difracción (SIDIX) de la ULL, en un difractor automático de cuatro círculos Siemens AED para los compuestos  $[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ,  $[\text{Na}_2\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\{[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ,  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$  (1 y 2), y en un difractor automático Enraf-Nonius CAD4 para el resto de los compuestos. Se empleó un monocromador de grafito y radiación de cobre ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54170 \text{ \AA}$ ) para los compuestos medidos en el primer difractor y radiación de molibdeno ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71069 \text{ \AA}$ ) para el resto.

Para la determinación de los parámetros de celdilla se recogieron inicialmente 25 reflexiones fuertes al azar para un determinado intervalo de ángulos  $\theta$ . La obtención más precisa de dichas constantes se hizo tomando un conjunto de pares de reflexiones con valores positivos y negativos del ángulo de difracción,  $\theta$ , a fin de eliminar el error del cero del aparato y refinando mediante mínimos cuadrados.

El grupo espacial se determinó a partir del análisis de las extinciones sistemáticas existentes en el espectro de difracción, que nos señalan tanto el tipo de red como la existencia de elementos de simetría traslacionales.

En la toma de datos, en todos los casos, las intensidades de difracción se midieron mediante el método de barrido  $\omega/2\theta$  en el que tanto el cristal como el detector se mueven al mismo tiempo, pero el segundo a doble velocidad del primero.

Se controló la estabilidad del cristal, su orientación y el sistema de medida, registrando periódicamente (cada 60 minutos) dos reflexiones de referencia durante el proceso de medida, sin observarse en ningún caso variaciones significativas. Los datos de intensidad fueron escalados adecuadamente en función de dichas variaciones.

Para el proceso de reducción de datos se utilizó el programa REDU4 (Stoe & Cie, 1992) en el difractor Siemens y el XCAD4 (Harms, 1997) para el Enraf-Nonius. Los factores de scattering y de dispersión anómala se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía (Cromer y Waber, 1974).

Los compuestos  $[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  y  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  se resolvieron por el método de Patterson utilizando el programa SHELXLS86 (Sheldrick, 1986), donde se localizó el átomo pesado, el resto de átomos no hidrógeno se localizaron en sucesivas síntesis de Fourier. El resto de compuestos se resolvieron por métodos directos utilizando los programas SIR92 y SIR97 (Altomare *y col.*, 1994; 1999), encontrándose la totalidad de los átomos no hidrógenos para los compuestos  $[\text{Na}_2\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ ,  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$  (1 y 2), y  $[\text{MnCu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ . En el resto de compuestos la resolución de la estructura se realizó por la combinación de métodos directos (SIR92) y sucesivas síntesis de Fourier.

El refinamiento de las estructuras se realizó con los programas SHELXL93/SHELXL97 (Sheldrick, 1993; 1997). Una vez terminado el refinamiento isotrópico todos los átomos no hidrógenos se introducen con factores térmicos anisotrópicos. En los compuestos  $[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  y  $[\text{Pr}_2(\text{mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$  el refinamiento anisotrópico se realizó paulatinamente, empezando por los átomos pesados debido a la inestabilidad de las estructuras.

Los átomos de hidrógeno fueron localizados en un mapa de diferencias de Fourier para los siguientes compuestos  $\{[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{La}_2(\text{mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ ,  $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$  y  $[\text{MnCu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ . En el resto de compuestos éstos fueron introducidos en posiciones calculados utilizando para ello la instrucción AFIX 23 para los hidrógenos del carbono metileno del ion malonato y AFIX 43 para los grupos CH de las moléculas de bipyridina. Los átomos de hidrógenos fueron refinados isotrópicamente. La instrucción AFIX genera coordenadas idealizadas para todos los átomos que se indiquen después de la instrucción. Los dos dígitos mn de la instrucción poseen distintas funciones. Las distancias y ángulos de enlace dependen de la coordinación química en que se encuentre y de la temperatura.

Para el refinamiento de los iones perclorato se usó la opción SADI (SHELXL93) en los compuestos  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$  (1 y 2). La instrucción SADI establece la restricción de que las distancias entre cada pareja de átomos, situados después de la instrucción, sean iguales.

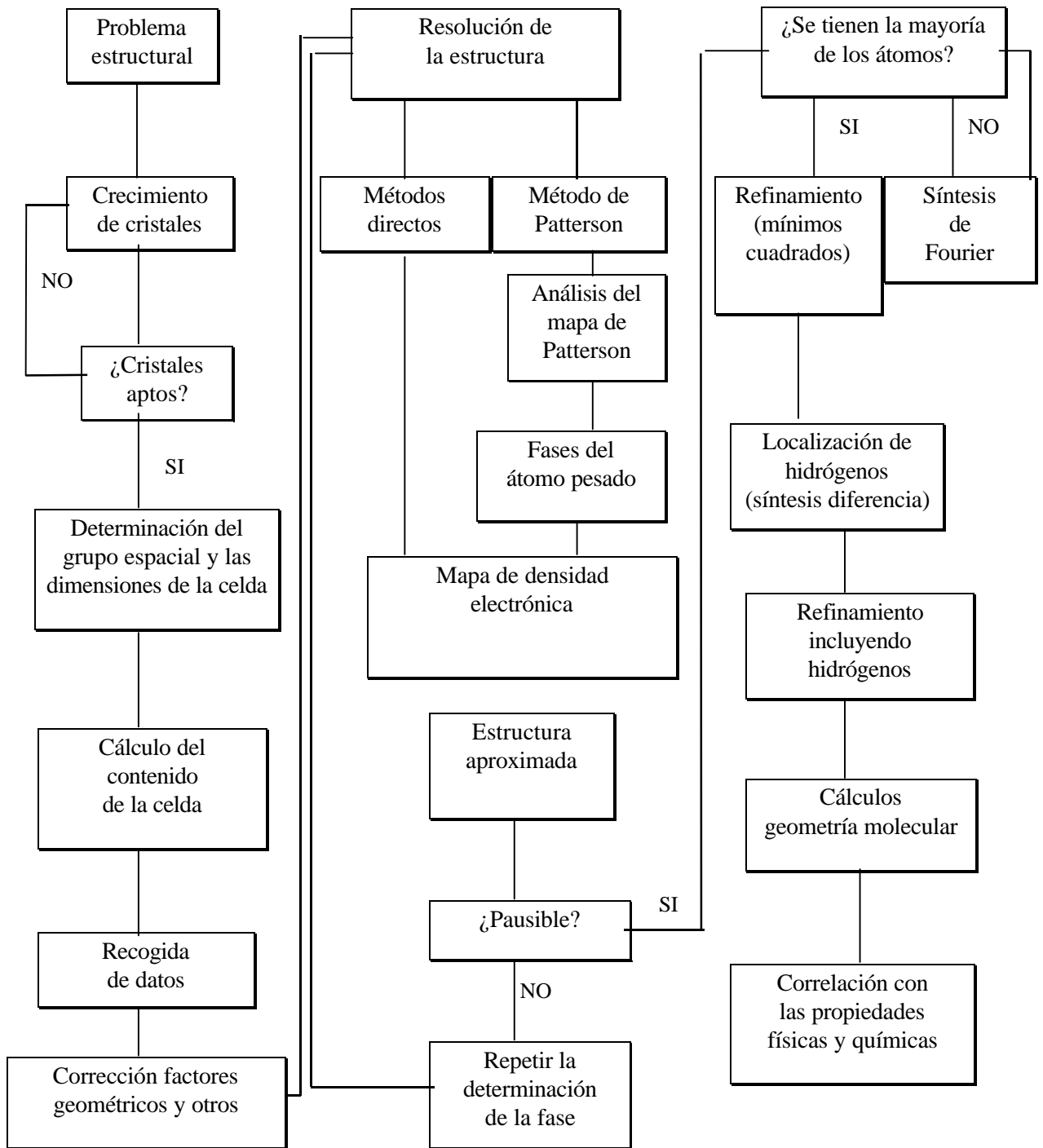
Algunas estructura fueron corregidas de absorción empírica mediante el programa NEWCORR (González-Platas & Ruiz-Pérez, 1997).

Los cálculos geométricos se realizaron con los programas PARST95 (Nardelli, 1995). Las figuras se realizaron con el programa SHELXTL/PC (Sheldrick, 1997). El proceso seguido para la resolución de las estructuras cristalinas se resume en la figura 1.

### **Medidas de Susceptibilidad Magnética Estática.**

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el intervalo 2-300K, en un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL-5 perteneciente al departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia.





**Figura 1:** Proceso de resolución de estructuras cristalinas por difracción de Rayos-X sobre monocristal

### **III. Resultados y Discusión**



## **III.1 Malonato Complejos de Metales de Transición**



## 1. Introducción.

El enorme interés despertado a lo largo de la última década en torno al estudio de los complejos polinucleares que contienen metales de transición responde a una gran variedad de razones. El conocimiento a nivel básico acerca de los factores que gobiernan la interacción magnética entre los centros metálicos a través de un ligando orgánico puente (*interacción de supercanje*) en el marco más general de la teoría del enlace químico; la relevancia biológica de los sistemas polimetálicos como modelos estructurales y de funcionamiento de determinados centros activos implicados en multitud de procesos biológicos, así como la obtención de nuevos materiales magnéticos con aplicaciones tecnológicas potenciales en el campo de la electrónica molecular, se encuentran entre las principales causas que explican este creciente interés entre disciplinas tan dispares como la Física, la Química Inorgánica, la Biología o la Ciencia de Materiales.

Los complejos polinucleares poseen propiedades físicas y químicas nuevas en relación con los correspondientes complejos mononucleares, donde los iones metálicos de transición permanecen aislados unos de otros. Así, las propiedades magnéticas de un complejo polinuclear difieren de las de sus centros metálicos constituyentes. A partir de una serie de conceptos básicos, basados en la mecánica cuántica, es posible interpretar las propiedades magnéticas de los complejos polinucleares y viceversa, *por ej.*, diseñar nuevos compuestos con propiedades magnéticas previsibles. Este último aspecto constituye lo que en la actualidad se conoce como **“ingeniería molecular”** de los sistemas polimetálicos.

Desde las primeras correlaciones magneto-estructurales llevadas a cabo por Lewis y *col.* (1972) y Hay y *col.* (1975) se ha mostrado un gran interés en encontrar más correlaciones y en comprender los factores que las gobiernan para así poder diseñar compuestos que posean las propiedades que nosotros hayamos elegido de antemano.

En 1957 Anderson proporciona el primer modelo para dar un significado al comportamiento magnético de la materia. Desde ese momento aparecen diversos modelos, que en esencia, no implican nada nuevo, excepto *sencillez*. Kahn y *col.* (1976 y 1985) crean un modelo molecular de interacciones magnéticas, que es más útil para el investigador experimental que para el teórico. Hay y *col.* (1975), basándose en las ideas de Jørgensen (1962 y 1971) nos proporcionan otro modelo de carácter semicuantitativo, que si bien ha

sido muy útil en numerosas ocasiones, existen casos que no puede tratar, bien por la excesiva sencillez del modelo, bien por el tipo de cálculos que para él propusieron los autores.

Así, la primera correlación magneto-estructural (Lewis *y col.*, 1972) estudiada fue la de los hidroxocomplejos de cobre, la cual establece que para ángulos CuOCu menores de 97.5°, las interacciones entre los centros paramagnéticos son ferromagnéticas, y, por encima de este ángulo, serán antiferromagnéticas. Una explicación de este fenómeno mediante el uso de la teoría de orbitales moleculares apareció en 1975 (Hay *y col.*). Aunque esta correlación sea de las más claras, existen unos pocos compuestos con ángulos superiores al especificado cuyo estado fundamental sea un triplete, desconociéndose hasta el momento la causa de ello.

En 1984, Julve *y col.* publicaron una nueva correlación que mostraba la dependencia de la constante  $J$  con la disposición de los orbitales magnéticos en compuestos dinucleares de cobre, en concreto, en compuestos de oxalato, si bien los resultados eran extensibles a ligandos similares. Se observó que determinadas disposiciones podían llevar a interacciones ferromagnéticas entre los átomos de cobre, pero estas eran muy débiles. Experimentalmente se han encontrado compuestos que por su asimetría disminuyen enormemente el carácter antiferromagnético de la interacción, aportando nuevos caminos para la síntesis de compuestos ferromagnéticos (De Munno *y col.*, 1995).

En los años 80 se estudió con cierto ahínco la influencia que tenía el ligando puente (Vicente *y col.*, 1987) y, más concretamente, el tipo de átomos dadores que presenta este, en la intensidad del acoplamiento magnético. Para ello se utilizaron los ligandos de la familia de los oxalatos donde se sustituían los oxígenos por átomos más electronegativos como nitrógenos o azufres (oxamatos, oxamidatos, ditióxalatos, ditióxamidatos, etc.). En este sentido se consiguió aumentar el carácter antiferromagnético de la interacción. Sin embargo, en la serie comentada existe un ligando, la bupirimidina, que no sigue la tendencia observada (Cano, 1997).

Existen homodinucleares de fácil caracterización y síntesis que presentan unas curvas de susceptibilidad molar  $\chi_M$  vs temperatura que aparentemente no siguen la ley correspondiente que relaciona  $\chi_M$  con la temperatura y la constante  $J$ . Este fenómeno se suele dar en compuestos donde hidroxos o azidas están actuando de ligando puente, debido a que existe una fuerte dependencia entre  $J$  y el ángulo CuXCu, de modo que pequeños cambios

estructurales inducidos por un cambio de la temperatura van a afectar en gran manera al valor de J.

Alvarez y *col.* (1990) llevaron a cabo una correlación magneto-estructural para dinucleares de cobre y oxalato actuando como ligando puente, que explica, de forma sencilla y clara, como afectan simples distorsiones de la estructura molecular al valor de la constante J. Esto deja una vía abierta para estimar el efecto de las distorsiones *en otro tipo de ligandos puente* y comparar su importancia.

Desde hace unos años han proliferado este tipo de correlaciones, al menos desde un punto de vista experimental. Así encontramos, en los complejos oxamidatos de cobre(II), una que relaciona J con el sustituyente alquilo del átomo de nitrógeno del ligando (Ruiz, 1995); otra, en complejos carboxilatos de cobre(II), donde la naturaleza de la interacción varía según la geometría de la molécula, etc.. Como vemos nos encontramos ante un campo, que si bien ha sido bastante estudiado, aún está prácticamente inexplorado.

Entre todas estas correlaciones puede destacar la de la influencia del ligando periférico en el valor de J. Este punto prácticamente no ha sido tratado hasta el momento y, en algunos casos, inadecuadamente. Es por esto que el preparar y analizar algunos compuestos de esta índole nos ha causado una especial ilusión.

Pero no sólo existen interacciones magnéticas en compuestos de cobre. Existe un extenso estudio de propiedades magnéticas en compuestos homonucleares de diferentes iones metálicos paramagnéticos (Glerup y *col.*, 1995). Este ha llevado a obtener relaciones entre los valores de  $n^2J$ , donde n representa el número de electrones desapareados por el ión metálico y diferentes iones metálicos divalentes. Este hecho, que resulta interesante para controlar la magnitud de la interacción, posee una simple justificación (Ruiz, 1995).

Además existe un gran interés en el diseño de compuestos heterodinucleares (Girerd y *col.*, 1981 y Kahn, 1985), primero por la física y conceptos que pueden aportar y segundo, porque nos puede proporcionar interacciones ferromagnéticas de una forma sencilla y obtener fenómenos no vistos con homodinucleares: *ferrimagnetismo* (Verdaguer y *col.*, 1983 y 1984; Drillon y *col.*, 1983; Gleizes y Verdaguer, 1984).



## 1.1 COMPUESTOS HOMONUCLEARES: L + MT

(L = ligando malonato, MT = metal de transición).

### 1.1.1. Introducción.

En este capítulo se describen la preparación, caracterización estructural y propiedades magnéticas de diferentes malonatos de cobalto, zinc, manganeso y cobre. Los seis compuestos sintetizados en este sistema MT/ malonato (MT = metal de transición) son los que se recogen en la Tabla 1.1.1

**Tabla 1.1.1.** Compuestos preparados con malónico y metales de transición.

Compuesto	Color	Código
$\{[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	rojo	COMALPL
$\{[\text{Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	incoloro	ZNMALPL
$[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	amarillo	MNMALPL
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	azul	CUMALCA
$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]\}$ $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$ $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$	azul	CUMALTR
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	azul	CUMALDI

### 1.1.2. Síntesis.

#### • COMALPL.

A una disolución acuosa de carbonato de cobalto (0.5 g. 100 mL) se le añade otra de ácido malónico (0.37 g. 50 mL) mientras se mantiene con agitación y calentamiento. La disolución se filtra, y se deja en difusión líquido -vapor con acetona. Al cabo de 10 meses aparecen los monocristales que se utilizaron en el estudio por difracción de Rayos-X.

- **ZNMALPL.**

Una disolución acuosa de ácido malónico (0.5 g. 20 mL) se añade a otra de nitrato de zinc (0.6 g. 50 mL), mientras se mantenía con agitación y calentamiento. La disolución se deja evaporar a temperatura ambiente, al cabo de cinco meses aparecen cristales incoloros aptos para el estudio por difracción de Rayos-X.

- **MNMALPL.**

A una disolución de 0.5 g. en etanol (2 mmol, 50 mL) de nitrato de manganeso 4 hidratado se le añade una acuosa de 0.21 g. de ácido malónico (2 mmol, 20 mL), mientras se mantiene con agitación y calentamiento. La disolución final se filtra y se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de tres meses aparecen monocristales amarillos aptos para el estudio por difracción de Rayos-X.

- **CUMALCA.**

A una solución de 0.221 g de carbonato de cobre(II) (1 mmol) en 15 mL de agua se le añadió una solución de 0.208g de ácido malónico (2 mmol) a 50°C , dando una solución azul claro, estable a temperatura ambiente. Llegando a ésta, se van añadiendo (con agitación continua) 0.160 g de piridina (2 mmol) disueltos en 5 mL de agua. El pH final de la solución fue 5.10. Cristales laminares azules brillantes se obtuvieron por evaporación lenta a temperatura ambiente. Posteriormente se filtraron con una mezcla de agua/ acetona y se dejaron secar sobre un papel de filtro.

- **CUMALTR.**

Este compuesto se preparo siguiendo un procedimiento similar al del compuesto anterior pero utilizando 4,4'-bipiridina (1.25 mmol como cantidad total) en lugar de piridina. En este caso se obtienen unos cristales poliedricos de color azul turquesa, que se filtraron y se lavaron con agua, dejándolos secar posteriormente sobre papel de filtro.

## ● CUMALDI.

Una mezcla de 1.664g de ácido malónico (16.0 mmol) y 0.442 g de carbonato de cobre(II) ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) (2.0 mmol) en 10 mL de agua se calienta hasta que todo el carbonato de cobre(II) se disuelva. Cristales de un azul intenso se obtienen por evaporación lenta de la solución.

### 1.1.3. Análisis Cuantitativo de los Compuestos.

En la Tabla 1.1.2 se presentan los valores experimentales y calculados de los análisis de los elementos de carbono e hidrógeno en todos los compuestos.

**Tabla 1.1.2.** Análisis elemental cuantitativo de los compuestos.

Compuesto	C %		H%	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
COMALPL	18.53	18.29	3.06	3.07
ZNMALPL	17.90	17.71	3.01	2.97
MNMALPL	21.71	18.66	3.05	3.11
CUMALCA	17.86	17.95	3.10	2.97
CUMALTR	16.71	16.63	3.58	3.54
CUMALDI	16.32	16.41	3.15	3.67

### 1.1.4. Análisis Cristalográfico.

Las Tablas 1.1.3.-1.1.6. recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento para los compuestos presentados en esta sección.

**Tabla 1.1.3.** Datos físicos y cristalográficos para los compuestos COMALPL, ZNMALPL y MNMALPL.

<b>Compuesto</b>	<b>COMALPL</b>	<b>ZNMALPL</b>	<b>MNMALPL</b>
<b>Fórmula</b>	$C_6H_{12}Co_2O_{12}$	$C_3H_6O_6Zn_1$	$C_3H_6MnO_6$
<b>Masa molecular</b>	394.02	203.46	193.02
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómico
<b>Grupo Espacial</b>	I 2/m	C 2/m	P c a 2 <sub>1</sub>
<b>Color</b>	rojo	incoloro	amarillo
<b>a (Å)</b>	7.3129(5)	12.625(5)	8.304(5)
<b>b (Å)</b>	7.4210(10)	7.395(5)	7.353(5)
<b>c (Å)</b>	10.9869(8)	7.273(5)	9.596(5)
<b>b (°)</b>	94.929(6)	119.59(5)	
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	594.04(10)	590.5(6)	585.9(6)
<b>Z</b>	4	4	8
<b>Dcalc (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	2.225	2.716	2.165
<b>F(000)</b>	404	476	380
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.858	5.893	18.23

**Tabla 1.1.4.** Datos físicos y cristalográficos para los compuestos CUMALCA, CUMALTR y CUMALDI.

<b>Compuesto</b>	<b>CUMALCA</b>	<b>CUMALTR</b>	<b>CUMALDI</b>
<b>Fórmula</b>	$C_6H_{14}Cu_2O_{13}$	$C_{18}H_{48}Cu_6O_{42}$	$C_6H_{16}Cu_2O_{14}$
<b>Masa molecular</b>	421.26	1317.83	439.28
<b>Sistema cristalino</b>	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
<b>Grupo Espacial</b>	P c a b	C 2/c	P b c n
<b>Color</b>	azul	azul	azul
<b>a (Å)</b>	10.3400(10)	21.100(2)	14.823(7)
<b>b (Å)</b>	13.2230(10)	21.088(3)	14.932(7)
<b>c (Å)</b>	17.3930(10)	14.0069(12)	12.616(6)
<b>b (°)</b>		115.933(8)	
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2378.1(3)	5605.1(7)	2792.4(3)
<b>Z</b>	8	4	8
<b>Dcalc (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	2.364	2.025	2.021
<b>F(000)</b>	1680	3360	1662
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.649	3.108	4.508

**Tabla 1.1.5.** Condiciones de registro y de refinamiento para los compuestos COMALPL, ZNMALPL y MNMALPL.

Compuesto	COMALPL	ZNMALPL	MNMALPL
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71069	1.54179	1.54179
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	3.22-29.95	7.00-58.56	4.61-69.80
<b>Rango de índices</b>	-8,10; 0,10; -8,15	-12, 13; 0,8; -8, 0	0,9; 0, 8; $\pm 11$
<b>Refl. recogidas</b>	951	356	1192
<b>Reflexiones independientes</b>	915	301	581
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	69	55	81
<b>Corr. de absorción</b>	Ninguna	NEWCORR	NEWCORR
<b>T mín.</b>	-	0.004	0.163
<b>T máx.</b>	-	0.042	3.223
<b>T medio</b>	-	0.019	1.007
<b>S</b>	0.930	1.123	1.004
<b>R(int)</b>	0.0333	0.030	0.1363
<b>M. de Resolución</b>	Métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier	Métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier	Patterson
<b>Restricciones</b>	0	0	2 <sup>a</sup>
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.0396	R = 0.0843	R = 0.2116
<b>R final [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b>	R = 0.0256	R = 0.0601	R = 0.0878
	wR( $F^2$ ) = 0.0683	wR( $F^2$ ) = 0.2183	wR( $F^2$ ) = 0.5997
	wR( $F^2$ ) = 0.0634	wR( $F^2$ ) = 0.1481	wR( $F^2$ ) = 0.2162
<b>Coef. de extinción</b>	0.022(2)	0.41(3)	0.41(3)
<b>Máx./Mín. pico</b>	0.731/ -0.685	0.873/ -0.599	1.10/ -1.13
<b>S.D.F. (e.Å<sup>-3</sup>)</b>			

**Tabla 1.1.6.** Condiciones de registro y de refinamiento para los compuestos CUMALCA, CUMALTR y CUMALDI.

Compuesto	CUMALCA	CUMALTR	CUMALDI
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71069	0.71069	1.54179
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	3.08-29.95	2.81-29.96	5.84-69.85
<b>Rango de índices</b>	-14, 4; -18, 7; 0,-24	0,29; -29, 8; -19, 17	0,-18; 0,-18; 0,15
<b>Refl. recogidas</b>	3445	8124	2360
<b>Reflexiones independientes</b>	1680	3360	1662
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	198	399	216
<b>Corr. de absorción</b>	Ninguna	NEWCORR	NEWCORR
<b>T mín.</b>	-	0.517	0.212
<b>T máx.</b>	-	2.154	11.891
<b>T medio</b>	-	1.075	0.993
<b>S</b>	0.986	1.042	1.113
<b>R(int)</b>	0.0176	0.0096	0.000
<b>M. de Resolución</b>	Métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier		
<b>M. de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz + completa ( $F^2$ )		
<b>Restricciones</b>	0	0	0
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.0526 $wR^2 = 0.1114$	R = 0.0556 $wR^2 = 0.1165$	R = 0.0947 $wR^2 = 0.2278$
<b>R final [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b>	R = 0.0351 $wR(F^2) = 0.1022$	R = 0.0385 $wR(F^2) = 0.1075$	R = 0.0737 $wR(F^2) = 0.1939$
<b>Coef. de extinción</b>	0.0015(3)	0.00028(4)	0.00033(17)
<b>Máx./Mín. pico</b>	0.731 / -0.749	0.777 / -0.730	1.278 / -0.721
<b>S.D.F. (<math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math>)</b>			

**Tabla 1.1.6.** Condiciones de registro y de refinamiento para los compuestos CUMALCA, CUMALTR y CUMALDI.

Compuesto	CUMALCA	CUMALTR	CUMALDI
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71069	0.71069	1.54179
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	3.08-29.95	2.81-29.96	5.84-69.85
<b>Rango de índices</b>	-14, 4; -18, 7; 0,-24	0,29; -29, 8; -19, 17	0,-18; 0,-18; 0,15
<b>Refl. recogidas</b>	3445	8124	2360
<b>Reflexiones independientes</b>	1680	3360	1662
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	198	399	216
<b>Corr. de absorción</b>	Ninguna	NEWCORR	NEWCORR
<b>T mín.</b>	-	0.517	0.212
<b>T máx.</b>	-	2.154	11.891
<b>T medio</b>	-	1.075	0.993
<b>S</b>	0.986	1.042	1.113
<b>R(int)</b>	0.0176	0.0096	0.000
<b>M. de Resolución</b>	Métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier		
<b>M. de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz + completa ( $F^2$ )		
<b>Restricciones</b>	0	0	0
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.0526 $wR^2 = 0.1114$	R = 0.0556 $wR^2 = 0.1165$	R = 0.0947 $wR^2 = 0.2278$
<b>R final [<math>F^2 &gt; 2s(F^2)</math>]</b>	R = 0.0351 $wR(F^2) = 0.1022$	R = 0.0385 $wR(F^2) = 0.1075$	R = 0.0737 $wR(F^2) = 0.1939$
<b>Coef. de extinción</b>	0.0015(3)	0.00028(4)	0.00033(17)
<b>Máx./Mín. pico</b>	0.731 / -0.749	0.777 / -0.730	1.278 / -0.721
<b>S.D.F. (<math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math>)</b>			



### 1.1.5. Descripción de las Estructuras Cristalinas.

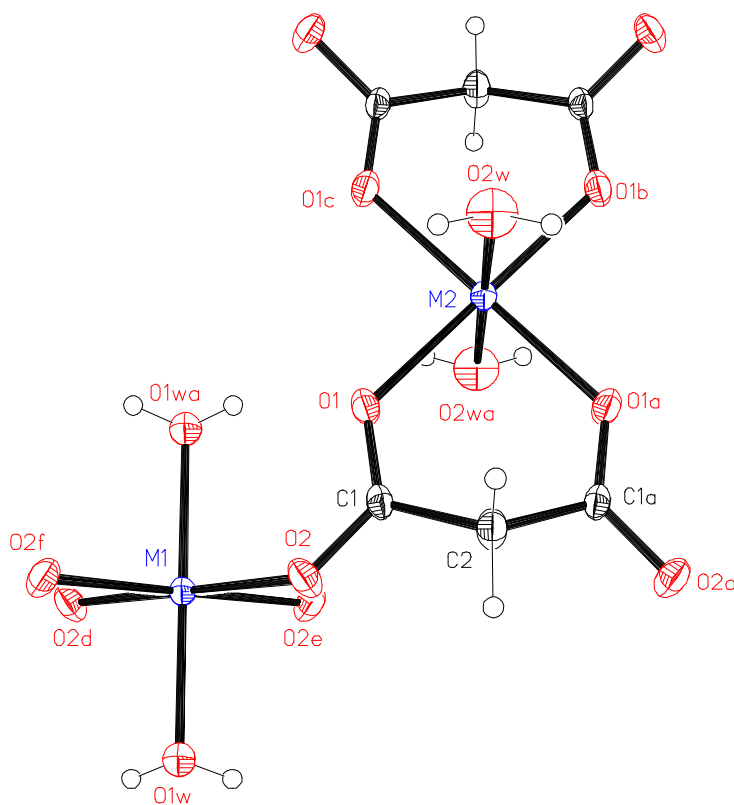
En el Apéndice I, Volumen 2, se encuentran las coordenadas atómicas así como los factores térmicos anisotrópicos de cada compuesto.

#### 1.1.5.1. Entorno Metálico.

- **COMALPL y ZNMALPL.**

Las dos estructuras son isoestructurales, por lo que las describimos simultáneamente, llamando M al metal (M = Co, Zn).

La unidad asimétrica la forman dos iones metálicos no equivalentes, ambos con coordinación octaédrica. La figura muestra el entorno de los iones metálicos.



**Figura 1.1.1:** Entorno de los centros metálicos (M = Co(II), Zn(II)).

En la esfera de coordinación del M1 el plano ecuatorial lo forman cuatro átomos de oxígeno (O2) de carboxilato, procedente de cuatro iones malonato diferente, lo que contribuye a la formación de una estructura 2D, tal como discutiremos más adelante; las

posiciones axiales las ocupan dos moléculas de agua equivalentes (O1w). En el caso del segundo metal, M2, cuatro oxígenos de cuatro grupos carboxilatos pertenecientes a dos malonatos equivalentes definen el plano ecuatorial, a través de la formación de anillos quelatos de seis miembros, con las posiciones axiales ocupadas de nuevo por dos moléculas de agua equivalentes (O2w). Las distancias de enlace para los diferentes iones metálicos de ambos compuestos se encuentran en la Tabla 1.1.7.

**Tabla 1.1.7:** Poliedros de coordinación de los átomos metálicos (Å).

Poliedro de coordinación del COMALPL			
Co1-O2	2.1214(15)	Co2-O1	2.0550(15)
Co1-O1w	2.080(2)	Co2-O2w	2.119(3)
O2-Co1-O1w	86.30(4)	O1a-Co2-O2w	92.05(4)
O1-Co2-O2w	92.05(4)	O1-Co2-O1a	89.60(6)
Poliedro de coordinación del ZNMALPL			
Zn1-O2	2.036(3)	Zn2-O1	2.131(3)
Zn1-O1w	2.148(3)	Zn2-O2w	2.058(6)
O1-Zn1-O1a	89.94(11)	O2w-Zn1-O1	88.17(8)
O2w-Zn1-O1a	88.24(8)	O1w-Zn2-O2	93.62(9)

$$a = x, -y, z$$

El valor medio de la distancia Co-O(carboxilato) 2.0635(2) Å es superior a las encontradas en otros compuestos de cobalto con malonato: 1.896 Å (Butler y Snow, 1976); 1.925 Å (Toriumi y col., 1977) y 1.901 Å (Bernal y col., 1996). En el caso del zinc (2.083(3) Å) son similares a las encontradas en la literatura cuando el malonato está quelando al ion metálico 2.029 Å (Ray y Hathaway, 1982; Kiosse y col., 1989).

El análisis de la distorsión se ha hecho siguiendo el modelo de Stiefel y Brown (1972), según el cual un octaedro puede expresarse, también en función del ángulo  $\phi$  (60° para un octaedro trigonal perfecto) y por el cociente  $s/h$  el cuál describe la comprensión o la

elongación del prisma (valor ideal 1.22).

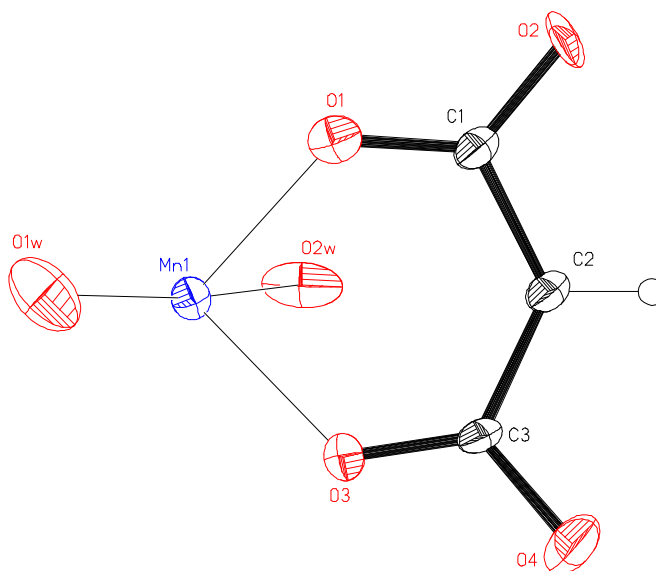
Los valores del estudio de la distorsión para los compuestos COMALPL y ZNMALPL son los siguientes:

	Co1	Co2	Zn1	Zn2
$\varphi$	62.60	56.90	54.56	56.61
$s/h$	1.37	1.24	1.23	1.28

Estos valores indican una clara distorsión de ambos octaedros de coordinación. Sin embargo, ambos compuestos presentan una característica similar y es que la distorsión es mucho mayor en los iones que no presentan anillos quelatos (Co1, Zn1) y que comparten coordinación con cuatro carboxilatos de cuatro iones malonato diferentes. Esta distorsión de los octaedros contribuye también a romper la planaridad de las capas que se forman en la estructura cristalina.

- **MNMALPL.**

La unidad asimétrica consiste en un ion malonato, un átomo de manganeso y dos moléculas de agua, coordinadas al átomo de manganeso.



**Figura 1.1.2:** Unidad asimétrica del  $[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .

Cada ion manganeso está coordinado octaédricamente por cuatro átomos de oxígeno de carboxilato procedentes de tres iones malonatos diferentes. Las posiciones axiales las ocupan las dos moléculas de agua no equivalentes. La distancia de enlace media Mn-O es 2.153(10) Å para un oxígeno de carboxilato y 2.207(17) Å para él de una molécula de agua; las dimensiones del poliedro de coordinación se encuentran en la Tabla 1.1.8.

El estudio de la distorsión del octaedro de coordinación (Stiefel y Brown, 1972) da unos valores de  $\varphi = 43.10^\circ$  y  $s/h = 1.18$ , que nos indican que el poliedro lo podemos considerar como una distorsión entre un octaedro perfecto ( $\varphi = 60^\circ$  y  $s/h = 1.22$ ) y un prisma trigonal perfecto ( $\varphi = 0^\circ$  y  $s/h = 1.00$ ).

**Tabla 1.1.8:** Dimensiones del poliedro de coordinación del átomo de Mn.

Distancias de enlace (Å)			
Mn1-O1	2.191(10)	Mn1-O1w	2.149(19)
Mn1-O3	2.150(9)	Mn1-O2w	2.265(15)
Mn1-O2a	2.154(12)	Mn1-O4b	2.119(11)
Ángulos de enlace (°)			
O1w-Mn1-O2w	173.9(6)	O1-Mn1-O2w	94.7(5)
O3-Mn1-O2w	91.8(5)	O1-Mn1-O1w	85.7(5)
O3-Mn1-O1w	94.3(5)	O1-Mn1-O3	82.8(3)
Mn1-O1-C1	124(1)	Mn1-O3-C3	125.2(8)
O4b-Mn1-O2w	90.8(7)	O4b-Mn1-O1w	89.3(7)
O3-Mn1-O4b	92.9(3)	O2a-Mn1-O2w	80.2(5)
O2a-Mn1-O1w	93.7(6)	O2a-Mn1-O4b	98.5(4)
O2a-Mn1-O3	166.2(4)	O1-Mn1-O4b	173.0(4)
O1-Mn1-O2a	86.6(4)		

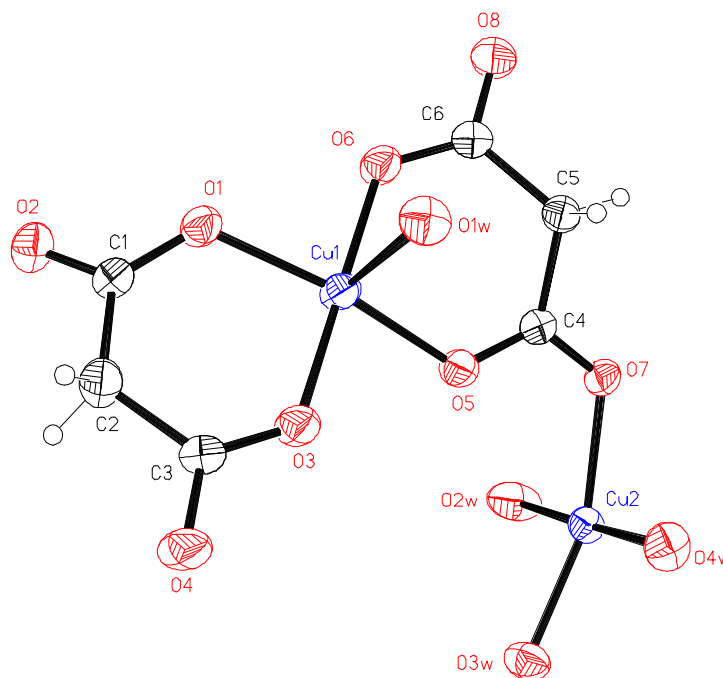
$$a = x, -y, z - \frac{1}{2}$$

$$b = x, I-y, z - \frac{1}{2}$$

La distancia de enlace Mn-O(mal) dentro del anillo quelato son ligeramente menores a las encontradas (2.158-2.210 Å) para el mismo compuesto publicado anteriormente (Lis y Matuszewski, 1979). La distancia media Mn-O(mal) cuando el malonato quela al ion manganeso encontrada en la literatura es 1.980 Å (Lis y *col.*, 1977; Lis y Matuszewski, 1979; Lis y Matuszewski, 1980), distancia claramente menor a las distancias encontradas en el presente compuesto.

#### • CUMALCA.

La unidad asimétrica (figura 1.1.3) está formada por dos iones malonato quelados, dos átomos de cobre y cuatro moléculas de agua.



**Figura 1.1.3:** Unidad asimétrica del  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ .

Los dos átomos de cobre cristalográficamente independientes presentan un entorno piramidal distorsionado de base cuadrada. Los cuatro átomos de oxígeno de carboxilato coordinados al Cu1 (O1, O3, O5 y O6) definen el plano basal, con distancias prácticamente iguales (1.930(2)-1.947(2) Å), mientras que la posición apical la ocupa una molécula de agua débilmente coordinada (Cu1-O1w 2.454(2) Å). El valor medio de la distancia del cobre a los oxígenos del malonato está en el rango de enlaces similares con carboxilatos (1.92-2.16

Å) (Hathaway, 1973). La diferencia entre los valores de las longitudes axial y ecuatorial (0.518 Å) concuerda perfectamente con el valor  $R_L - R_S$  (0.51 Å) dado por Hathaway, donde  $R_L$  y  $R_S$  son las distancias cobre-oxígeno axial y ecuatorial, respectivamente. Los ángulos subtendidos en Cu1 por los dos malonatos quelados son 92.7(1) y 93.0(1)°.

**Tabla 1.1.9:** Poliedros de coordinación de los iones Cobre.

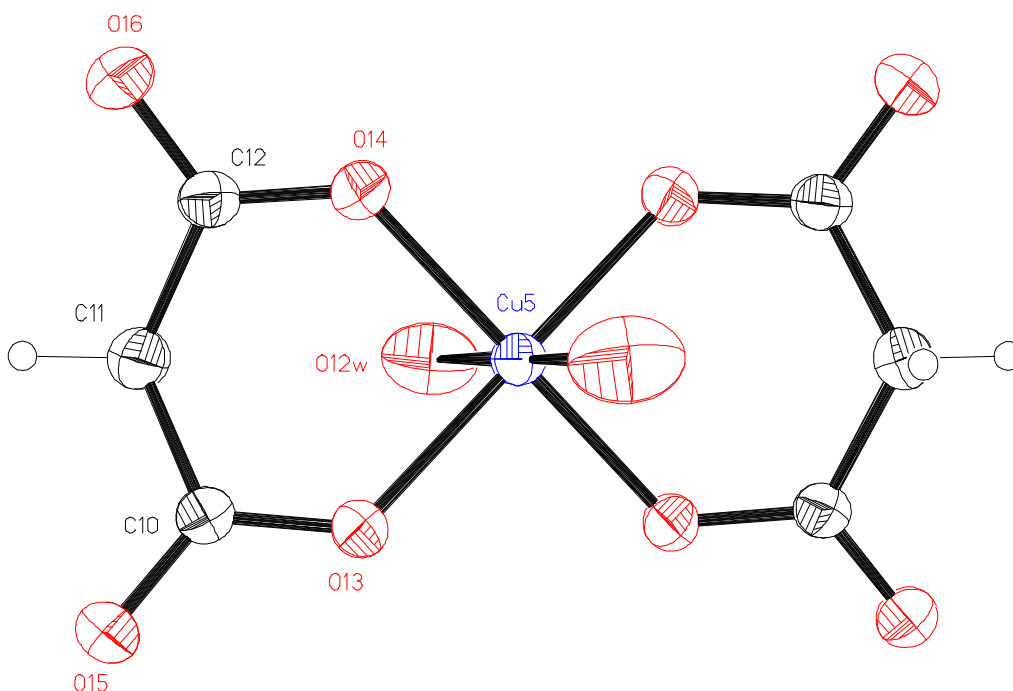
Distancias de enlace (Å)			
Cu1-O1	1.930(2)	Cu1-O5	1.947(2)
Cu1-O3	1.933(2)	Cu1-O6	1.934(2)
Cu1-O1w	2.454(2)	Cu2-O2w	1.925(3)
Cu2-O3w	1.981(2)	Cu2-O7	1.989(2)
Cu2-O4w	1.957(2)	Cu2-O2a	2.185(2)
Ángulos de enlace (°)			
O1-Cu1-O3	92.71(10)	O2w-Cu2-O2a	87.86(11)
O1w-Cu1-O3	89.92(9)	O3w-Cu2-O2a	110.10(10)
O1w-Cu1-O1	95.79(10)	O3w-Cu2-O2w	87.80(12)
O6-Cu1-O3	179.81(10)	O7-Cu2-O2a	88.40(9)
O6-Cu1-O1	87.42(10)	O7-Cu2-O2w	89.95(11)
O6-Cu1-O1w	90.19(10)	O7-Cu2-O3w	161.25(9)
O5-Cu1-O3	86.80(9)	O4w-Cu2-O2a	92.71(10)
O5-Cu1-O1	165.43(10)	O4w-Cu2-O2w	178.14(12)
O5-Cu1-O1w	98.77(9)	O4w-Cu2-O3w	93.66(11)
O5-Cu1-O6	93.04(9)	O4w-Cu2-O7	88.29(10)

$$a = -x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

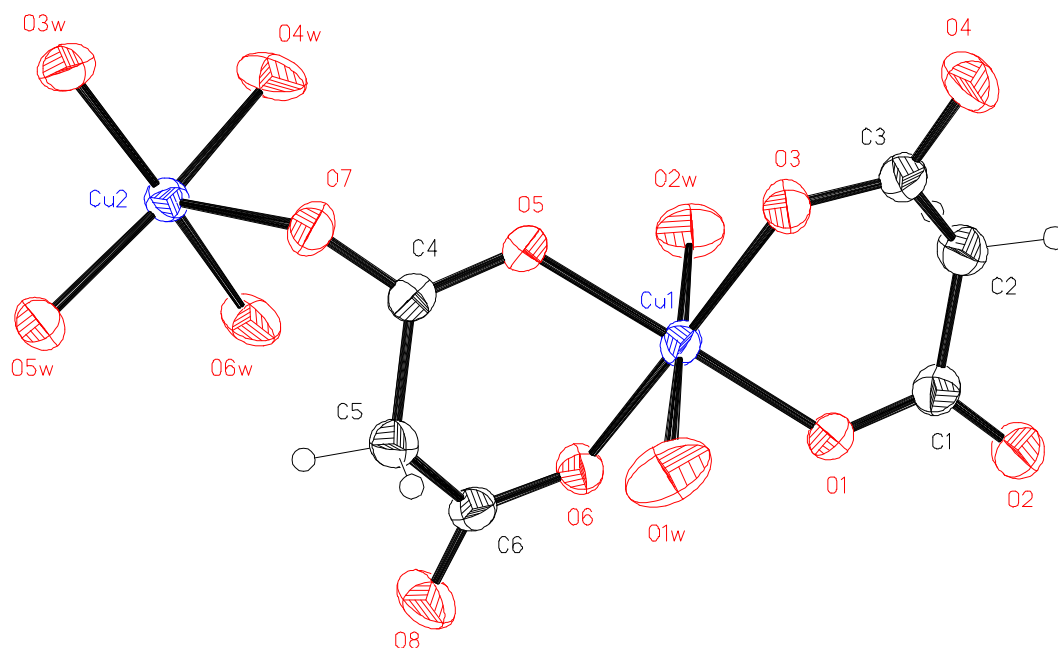
Las restantes moléculas de agua (O2w, O3w y O4w) junto con el oxígeno carboxilato O7 forman el plano basal del segundo átomo de cobre (Cu2), siendo otro átomo de oxígeno carboxílico relacionado por simetría (O2a,  $a = -x, \frac{1}{2} -y, \frac{1}{2} +z$ ) el que ocupa la posición axial. Los valores de los ángulos O7-Cu2-O3w ( $161.2(1)^\circ$ ) y O3w-Cu2-O2w ( $110.1(1)^\circ$ ) reflejan claramente el carácter distorsionado del entorno pirámidal de coordinación para este átomo.

• **CUMALTR.**

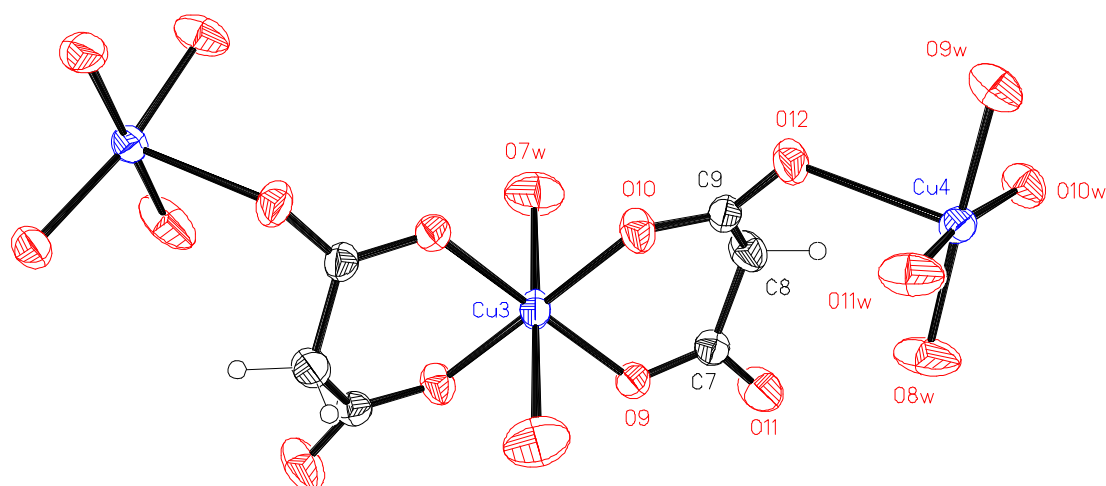
Se conocen ejemplos de “coexistencia” en la química del cobre, pero sólo con dos entidades diferentes (Gleizes y col., 1992). Sin embargo, en CUMALTR coexisten una unidad monomérica (Fig. 1.1.4a), una dimérica (Fig. 1.1.4b) y una trimérica (Fig. 1.1.4c) de fórmula  $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ,  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  y  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}^{2+}$ ; es decir, la estructura molecular presenta una rareza notable, ya que es la primera vez que podemos estudiar en compuestos de coordinación de cobre este tipo de fenómeno que resulta importante, tanto para un estudio de naturaleza como el intento de abordar nuevas interacciones intermoleculares que faciliten la existencia de interesantes propiedades magnéticas que nos interesan.



a) Estructura molecular del monómero.



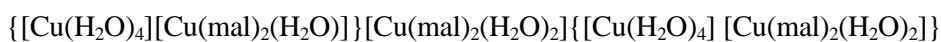
b) Estructura molecular del dímero.



c)

Estructura molecular del trímero.

**Figura 1.1.4:** Estructura molecular del CUMALTR



La coordinación en torno al Cu5 en la unidad mononuclear es la de un octaédro alargado  $\text{CuO}_6$ . Cuatro oxígenos de carboxilato de los dos malonatos quelados forman el plano ecuatorial con distancias Cu-O prácticamente idénticas (1.946(2) y 1.941(2) Å para Cu5-O13 y Cu5-O14) siendo dos moléculas de agua las que ocupan las posiciones apicales (2.403(4) Å para Cu5-O12w). Los valores de las distancias de enlace Cu-



O(malonato) son similares a las encontradas previamente en otros compuestos de cobre que contienen malonatos (Dimitrova *y col.*, 1974; Pajunen y Nasakkala, 1977; Chattopadhyay *y col.*, 1993; Suresh y Bradhade, 1977; Gil de Muro *y col.*, 1998). Igualmente, los ángulos en torno al Cu5 se acercan a los valores ideales en este tipo de coordinación. Al igual que para los compuestos estudiados hasta ahora, la distorsión trigonal de la entidad CuO<sub>6</sub> puede definirse en función del grado de compresión  $s/h$  y el ángulo de torsión  $\phi$  (Stiefel y Brown, 1972). En este caso, encontramos tras los cálculos los valores 1.36 y 53.97°, que difieren de los de un octaedro perfecto (1.22 y 60°).

La entidad neutra está formada por una anión diaquabis(malonato)cobre(II) y un catión tetraaquacobre(II) conectados por un puente carboxilato del modo *anti-syn*. Los dos cobres cristalográficamente independientes tienen entornos diferentes, octaédrico distorsionado en el Cu1 y de pirámide cuadrada en el Cu2. Todas las distancias y ángulos de enlace son similares a los presentados en el trabajo de Chattopadhyay *y col.* (1993) para esta misma entidad dimérica aislada. Los valores prácticamente iguales en ambos dímeros para las distancias y ángulos en el puente Cu1-O5-C4-O7-Cu2 explican también la concordancia entre los valores de las distancias Cu...Cu intradiméricas 5.7393(11) Å en nuestro caso y 5.78 Å (Chattopadhyay *y col.*, 1993).

La estructura del catión trinuclear  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}^{2+}$  está formada por una entidad central aquabis(malonato)cobre(II) unida a dos unidades periféricas tetraaquacobre(II) por puentes carboxilato *anti-syn*. La estructura presenta un plano especular que contiene al enlace Cu3-O7w. La coordinación alrededor de los dos átomos de cobre cristalográficamente independientes (Cu3 y Cu4) es del tipo octaédrica para el primero, y pirámide distorsionada de base cuadrada para el segundo. El plano basal en torno al Cu3 lo forman cuatro oxígenos carboxílicos coplanares de dos ligandos malonato, con longitudes de enlace Cu-O similares (1.938(4) Å Cu3-O9 y 1.941(2) Å Cu3-O10) siendo dos moléculas de agua coordinadas débilmente (2.508(3) Å) las que ocupan las posiciones axiales. Todos los ángulos de enlace en torno a Cu3 tiene valores próximos a 90°. En el caso del Cu4 son cuatro moléculas de agua coplanares las que se sitúan en los vértices de un cuadrado casi perfecto con distancias Cu-Ow en el rango 1.915(2)-1.936(2) Å; la separación del átomo de cobre con este plano es de 0.1158(5) Å en la dirección del enlace apical. Este enlace es con un oxígeno carboxílico O12, a una distancia algo larga para este tipo de

átomos 2.381(3) Å. La separación Cu...Cu intratrimerica es de 5.857(2) Å, comparable con la obtenida para la unidad dimérica que presenta el mismo tipo de puente carboxilato Cu-O-C-O-Cu (*syn-anti*) 5.7393(11) Å.

**Tabla 1.1.11:** Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto CUMALTR.

Entidad mononuclear			
Cu5-O13	1.946(2)	Cu5-O12w	2.403(4)
Cu5-O14	1.941(2)		
O13-Cu5-O13c	88.9(1)	O13-Cu5-O14c	179.7(1)
O13-Cu5-O14	91.0(1)	O14-Cu5-O14c	89.0(1)
O13-Cu5-O12w	91.1(1)	O14-Cu5-O12w	89.3(1)
Entidad dinuclear			
Cu1-O1	1.946(2)	Cu2-O3w	1.924(3)
Cu1-O3	1.944(2)	Cu2-O4w	1.920(2)
Cu1-O5	1.951(2)	Cu2-O5w	1.931(2)
Cu1-O6	1.945(2)	Cu2-O6w	1.927(3)
Cu1-O1w	2.404(3)	Cu2-O7	2.384(2)
Cu1-O2w	2.487(3)		
O1-Cu1-O3	91.8(1)	O6-Cu1-O2w	90.0(1)
O1-Cu1-O5	178.9(1)	O1w-Cu1-O2w	179.2(1)
O1-Cu1-O6	89.0(1)	O7-Cu2-O3w	91.9(1)
O1-Cu1-O1w	90.2(1)	O7-Cu2-O4w	90.6(1)
O1-Cu1-O2w	89.7(1)	O7-Cu2-O5w	97.0(1)
O3-Cu1-O5	88.4(1)	O7-Cu2-O6w	92.6(1)
O3-Cu1-O6	179.1(1)	O3w-Cu2-O4w	89.2(1)
O3-Cu1-O1w	91.1(1)	O3w-Cu2-O5w	89.2(1)
O3-Cu1-O2w	89.8(1)	O3w-Cu2-O6w	175.5(1)
O5-Cu1-O6	90.8(1)	O4w-Cu2-O5w	172.3(1)
O5-Cu1-O1w	88.7(1)	O4w-Cu2-O6w	90.9(1)
O5-Cu1-O2w	91.5(1)	O5w-Cu2-O6w	190.1(1)
O6-Cu1-O1w	89.2(1)		

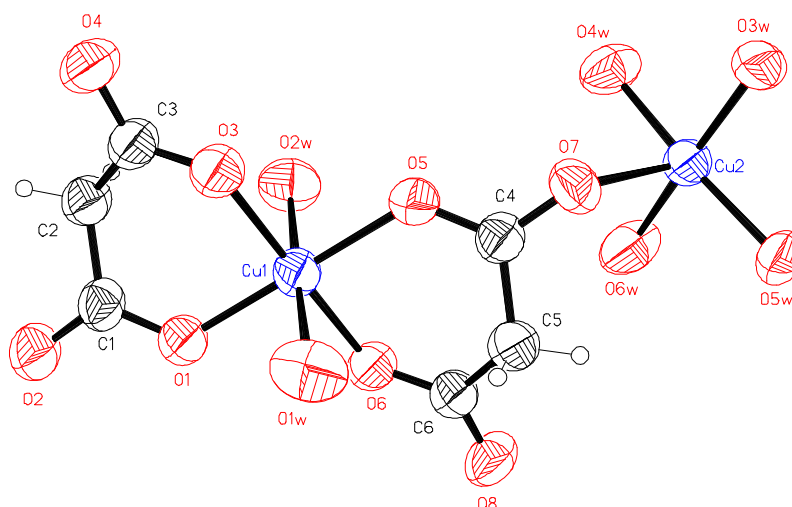
$$c = -x, y, -z - \frac{1}{2}$$

Entidad trinuclear			
Cu3-O9	1.938(4)	Cu4-O8w	1.915(2)
Cu3-O10	1.941(2)	Cu4-O9w	1.932(2)
Cu3-O7w	2.508(3)	Cu4-O10w	1.936(2)
		Cu4-O11w	1.932(2)
		Cu4-O12	2.381(3)
O9-Cu3-O9a	88.9(1)	O12-Cu4-O8w	92.3(1)
O9-Cu3-O10	91.7(1)	O12-Cu4-O9w	90.2(1)
O9-Cu3-O10a	179.4(1)	O12-Cu4-O10w	95.5(1)
O9-Cu3-O7w	90.2(1)	O12-Cu4-O11w	94.5(1)
O10-Cu3-O10a	87.8(1)	O8w-Cu4-O9w	177.3(1)
O10-Cu3-O7w	90.0(1)	O8w-Cu4-O10w	91.1(1)
O10a-Cu3-O7w	91.0(1)	O8w-Cu4-O11w	90.1(1)
		O9w-Cu4-O10w	89.7(1)
		O9w-Cu4-O11w	88.7(1)
		O10w-Cu4-O11w	169.9(1)

$$a = 1 -x, y, -z - \frac{1}{2}$$

### • CUMALDI.

La entidad estructural está formada por un anión diaquabis(malonato)cobre(II) y un catión tetraaquacobre(II) conectados por un puente carboxilato del modo *anti-syn* (figura 1.1.5).



**Figura 1.1.5:** Estructura molecular del  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (CUMALDI).

**Tabla 1.1.9:** Poliedros de coordinación de los iones cobre.

Distancias de enlace (Å)			
Cu1-O1	1.943(5)	Cu2-O7	2.378(6)
Cu1-O3	1.938(5)	Cu2-O3w	1.923(5)
Cu1-O5	1.946(5)	Cu2-O4w	1.924(6)
Cu1-O6	1.941(5)	Cu2-O5w	1.930(5)
Cu1-O1w	2.413(6)	Cu2-O6w	1.913(6)
Cu1-O2w	2.502(6)		
Ángulos de enlace (°)			
O2w-Cu1-O1w	179.2(2)	O5-Cu1-O3	88.6(2)
O1-Cu1-O1w	91.7(2)	O5-Cu1-O6	90.9(2)
O1-Cu1-O2w	89.1(2)	O7-Cu2-O4w	91.3(2)
O3-Cu1-O1w	91.2(2)	O7-Cu2-O6w	96.0(3)
O3-Cu1-O2w	89.1(2)	O7-Cu2-O5w	95.0(2)
O3-Cu1-O1	91.3(2)	O7-Cu2-O3w	89.7(2)
O6-Cu1-O1w	88.5(2)	O6w-Cu2-O4w	89.6(3)
O6-Cu1-O2w	91.1(2)	O5w-Cu2-O4w	173.6(2)
O6-Cu1-O1	89.2(2)	O5w-Cu2-O6w	90.5(2)
O6-Cu1-O3	179.5(2)	O3w-Cu2-O4w	89.5(2)
O5-Cu1-O1w	88.9(2)	O3w-Cu2-O6w	174.3(2)
O5-Cu1-O2w	90.3(2)	O3w-Cu2-O5w	89.7(2)
O5-Cu1-O1	179.4(2)		

Los dos cobres cristalográficamente independientes tienen entornos diferentes, octaédrico distorsionado en el Cu1 y de pirámide cuadrada en el Cu2. Todas las distancias y ángulos de enlace son similares a los presentados en el trabajo de Chattopadhyay *y col.* (1993) para esta misma entidad dimérica aislada. La conformación octaédrica del Cu1 está formada por cuatro oxígenos carboxilatos procedentes de dos iones malonato y dos átomos

de oxígeno de dos moléculas de agua ocupando las posiciones apicales. Los cuatro átomos O1, O3, O5, O6 y el átomo de cobre Cu1 son coplanares, siendo la desviación de éste último del plano 0.0005(11) Å. La distancia media de enlace Cu1-O (malonato) es 1.942(5) Å. La distancia Cu1-O(agua) de 2.457(6) Å, este valor tan alto de enlace es lo que provoca que el poliedro de coordinación está muy distorsionado siendo  $s/h = 1.6$  y  $\phi = 74.67^\circ$  ( $s/h = 1.22$ ,  $\phi = 60^\circ$  para un octaedro perfecto, Stiefel y Brown, 1972).

La coordinación del Cu2 es piramidal de base cuadrada. Cuatro átomos de oxígeno, O3w, O4w, O5w y O6w, de cuatro moléculas de agua están situados en un mismo plano, en las esquinas de un cuadrado casi perfecto, con longitudes de enlace casi iguales (valor medio Cu2-O (agua) = 1.922(5) Å). El átomo Cu2 se desplaza del plano formado por O3w, O4w, O5w y O6w en 0.100(12) Å, en la dirección del enlace con O7. El valor medio de los enlaces ecuatoriales del Cu2 son ligeramente menores a los correspondientes a la parte aniónica de la estructura.

Los valores prácticamente iguales en ambos dímeros para las distancias y ángulos en el puente Cu1-O5-C4-O7-Cu2 explican también la concordancia entre los valores de las distancias Cu...Cu intradiméricas: 5.764(2) Å en nuestro caso y 5.78 Å (Chattopadhyay y *col.*, 1993).

### 1.1.5.2 El Ligando Malonato.

En los malonato complejos de metales de transición estudiados, el ion malonato presenta tres conformaciones diferentes, mostradas en la figura 1.1.6.

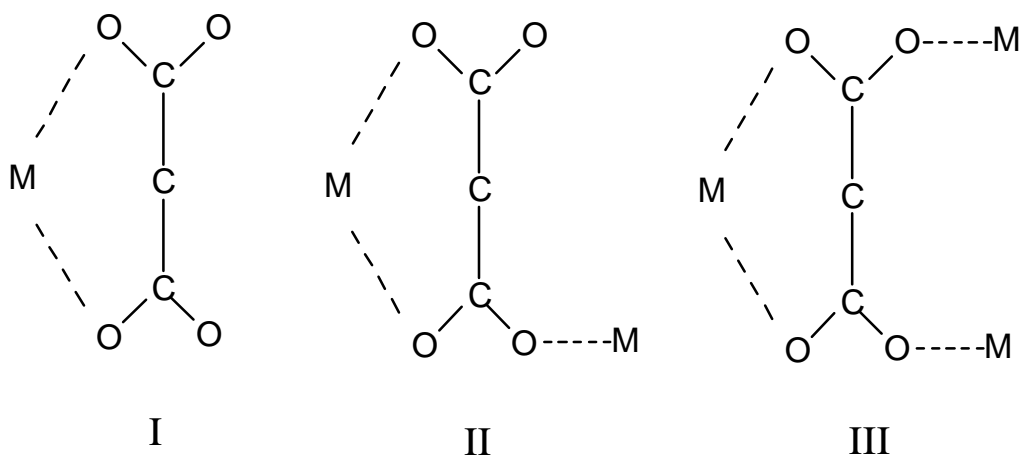
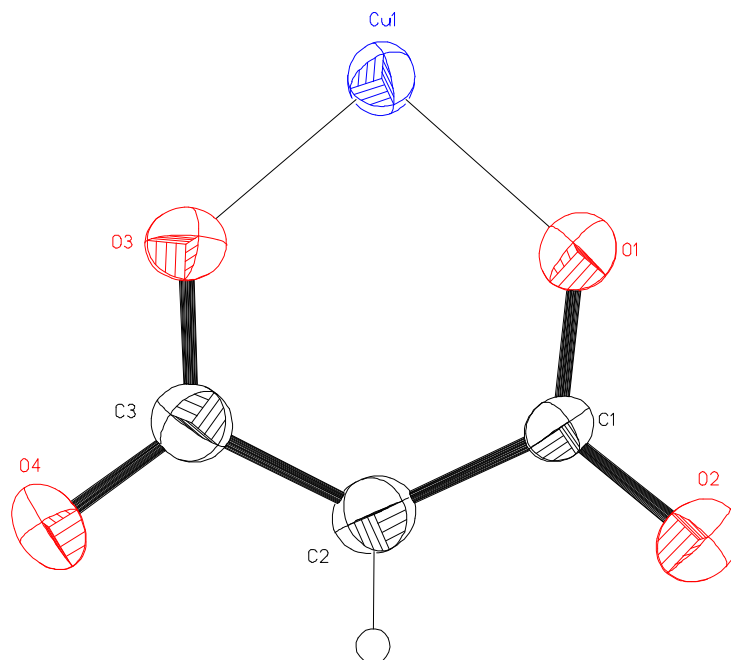


Figura 1.1.6: Conformación de los iones malonato.

La primera conformación (I) la presentan el monómero de cobre del compuesto CUMALTR, y uno de los iones malonato de los dímeros de cobre, tanto del compuesto CUMALDI como del CUMALTR.

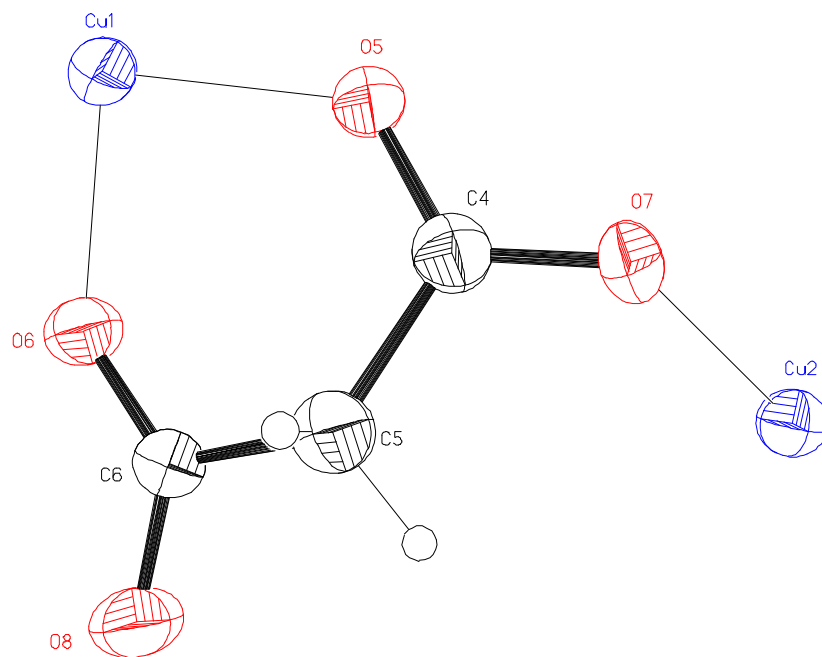


**Figura 1.1.7:** Ion malonato del compuesto CUMALDI.

El ion malonato se une a un único átomo metálico, formando un anillo quelato de seis miembros. En la figura 1.1.7 se muestra uno de estos iones malonato. La distancia media mínima entre dos átomos de oxígeno de distintos grupos carboxilato es 2.779(4) Å.

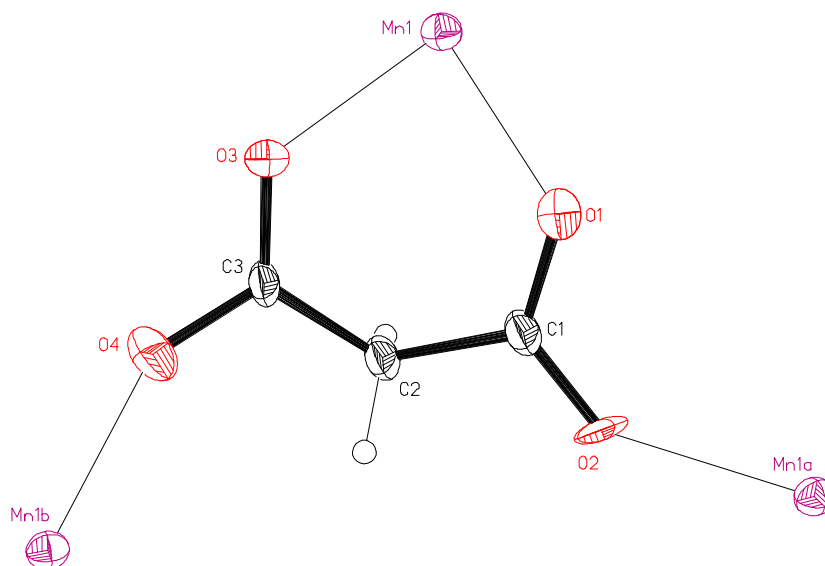
La segunda conformación de malonato la presentan uno de los iones malonato de los dímeros de cobre de los compuestos CUMALDI, CUMALTR y los dos iones de la cadena de cobre CUMALCA. Un átomo de oxígeno de cada grupo carboxilato se enlaza con el ion metálico formando un anillo quelato de seis miembros, y el otro átomo de oxígeno de uno solo de los grupos carboxilatos se enlaza a otro ion metálico. La distancia media mínima entre átomos de oxígeno de diferentes grupos carboxilato es 2.787(4) Å, ligeramente mayor a la encontrada en los iones malonato que poseen la conformación I.

La tercera conformación la adoptan todos los iones malonato que forman compuestos bidimensionales, COMALPL, ZNMALPL Y MNMALPL, y además el trímero del compuesto CUMALTR. Cada ligando malonato está coordinado a tres átomos metálicos diferentes, formando un anillo quelato de seis miembros.



**Figura 1.1.8:** Ion malonato del compuesto CUMALCA.

En la figura 1.1.9 se muestra la coordinación del ion malonato del MNMALPL. La distancia mínima media entre dos oxígenos de diferentes grupos carboxilatos es 2.884(7) Å.



**Figura 1.1.9:** Ion malonato del MNMALPL.

Las dimensiones de los iones malonato de cualquier conformación están dentro del rango de la normalidad. En la Tabla 1.1.10 se encuentran las distancias y ángulos de enlace medios.

**Tabla 1.1.10:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios de los iones malonato.

C-O	1.255(5)	C-C	1.513(6)
O-C-O	122.4(4)	C-C-O	118.7(4)
C-C-C	118.5(5)		

El anillo quelado en las diferentes conformaciones presentes adopta predominantemente una conformación de *sobre* (“envelope”). El valor del ángulo C-C-C difiere del valor tetraédrico, confirmando la sugerencia hecha por Karipides y Reed (1977) para complejos de malonatos con anillos quelados de seis miembros de que los planos de los dos carboxilatos forman un pequeño ángulo con el plano C-C-C produciendo una abertura del ángulo tetraédrico esperado (119.2(2)°) en el CUMALTR.

Los grupos (CCOO), de los iones malonato que adoptan las conformaciones anteriores son planos. Las desviaciones de cada átomo del plano medio se encuentran en el apéndice (II). La distancia media entre dos átomos de oxígeno dentro de un mismo grupo carboxilato es 2.198(3) Å.

Un estudio del puente carboxílico  $M_1-O-C-O-M_2$  con  $M = Co, Zn, Mn$  y  $Cu$  da los siguientes resultados:

Compuesto	$M_1-O-C$	$M_2-O-C$	$\angle PM_1-PC$	$\angle PM_2-PC$
COMALPL	127.52(13)	126.73(13)	23.58(7)	102.61(5)
ZNMALPL	127.5(3)	126.4(2)	23.99(13)	77.07(11)
MNMALPL	123.2(9)	140.6(9)	140.1(5)	147.0(5)
	125.2(8)	150.0(9)	147.6(5)	140.4(6)
CUMALCA	124.4(2)	118.4(2)	22.65(11)	93.86(10)
	124.6(2)	116.9(2)	132.31(8)	88.56(10)
CUMALTR	126.1(2)	120.4(2)	29.18(9)	33.39(10)
	126.2(2)	124.8(2)	28.04(10)	42.48(10)
CUMALDI	126.0(5)	120.7(5)	28.6(3)	37.1(2)

donde  $PM_1$  y  $PM_2$  son los planos ecuatoriales de los iones metálicos ( $M_1 =$  metal quelado).



### 1.1.5.3. Estructura Cristalina.

#### • COMALPL Y ZNMALPL.

Su estructura cristalina consiste en capas bidimensionales constituidas por átomos metálicos unidos a través de puentes carboxilato *syn-anti* (Fig 1.1.10). Las diferentes unidades bidimensionales se apilan paralelamente al plano *ab*. Las capas se conectan por puentes de puentes de hidrógeno en los que participan las moléculas de agua y los oxígenos de los grupos carboxilato. Cada molécula de agua forma dos puentes de hidrógeno simétricos con dos átomos de oxígeno de carboxilatos equivalentes, estos puentes de hidrógeno se muestran en la figura 1.1.11. En la Tabla 1.1.11 se encuentran las distancias de enlace de hidrógeno.

La distancia M...M a través del puente carboxilato (O1-C1-O2) es 5.2094(4)Å para el COMALPL y 5.186(2) Å para el ZNMALPL. La distancia más corta entre iones metálicos entre diferentes capas es Co...Co 5.4934(4) Å y Zn...Zn 5.138(2) Å.

**Tabla 1.1.11:** Distancias de enlace de hidrógeno (Å) en COMALPL y ZNMALPL.

COMALPL			
D...A		D...A	
O1w...O1a	2.691(2)	O2w...O2c	2.876(2)
O1w...O1b	2.691(2)	O2w...O2d	2.876(2)
ZNMALPL			
D...A		D...A	
O1w...O1e	2.855(5)	O2w...O2	2.685(3)
O1w...O1f	2.855(5)	O2w...O2g	2.685(3)

$$a = -1-x, -y-1, -z$$

$$b = -x-1, y, -z$$

$$c = -x- 3/2, -y- 1/2, 1/2 -z$$

$$d = -x- 3/2, y+ 1/2, 1/2 -z$$

$$e = x+ 1/2, y- 1/2, z$$

$$f = x+ 1/2, 1/2 -y, z$$

$$g = x, 1-y, z$$

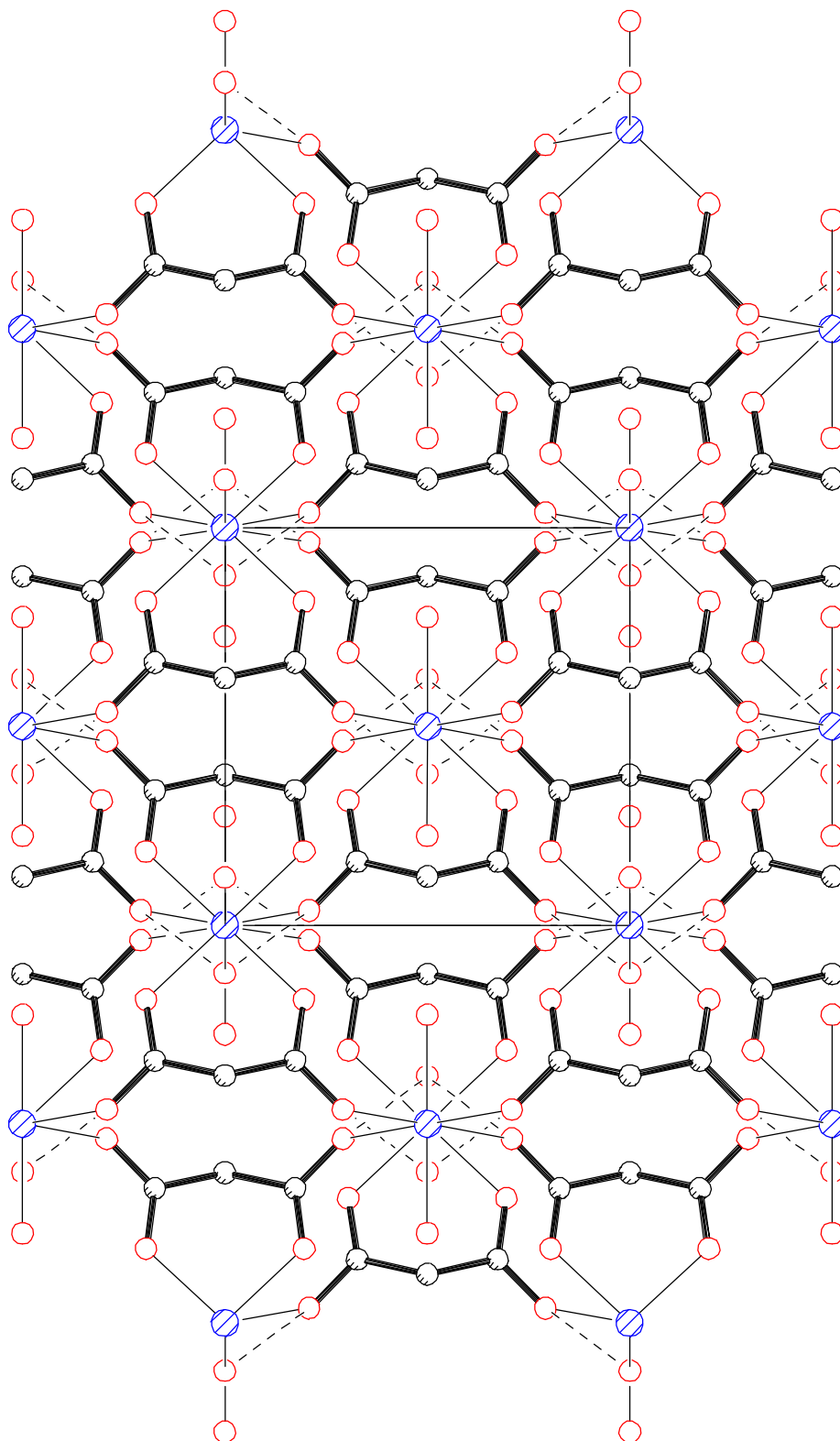
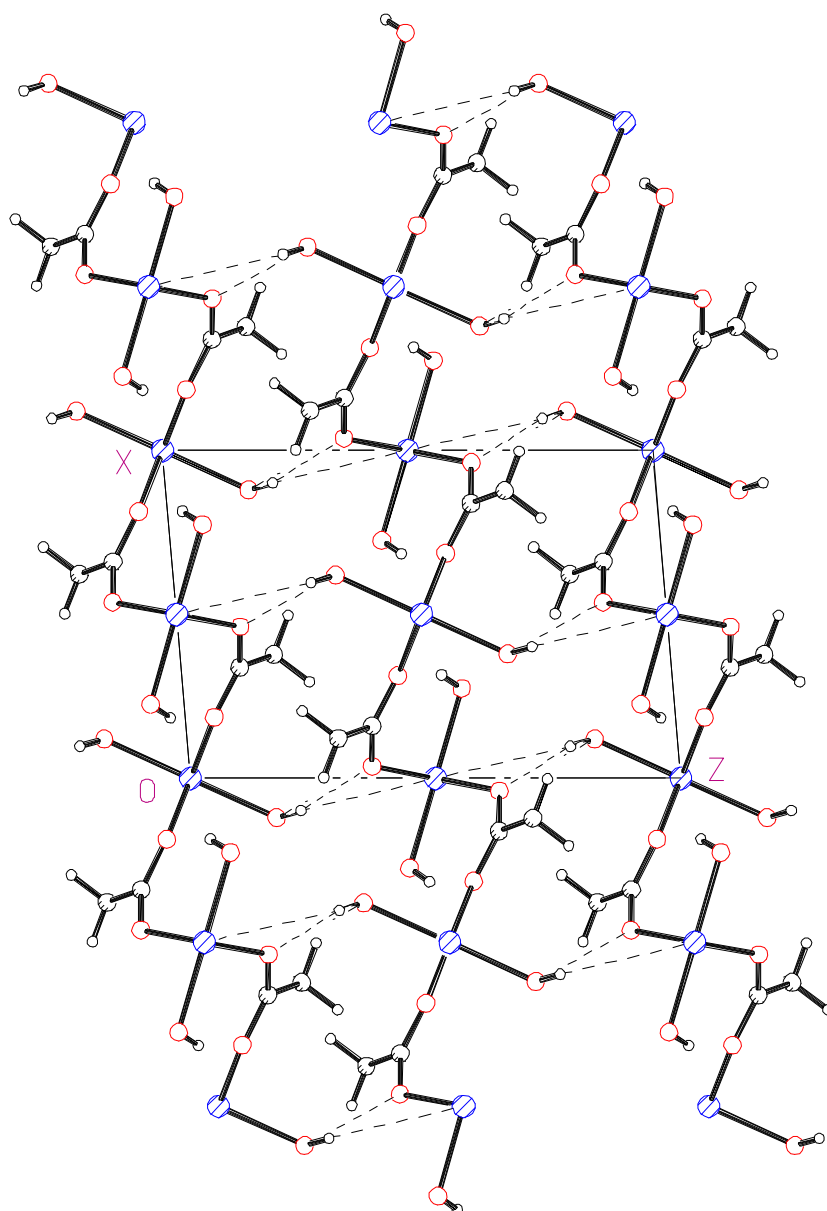


Figura 1.1.10: Capas bidimensionales en la dirección del eje *c*.

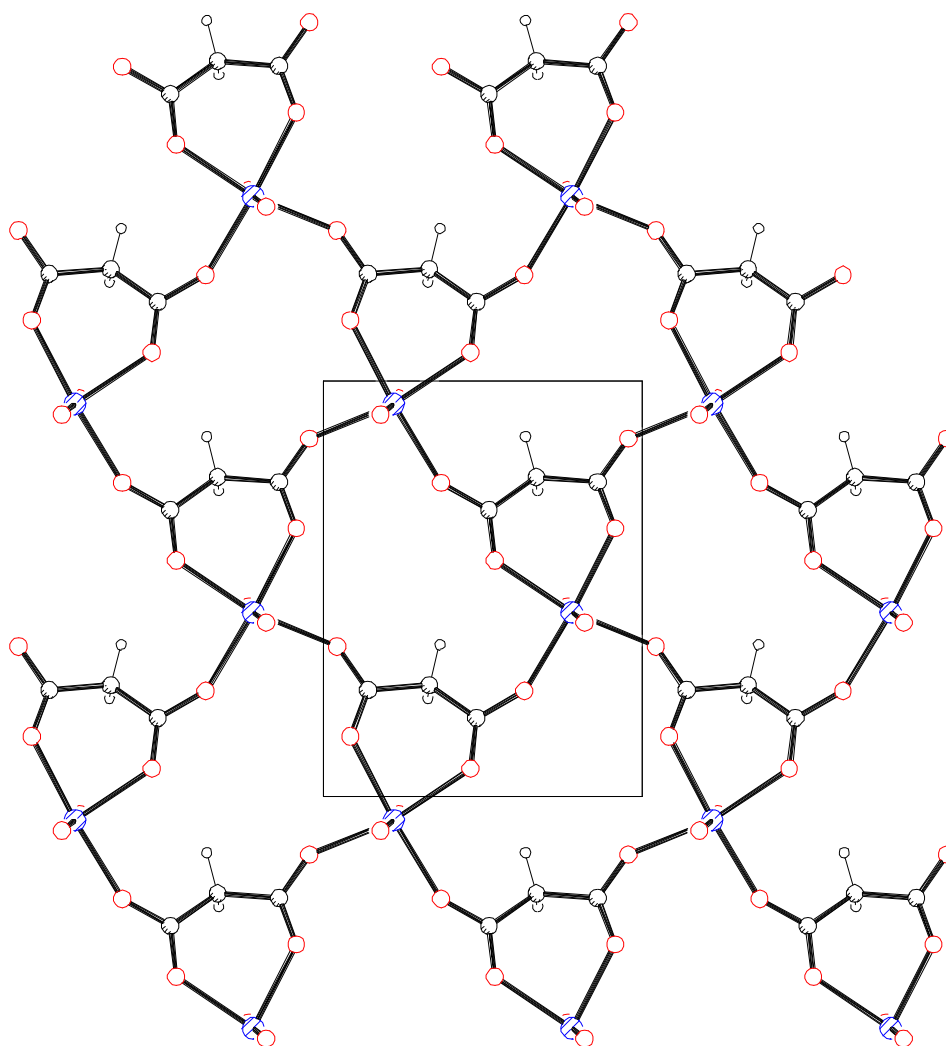


**Figura 1.1.11:** Enlaces de Hidrógeno de los malonatos de Co y Zn.

- **MNMALPL.**

Al igual que en los compuestos cobalto y zinc, la estructura cristalina consiste en capas bidimensionales formadas por átomos de manganeso unidos por puentes carboxilato, que presentan dos de sus típicas conformaciones *anti-anti* y *anti-syn* (figura 1.1.12). Estas unidades se colocan paralelas al plano *bc*. Dentro de la capa las distancias Mn...Mn son de 5.790(4) Å [Mn...Mn ( $x, -y, \frac{1}{2} + z$ )] y 6.319(4) Å [Mn...Mn ( $x, 1-y, \frac{1}{2} + z$ )]. Entre capa y

capa la distancia mínima entre átomos de manganeso es 5.380(6) Å.



**Figura 1.1.12:** Planos bidimensionales del MNMALPL.

Las unidades bidimensionales interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno, en los cuales intervienen las dos moléculas de agua, y los cuatro átomos de oxígeno del ion malonato, confiriéndole a la estructura un carácter tridimensional. Ambos hidrógenos de las moléculas de agua participan en la red de puentes de hidrógeno. En la Tabla 1.1.12 se muestra las distancias donador...aceptor en esta red de enlaces de hidrógeno, no hablamos de D-H...A, ya que no fue posible asignar átomos de hidrógeno localizados o calculados a las moléculas de agua.

**Tabla 1.1.12:** Enlaces de hidrógeno (Å) del MNMALPL.

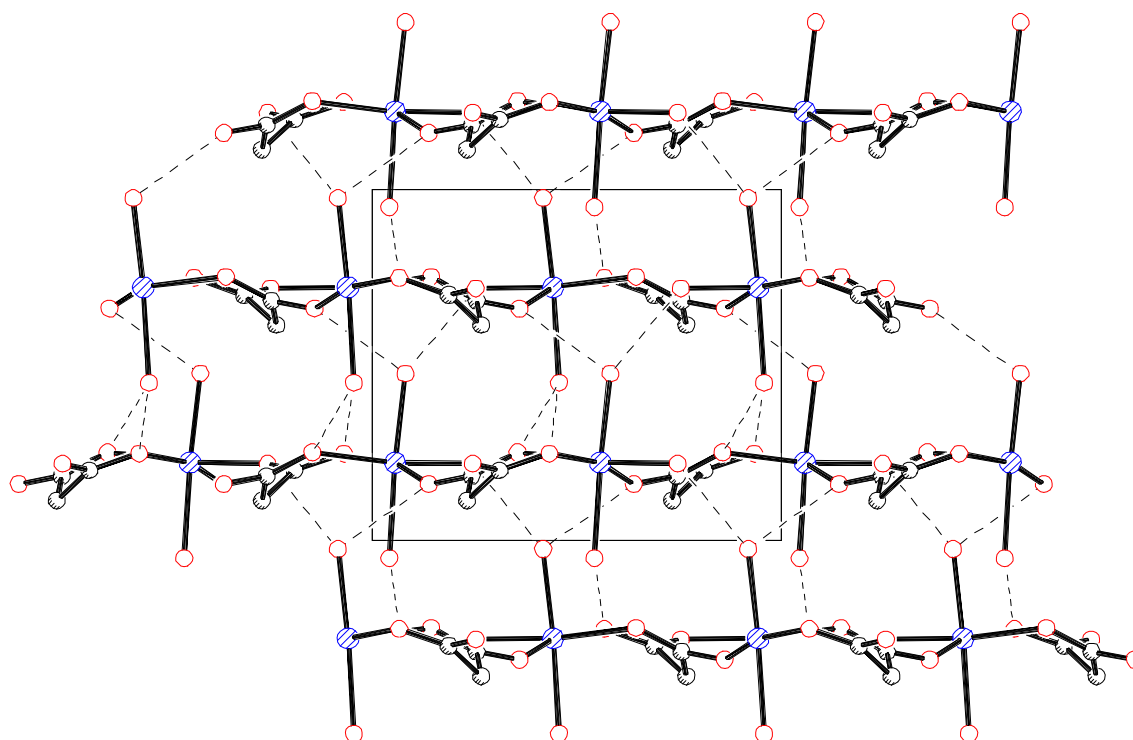
D...A		D...A	
O1w...O2a	2.804	O2w...O1c	3.031
O1w...O4b	2.951	O2w...O3d	2.796

$$a = \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$$

$$b = x + \frac{1}{2}, 1 - y, -z$$

$$c = x - \frac{1}{2}, -y, -z$$

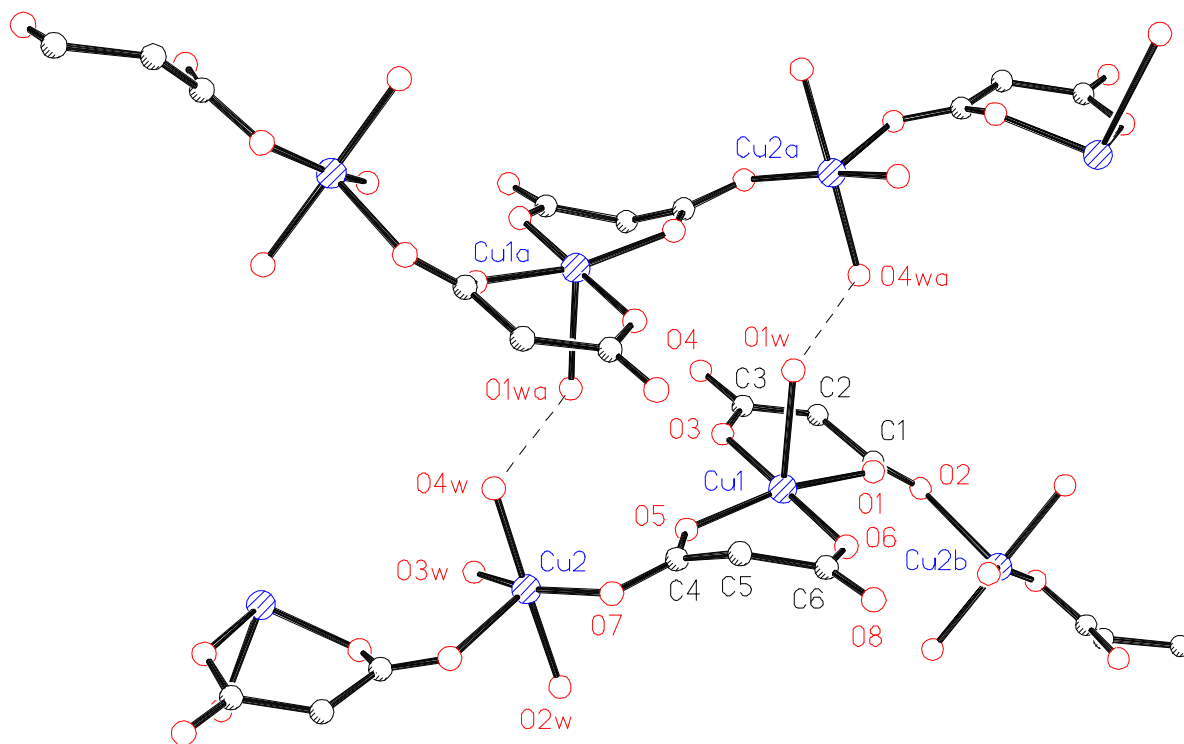
$$d = x - \frac{1}{2}, 1 - y, -z$$

**Figura 1.1.13:** Esquema de los enlaces de hidrógeno del MNMALPL.

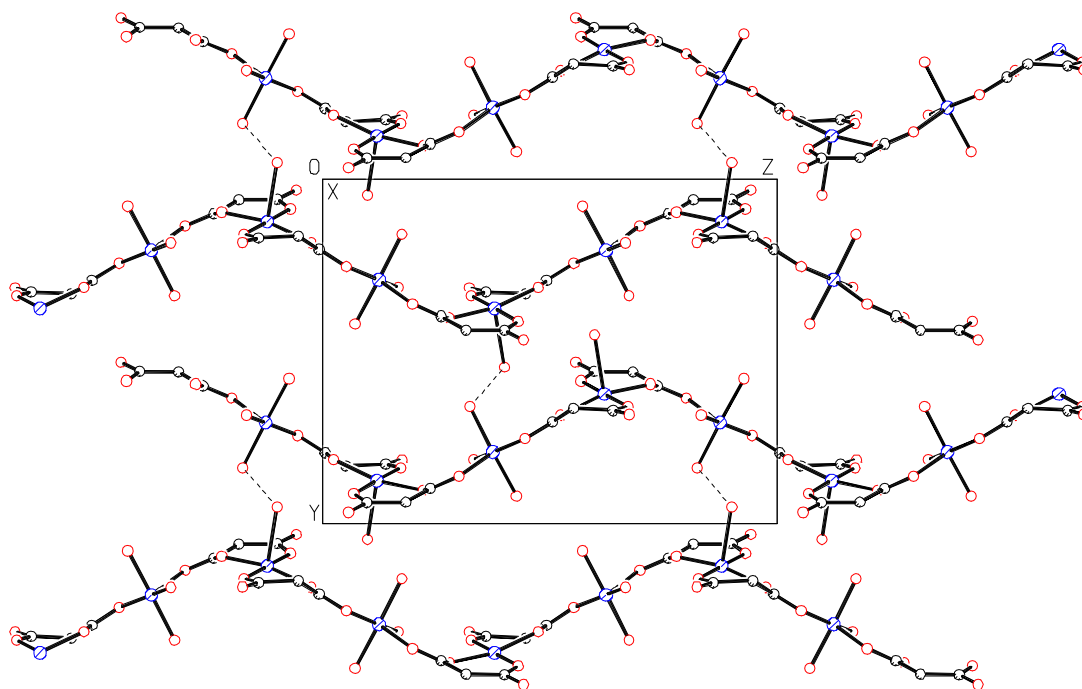
- **CUMALCA.**

La estructura de este compuesto consiste en cadenas *zig-zag* de átomos de cobre, en la que existe una alternancia regular de unidades aquabis(malonato)cobre(II) y triaquacobre(II), la anterior se une a la posterior como ligando monodentado mediante dos

átomos de oxígeno del malonato en posición *trans* (Fig. 1.1.14). Las cadenas se disponen paralelas al eje *c* y están interconectadas por enlaces de hidrógeno en los que participan la molécula de agua de la unidad aquabis(malonato)cobre(II) (O1w) y una de las aguas de coordinación (O4w) de la entidad triaquacobre(II) de una cadena adyacente. La formación de pares de cobre(II) tetraméricos a través de estas interacciones de hidrógeno conducen a la formación de una estructura polimérica en capas que crecen en el plano *bc* (Fig. 1.1.15). Enlaces a hidrógeno adicionales [rango de distancias O...O de 2.534(4) a 2.911(4) Å] entre el resto de moléculas de agua y los oxígenos O2, O4 y O8 de los carboxilatos contribuyen a estabilizar la red tridimensional descrita anteriormente. Las dos distancias cobre...cobre dentro de la cadena son 4.854(1) [Cu1...Cu2] y 4.640(1) [Cu1...Cu2b,  $b = -x, \frac{1}{2} -y, -\frac{1}{2} +z$ ], mientras que las mínimas separaciones entre átomos de cobre de diferentes cadenas son 5.345(1) Å [Cu1...Cu1 (-x, 1-y, -z)] y 5.581(1) Å [Cu1...Cu2 (-x, 1-y, -z)].



**Figura 1.1.14:** Detalle de los enlaces de hidrógeno del CUMALCA.



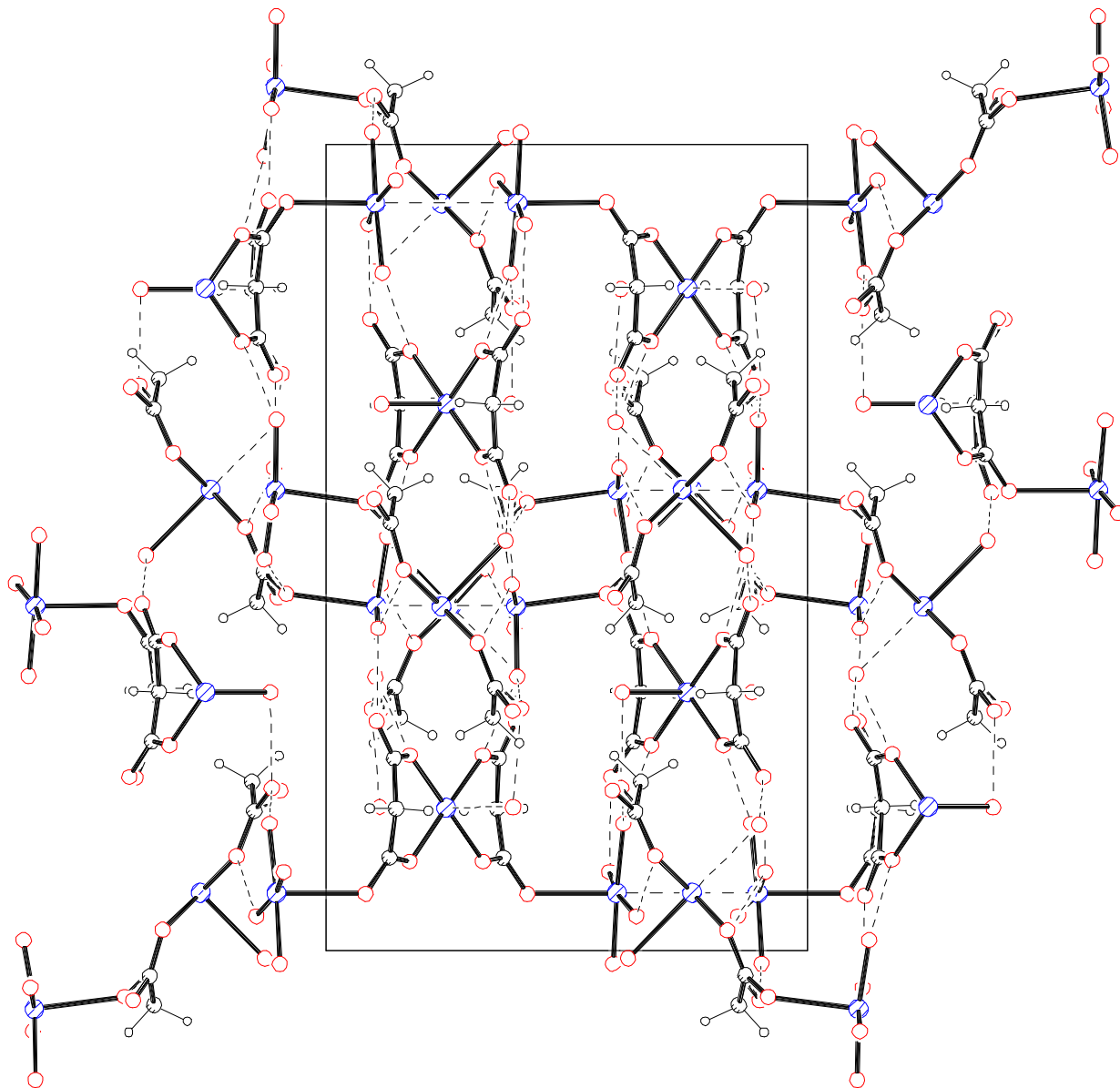
**Figura 1.1.15:** Proyección según el eje *a* mostrando la estructura en *capas* del CUMALCA.

- **CUMALTR.**

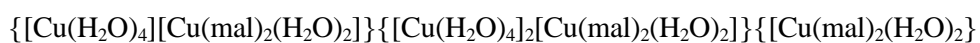
Como se ha explicado antes la estructura de este compuesto está formada por unidades mono, di y trinucleares de cobre(II) que se *engarzan* por fuerzas electrostáticas, interacciones de van der Waals y una complicada red de enlaces de hidrógeno en los que participan los oxígenos de los carboxilatos y las moléculas de agua. En todos los enlaces de hidrógeno los oxígenos de las moléculas de agua actúan como donador y mientras que los oxígenos libres o coordinados de los carboxilatos son el aceptor; el rango de separación O...O va de 2.598(4) a 2.981(4) Å. En la figura 1.1.16 se muestra la estructura cristalina del compuesto CUMALTR. La distancias entre los cobres de las diferentes unidades son las siguientes:

Cu1...Cu4	5.5207(13)	Cu2...Cu5	5.5912(13)
Cu1...Cu5	6.929(2)	Cu4...Cu5	8.973(2)
Cu2...Cu4	8.441(2)		

La menor distancia entre cobres corresponde a una distancia intermolecular [Cu2...Cu2(-x, y, -z- 1/2) 3.6484(14) Å].

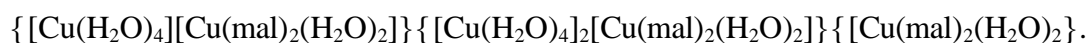


**Figura 1.1.16:** Estructura cristalina del compuesto



(CUMALTR)



**Tabla 1.1.13:** Distancias D...A (Å) en el compuesto


D...A	D...A	D...A	D...A
O4w...O14	2.670(3)	O9w...O8	2.613(4)
O6w...O16	2.598(3)	O6w...O3b	2.684(4)
O1w...O16d	2.784(4)	O7w...O4c	2.867(4)
O2w...O11c	2.775(4)	O8w...O2e	2.598(4)
O3w...O5a	2.691(3)	O8w...O13c	2.652(4)
O3w...O11f	2.625(3)	O10w...O15c	2.632(3)
O4w...O7a	2.681(4)	O11w...O1e	2.696(3)
O5w...O4b	2.613(4)	O12w...O2c	2.808(4)
O5w...O9f	2.721(3)		

$$a = -x, -y, -z$$

$$b = x, -y, z - \frac{1}{2}$$

$$c = \frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$$

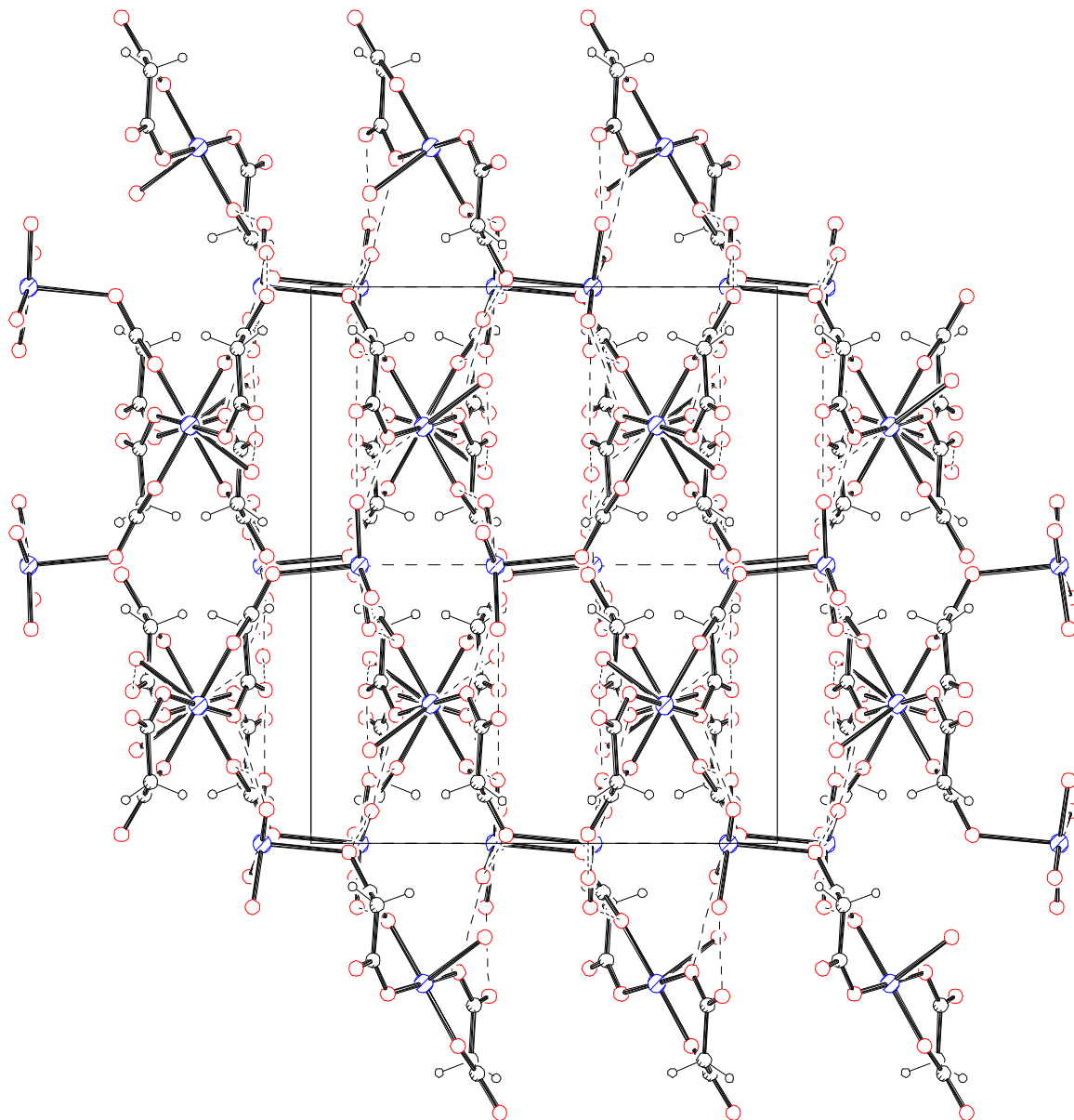
$$d = x, -y, \frac{1}{2} +z$$

$$e = 1-x, y, \frac{1}{2} -z$$

$$f = x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$$

### • CUMALDI

La estructura cristalina está formada por diferentes unidades  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  que se colocan de forma que la base de la unidad catiónica sea paralela al plano  $ab$  (Fig. 1.1.17). La distancia más corta entre dos átomos de cobre es una distancia intermolecular  $[\text{Cu}_2 \dots \text{Cu}_2(1-x, y, -1/2-z)]$  3.671(2) Å.



**Figura 1.1.17:** Estructura cristalina del compuesto CUMALDI sobre la proyección del eje *b*.

Las diferentes unidades están relacionadas unas con otras a través de puentes de hidrógeno en los que intervienen las seis moléculas de agua y seis de los átomos de oxígeno de ambos iones malonato. En la Tabla 1.1.14. se muestran las distancias donor...aceptor en las interacciones intermoleculares, ya que al igual que en los compuestos anteriores no se asignaron átomos de hidrógeno a las moléculas de agua en el refinamiento.

**Tabla 1.1.14:** Distancias donador...aceptor (Å) en el compuesto CUMALDI.

O1w...O4a	2.777(9)	O5w...O2f	2.619(8)
O2w...O2b	2.858(8)	O5w...O6d	2.683(7)
O2w...O8c	2.768(8)	O6w...O1f	2.669(8)
O3w...O8d	2.614(7)	O6w...O4e	2.591(8)
O4w...O3e	2.668(7)		

$$a = 3/2-x, 1/2 +y, z$$

$$b = 2-x, y, 1/2 -z$$

$$c = 3/2-x, y- 1/2, z$$

$$d = x-1/2, 1/2 -y, -z$$

$$e = x, -y, z- 1/2$$

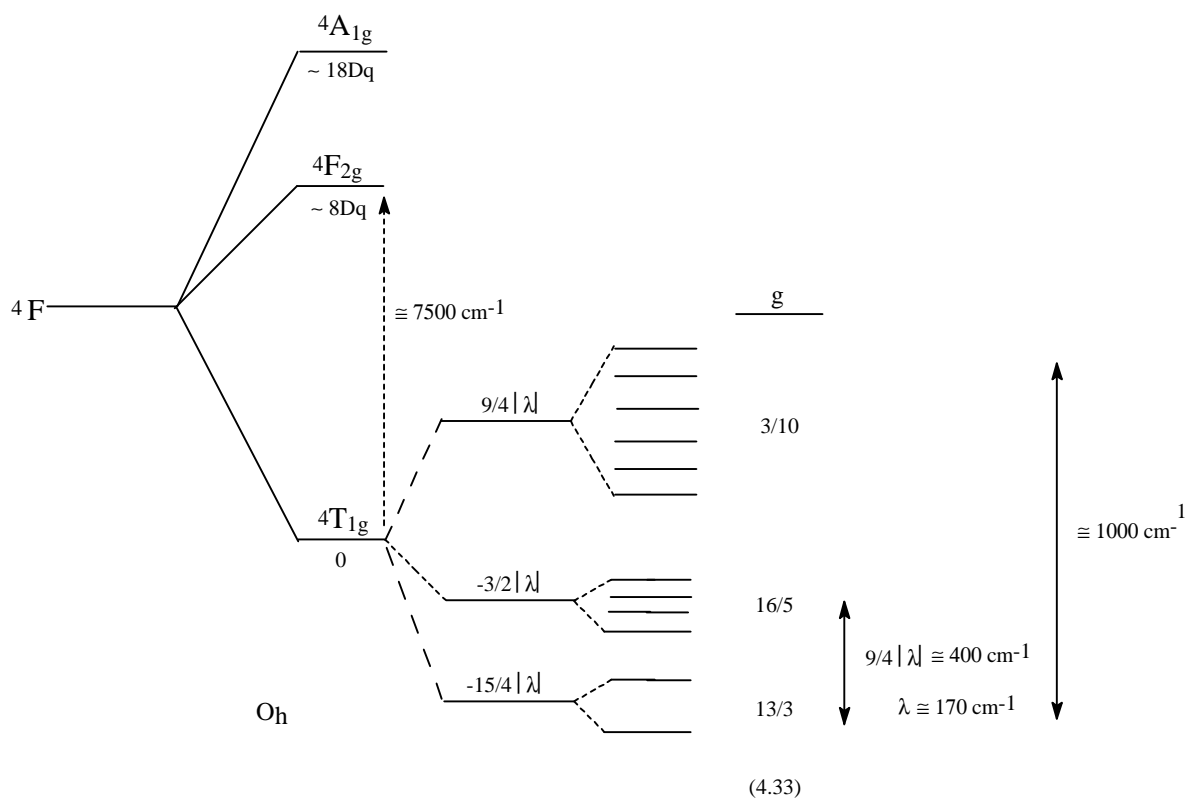
$$f = 3/2-x, 1/2 -y, z- 1/2$$

## 1.1.6 Propiedades Magnéticas.

### 1.1.6.1 Propiedades Magnéticas de Complejos de Co(II): Estudio del Compuesto COMALPL.

#### *Generalidades.*

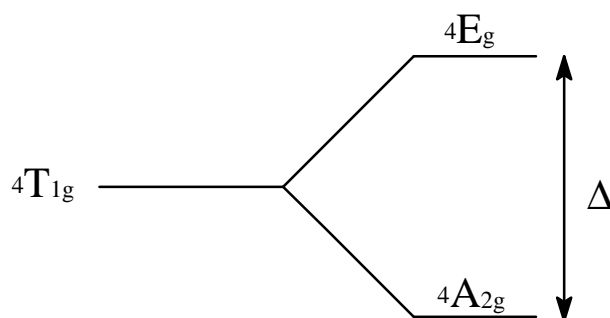
El ión Co(II) en simetría octaédrica tiene un estado fundamental de simetría  ${}^4T_{1g}$ , un estado orbitalmente degenerado, por lo que presenta un momento magnético orbital de primer orden, haciendo que su susceptibilidad se desvíe substancialmente de la esperada para el espín solo. El término fundamental  ${}^4T_{1g}$  rompe su degeneración mediante el acoplamiento espín-órbita de primer orden llevando a la aparición de un doblete, un cuádruplete y un sextuplete, siendo el doblete el nivel fundamental, tal como se indica en la figura 1.1.18. Este doblete de Kramer fundamental se encuentra a  $(9/4)\lambda$  del primer estado excitado, asumiendo un valor de  $\lambda$  de  $-170 \text{ cm}^{-1}$  significaría una separación de  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Ello permite asumir que por debajo de unos 30 K el único estado significativamente poblado es dicho doblete de Kramer. En este sentido, los datos de susceptibilidad tomados por debajo de 30 K, pueden estudiarse mediante un modelo Ising, en donde se supone un espín efectivo igual a 1/2 para ese doblete fundamental. El valor de  $g$  en estas condiciones sería  $13/3$  ( $g \cong 4.33$ ).



**Figura 1.1.18:** Esquema de los niveles de energía de un ion Co(II).

Importantes distorsiones del octaedro pueden romper la degeneración del estado orbital triplete  ${}^4T_{1g}$  con lo que la ley de susceptibilidad puede aproximarse a la del comportamiento de espín solo. Así, por ejemplo, bajo una distorsión axial, esto es, un asimetría  $D_{4h}$  (caso de los iones Co(II) del COMALPL, en donde los iones Co(II) presentan un plano ecuatorial formado por oxígenos de tipo carboxilato y dos oxígenos de agua en sus posiciones axiales) el triplete orbital rompería su degeneración para dar un singlete orbital  ${}^4A_{2g}$ , y un doblete orbital  ${}^4E_g$ , siendo generalmente el término  ${}^4A_{2g}$  el de más baja energía. La separación energética,  $\Delta$ , del estado excitado  ${}^4E_g$  depende de la distorsión axial (Fig. 1.1.19). Grandes distorsiones pueden producir valores de  $\Delta$  lo suficientemente grandes, como para tratar estos complejos de Co(II) mediante Hamiltonianos de espín. Sin embargo, aunque la mayoría de los complejos de Co(II) presentan este tipo de distorsión, ésta no es lo suficientemente grande como para que a temperatura ambiente se pueda despreciar la población en el término excitado  ${}^4E_g$ , impidiendo con ello el uso de fórmulas de espín solo. En estos casos, es una ardua tarea la de tener en cuenta simultáneamente las interacciones magnéticas entre iones Co(II) y el momento magnético orbital de primer orden. Muy pocos

trabajos se han destinado a este fin.



**Figura 1.1.19:** La separación energética del estado excitado  $4E_g$ .

### Estudio del complejo COMALPL.

En la figura 1.1.20. se muestran las propiedades magnéticas del compuesto en forma del producto de  $\chi T$ , por dos moles de cobalto, en función de la temperatura. El valor de  $\chi T$  a temperatura ambiente es de  $6.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , esto es, 3.2 por cobalto, valor bastante más alto del esperado para un espín solo ( $\chi T \cong 1.9$  para un  $g \cong 2$ ). Además este valor disminuye gradualmente con la temperatura indicando con ello una importante contribución orbital al momento magnético. Incluso a temperatura de 15 K el valor de  $\chi T$  es de  $4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , muy superior aún al de espín solo. Así pues, toda esta disminución de los valores de  $\chi T$  con la temperatura pueden atribuirse a la contribución orbital al momento magnético y no necesariamente a una interacción antiferromagnética. Sin embargo, a más bajas temperaturas los valores de  $\chi T$  siguen decreciendo hasta llegar a 2.8 a 2K. valor sensiblemente inferior al mínimo esperado para el comportamiento de espín solo. Ello indica la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas. La curva de susceptibilidad no muestra ningún máximo por encima de 2 K.

Como se ha indicado en el apartado 1.1.5 este compuesto presenta iones Co(II) unidos a través de un puente carboxilato en conformación *syn-anti*, bien conocida por presentar débiles interacciones magnéticas. Es interesante notar que la estructura del compuesto está formada por dos iones Co(II) no equivalentes. Uno con dos malonatos actuando como ligandos bidentados al plano ecuatorial y dos moléculas de agua axialmente coordinadas, y el otro con cuatro malonatos actuando como ligandos monodentados en el

plano ecuatorial y dos moléculas de agua en su posición axial, constituyendo así un plano de iones Co(II) no equivalentes y alternados. Puesto que, sus poliedros de coordinación son diferentes, podrían generar valores de  $g$  también diferentes para los iones Co(II). Ello supondría que bajo una interacción antiferromagnética la compensación de momentos magnéticos,  $M_S$ , llevase a un orden ferrimagnético. En estas circunstancias la curva de  $\chi T$  debería presentar el mínimo característico de estos compuestos (ver más adelante en el apartado 1.1.6.2). Puesto que, en todo el intervalo de la temperatura de estudio, los valores de  $\chi T$  descienden monótonamente, concluimos en que:

- la interacción antiferromagnética entre los iones Co(II) es extremadamente débil y este mínimo aparecería a muy bajas temperaturas;
- los valores de  $g$  de ambos iones Co(II) casualmente son idénticos.

Nosotros pensamos que el valor de  $\chi T$  de  $2.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K sigue siendo demasiado alto para que el mínimo se produjese, descartando así esta última posibilidad.

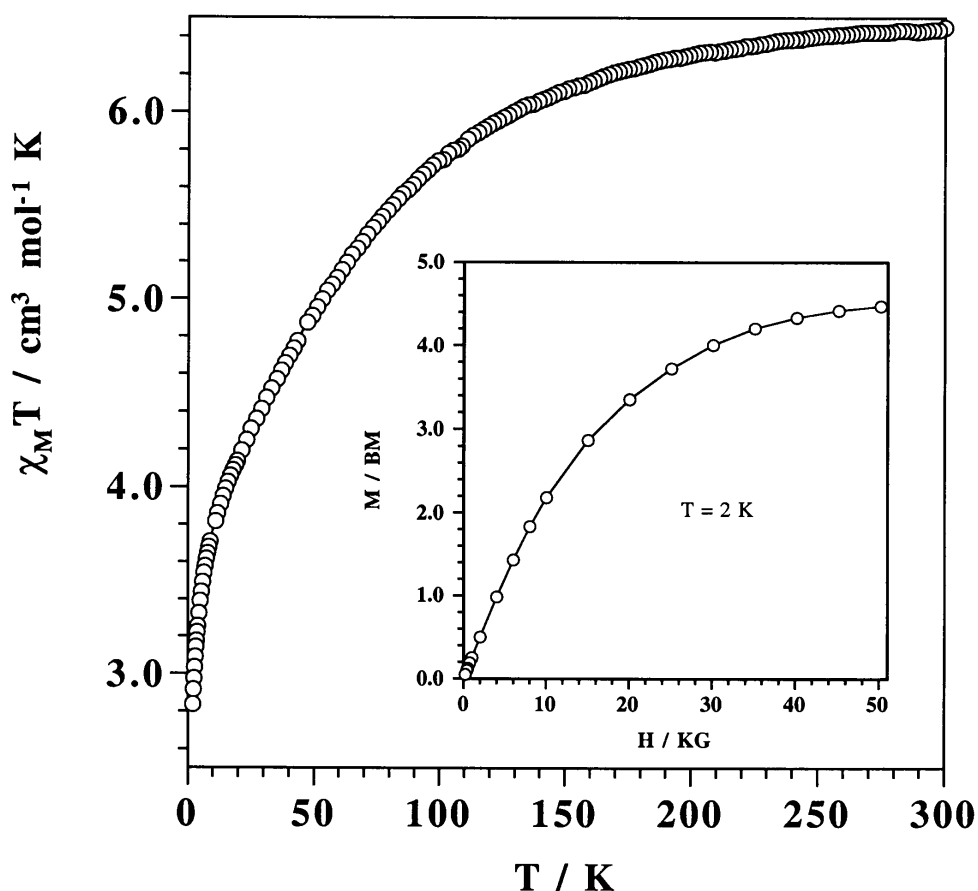
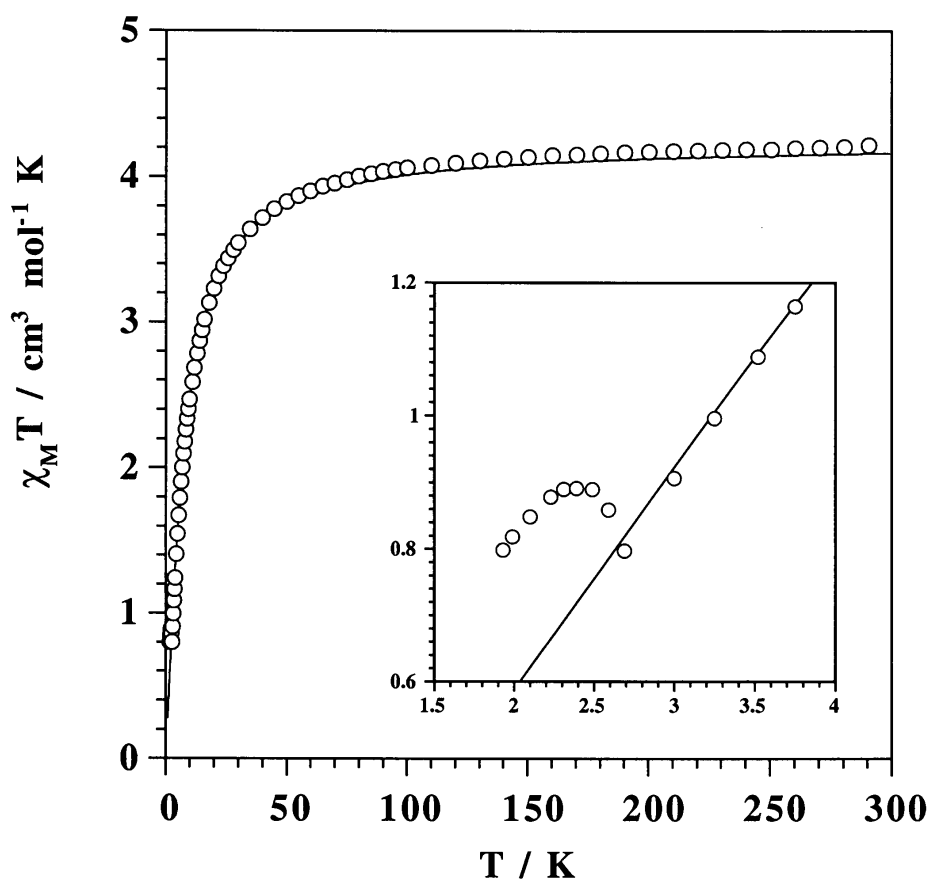


Figura 1.1.20: Representación gráfica de  $\chi T$  frente a  $T$  para el compuesto COMALPL.

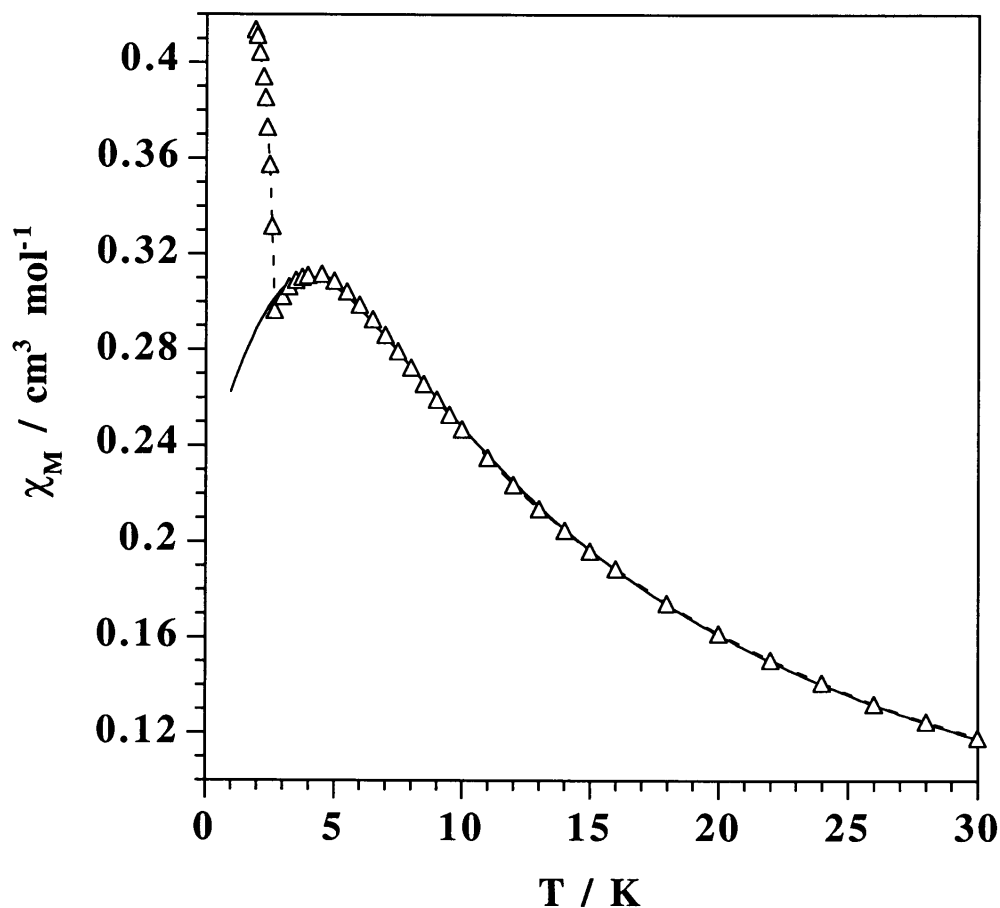
### 1.1.6.2 Propiedades magnéticas del MNMALPL.

En la figura 1.1.21(a) se representa los valores de  $\chi T$  en función de la temperatura para el compuesto  $\text{Mn}(\text{mal}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A temperatura ambiente el valor de  $\chi T$  es de  $4.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , esperado para el valor de un estado sextuplete de espín con  $g = 2$  ( $\chi T = 4.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Estos valores permanecen prácticamente constantes hasta unos 100 K. Por debajo de esta temperatura se observa una disminución de los mismo hasta llegar a valores de  $\chi T$  de aproximadamente  $0.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2K. La curva de susceptibilidad (figura 1.1.21(b)) presenta un máximo a 4.3 K, por debajo de 3 K sufre un rápido crecimiento.

Para poder entender las propiedades magnéticas de este compuesto, recordemos que su estructura estaba formada por planos de iones  $\text{Mn}(\text{II})$  conectados entre sí por puentes carboxilato. En el plano el puente carboxilato presenta dos de sus típicas conformaciones: la *anti-anti* y la *anti-syn*.



(a)

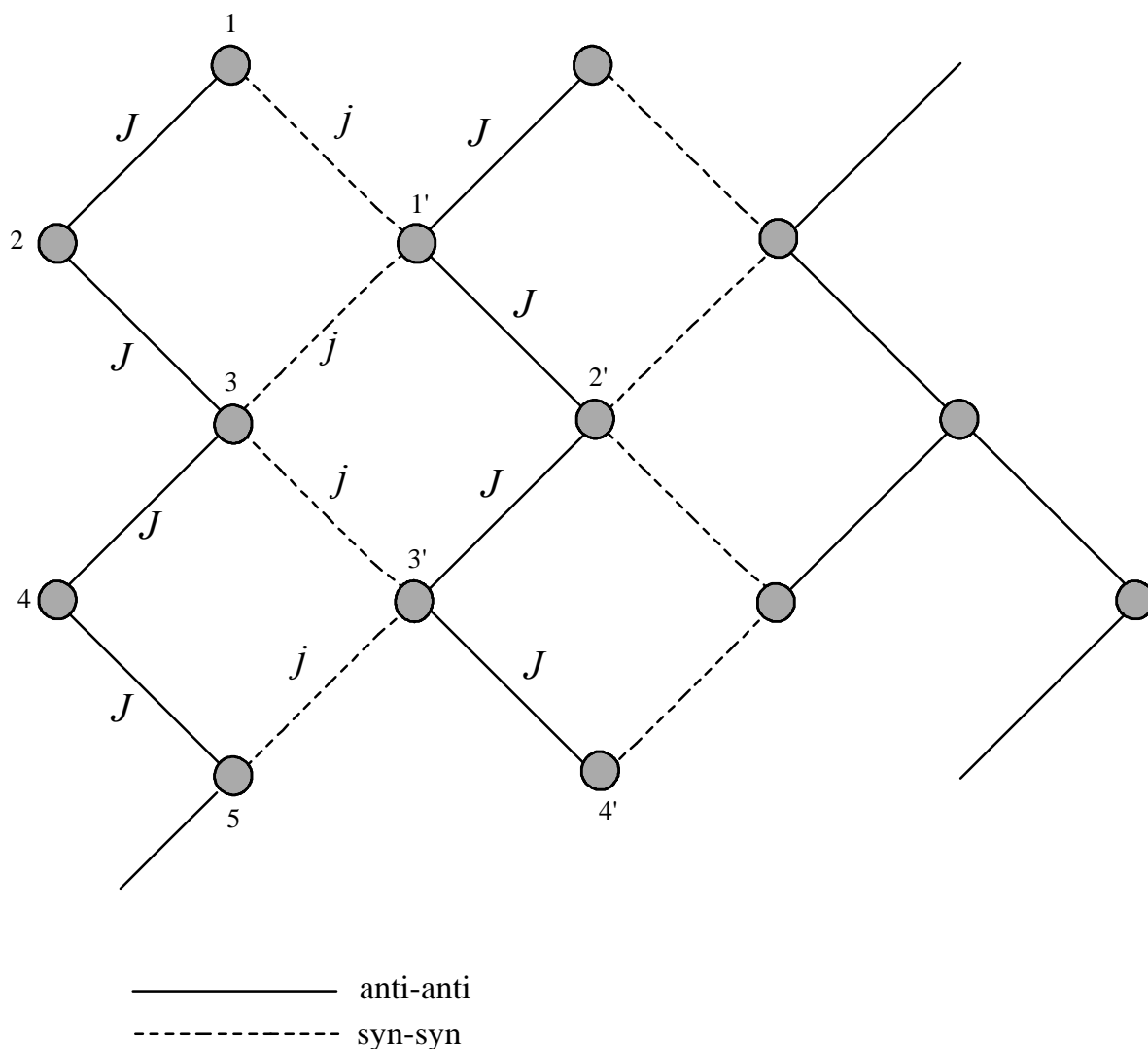


(b)

**Figura 1.1.21:** (a)  $\chi T = F(T)$  para el malonato de manganeso(II) dihidrato; (b)  $\chi = F(T)$  para el malonato de manganeso (II) dihidrato.

Aunque ambas conformaciones son conocidas por transmitir el canje magnético entre iones paramagnéticos, la conformación *anti-syn* ofrece interacciones mucho más pequeñas que las *anti-anti*. Siguiendo este cauce de ideas podemos describir al presente compuesto como formado por cadenas de iones Mn(II) unidas por puente carboxilato, en conformación *anti-anti*, desde un punto de vista magnético. Ello se puede visualizar en la figura 1.1.22 en donde en trazo continuo se representa el puente carboxilato en su conformación *anti-anti*, mientras que, en discontinua el puente carboxilato en su conformación *anti-syn*. La eliminación de las interacciones representadas en trazo discontinuo lleva a un esquema de cadenas.





**Figura 1.1.22:** Esquema de cadenas del MNMALPL.

Dado que el espín del ion Mn(II) es lo suficientemente elevado podemos tratarlo como un espín clásico. Hemos utilizado la ecuación de Fisher (1964), indicada en el apéndice IV, que nos describe el comportamiento de una cadena regular de espines clásicos y donde hemos incluido una temperatura de Weiss con objeto de tener en cuenta las interacciones intercadenas. Para el ajuste de los datos se han utilizado todos los puntos experimentales de temperatura superior a 3 K. Ello se debe a la anomalía observada por debajo de esta temperatura y que discutiremos más adelante.

En las figuras 1.1.21, y mediante trazo continuo se indican las curvas teóricas para los valores de  $J=-0.64 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=1.99$ ,  $\theta=-0.064 \text{ K}$  siendo  $R=2.2 \cdot 10^{-5}$ . La buena reproducción de los datos experimentales para temperaturas superiores a 3 K está de acuerdo con la

hipótesis de partida, es decir, que el presente compuesto se comporta magnéticamente como una cadena regular de espines 5/2. Con objeto de ilustrar mejor esta hipótesis hemos intentado reproducir los datos experimentales utilizando como modelo el de un plano de espines 5/2 en simetría cuadrada. Esto significa suponer que tanto la conformación *anti-anti* y la *anti-syn* del carboxilato permiten interacciones magnéticas similares. En este sentido hemos aplicado la ecuación (V.2) (apéndice V) propuesta por Lines (1970), con los parámetros de la Tabla V.1 (apéndice V) correspondientes a  $S=5/2$ . Como en el caso anterior, se tienen en cuenta los datos experimentales obtenidos a temperaturas superiores a 3 K. En la figura 1.1.23 y en línea continua se representa el comportamiento teórico obtenido para los parámetros  $J=-0.34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=1.97$  siendo  $R=3.5 \cdot 10^{-4}$ . Como se puede observar este modelo reproduce peor los datos experimentales que el modelo de cadena, indicando con ello que la interacción a través del puente en conformación *anti-syn* debe ser muy diferente a la correspondiente *anti-anti*. Esta observación queda también reflejada en el pequeño valor de la temperatura de Weiss,  $\theta=-0.064 \text{ K}$  obtenido en el modelo cadena.

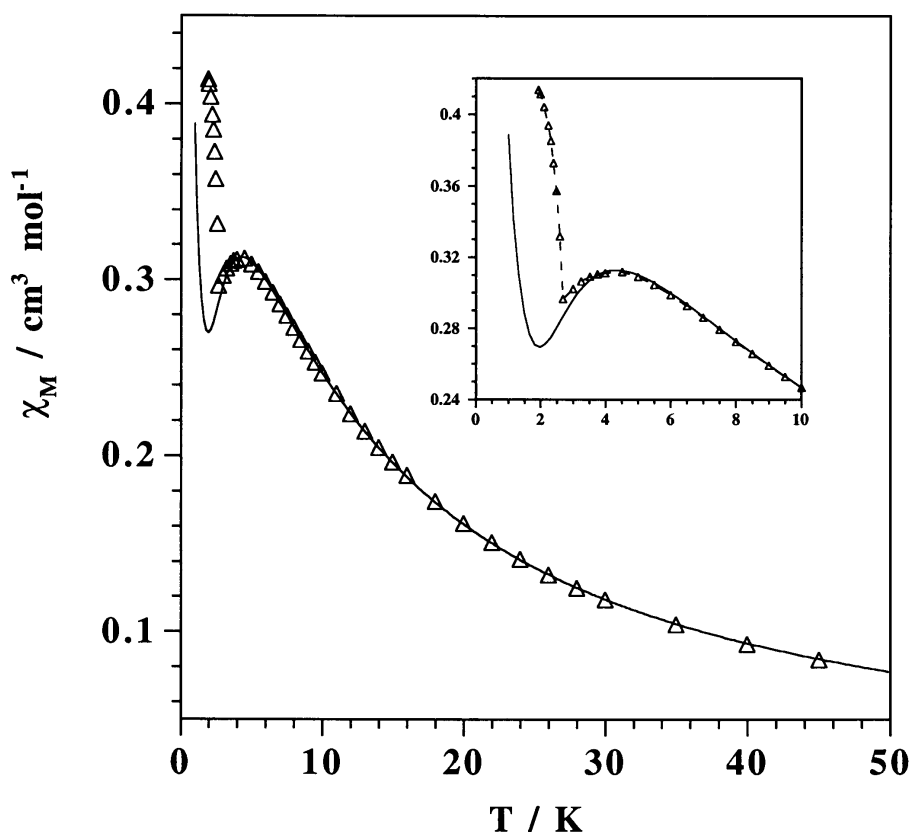


Figura 1.1.23:  $\chi = F(T)$  del malonato de manganeso dihidrato con ajuste al plano.

Es interesante aplicar la ecuación

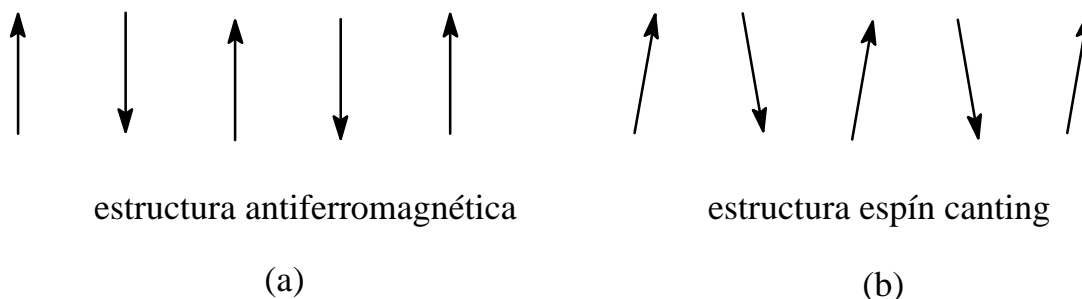
$$\theta = zJ S(S+1)/3k$$

deducida mediante la teoría del campo molecular, descrita en el apéndice I, al valor obtenido en este compuesto  $zJ$  sería igual a  $-0.0015 \text{ cm}^{-1}$ , en donde  $z$  es el número de vecinos de un ion  $\text{Mn(II)}$  de la cadena, es decir, los vecinos más próximos de cadenas adyacentes. Si consideramos que las interacciones intermoleculares se deben básicamente al pequeño canje que ofrece el puente carboxilato en su conformación *anti-syn* y teniendo en cuenta la figura 1.1.22 el número de vecinos será  $z=2$ , con lo que el valor de  $J$  atribuido al puente carboxilato *anti-syn* sería tan pequeño como  $J=-0.0075 \text{ cm}^{-1}$ .

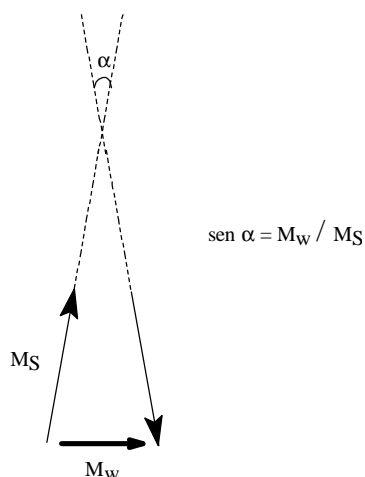
#### Posible estructura de espín “canting” en el compuesto MNMALPL.

Como ya hemos indicado anteriormente, una vez conseguido el máximo en la curva de susceptibilidad ( $T_{\text{max}}=4.3 \text{ K}$ ) los valores de la susceptibilidad por debajo de  $2.75 \text{ K}$  sufren un brusco crecimiento. Este brusco aumento de los valores de  $\chi$  no puede ser atribuido a las típicas impurezas paramagnéticas, discutidas en el apéndice I, sino más bien a una posible aproximación a la temperatura de orden de una estructura espín “canting”. Ello queda corroborado por el aumento de los valores de  $\chi T$  por debajo de  $2.75 \text{ K}$  (ver gráfica interna en la figura 1.1.21(a)).

Recordemos brevemente las propiedades magnéticas generadas en una estructura espín “canting”, así como las condiciones que la permiten. La estructura espín “canting” se debe al no total antiparalelismo de los espines en su interacción antiferromagnética. En el estado fundamental los espines presentan un cierto ángulo no nulo, el llamado ángulo de “canting”. Ello puede visualizarse en el esquema siguiente:

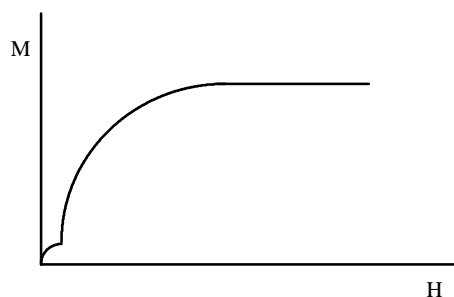


El ángulo del “*canting*” se puede definir tal como se indica en la siguiente representación:



en donde  $\alpha$  sería igual al  $\arcsen(M_W/M_S)$ . Es claro, que cuánto más grande es el ángulo del “*canting*”, tanto mayor es el momento magnético remanente,  $M_W$ . En general, estos ángulos son bastante pequeños (no superiores a unos pocos grados), por lo que los momentos magnéticos remanentes son muy pequeños en magnetones de Bohr (un tanto por cien de  $M_S$ ). Este es la razón por la que también se denominen a estos compuestos **ferromagnéticos débiles**.

La gráfica siguiente representa de forma idealizada la curva de magnetización en función del campo para un compuesto espín “*canting*”. A medida que se va aumentando el campo magnético hay un súbito crecimiento de la magnetización que rápidamente satura ( $M_W$ ). El aumento del campo puede llegar a romper esta saturación (rompe la estructura “*canting*”) para presentar una magnetización típica de un paramagnético en la que, a grandes campos, se obtendría la saturación del mismo ( $M_S$ ). Lógicamente la temperatura a la que se realiza dicha experiencia de magnetización debe ser inferior a la temperatura crítica de orden. Una experiencia de este tipo permite determinar el valor de  $M_W$  y de  $M_S$  con la consiguiente consecución del ángulo “*canting*”,  $\alpha$ , mediante la expresión anteriormente citada.

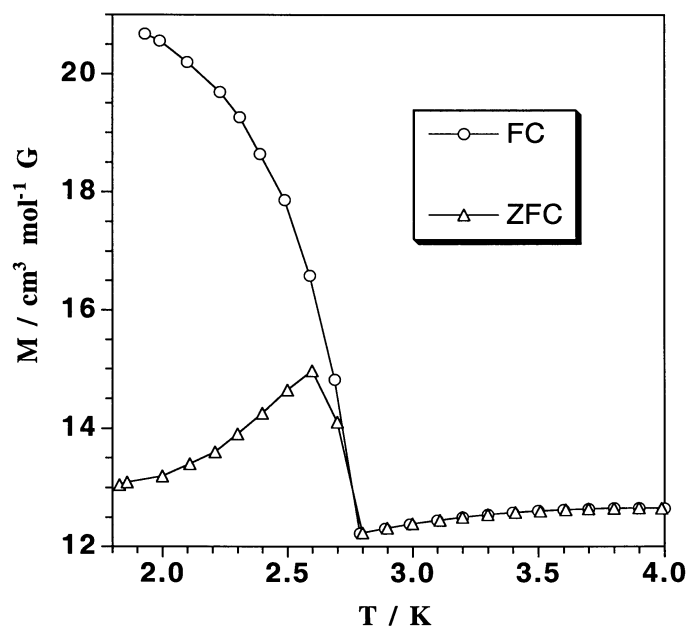


Una vez conseguida la estructura espín “*canting*”, el compuesto presenta todas las propiedades de los compuestos ferromagnéticos o imanes. Esto es, fenómenos de histéresis, señales a.c. (corriente alterna) fuera de fase, etc... Si bien su magnetización es mucho más pequeña.

Una vez conseguida la estructura de espín “*canting*”, el compuesto presenta todas las propiedades de los compuestos ferromagnéticos o imanes. Esto es, fenómenos de histéresis, señales a.c. (corriente alterna) fuera de fase, etc. Si bien su magnetización es mucho más pequeña.

#### Determinación de la $T$ crítica de espín *canting*.

Con objeto de determinar la temperatura crítica, por debajo de la cual se obtiene la fase de espín *canting*, hemos realizado medidas de magnetización en función de la temperatura en presencia de pequeños campos aplicados. La primera de ellas consiste en enfriar la muestra, desde 10 K hasta 1.8 K, en presencia de un campo de 50 G. Esta experiencia, en general denominada FCM (field cooled magnetization), se muestra mediante círculos en la figura 1.1.24. En ella podemos observar que al acercarnos a  $T = 2.8$  K, la magnetización aumenta bruscamente, para empezar a saturar a temperaturas más bajas.



**Figura 1.1.24:** Magnetización frente a temperatura con campo aplicado (FC)

( $H=50$ G) y a campo cero (ZFC) ( $H=0$ ) para el MNMALPL.

En una segunda experiencia se situó la muestra a 1.85 K en ausencia de campo, es decir, estando al muestra a 10 K (por encima de la temperatura de orden), se corto el campo ( $H = 0$ ) y se bajo la temperatura, en campo nulo, hasta 1.85 K. En estas condiciones se le puso un campo de 50 G y se midió la magnetización en función de T. Esta experiencia, denominada generalmente como ZFCM (zero field cooled magnetization) se representa en triángulos en la figura 1.1.24. En ella podemos observar como a medida que la temperatura aumenta también lo hace la magnetización, hasta llegar a un máximo a 2.6 K, a  $T = 2.75$  K la magnetización coincide con la de FCM. Estas experiencias claramente muestran que la temperatura de orden es de 2.7 (1) K.

Finalmente realizamos medidas de AC a diferentes frecuencias (100-1500 Hz) y amplitudes (1-3 G). En la figura 1.1.25 se muestra la susceptibilidad imaginaria (fuera de fase) de una de ellas, la correspondiente a 333 Hz y 1 G. Se puede apreciar una señal fuera de fase por debajo de 2.8 K y con un máximo a 2.7 K. Esta señal, aunque muy débil, es significativa y corrobora las experiencias anteriores. Las otras experiencias de AC dieron resultados idénticos, indicando también la no dependencia de la frecuencia.

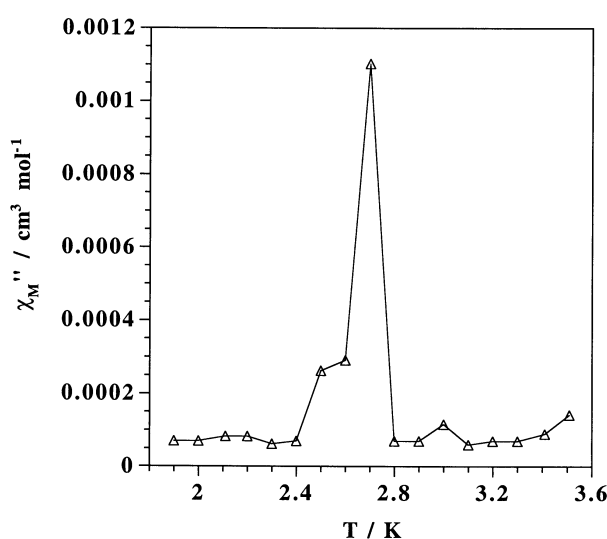
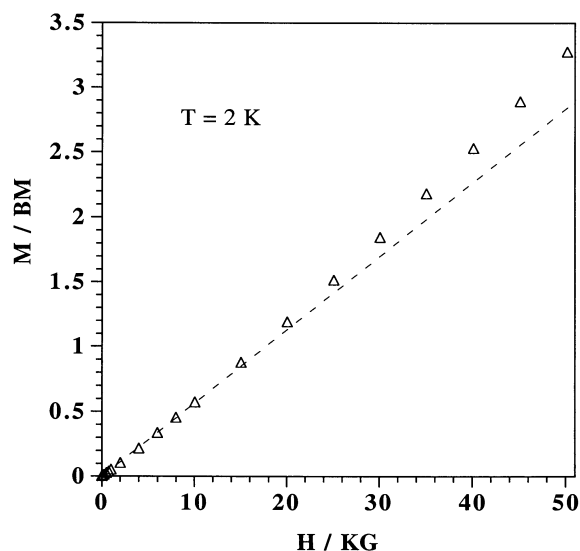


Figura 1.1.25.

La medida de la magnetización en función del campo aplicado se muestra en la figura 1.1.26. Desgraciadamente, la magnetización de saturación de la fase de espín “canting” (la llamada anteriormente  $M_w$ ) debe de ser extraordinariamente pequeña para poder ser detectada bajo nuestras condiciones experimentales (ver figura 1.1.26). Ello nos ha imposibilitado su determinación. Tampoco hemos llegado a tener la saturación total del sistema con las 5 Teslas

disponibles en el SQUID, sin embargo esta última magnetización debe ser cercana a 5 Magnetones de Bohr, valor esperado para un ion manganeso(II) de alto espín. Todo ello hace prever un ángulo “*canting*” de unas milésimas de grado.



**Figura 1.1.26**

Es interesante recordar que la estructura “*canting*” puede ser provocada por:

- a) la existencia de una anisotropía y/o
- b) la existencia de interacciones de canje antisimétrico.

En principio, dado que el ion Mn(II) hexacoordinado de alto espín es bastante isótropo, es difícil atribuir la aparición de una estructura espín “*canting*” a la anisotropía. La otra vía capaz de generarla sería el canje antisimétrico, el cual llevaría a situar los espines de los iones paramagnéticos perpendiculares entre sí. Para que el canje antisimétrico sea eficaz se requiere que entre los dos iones paramagnéticos que interactúan no existan elementos de simetría (como mucho ejes binarios), requisito que se cumple en el presente compuesto. En este sentido concluimos que el compuesto MNMALPL se puede describir desde un punto de vista magnético como una cadena regular de iones Mn(II) interactuando antiferromagnéticamente a través de un puente carboxilato en conformación *anti-anti*, y que la existencia de un canje antisimétrico lleva a una estructura de espín “*canting*” por debajo de 2.7 K.

### 1.1.6.3 Propiedades magnéticas del compuesto CUMALCA.

En la figura 1.1.27 se muestran las propiedades magnéticas del compuesto CUMALCA, en forma de  $\chi T$ , por dos moles de cobre frente a la temperatura,  $T$ . Los valores de  $\chi T$  permanecen prácticamente constantes e iguales a  $0.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  hasta prácticamente 50 K. Por debajo de esta temperatura los valores de  $\chi T$  van aumentando progresivamente hasta llegar a valores de 2.75 a la temperatura de 1.9 K. Este aumento de  $\chi T$  al bajar la temperatura pone de manifiesto la existencia de una interacción ferromagnética mediante el puente carboxilato del malonato.

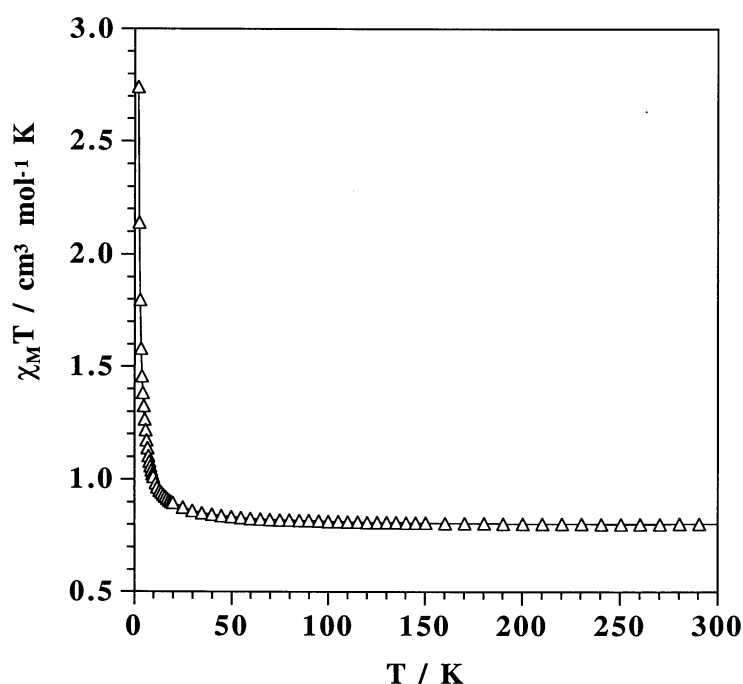


Figura 1.1.27:  $\chi T = f(T)$  para el CUMALCA.

En la siguiente figura se indica la topología de este compuesto cadena (más detalles estructurales en el apartado 1.1.5.1). Como se puede observar existen dos tipos de puente carboxilato, uno que implica distancias cortas entre el Cu1 y el Cu2, uniendo directamente los orbitales magnéticos de ambos iones metálicos; y el otro que implica distancia larga (axial al Cu2) y corta con el Cu1. A la vista de esta descripción está claro que nos encontramos frente a una cadena alternada de iones Cobre(II), con parámetros de canje que definiremos  $J$  que nos describe la interacción entre Cu1 y Cu2, y  $j$  que nos describe la interacción entre Cu2 y Cu1, tal como se indica en la figura .



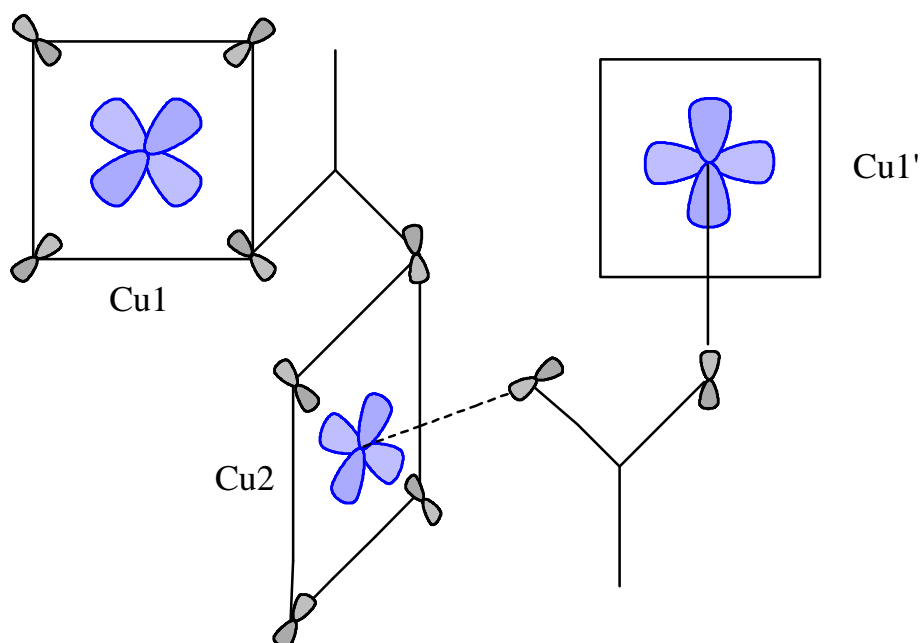


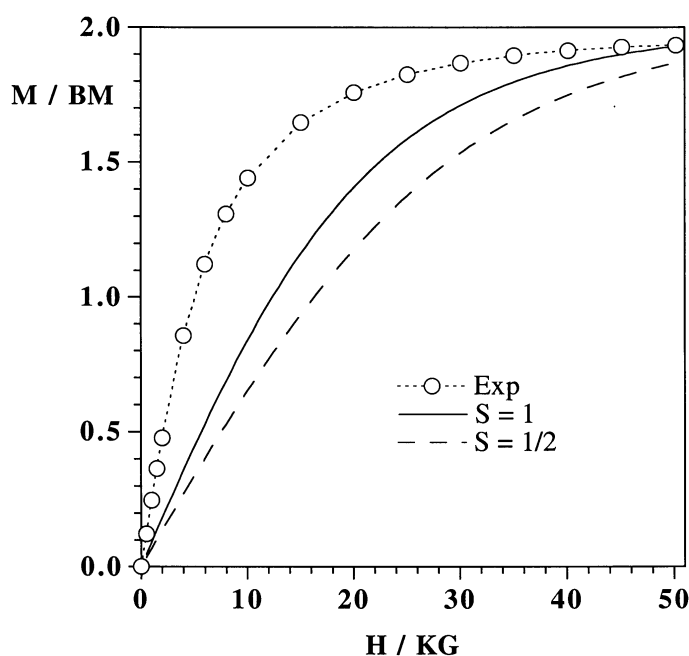
Figura 1.1.28. Orbitales magnéticos en el CUMALCA.

A partir de las propiedades magnéticas observadas para este compuesto (Figura 1.1.27) resulta evidente que es dominante una interacción ferromagnética global. En principio, se podría tratar de una cadena alternada en la naturaleza del canje, esto es ferromagnética y antiferromagnética (por ejemplo  $J$  y  $j$  de signo diferente), o de una cadena ferromagnética alternada ( $J$  y  $j$  positivas).

Con objeto de estudiar la interacción en esta cadena, intentamos reproducir su comportamiento mediante el modelo de cadena alternada ferro-antiferromagnética propuesto por J. Borrás (Universidad de Valencia). Sin embargo, todos los intentos realizados fracasaron, indicando con ello que tanto  $J$  como  $j$  deben ser positivos. No existe hasta la fecha ninguna expresión analítica que nos describa el comportamiento de una cadena ferromagnética de espines  $S = 1/2$  alternada. Como hemos indicado anteriormente tan sólo Baker y col.(1964) propusieron la ecuación (IV.5) (apéndice IV) para describir el comportamiento de una cadena ferromagnética igualmente espaciada, es decir, regular. Nosotros hemos intentado utilizar esta ecuación para describir las propiedades magnéticas de este compuesto bajo la hipótesis de que  $J$  y  $j$  podrían ser muy similares. Sin embargo, la única forma de reproducir los datos experimentales mediante esta ecuación requiere tener en cuenta una temperatura de Weiss. Los parámetros así obtenidos y que son capaces de reproducir los valores de  $\chi T$  son  $J =$

$1.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = 0.99 \text{ K}$  y  $g = 2.05$  con un valor de  $R = 8.2 \cdot 10^{-5}$ . Este resultado claramente nos indica que la cadena debe ser ferromagnética alternada con valores de los parámetros de canje bastante diferentes ya que el valor de  $\theta$  (temperatura de Weiss) es positivo y bastante grande. Este estudio eliminó también la posibilidad de que se trate de parejas de cobres aislados magnéticamente, es decir, dímeros de cobre, ello viene también corroborado por el estudio de la magnetización en función del campo. Estos datos se muestran en la figura 1.1.29, en ella podemos observar que la magnetización aumenta bruscamente al aumentar el campo aplicado, para saturar a valores de casi dos magnetones de Bohr, lo que cabría esperara para dos iones de cobre(II) con espines  $S=1/2$  y  $g=2$ .

En línea continua se indica el comportamiento de la magnetización con el campo aplicado de un espín  $S=1$  (en línea discontinua el correspondiente para  $S=1/2$ ). Esta gráfica claramente muestra que nuestro compuesto se desvía enormemente del comportamiento de un dímero, es decir,  $S=1$ . Esta desviación también muestra que nuestro compuesto es mucho más magnético y que los valores de la magnetización aumentan más bruscamente que lo esperado para un dímero, indicando que las interacciones ferromagnéticas presentan correlaciones a más largo alcance.



**Figura 1.1.29:** Representación de la magnetización en función del campo.

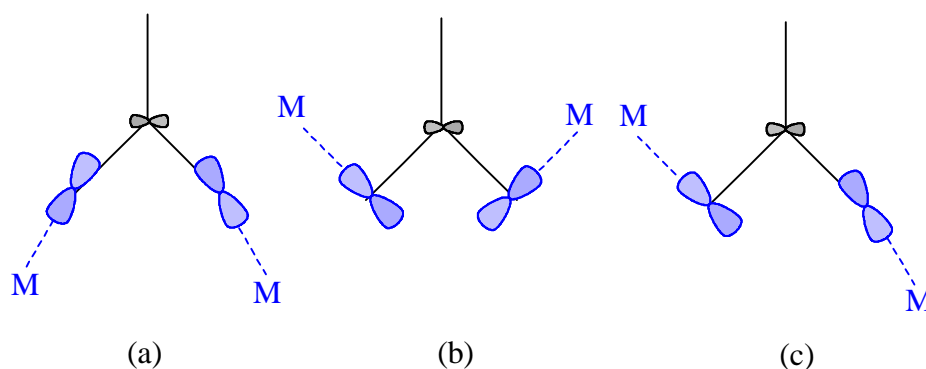
A partir de todo lo expuesto anteriormente el compuesto CUMALCA debe presentar interacciones ferromagnéticas alternadas. El Hamiltoniano que describiría este sistema es el indicado en la siguiente expresión:

$$H = -J \sum_{i=1}^{n/2} [S_{2i}S_{2i-1} + \alpha S_{2i}S_{2i+1}]$$

Nosotros hemos aplicado el Hamiltoniano anterior a anillos crecientes de espines 1/2 hasta  $n = 14$ , esto es, hemos considerado hasta siete pares de espines  $S = 1/2$ . Las curvas de  $\chi$  deducidas para  $n=12$  y  $n=14$  son prácticamente superponibles, indicando con ello que la extrapolación a  $n$  infinito debería de ser básicamente la misma que la correspondiente al anillo de catorce miembros. Bajo estas condiciones hemos podido reproducir satisfactoriamente la curva del producto de  $\chi T$  en función de la temperatura mediante los siguientes valores para los parámetros  $J = 3.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = 1.9 \text{ cm}^{-1}$  y  $g = 2.05$ . Para poder entender el valor de los parámetros obtenidos es importante tener en cuenta las siguientes observaciones experimentales:

1ª El puente carboxilato puede presentar configuraciones *anti-anti*, *syn-syn* y *anti-syn*. Las configuraciones *anti-anti* y *syn-syn* son favorables para transmitir las interacciones antiferromagnéticas, tal como se visualiza en el figura 1.1.30 (a) y (b), en donde se puede observar que existe un solapamiento entre los orbitales magnéticos a través del puente carboxilato. Sin embargo, la configuración *anti-syn*, en general, lleva a muy débiles interacciones pudiendo ser tanto ferromagnéticas o antiferromagnéticas como se puede observar en el esquema (c), donde el solapamiento entre los orbitales magnéticos es mucho más pequeño que los anteriores.

2ª



**Figura 1.1.30:** Configuraciones de coordinación con un metal del grupo carboxilato.

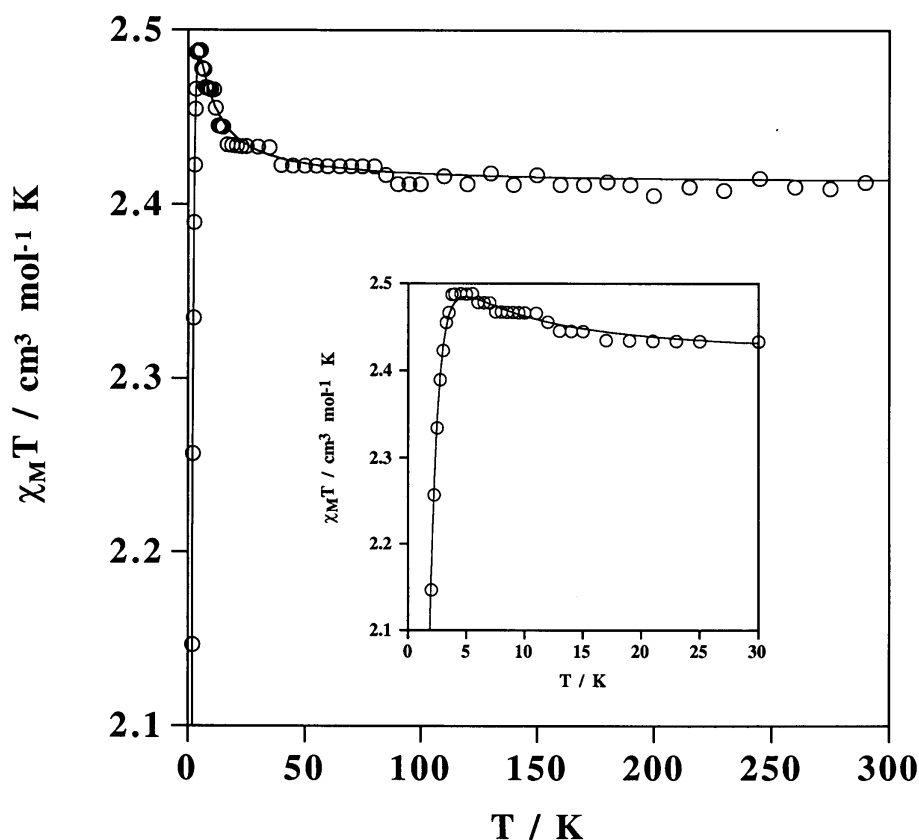
Cuando este solapamiento es muy pequeño el término ferromagnético puede ser dominante. Estos esquemas anteriores implican que los orbitales magnéticos se encuentran en el mismo plano, siendo éste el caso más favorable para el solapamiento. Cualquier desviación fuera del plano implicaría pérdida de solapamiento con la consiguiente disminución de la interacción antiferromagnética. En el caso del compuesto CUMALCA, la interacción entre el Cu1 y Cu2 se establece mediante un puente carboxilato en configuración *anti-syn* pero con la particularidad de que los orbitales magnéticos centrados sobre los iones metálicos se encuentran prácticamente perpendiculares siendo así que el ángulo diédrico formado por el plano carboxilato (O5-O7-C6-C5) y el mejor plano del orbital magnético del Cu2 (el plano formado por O7-O2w-O3w-O4w) es de 94.4° en este sentido el solapamiento entre los orbitales magnéticos sería pequeño, prácticamente nulo. Siendo el término ferromagnético el dominante. Nosotros atribuimos el valor de  $J$  igual a 3.0 cm<sup>-1</sup> a esta interacción.

3<sup>a</sup> La interacción magnética entre el Cu2 y el Cu1' (figura 1.1.28) a través del puente carboxilato debería de ser similar a la observada en el compuesto CUMALDI cuyo valor de  $J$  era de 1.8 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (apartado 1.1.6.5). En este sentido el valor obtenido de 1.9 cm<sup>-1</sup> correspondería a esta interacción. El hecho de que sea ligeramente mayor puede entenderse teniendo en cuenta que la interacción del oxígeno O2 del carboxilato con el Cu2 presenta una distancia ligeramente más corta (2.1989(2) Å) que la observada en el caso anterior (2.378(6) Å).

#### 1.1.6.4 Propiedades magnéticas del compuesto CUMALTR.

En la figura 1.1.31 se muestran las propiedades magnéticas del compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_2\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_2\{[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  en forma del producto  $\chi T$ , por seis iones cobre, en función de la temperatura.  $\chi T$  permanece prácticamente igual a 2.42 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K el cual corresponde al valor de seis iones cobre magnéticamente aislados ( $\chi T$  de un ion cobre  $\cong$  0.4 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K).

Por debajo de 50 K los valores de  $\chi T$  van aumentando ligeramente hasta llegar a valores de aproximadamente 2.5 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K a 5K. A continuación disminuyen rápidamente. Este incremento de los valores de  $\chi T$  pone de manifiesto la existencia de interacciones ferromagnéticas en el compuesto, mientras que el decrecimiento a bajas temperaturas indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas.



**Figura 1.1.31:** Representación gráfica del producto  $\chi T$  frente a  $T$  para el compuesto CUMALTR.

Como se ha discutido anteriormente (1.1.5.1) este compuesto presenta una curiosa complejidad estructural. En la misma red cristalina se encuentra tanto la entidad dímica  $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})\text{Cu}-(\text{mal})-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ , como las entidades discretas: el mononuclear  $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  y trinuclear  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}-(\text{mal})-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2-(\text{mal})-\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  en donde un carboxilato de cada uno de los malonatos actúa de puente entre los iones cobre, de forma similar a la descrita para la entidad dímica. Los datos estructurales que presenta la entidad dímica del compuesto CUMALDI son básicamente los mismos que presenta la entidad dímica en el presente compuesto. En este sentido cabría esperar una interacción ferromagnética de magnitud similar a la observada en el compuesto CUMALDI (apartado 1.1.6.5).

En el caso de la entidad trímica se repite el mismo elemento estructural a nivel del puente, por lo que se puede esperar una interacción magnética de naturaleza

ferromagnética. La descripción de orbitales magnéticos indicados en la figura 1.1.28 puede mantenerse para la descripción de la interacción entre orbitales magnéticos en la entidad trimera. Ello permite entender cualitativamente el comportamiento magnético del presente compuesto. La presencia de interacciones ferromagnéticas intramoleculares en el dímero y trímero, responsable del aumento paulatino de los valores de  $\chi T$ , y la existencia de interacciones antiferromagnéticas intermoleculares (entre las diferentes entidades) y posibles desdoblamientos a campo nulo de los estados de espín mayores de 1/2. Estos últimos efectos serían responsables del decrecimiento de  $\chi T$  a bajas temperaturas.

Para poder describir teóricamente las propiedades magnéticas del compuesto hemos tenido presente que la  $\chi$  medida experimentalmente se debe a tres contribuciones independientes: la de la entidad monómera ( $\chi_{\text{mon}}$ ), la de la entidad dímica ( $\chi_{\text{dim}}$ ) y la de la trímera ( $\chi_{\text{trim}}$ )

$$\chi = \chi_{\text{mon}} + \chi_{\text{dim}} + \chi_{\text{tri}}$$

$\chi_{\text{mon}}$  viene descrita por la ecuación (I.9) (apéndice I), en este caso

$$\chi_{\text{mon}} = \frac{N\beta^2 g_{\text{mon}}^2}{4kT}$$

$\chi_{\text{dim}}$  vendrá dada por las ecuaciones (II.10-II.12) mientras que  $\chi_{\text{trim}}$  vendría expresada por la ecuación (III.13) en donde hemos despreciado las interacciones magnéticas entre los cobres terminales. Para evitar una sobreparametrización hemos supuesto que todos los iones cobre presentan el mismo valor de  $g$ . En este sentido tendríamos como parámetros a determinar,  $J_{\text{dim}}$ ,  $J_{\text{tri}}$ ,  $g$  y  $D$  (desdoblamiento a campo nulo). Además, una temperatura de Weiss,  $\theta$ , para tener en cuenta las interacciones moleculares responsables del decrecimiento de  $\chi T$  a bajas temperaturas. En estas condiciones y durante el proceso de ajuste se pueden obtener diferentes parejas de valores de  $J_{\text{dim}}$  y  $J_{\text{tri}}$ . Dada la semejanza estructural de la entidad dímica con la observada en el compuesto CUMALDI (apartado 1.1.6.5) hemos procedido a fijar los parámetros obtenidos de  $J_{\text{dim}}$  y  $D$  obtenidos en el estudio estructural del compuesto (recordemos  $J_{\text{dim}}=+1.8 \text{ cm}^{-1}$  y  $|D|=0.3 \text{ cm}^{-1}$ ). En estas condiciones el ajuste es único y produce los valores de  $J_{\text{tri}}=+1.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.07$  y  $\theta = -0.4\text{K}$ , siendo  $R=2.2 \cdot 10^{-4}$ .

En la figura 1.1.31 y en línea continua se puede observar el buen ajuste obtenido con estos parámetros. Tal como se había previsto en el análisis de los orbitales magnéticos la

interacción es ferromagnética en el dímero y en el trímero y de similar magnitud.

### 1.1.6.5 Propiedades magnéticas del compuesto CUMALDI.

En la figura 1.1.32 se representan los valores de  $\chi T$  para dos iones Cu(II) en función de la temperatura, para el compuesto dímero de Cu(II), CUMALDI. Se puede observar que, los valores de  $\chi T$  permanecen básicamente constantes e iguales a  $0.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  desde temperatura ambiente hasta 50 K. Por debajo de esa temperatura se observa un aumento de los mismos hasta llegar aproximadamente igual a  $0.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (a  $T \cong 4 \text{ K}$ ), para luego disminuir bruscamente hasta  $0.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (a  $T \cong 2 \text{ K}$ ). En el recuadro interno de la figura se muestra con más detalle este fenómeno.

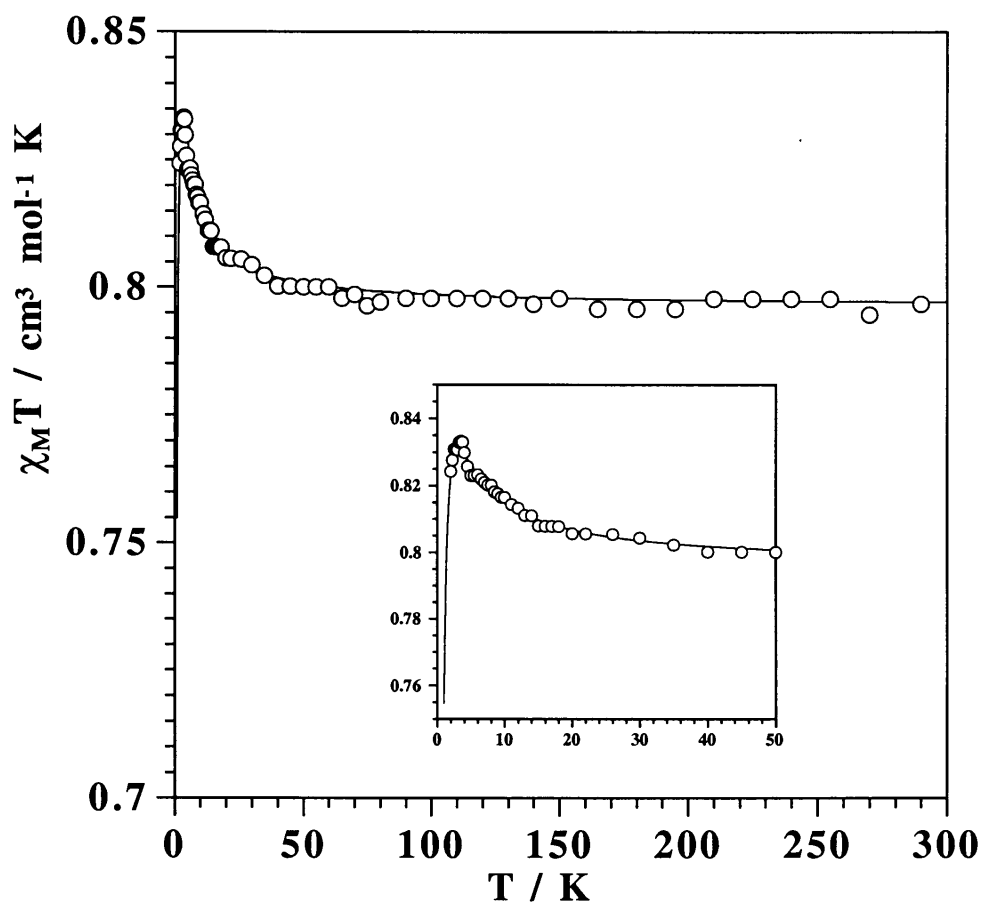
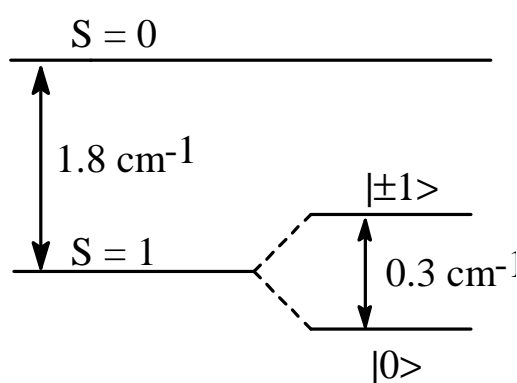


Figura 1.1.32:  $\chi T = f(T)$  para el CUMALDI.

El débil, aunque significativo, aumento de los valores de  $\chi T$  a baja temperatura indica una posible interacción ferromagnética intramolecular a través del puente carboxilato. Tal

como se ha indicado en el apéndice II (figuras II.3) una interacción ferromagnética entre iones Cu(II) de una entidad dímica llevaría a una meseta con valores de  $\chi_T$  iguales a  $2N\beta^2 g^2/3k$  correspondientes al estado fundamental triplete ( $\chi_T \cong 1$  para valores de  $g \cong 2$ ). Sin embargo, como se puede observar los valores de  $\chi_T$  no alcanzan este valor e incluso disminuyen a bajas temperaturas. Ello puede atribuirse a un desdoblamiento del estado triplete y a posibles interacciones intermoleculares. Con objeto de describir las propiedades magnéticas de este compuesto hemos utilizado las ecuaciones (II.10)-(II-12) (apéndice II), en las que se tiene en cuenta tanto la interacción isotrópica de canje como el desdoblamiento a campo nulo del estado de espín triplete. Además, hemos introducido una temperatura de Weiss,  $\theta$ , para tener en cuenta las posibles interacciones intermoleculares.

En la figura 1.1.32 y en línea continua se indica el comportamiento teórico del dímero de cobre con valores de  $J = 1.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.06$ ,  $|D| = 0.3 \text{ cm}^{-1}$  y  $\theta = -0.36 \text{ K}$ , valores resultantes del ajuste por mínimos cuadrados, con un valor de  $R = 1.2 \cdot 10^{-4}$ . Así pues, los niveles de energéticos para este dímero de cobre se pueden describir según el esquema de la figura 1.1.33:

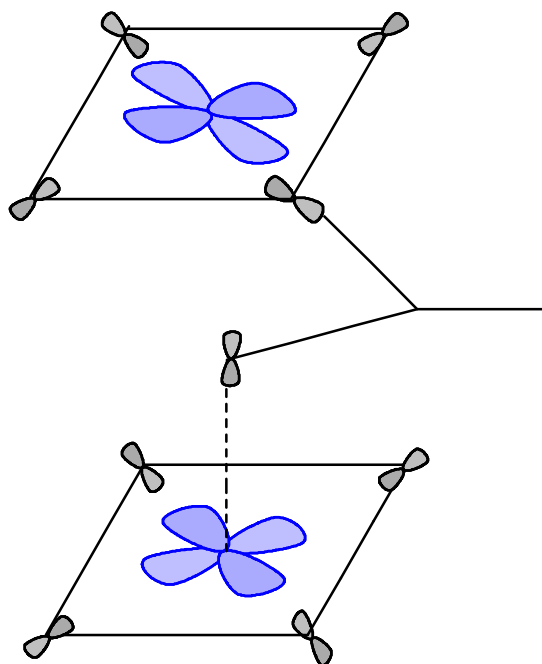


**Figura 1.1.33:** Niveles de baja energía para CUMALDI.

No se puede obtener un buen ajuste de los datos teniendo en cuenta solamente el desdoblamiento a campo nulo o solamente interacciones moleculares, ambos fenómenos deben de ser considerados simultáneamente por lo que ambos factores deben de ser responsables del decrecimiento de  $\chi_T$ . Las interacciones intermoleculares deben atribuirse fundamentalmente a los puentes de hidrógeno que conectan los oxígenos de agua de un dímero con los oxígenos carboxilato de otra entidad.



La interacción ferromagnética observada debe atribuirse a una ortogonalidad entre los orbitales magnéticos de la entidad dímica. En la figura 1.1.34. se indican los orbitales magnéticos y su interacción.



**Figura 1.1.34:** Orbitales magnéticos en el CUMALDI.

Los iones Cu(II) presentan una geometría octaédrica axialmente distorsionada, Cu1, y pirámide de base cuadrada, Cu2. En ambos casos el orbital magnético presenta la simetría del orbital  $d_{x^2-y^2}$  el cual se encuentra definido en el plano de los oxígenos O1, O3, O5 y O6 caso del Cu1, y O3w, O4w, O5w y O6w para el Cu2.

En el esquema 1.1.34 se puede observar que el orbital magnético centrado sobre el Cu1 interacciona con el orbital  $d_{z^2}$  del Cu2. Este último orbital no es magnético y el solapamiento con el orbital magnético de Cu2 es prácticamente nulo.

Kahn y *col.*(1993) han demostrado que la interacción de canje  $J$  puede separarse en dos partes, una ferromagnética,  $J_F$ , y otra antiferromagnética,  $J_{AF}$ ,  $J=J_F+J_{AF}$ ; y que la parte antiferromagnética,  $J_{AF}$ , es proporcional al cuadrado del solapamiento,  $S$ , entre los orbitales magnéticos,  $J_{AF} \propto S^2$ . Puesto que, el solapamiento debe de ser muy pequeño, el término ferromagnético domina, presentándose así una interacción global ferromagnética.

## 1.2. COMPUESTOS HOMONUCLEARES: L + MT + L'

(L = ligando malonato, MT = metal de transición, L' = ligando terminal)

### 1.2.1. Introducción.

En este apartado se describen la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de los malonatos de cromo, manganeso y cobre, donde hemos añadido un segundo ligando, la 2,2'-bipiridina para los malonatos de cromo y cobre. Los cinco compuestos preparados en este sistema MT/malonato/bipiridina son los que se recogen en la Tabla 1.2.1

**Tabla 1.2.1:** Compuestos preparados con malonato, metal de transición y grupo piridino.

Compuesto	Color	Código
$[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Rojo	CRMALBPYMt
$[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Rojo	CRMALBPYMc
$[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Azul	CUMALBPYm
$\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\}_n$	Azul	CUMALBPYC1
$\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\}_n$	Azul	CUMALBPYC2

### 1.2.2 Síntesis.

- **CRMALBPYMt.**

3.85 g (10 mmol) de nitrato de Cromo nonahidratado y 1.5 g (10 mmol) de 2,2'-bipiridina se disolvieron en 80 mL de una mezcla de agua/etanol (2/1). A la solución resultante se le añadió una solución acuosa (20 mL) de ácido malónico (0.5 g, 5 mmol) mientras se mantenía con agitación. La solución se deja evaporar a temperatura ambiente. Al

cabo de dos meses aparecieron cristales rojos aptos para el estudio por difracción de Rayos-X, junto a un precipitado naranja.

- **CRMALBPYMc.**

Monocristales aptos para la determinación estructural por difracción de Rayos-X, fueron obtenidos por la recristalización en agua caliente del precipitado obtenido anteriormente.

- **CUMALBPYM.**

Una mezcla de cloruro de cobre(II) dihidratado (0.85 g, 5 mmol) y ácido malónico (0.5 g, 5 mmol) se disolvió en agua (20 mL) a temperatura ambiente mientras se mantenía con agitación. A la solución azul resultante se le añadió 0.75 g (5 mmol) de 2,2'-bipiridina disuelto en etanol (20 mL). Cristales azules aptos para la caracterización estructural por Rayos-X se obtuvieron por lenta evaporación a temperatura ambiente.

- **CUMALBPYC1.**

A una disolución acuosa de perclorato de Cobre hexahidrato (0.01 mol, 30 mL) se le añadió otra de ácido malónico (5 mmol, 20 mL), mientras se mantenía con agitación. Sobre la disolución resultante se le añade 0.01 mol de bpy disuelta en 25 mL de etanol. La solución resultante se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de un mes aparecieron cristales aptos para el estudio por difracción de Rayos-X.

- **CUMALBPYC2.**

A una disolución formada por 3.70 g de perclorato de Cobre hexahidrato (0.01mol), 1.56 g de bpy en una mezcla de agua/etanol (3/1, 50 mL) se le añadió, mientras se mantenía con agitación y calentamiento, otra disolución acuosa que contenía 0.7 g (5 mmol) de ácido dietilmalónico. Los monocristales, de color azul y forma prismática, aptos para el estudio estructural por difracción de Rayos-X y magnético, fueron obtenidos por evaporación a temperatura ambiente de la solución resultante.

### 1.2.3. Análisis Cuantitativo de los Compuestos.

En la Tabla 1.2.2 se presentan los valores experimentales y calculados de los análisis de los elementos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en todos los compuestos.

**Tabla 1.2.2:** Análisis elemental cuantitativo de los compuestos.

Compuesto	C %		H%		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
CRMALBPYMt	35.53	33.77	3.40	4.36	9.42	9.09
CRMALBPYMc	35.26	33.77	3.40	4.36	9.39	9.09
CUMALBPYM	47.43	43.64	4.10	3.94	9.07	7.83
CUMALBPYC1	35.13	35.73	2.74	2.33	7.17	7.25
CUMALBPYC2	35.34	35.73	3.27	2.33	9.30	7.25

### 1.2.4. Análisis Cristalográfico.

Las Tablas 1.2.3.-1.2.6. recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento para los compuestos presentados en esta sección.

Como podremos observar en la Tabla 1.2.5 los datos del refinamiento para el compuesto CRMALBPYMt son malos. Esto es debido a la mala calidad de los cristales obtenidos, que nos ha impedido resolver totalmente la estructura. Se ha intentado obtener mejores cristales, pero esto no ha sido posible. Falta aún por determinar los aniones nitrato y las moléculas de agua de cristalización. Los datos que se muestran corresponden al refinamiento de los cationes  $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . El motivo de presentar en este trabajo este compuesto es mostrar los diferentes modos de coordinaciones de la bpy y del malonato.

**Tabla 1.2.3.** Datos físicos y cristalográficos para los compuestos CRMALBPYMt y CRMALBPYMc.

Compuesto	CRMALBPYMt	CRMALBPYMc
<b>Fórmula</b>	$C_{26}H_{40}Cr_2N_6O_{24}$	$C_{13}H_{20}CrN_3O_{12}$
<b>Masa molecular</b>	924.62	462.31
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	$P \bar{1}$	$P 2_1$
<b>Color</b>	rojo	rojo
<b>a (Å)</b>	10.177(1)	9.585(2)
<b>b (Å)</b>	10.806(2)	7.937(2)
<b>c (Å)</b>	16.728(3)	26.435(3)
<b>a(°)</b>	93.30(2)	
<b>b (°)</b>	92.57(1)	91.5(4)
<b>g(°)</b>	105.05(1)	
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1770.16	2010.4(17)
<b>Z</b>	2	4
<b>Dcalc (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.622	1.527
<b>F(000)</b>	884	956
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.709 (Mo-K $\alpha$ )	53.02 (Cu-K $\alpha$ )

**Tabla 1.2.4.** Datos físicos y cristalográficos para los compuestos CUMALBPYM, CUMALBPYC1 y CUMALBPYC2.

<b>Compuesto</b>	<b>CUMALBPYM</b>	<b>CUMALBPYC1</b>	<b>CUMALBPYC2</b>
<b>Fórmula</b>	$C_{13}H_{14}CuN_2O_6$	$C_{46}H_{36}Cl_4Cu_4N_8O_{28}$	$C_{46}H_{36}Cl_4Cu_4N_8O_{28}$
<b>Masa molecular</b>	357.8	1544.79	1544.79
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómico
<b>Grupo Espacial</b>	$P \bar{1}$	$P 2_1/a$	$P b c n$
<b>Color</b>	azul	azul	azul
<b>a (Å)</b>	7.129(4)	23.743(3)	23.700(5)
<b>b (Å)</b>	10.409(5)	9.7522(5)	25.162(5)
<b>c (Å)</b>	10.697(5)	27.731(2)	9.693(5)
<b>a (°)</b>	105.94(2)		
<b>b (°)</b>	104.55(2)	114.580(10)	
<b>g (°)</b>	105.16(2)		
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	690.6(6)	5839.1(9)	5780(3)
<b>Z</b>	2	4	4
<b>Dcalc (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.721	1.757	1.798
<b>F(000)</b>	366	3104	3104
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.55(Cu-Kα)	4.171	4.215

**Tabla 1.2.5.** Condiciones de registro y de refinamiento para los compuestos CRMALBPYMt y CRMALBPYMc.

Compuesto	CRMALBPYMt	CRMALBPYMc
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71069	1.54179
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	2.34-29.97	3-70.05
<b>Rango de índices</b>	-3,14; -5,14; $\pm 23$	$\pm 11, 9, \pm 32$
<b>Refl. recogidas</b>	10963	7289
<b>Refl. independientes</b>	10289	3692
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	398	265
<b>Corr. de absorción</b>	NEWCORR	Ninguna
<b>T mín.</b>	.11086	-
<b>T máx.</b>	.20639	-
<b>T medio</b>	.16014	-
<b>S</b>	1.674	1.010
<b>R(int)</b>	0.0161	0.0483
<b>M. de Resolución</b>	Métodos directos y síntesis de Fourier	
<b>M. de Refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz completa ( $F^2$ )	
<b>Restricciones</b>	0	0
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.1912 $wR^2 = 0.4305$	R = 0.0732 $wR^2 = 0.2156$
<b>R final [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b>	R = 0.1299 $wR^2 = 0.3988$	R = 0.066 $wR^2 = 0.1862$
<b>Coef. de extinción</b>	0.006(5)	0.0126(14)
<b>Máx./Mín. pico</b>	4.30/- .74	.55 / - .72
<b>S.D.F. (<math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math>)</b>		

**Tabla 1.2.6.** Condiciones de registro y de refinamiento para los compuestos CUMALBPYM, CUMALBPYC1 y CUMALBPYC2.

Compuesto	CUMALBPYM	CUMALBPYC1	CUMALBPYC2
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	1.54179	1.54179	1.54179
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	4.59-58.98	3.51-65.05	3.51-70.02
<b>Rango de índices</b>	-5, 7; -11, 10; $\pm 11$	25; 11; -30, 29	28; $\pm 30$ ; 11
<b>Refl. recogidas</b>	2159	9186	9045
<b>Refl. independientes</b>	1973	9148	8971
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	256	812	813
<b>Corr. de absorción</b>		Ninguna	
<b>S</b>	3.627	1.082	1.246
<b>R(int)</b>	0.0671	0.0000	0.000
<b>M. de Resolución</b>	Patterson	Métodos directos y síntesis de Fourier	
<b>M. de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz completa ( $F^2$ )		
<b>Restricciones</b>	0	84	85
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.1027 $wR^2 = 0.3835$	R = 0.0749 $wR^2 = 0.2113$	R = 0.0694 $wR^2 = 0.2149$
<b>R final [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b>	$R_1 = 0.0326$ $wR^2 = 0.0853$	R = 0.0597 $wR^2 = 0.1591$	R = 0.0453 $wR^2 = 0.1264$
<b>Coef. de extinción</b>	0.000(11)	0.0146(9)	0.0039(3)
<b>Máx./Mín. pico</b>	0.39 / -0.37	1.07/-0.83	.61/-0.53
<b>S.D.F. (<math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math>)</b>			



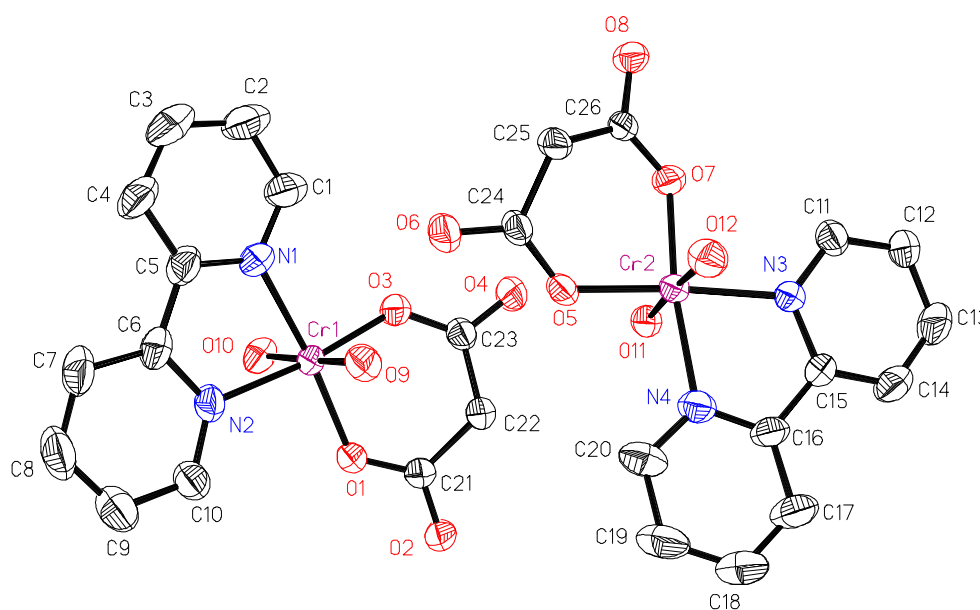
### 1.2.5. Descripción de las Estructuras Cristalinas.

Las posiciones atómicas y los parámetros térmicos anisotrópicos aparecen en el Apéndice 1, Volumen 2. Como ya comentamos en el apartado anterior, el compuesto CRMALBPYMt no se pudo resolver totalmente, en el presente apartado vamos a describirla sin entrar en profundidad.

#### 1.2.5.1. Entorno Metálico.

- CRMALBPYMt.

La estructura consistiría, en principio, en dos cationes  $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , tres moléculas de agua de cristalización y dos aniones  $\text{NO}_3^+$ , según el análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (apartado 1.2.3). Sólo se ha podido determinar los dos cationes (figura 1.2.1)

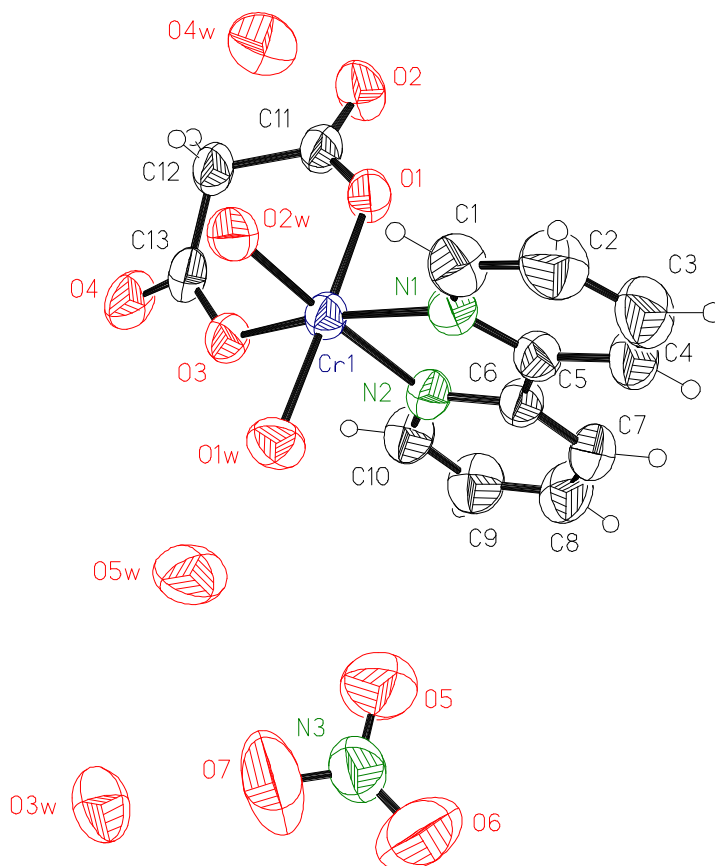


**Figura 1.2.1:** Cationes  $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

Los átomos de cromo(III) poseen una coordinación octaédrica, donde la molécula de bpy y el ion malonato están en el plano ecuatorial, con dos moléculas de agua ocupando las posiciones apicales.

**• CRMALBPYMc.**

La estructura consiste en aniones  $\text{NO}_3^+$ , y cationes aquabis(malonato)(bpy) cromo(III) (bpy  $\equiv$  2,2'-bipiridina). En la figura 1.2.2 se muestra la estructura molecular del compuesto, consta de un átomo de cromo(III), un ion malonato, una molécula de bpy, un ion nitrato, cinco moléculas de agua, dos están coordinadas al átomo de Cr(III) y tres son de cristalización.



**Figura 1.2.2:** Estructura molecular.

Como se puede apreciar el ion malonato y el ligando bpy están coordinados en disposición *cis*-. El poliedro de coordinación del ion cromo(III) es aproximadamente octaédrico, formado por los dos átomos de nitrógeno de la bpy, dos átomos de oxígeno de carboxilato y dos moléculas de agua. En la Tabla 1.2.7 se encuentran las dimensiones de la esfera de coordinación. La distancias de enlace Cr-N y Cr-O(mal) son inferiores a las encontradas para el compuesto  $\text{uns.cis-[Cr(1,3-pdda)(mal)]}$  (Radnovic, D.J. y *col.*, 1989),

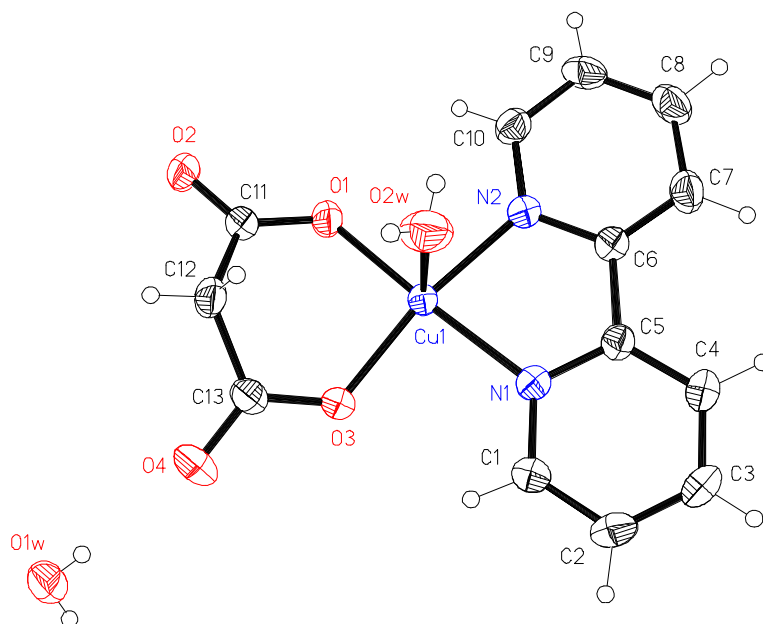
en el cual la amina y el ion malonato también están coordinados en disposición cis-. Las distancias de enlace Cr-O(mal) también son inferiores a las encontradas en el anión tris(malonato) del compuesto  $\Delta[\text{Co}\{-1,2\text{-diaminopropane}\}_3] \Lambda[\text{Cr}(\text{malonate})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Butler, K.R. & Snow, M.R., 1976).

**Tabla 1.2.7:** Poliedro de coordinación del ion Cromo(III).

Longitudes de enlace (Å)			
Cr1-O1	1.935(2)	Cr1-O1w	1.970(2)
Cr1-O3	1.933(2)	Cr1-O2w	1.969(3)
Cr1-N1	2.066(3)	Cr1-N2	2.057(3)
Ángulos de enlace (°)			
O1w-Cr1-O2w	88.7(1)	O3-Cr1-N2	91.8(1)
N2-Cr1-O2w	173.9(1)	O3-Cr1-N1	170.5(1)
N2-Cr1-O1w	91.0(1)	O1-Cr1-O2w	90.9(1)
N1-Cr1-O2w	94.8(1)	O1-Cr1-O1w	178.0(1)
N1-Cr1-O1w	90.8(1)	O1-Cr1-N2	89.5(1)
N1-Cr1-N2	79.1(1)	O1-Cr1-N1	91.2(1)
O3-Cr1-O2w	94.3(1)	O1-Cr1-O3	91.2(1)
O3-Cr1-O1w	86.8(1)		

- **CUMALBPYM.**

La estructura molecular consiste en una molécula del complejo  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]$  y una molécula de agua de cristalización (Figura 1.2.3).


**Figura 1.2.3:** Estructura molecular del compuesto CUMALBPYM.

**Tabla 1.2.8:** Longitudes (Å) y ángulos de enlace (°) del Poliedro de coordinación del Cobre(II).

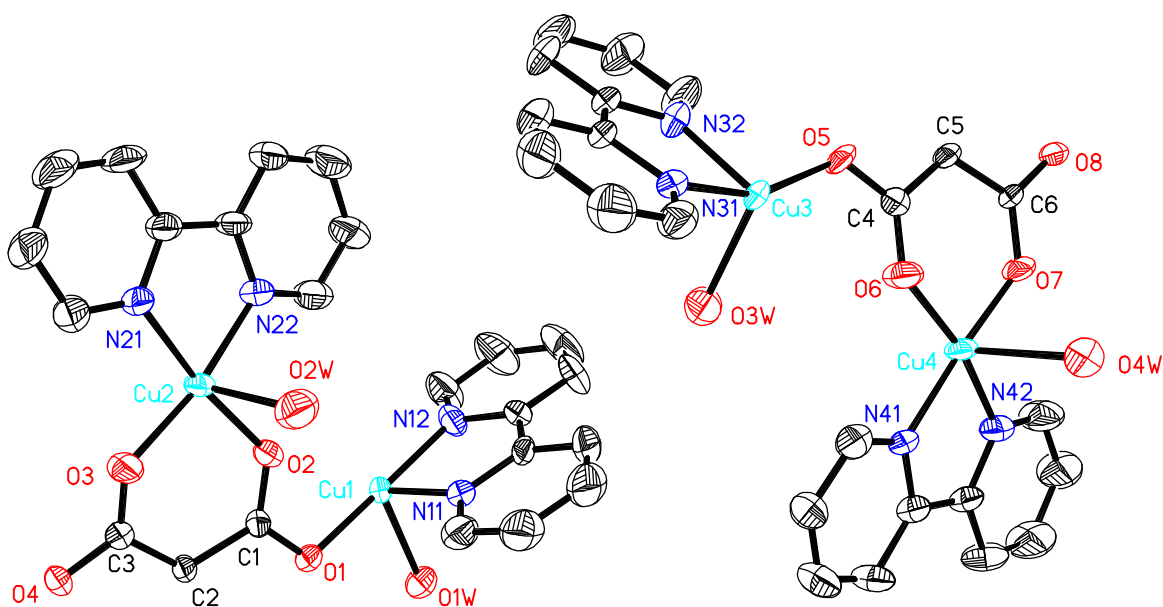
Longitudes de enlace (Å)			
Cu1-O1	1.937(3)	Cu1-O3	1.923(3)
Cu1-N1	2.000(3)	Cu1-N2	1.992(4)
Cu1-O2w	2.515(4)		
Ángulos de enlace (°)			
N1-Cu1-N2	81.08(1)	O1-Cu1-O3	93.0(1)
O3-Cu1-N2	169.4(1)	O1-Cu1-N2	94.6(1)
O3-Cu1-N1	90.7(1)	O1-Cu1-N1	172.8(1)
O2w-Cu1-N1	90.49(12)	O2w-Cu1-N2	86.98 (13)

La esfera de coordinación del ion cobre(II) puede describirse como una pirámide de base cuadrada distorsionada. Las dimensiones de la esfera de coordinación del átomo de

cobre(II) se encuentran en la Tabla 1.2.9 La molécula de bipyridina y el ion malonato están simétricamente coordinados (valor medio Cu-N 1.996(4) Å y Cu-O 1.930(3) Å), con cuatro átomos en el plano ecuatorial, los átomos de nitrógeno de la bipyridina y un oxígeno de cada carboxilato del malonato muestran desviaciones muy pequeñas de -0.009(3), 0.008(3), -0.007(3) y 0.008(3) Å respectivamente. El ion cobre(II) se eleva del plano ecuatorial N1, N2, O1, O3 en -0.1104(6) Å a través del enlace apical. La molécula de agua ocupa la quinta posición con una distancia de enlace 2.515(4) Å. Esta longitud es algo más larga que la que se encuentra en [Cu(bpy)(ox)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (Fitzgerald, W. y col., 1982), [Cu(phen)(mal)(H<sub>2</sub>O)]·1,5H<sub>2</sub>O (phen = 1,10-phenanthroline) (Kwik, W.L. y col., 1986; Borghi, E., 1987) y para otros complejos similares de cobre.

#### • CUMALBPYC1.

El compuesto consiste en cadenas poliméricas, en forma de *zig-zag*, de iones [Cu(bpy)]<sup>2+</sup> enlazados a través de iones malonato. La unidad asimétrica del compuesto que se muestra en la figura 1.2.4 consiste en dos unidades catiónicas [Cu<sub>2</sub>(mal)(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] y cuatro aniones perclorato, ClO<sub>4</sub>.



**Figura 1.2.4:** Unidad asimétrica del compuesto CUMALBPYC1 donde se han omitido los aniones perclorato e hidrógenos.

Los cuatro átomos de cobre están pentacoordinados, por dos átomos de nitrógeno de los ligando bpy, por dos átomos de oxígeno de grupos carboxilato y por una molécula de agua. En la Tabla 1.2.9 se encuentran las dimensiones de los poliedros de coordinación de los átomos de cobre. Para los iones cobre, Cu2 y Cu4, su poliedro de coordinación es una pirámide cuadrada distorsionada, donde el plano de la base lo forman los dos átomos de nitrógeno de la bipyridina y dos átomos de oxígeno de diferente grupo carboxilato del ion malonato, la distancias medias de enlace son Cu-N 1.985(5) Å y Cu-O(mal) 1.914(4) Å. La posición apical la ocupa la molécula de agua débilmente enlazada, distancia media de enlace Cu-O(agua) 2.510(5) Å. El átomo de cobre se separa del plano basal en la dirección del enlace apical 0.0046(8) Å para el Cu2 y 0.0092(8) Å para el Cu4. La diferencia entre el valor medio de la longitud de enlace axial y ecuatorial, 0.596 Å, está en buen acuerdo con el valor  $R_L-R_S$  (0.51 Å) dado por Hathaway (Hathaway, B.J., 1973),  $R_L - R_S$  representa las longitudes axial y ecuatorial para un enlace cobre-oxígeno, respectivamente.

Al poliedro de coordinación de los átomos de cobre Cu1 y Cu3 contribuyen los dos nitrógenos de la molécula de bpy, dos átomos de oxígeno de carboxilato procedentes de dos iones malonatos diferentes en el plano basal, y una molécula de agua ocupando la posición apical. Las distancias medias de enlace de los cobres son Cu-O(mal) 1.942(4) Å, Cu-O(agua) 2.384(5) Å y Cu-N 1.986(6) Å. El Cu1 se desvía -.1966(8) Å y el Cu3 -.2167(8) Å del plano basal en la dirección del enlace con O1w y O3w, respectivamente.

**Tabla 1.2.9:** Dimensiones de los poliedros de coordinación de los iones Cobre(II).

Cu1-N11	1.987(5)	Cu3-N31	1.997(5)
Cu1-N12	2.008(5)	Cu3-N32	1.998(6)
Cu1-O1w	2.257(5)	Cu3-O3w	2.260(5)
Cu1-O1	1.968(3)	Cu3-O5	1.978(4)
Cu1-O4a	1.974(4)	Cu3-O8b	1.963(4)
O1-Cu1-O4a	93.3(2)	O8b-Cu3-O5	93.6(2)

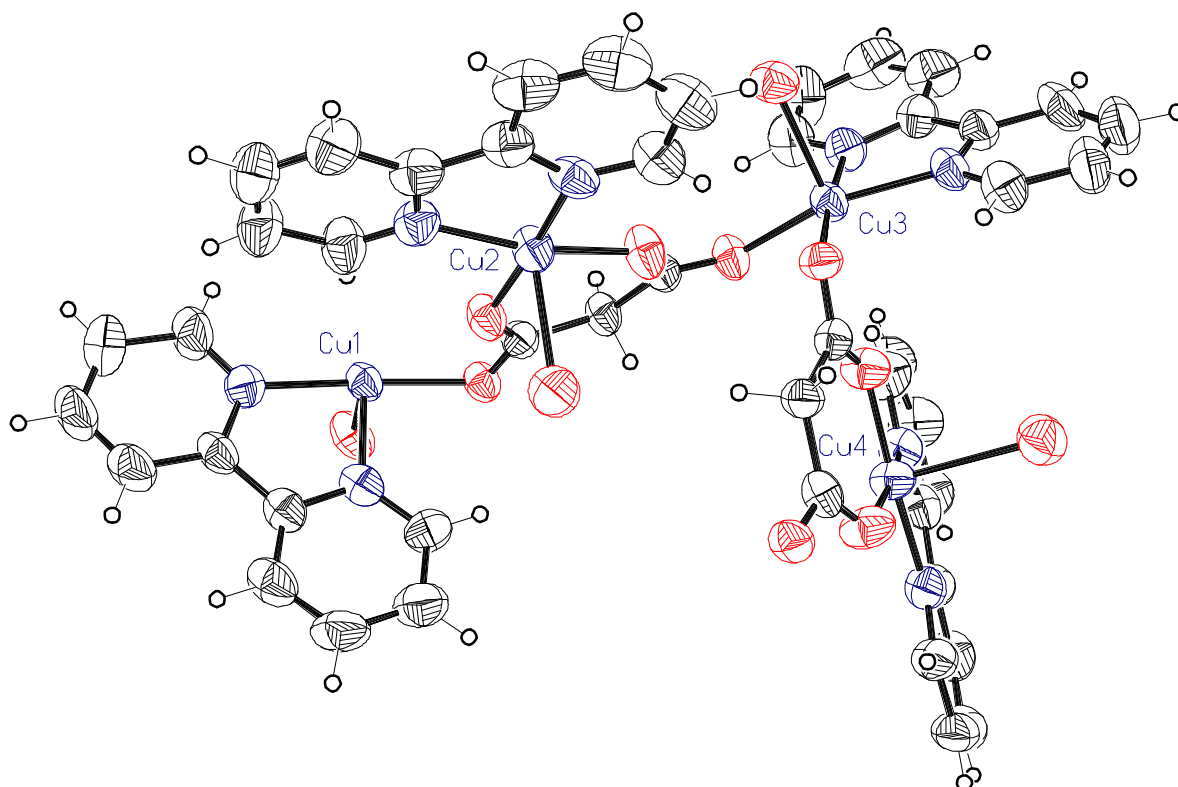
O1w-Cu1-O4a	101.5(2)	O3w-Cu3-O5	102.3(2)
O1w-Cu1-O1	90.8(2)	O3w-Cu3-O8b	90.1(2)
N12-Cu1-O4a	89.3(2)	N32-Cu3-O5	89.2(2)
N12-Cu1-O1	175.4(2)	N32-Cu3-O8b	175.1(2)
N12-Cu1-O1w	92.4(2)	N32-Cu3-O3w	93.3(2)
N11-Cu1-O4a	158.6(2)	N31-Cu3-O5	157.0(2)
N11-Cu1-O1	95.2(2)	N31-Cu3-O8b	95.0(2)
N11-Cu1-O1w	98.0(2)	N31-Cu3-O3w	99.0(2)
N11-Cu1-N12	81.1(2)	N31-Cu3-N32	80.9(2)
Cu2-N21	1.987(6)	Cu4-N41	1.983(4)
Cu2-N22	1.984(5)	Cu4-N42	1.987(6)
Cu2-O3	1.914(4)	Cu4-O6	1.919(5)
Cu2-O2	1.912(5)	Cu4-O7	1.911(4)
Cu2-O2w	2.524(5)	Cu4-O4w	2.497(5)
O2-Cu2-O2w	84.4(2)	O7-Cu4-O4w	85.7(2)
O3-Cu2-O2w	94.3(2)	O6-Cu4-O4w	93.3(2)
O3-Cu2-O2	93.4(2)	O6-Cu4-O7	93.0(2)
N22-Cu2-O2w	95.0(2)	N42-Cu4-O4w	97.3(2)
N22-Cu2-O2	92.6(2)	N42-Cu4-O7	92.7(2)
N22-Cu2-O3	169.4(2)	N42-Cu4-O6	168.3(2)
N21-Cu2-O2w	92.2(2)	N41-Cu4-O4w	94.9(2)
N21-Cu2-O2	172.6(2)	N41-Cu4-O7	174.5(2)
N21-Cu2-O3	93.3(2)	N41-Cu4-O6	92.4(2)
N21-Cu2-N22	81.2(2)	N41-Cu4-N42	81.8(2)

$$a = 3/2-x, y-1/2, 2-z$$

$$b = 1/2-x, 1/2+y, 1-z$$

- **CUMALBPYC2.**

Este compuesto también consiste en cadenas en forma de *zig-zag* de átomos de cobre enlazadas por iones malonato. La unidad asimétrica del presente compuesto consiste en un catión  $[\text{Cu}_4(\text{mal})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  y en cuatro aniones perclorato.



**Figura 1.2.5** Unidad catiónica del compuesto CUMALBPYC2.

En este compuesto los átomos de cobre presentan el mismo tipo de coordinación que en el anterior, dos de ellos, Cu2 y Cu4, tienen como poliedro de coordinación una pirámide cuadrada distorsionada, donde dos átomos de nitrógeno de la bipiridina y dos átomos de oxígeno de diferente grupo carboxilato del ion malonato forman el plano basal, distancia media de enlace Cu-N 1.978(6) Å y Cu-O(mal) 1.907(5) Å. La quinta coordinación corresponde a una molécula de agua que se sitúa en la posición apical, la distancia media de enlace es 2.501(6) Å. El átomo de cobre se separa del plano basal en la dirección del enlace apical -0.0524(12) Å para el Cu2 y -0.0593(12) Å para el Cu4. Al igual que ocurría en el compuesto anterior la diferencia entre el valor medio de la longitud axial y ecuatorial de enlace, 0.594 Å, está en concordancia con el valor dado por Hathaway (Hathaway, B.J.,



1973). En la Tabla 1.2.10 se encuentran las distancias y ángulos de enlace de los poliedros de coordinación de los átomos de cobre.

El poliedro de coordinación de los átomos de cobre Cu1 y Cu3 lo forman los dos nitrógenos de la molécula de bpy, dos átomos de oxígeno de carboxilato procedentes de dos iones malonatos diferentes en el plano basal, y una molécula de agua ocupando la posición apical. Las distancias medias de enlace de los cobres son Cu-O(mal) 1.939(4) Å, Cu-O(agua) 2.369(5) Å y Cu-N 1.986(6) Å. El Cu1 se desvía .2136(10) Å y el Cu3 .1973(10) Å del plano basal en la dirección del enlace con O1w y O3w, respectivamente.

**Tabla 1.2.10:** Dimensiones de los poliedros de coordinación de los iones Cobre(II).

Cu1-N11	1.991(6)	Cu3-N31	2.007(6)
Cu1-N12	1.983(6)	Cu3-N32	1.993(6)
Cu1-O1	1.961(4)	Cu3-O4	1.963(4)
Cu1-O8c	1.991(4)	Cu3-O5	1.963(4)
Cu1-O1w	2.238(5)	Cu3-O3w	2.236(5)
O8c-Cu1-O1w	101.8(2)	O5-Cu3-O3w	91.7(2)
O1-Cu1-O1w	89.5(2)	O4-Cu3-O3w	102.1(2)
O1-Cu1-O8c	93.2(2)	O4-Cu3-O5	93.3(2)
N12-Cu1-O1w	94.0(2)	N32-Cu3-O3w	97.1(2)
N12-Cu1-O8c	89.8(2)	N32-Cu3-O5	96.2(2)
N12-Cu1-O1	174.8(2)	N32-Cu3-O4	158.3(2)
N11-Cu1-O1w	99.1(2)	N31-Cu3-O3w	91.7(2)
N11-Cu1-O8c	157.7(2)	N31-Cu3-O5	175.5(2)
N11-Cu1-O1	94.8(2)	N31-Cu3-O4	89.0(2)
N11-Cu1-N12	80.9(2)	N31-Cu3-N32	80.4(2)
Cu2-N21	1.978(6)	Cu4-N41	1.982(6)
Cu2-N22	1.971(6)	Cu4-N42	1.986(5)

Cu2-O2	1.902(5)	Cu4-O7	1.907(5)
Cu2-O3	1.925(5)	Cu4-O6	1.897(5)
Cu2-O2w	2.498(6)	Cu4-O4w	2.505(6)
O3-Cu2-O2w	93.7(2)	O6-Cu4-O4w	84.4(2)
O2-Cu2-O2w	85.3(2)	O7-Cu4-O4w	93.8(2)
O2-Cu2-O3	93.2(2)	O7-Cu4-O6	93.1(2)
N22-Cu2-O2w	95.5(2)	N42-Cu4-O4w	96.2(2)
N22-Cu2-O3	169.6(2)	N42-Cu4-O6	92.8(2)
N22-Cu2-O2	92.5(2)	N42-Cu4-O7	168.8(2)
N21-Cu2-O2w	92.6(2)	N41-Cu4-O4w	93.8(2)
N21-Cu2-O3	92.5(2)	N41-Cu4-O6	173.4(2)
N21-Cu2-O2	174.0(2)	N41-Cu4-O7	93.3(2)
N21-Cu2-N22	82.1(2)	N41-Cu4-N42	81.1(2)

c = x, y, z-1

Las distancias de enlace Cu-O(mal) para los iones cobre Cu2 y Cu4 son más pequeñas que las correspondientes a los iones cobre Cu1 y Cu3; estas últimas corresponden a los enlaces que forman las cadenas, esto mismo ocurre en compuesto semejantes de cadenas cuyo ligando puente es el oxalato (Oshio, H & Nagashima, U., 1992; Fitzgerald, W. y *col.*, 1982), y en la cadena de ligando puente malonato [Cu(mal)(benzimidazole)(H<sub>2</sub>O)] (Tosik, A., Sierón, L. & Bukowska-Strzyzewska, M., 1995). Las distancias Cu-O(agua) son ligeramente superiores para los dos iones de cobre que poseen una coordinación piramidal. Las distancias Cu-N para los cuatro átomos de cobre de ambos compuestos son equivalentes.

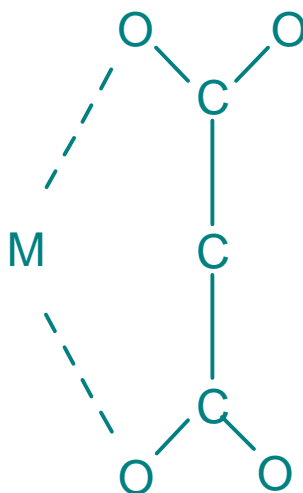
Los compuestos CUMALBPYC1 Y CUMALBPYC2 poseen igual fórmula química pero cristalizan en grupos espaciales diferentes, por tanto no podemos considerar que sean un mismo compuesto. Sin embargo, cuando observamos las dimensiones de los iones malonatos y las distancias de enlace de los iones metálicos en ambos compuestos, podemos concluir que las dos cadenas del primer compuesto son prácticamente iguales en dimensiones

e iguales a la cadena del segundo compuesto. Por lo tanto, podemos considerar, desde un punto de vista magnético, que ambos son el mismo y estudiarlos como un único complejo.

### 1.2.5.2 El ligando Malonato.

- **Monómeros (CRMALBPYMt, CRMALBPYMc y CUMALBPYM).**

Todos los monómeros adoptan la misma conformación (figura 1.2.6), uno de los dos átomos de oxígeno de cada grupo carboxilato se enlazan al ion cobre, formando un anillo quelato de seis miembros. En todos los monómeros aquí estudiados el anillo quelato adopta una conformación de barco.



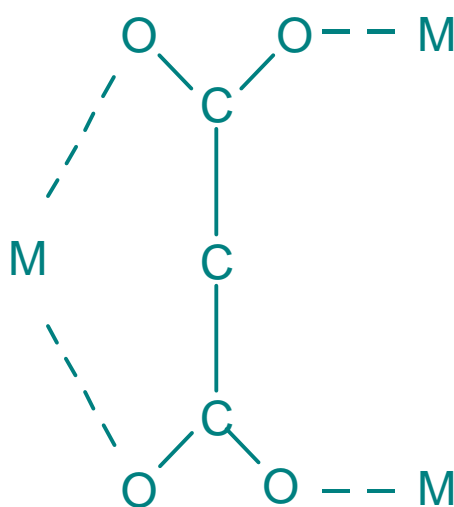
**Figura 1.2.6:** Conformación del ion malonato.

La longitud de enlace C-C (valor medio 1.518(5) Å) está dentro del rango de los valores normalmente observados en complejos de malonato. La distancia C-O de los átomos de oxígeno coordinados es significativamente mayor a la encontrada para los átomos de oxígeno no coordinados, el valor medio de la distancia de enlace C-O es 1.283(5) Å, para los átomos de oxígeno coordinados, y 1.227(4) Å para los no coordinados.

Los grupos carboxilatos (CCOO) son planos. La distancia más corta entre átomos de oxígeno de los dos grupos carboxilato es 2.782(4) Å, y la distancia media entre oxígenos dentro de un mismo grupo carboxilato 2.193(4) Å.

- **Cadenas (CUMALBPYC1 y CUMALBPYC2).**

Los dos iones malonato independientes de ambos compuestos tienen la misma conformación que se muestra en la figura 1.2.7. Cada grupo malonato adopta simultáneamente modos de coordinación bidentado (con Cu2 y Cu4) y monodentado (con Cu1 y Cu3), y muestra una conformación de sobre (“*envelope*”) en la cual solamente el grupo metileno se desvía significativamente del plano del anillo quelato. Tabla 1.2.11 se encuentran las dimensiones medias de los malonatos.



**Figura 1.2.7:** Conformación de los iones malonato.

Dos puentes carboxilato ligeramente diferentes, O1C1O2 y O3C3O4 en Cu2 y O5C4O6 y O7C6O8 en Cu4 adoptan una conformación *anti-syn* alternada dentro de cada cadena de cobre(II). Los ángulos de enlace a través de los átomos puente O1 y O4 son 112.4(3) y 128.1(3) °, y a través de O5 y O8 127.7(3) y 112.5(3)°, respectivamente. Los valores del ángulo diedro entre el plano ecuatorial del Cu2 y los distintos grupos carboxilatos, O1C1O2 y O3C3O4 son 13.3(2) y 16.4(2)° respectivamente, para el CUMALBPYC1, y 13.7(2) y 16.3(2) ° para el CUMALBPYC2. Y entre plano ecuatorial de Cu4 y los correspondientes grupos carboxilatos, O5C4O6 y O7C6O8 son 17.9(2) y 13.5(2)° para el CUMALBPYC1 y 13.2(2) y 19.0(2)° para el CUMALBPYC2.

**Tabla 1.2.11:** Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace medios de los iones malonato.

C-O	1.256(7)	C-C	1.505(9)
C-C-C	120.3(5)	O-C-O	122.1(6)
C-C-O	115.2(5)	C-C-O(a)	123.4(6)

La distancia más pequeña entre dos oxígenos de diferentes carboxilatos de un mismo ion malonato es 2.786(6) y 2.779(6) Å para el compuesto 1, y 2.781(7) y 2.763(7) Å, para el compuesto 2. La distancia media entre oxígenos dentro de un mismo grupo carboxílateo es 2.196(6) Å en el compuesto 1 y 2.186(6) Å en el compuesto 2.

Un estudio de los puentes carboxilatos  $M_1-O-C-O-M_2$  nos lleva a los siguientes resultados:

Compuesto	$M_1-O-C$	$M_2-O-C$	$\angle PM_1-PC$	$\angle PM_2-PC$
CUMALBPYC1	128.8(4)	112.4(3)	13.3(2)	100.4(2)
	128.5(4)	128.1(3)	16.4(2)	39.9(2)
	128.4(4)	127.7(3)	17.9(2)	40.1(2)
	129.1(4)	112.5(3)	10.57(15)	98.1(2)
CUMALBPYC2	128.8(4)	113.1(4)	8.4(2)	79.9(2)
	128.7(4)	128.7(4)	7.8(2)	40.2(2)
	129.7(4)	128.0(4)	13.5(2)	89.5(2)
	127.7(4)	112.4(4)	18.7(2)	54.0(2)

donde  $PM_1$  y  $PM_2$  son los planos ecuatoriales de los iones metálicos ( $M_1$  = metal quelado por el ion malonato).

### 1.2.5.3. El Ligando 2,2'-bipiridina.

- **CRMALBPYMc**

Las dimensiones del ligando son prácticamente similares a los encontrados en otros compuestos que contengan moléculas de bpy, La distancia media de enlace N-C es de 1.343(4) Å y la C-C es 1.380(6) Å. Los anillos piridinos individuales son planos, la máxima desviación del plano medio es 0.008 Å para C5. El ángulo diedro entre los dos anillos piridinos es 5.2(1)°.

El anillo de quelato de cinco miembros de la bpy con el átomo de cromo es plano, siendo el desplazamiento del mismo del ion Cr(III) -0.066(1) Å. La distancia N...N de la bpy es 2.626(4) Å, ligeramente mayor a la encontradas para los compuestos de cobre(II). El ángulo N-Cr-N 79.1(1)°

- **CUMALBPYM**

La bipiridina es bastante plana donde el ángulo entre los dos anillos piridinos es de 0.87(12)°. Las distancias medias de enlace son 1.346(5) y 1.377(6) Å para N-C y C-C, respectivamente.

La distancia N...N de la bpy es 2.593(4) Å la cual, está dentro del rango normal. También el ángulo N-Cu-N, 81.8(3)°, está próximo a los valores encontrados (80.6 y 81°) para complejos de Cu(II) y bpy con coordinación pirámide de base cuadrada. El anillo quelato de cinco de la bpy con el cobre adopta una conformación de sobre.

- **CUMALBPYC1 y CUMALBPYC2**

La moléculas de bpy se pueden considerar planas siendo la desviación media de un átomo al plano 0.003(7) Å, y la máxima 0.017(6) Å, en el compuesto CUMALBPYC1 y 0.006(8) y 0.026(9) Å en el CUMALBPYC2. El ángulo medio formado por los dos anillos piridinos es 3.7(2)° para el CUMALBPYC1 y 4.0(2)° para el CUMALBPYC2.

Las distancias de enlace media son 1.336(7) Å para el enlace N-C y 1.387(12) Å para un enlace C-C. El ángulo N-Cu-N medio es 81.5(2) y 81.1(2)° para el CUMALBPYC1 y el CUMALBPYC2, respectivamente. Las distancias N...N media de la bpy es 2.594(7) y

2.570(8) Å para el CUMALBPYC1 y EL CUMALBPYC2, respectivamente, valores que están dentro del rango normal. Los anillos quelatos de la bipy con los iones cobre adoptan una conformación de sobre (“*envelope*”).

#### 1.2.5.5. Estructura Cristalina.

- CRMALBPYMt

Como la estructura no está totalmente resuelta a la hora de hablar de la estructura cristalina, sólo podemos describir la colocación de los cationes en la red. Esta disposición se muestra en la figura 1.2.8, donde podemos observar que las diferentes unidades cationicas se enlazan entre sí a través de enlaces de hidrógeno en los que intervienen las moléculas de agua y los átomos de oxígenos no coordinados de los iones malonato.

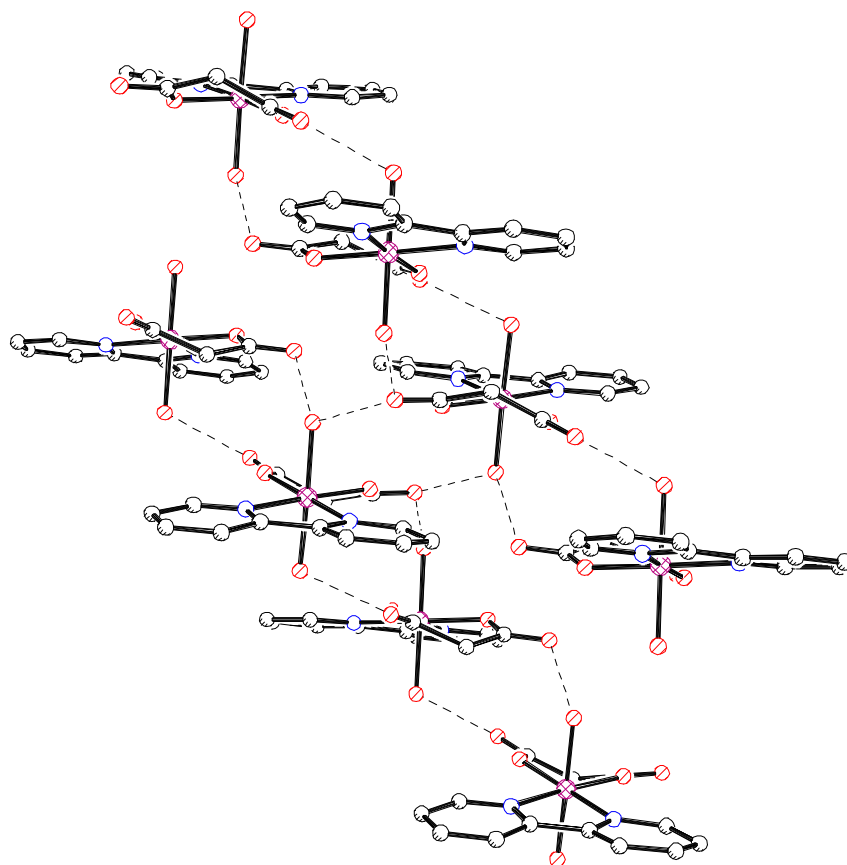


Figura 1.2.8: Disposición de las unidades cationicas en la red cristalina.

Las distancias entre los oxígenos que intervienen en los enlaces de hidrógeno se muestran en la Tabla 1.2.12. La distancia entre Cr1 y Cr2 es aproximadamente 6.528 Å. La distancia menor entre los átomos de cromo de las diferentes unidades catiónicas es aproximadamente 5.6543 Å y la mayor 8.597 Å entre Cr1...Cr2.

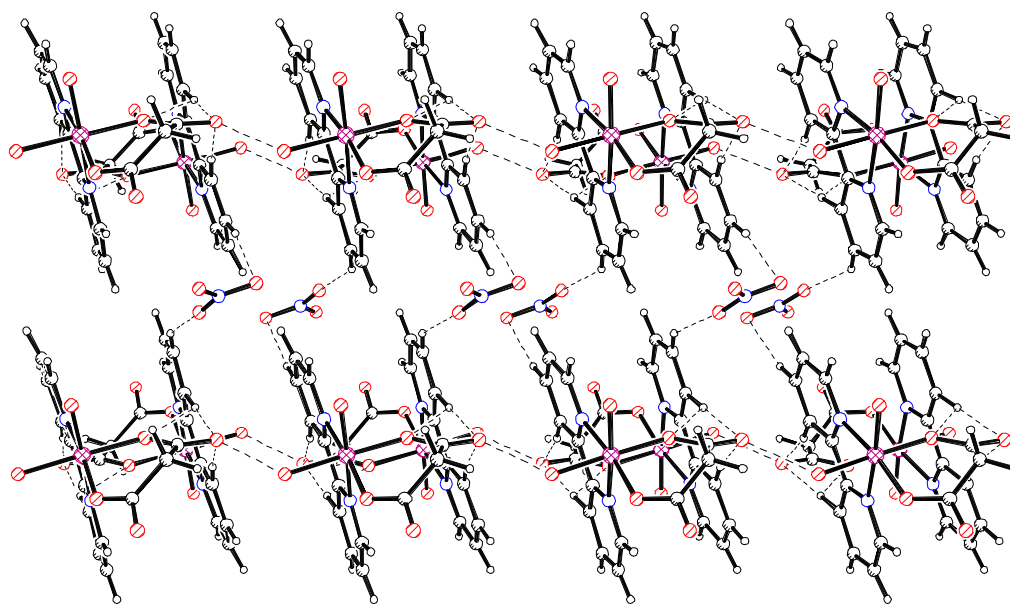
**Tabla 1.2.12:** Contactos O(agua)...O(malonato).

D...A		D...A	
O9...O6	2.571	O11...O8b	2.642
O10...O8a	2.639	O12...O2a	2.605
O11...O4	2.655		

$$a = x + 1, y, z$$

$$b = -x - 1, 1 - y, 1 - z$$

- **CRMALBPYMc**



**Figura 1.2.9:** Estructura cristalina del compuesto CRMALBPYMc.

Las unidades catiónicas están unidas formando cadenas a través de los enlaces de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua. La cadena se propaga a lo largo de la



dirección (010). Las cadenas interactúan entre sí a través de los enlaces de hidrógeno que forman los aniones nitrato con los ligandos malonatos (figura 1.2.9). Las distancias de contacto se encuentran en la Tabla 1.2.13. Los iones de cromo(III) de las unidades  $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , pertenecientes a dos cadenas diferentes, están separados alternativamente por 9.585, 11.780 y 12.445 Å. La distancia entre los iones cromo(III) dentro de una misma cadenas son alternativamente 7.554 y 9.393 Å, distancias bastante superiores a las encontradas en el monómero trans- de cromo (CRMALBPYMt).

**Tabla 1.2.13:** Distancias de enlaces de hidrógeno (Å).

O(agua)··O(mal)		O(agua)··O(mal)	
O1wa··O2	2.592	O3w··O4b	2.817
O1w··O5w	2.566	O3w··O7	2.800
O2w··O4w	2.551	O3w··O4w	2.787
O2w··O4a	2.612	O3w··O5wc	2.813
O2w··O4w	2.551		
C-H··O(mal)		C-H··O(mal)	
C3-H3··O5d	2.559	C8-H8··O6f	2.452
C4-H4··O2e	2.452		

$$a = 2 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$$

$$c = 2 - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$$

$$e = 2 - x, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$$

$$b = 1 - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$$

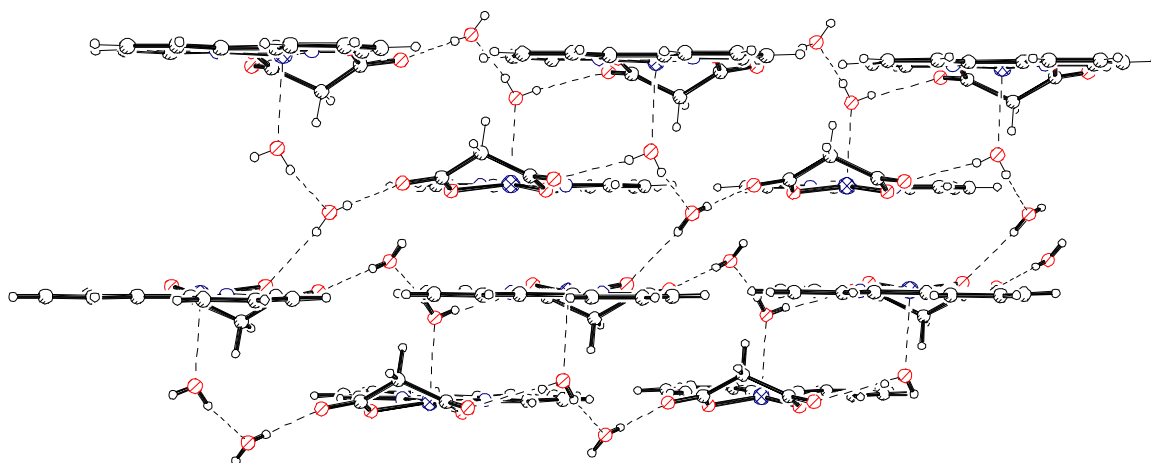
$$d = 2 - x, 1 - y, 1 - z$$

$$f = 1 - x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$$

#### • CUMALBPYM

La figura 1.2.10. muestra el empaquetamiento. Las líneas discontinuas denotan los enlaces de hidrógeno (Tabla 1.2.14). Las dos moléculas de agua intervienen en los puentes de hidrógeno. La molécula coordinada al ion Cu(II) participa en tres puentes de hidrógeno, dos de ellos con oxígenos del ion malonato, uno de la misma entidad molecular, y otro con un átomo de malonato de otra unidad molecular. El tercer puente con la molécula de agua de

crystalización. Esta además forma un puente de hidrógeno adicional con un oxígeno del ion malonato.



**Figura 1.2.10:** Empacotamiento del  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabla 1.2.14:** Enlaces de hidrógeno.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1w-H12w...O4	0.65(5)	2.11(5)	2.767(5)	180(5)
O1w-H11w...O4b	0.73(6)	2.85(6)	3.470(5)	145(5)
O2w-H21w...O1wa	0.75(5)	2.12(5)	2.846(6)	164(5)
O2w-H22w...O2c	0.64(7)	2.15(6)	2.795(5)	173(7)

$$a = 1-x, 1-y, -z$$

$$b = -x, 1-y, -z$$

$$c = 1-x, -y, -z$$

- **CUMALBPYC1.**

Las cadenas se colocan paralelamente al eje  $b$  (Fig. 1.2.11), estas interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno (Fig. 1.2.12), en los que intervienen los oxígenos de los iones perclorato, las moléculas de agua, y los hidrógenos de la moléculas de bpy. Son puentes de la forma  $\text{OH}_2\text{-O}(\text{perclorato})$  y  $\text{C-H}\dots\text{O}(\text{perclorato})$ . También dentro de una misma cadena se producen enlace de hidrógeno entre los grupos C-H de la molécula de bpy y los oxígenos de los iones malonato. En la Tabla 1.2.15 (a) se representan las interacciones de las moléculas de agua con los oxígenos de los iones perclorato y en la Tabla 1.2.15 (b) las correspondientes a los hidrógenos de la bipy.

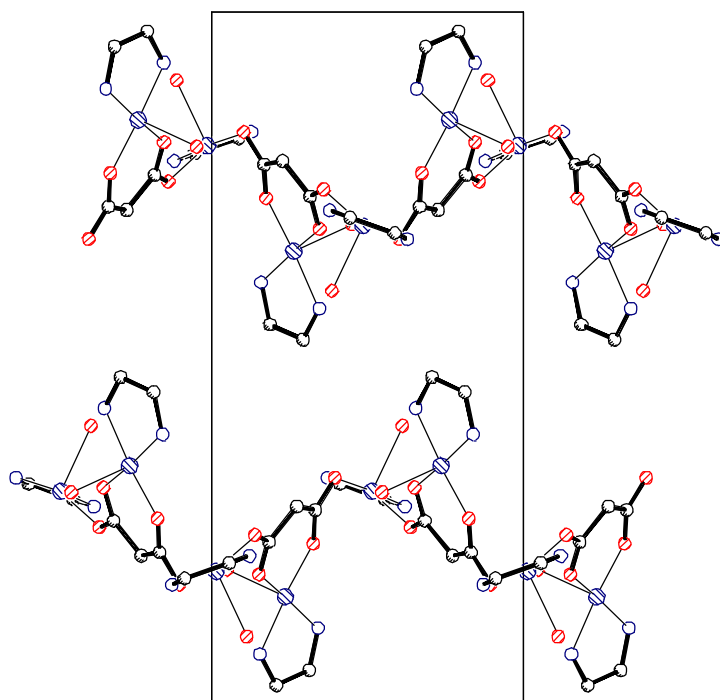


Figura 1.2.11: Colocación de las cadenas paralelamente al eje b.

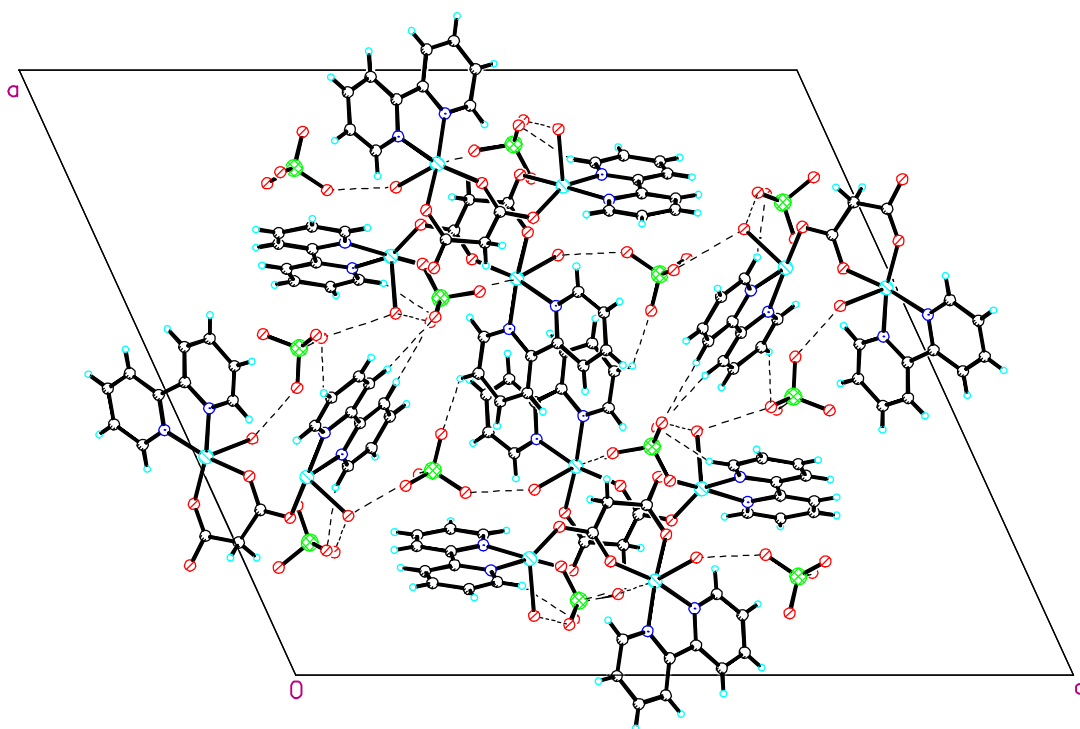


Figura 1.2.12 : Enlaces de hidrógeno en el compuesto CUMALBPYC1.

**Tabla 1.2.15 (a):** Distancias de enlace de hidrógeno (Å) entre las moléculas de agua y los iones perclorato.

D...A		D...A	
O4w...O2Da	2.804(10)	O3w...O1A	2.806(9)
O3w...O3B	2.787(8)	O1w...O3D	2.916(7)

a = x, y, z-1

**Tabla 1.2.15 (b):** Distancias de enlace de hidrógeno (Å) entre las moléculas de bipy y los oxígenos de los iones perclorato y malonato.

D-H...A		D-H...A	
C30-H30...O5	2.429(9)	C41-H41...O6	2.460(8)
C40-H40...O7	2.466(10)	C19-H19...O3Bb	2.533(11)
C42-H42...O1Dc	2.402(11)	C17-H17...O2A	2.544(8)
C31-H31...O2Ac	2.468(10)	C14-H14...O1A	2.489(8)

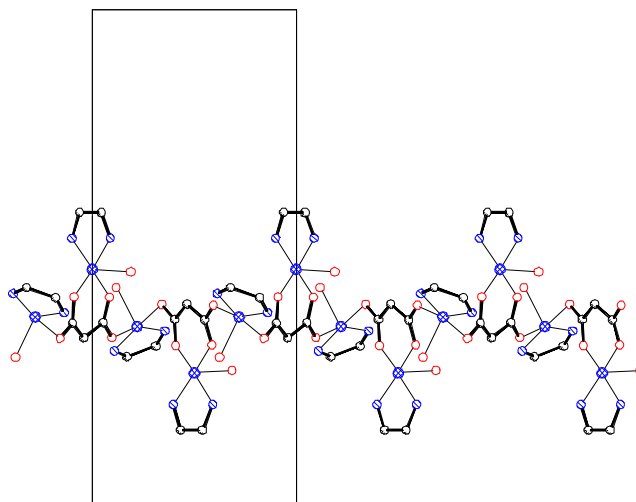
b = 3/2-x, y- 1/2, 2-z

c = 1/2 -x, 1/2 +y, 1-z.

Las distancias Cu...Cu dentro de las cadenas son Cu1...Cu2 4.5953(13), Cu1...Cu2 (3/2-x, y- 1/2, 2-z) 5.0368(12), Cu3...Cu4 5.0434(14) y Cu3...Cu4(1/2 -x, 1/2+y, 1-z) 4.5768(11) Å. La distancia mínima entre cobres de diferentes cadenas es 8.367(2) Å.

#### • CUMALBPYC2.

En este compuesto las cadenas se distribuyen paralelamente al eje *c* (Fig. 1.2.13). Al igual que ocurría en el compuesto anterior estas interaccionan entre sí a través de puentes de hidrógeno, en los cuales intervienen los oxígenos de los iones perclorato, las moléculas de agua, y los hidrógenos de la moléculas de bpy, formando enlaces del tipo O(agua)...O(perclorato) (Tabla 1.2.16 (a)) y C-H...O(perclorato) (Tabla 1.2.16 (b)). Dentro de una misma cadena se producen enlace de hidrógeno entre los grupos C-H de la molécula de bpy y los oxígenos de los iones malonato, e interacciones entre los oxígenos de los diferentes iones malonato (Tabla 1.2.16 (c)).



**Figura 1.2.13:** Distribución de las cadenas a lo largo del eje *c* en el compuesto CUMALBPYC2.

Las distancias Cu-Cu dentro de la cadena Cu1...Cu2 4.584(2), Cu2...Cu3 5.040(2), Cu3...Cu4 4.572(2) y Cu1...Cu4 (*x*, *y*, *z*-1) 5.006(2) Å. La distancia mínima entre cobres de diferentes cadenas es 8.476(2) Å, distancias similares a las encontradas en el compuesto anterior.

**Tabla 1.2.16 (a):** Contactos entre las moléculas de agua y los oxígenos de los iones perclorato.

D...A		D...A	
O1w...O4A	2.787(10)	O4w...O4Dc	2.833(10)
O1w...O1Da	2.810(8)	O3w...O2Cd	2.894(9)
O2w...O1Cb	2.833(10)	O3w...O4Bf	2.809(9)

$$a = -x+1, +y+ \frac{1}{2}, -z+1$$

$$b = x, +y-1, +z$$

$$c = x- \frac{1}{2}, +y, -z+2$$

$$d = -x+1, +y- \frac{1}{2}, -z+1$$

$$f = x- \frac{1}{2}, +y, -z+1$$

**Tabla 1.2.16 (b):** Enlaces de hidrógeno entre cadenas de la forma C-H...O(perclorato).

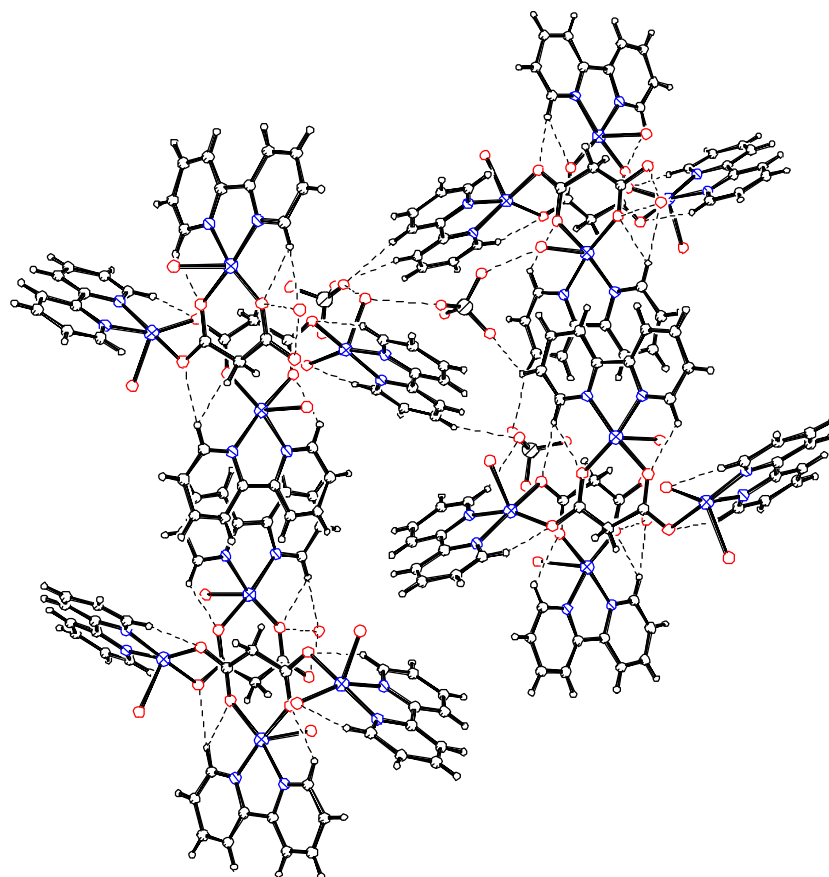
D-H...A		D-H...A	
C11-H11...O1Aa	2.483(12)	C32-H32...O1Db	2.544(12)
C22-H22...O2Da	2.460(12)	C42-H42...O4Cc	2.423(14)
C30-H30...O2Bc	2.532(12)	C48-H48...O4Bd	2.526(11)

$$a = x, y, z+1$$

$$b = x- \frac{1}{2}, +y, -z+1$$

$$c = x- \frac{1}{2}, +y, -z+2$$

$$d = x-1, +y, z+1$$


**Figura 1.2.14:** Puentes de hidrógeno en el compuesto CUMALBPYC2.

**Tabla 1.2.16 (c):** Contactos dentro de una misma cadena.

O...O		O...O	
O1...O7a	2.853(7)	O3...O6	2.855(6)
O1...O8a	2.872(6)	O4...O6	2.855(7)
C-H...O		C-H...O	
C10-H10...O8a	2.404(11)	C34-H34...O12b	2.611(14)
C11-H11...O1	2.545(11)	C39-H39...O19c	2.571(13)
C20-H20...O2	2.420(9)	C40-H40...O5	2.461(9)
C21-H21...O6	2.517(9)	C41-H41...O1d	2.491(9)
C21-H21...O4	2.478(9)	C41-H41...O7	2.461(9)
C31-H31...O3	2.443(11)		

$$a = x, y, z-1$$

$$b = -x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z+1$$

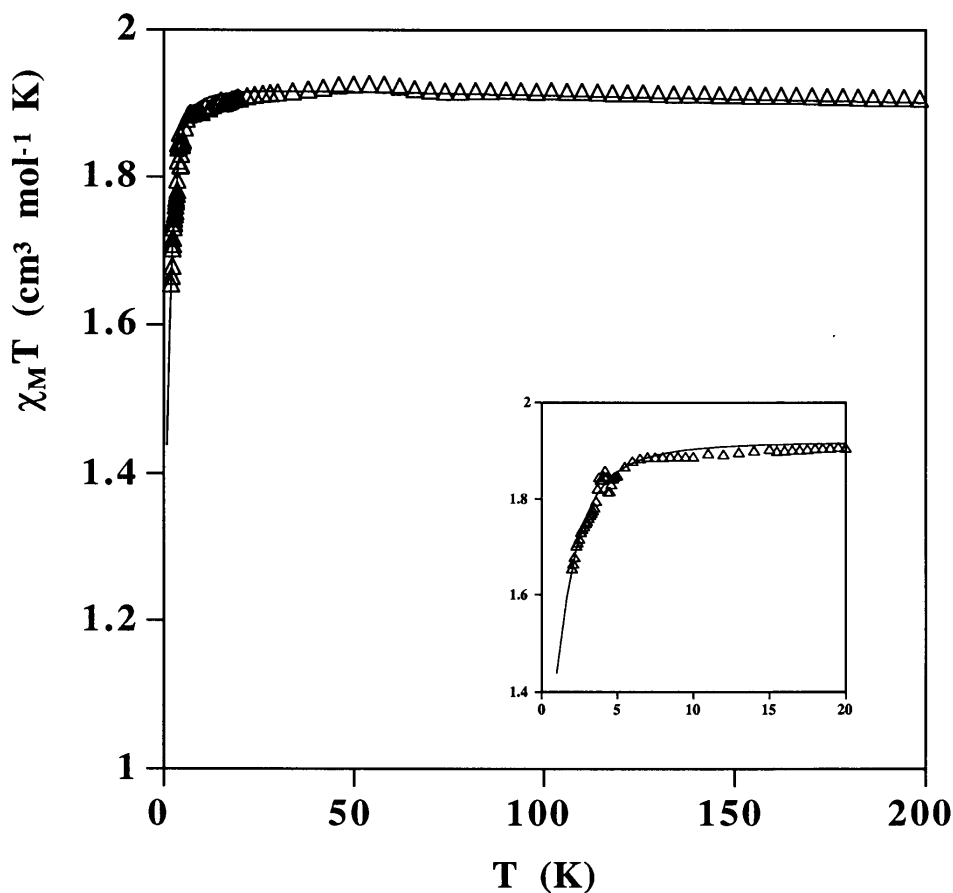
$$c = -x+1, y - \frac{1}{2}, -z+2$$

$$d = x, y, z+1$$

## 1.2.6 Propiedades Magnéticas.

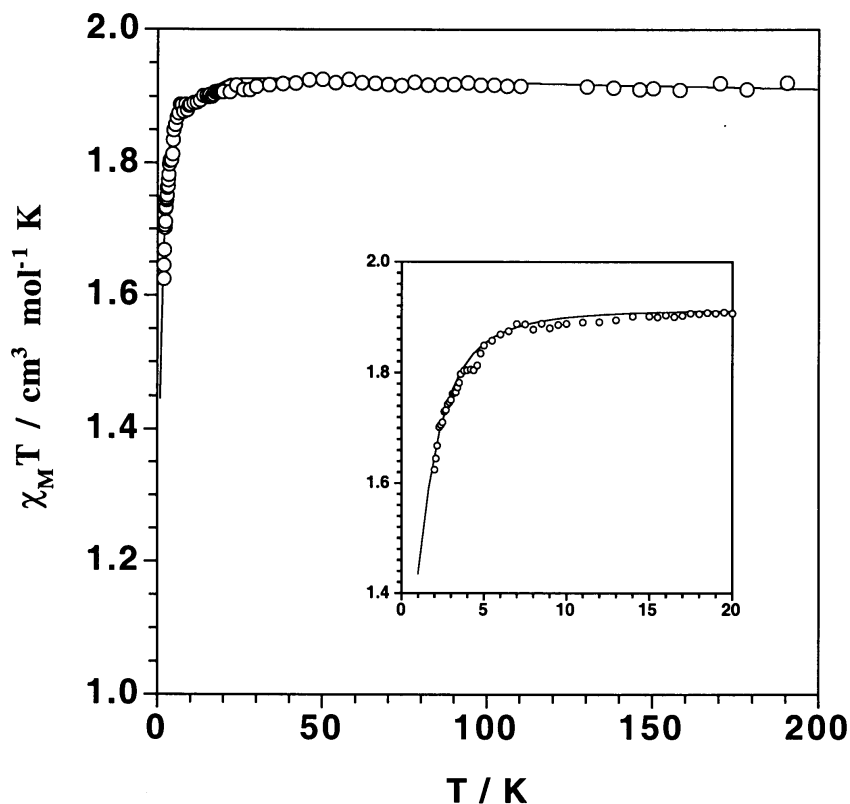
### 1.2.6.1 Propiedades magnéticas de los isómeros cis- y trans- del complejo [Cr(mal)(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O (CRMALBPYMc y CRMALBPYMt).

En las figura 1.2.15 se muestran las propiedades magnéticas en forma del producto de  $\chi T$  en función de la temperatura, T, para los complejos (a) cis-[Cr(mal)(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O y (b) trans-[Cr(mal)(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O.



(a) cr-cis

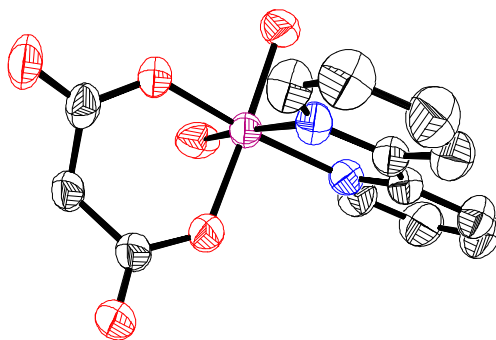
En ambos casos se puede observar que el valor de  $\chi T$  se mantiene constante e igual a  $1.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  hasta unos 20K. A partir de esa temperatura se observa un rápido decrecimiento hasta llegar a valores  $1.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1.9K (la temperatura más baja disponible). En el recuadro interior de las figuras se muestra con más detalle esta disminución de valores de  $\chi T$ .



(b) cr-trans

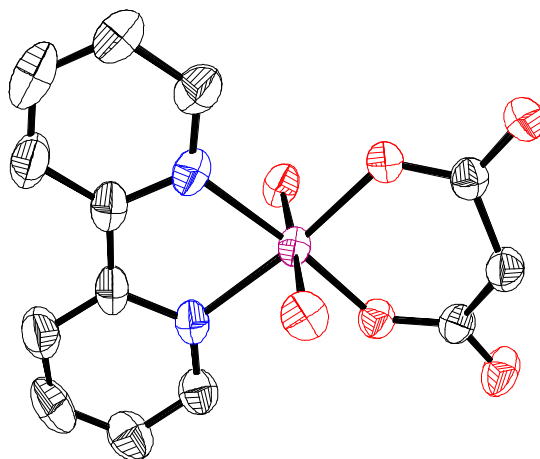
**Figura 1.2.15:** Propiedades magnéticas de los compuestos (a) CRMALBPYMc y (b) CRMALBPYMt.

Como se ha indicado anteriormente (apartado 1.2.5) estos compuestos son monómeros aislados (figura 1.2.16) conectados mediante un entramado de puentes de hidrógeno, por los que se unen las moléculas de agua coordinadas al ion cromo con los oxígenos carboxilato del malonato de otra entidad. (ver figuras 1.2.9 y 1.2.10). Ello lleva a una separación Cr-Cr de 5.643 y 7.554 Å para el CRMALBPYMt y CRMALBPYMc, respectivamente.



a) cr-cis





b) cr-trans

**Figura 1.2.16:** Unidades catiónicas de los compuestos CRMALBPYMt Y CRMALBPYMc.

En principio, la disminución de los valores de  $\chi_T$ , a bajas temperaturas, puede atribuirse tanto a interacciones magnéticas intermoleculares (una de las vías más importantes sería los puentes de hidrógeno indicados anteriormente), así como al desdoblamiento a campo nulo del cuádruplete de espín fundamental del complejo hexacoordinado de Cromo(III). Como se indicó en la figura I.2 (Apéndice I) el desdoblamiento a campo nulo separa en una energía 2D las funciones  $|\pm 1/2\rangle$  de las funciones  $|\pm 3/2\rangle$ .

En este sentido y utilizando la ecuación I.28 (Apéndice I) hemos podido reproducir satisfactoriamente los datos experimentales de ambos compuestos, con los valores de  $|D| = 1.78 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.0$ ,  $R = 2 \cdot 10^{-4}$  para el compuesto cis-; y  $|D| = 1.81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.0$  y  $R = 3.1 \cdot 10^{-5}$  para el trans-. Ello llevaría a una separación de  $3.56 \text{ cm}^{-1}$  las componentes  $|\pm 3/2\rangle$  de las  $|\pm 1/2\rangle$  para el compuesto cis- y de  $1.81 \text{ cm}^{-1}$  para el compuesto trans-. Es importante notar que estos valores representarían los límites máximos de dicha separación, ya que las posibles interacciones intermoleculares podrían contribuir al decrecimiento de los valores de  $\chi_T$  como se ha indicado anteriormente.

### 1.2.6.2. Propiedades magnéticas del compuesto CUMALBPYC1.

Las propiedades magnéticas del compuesto CUMALBPYC1 se muestran en la figura (1.2.17) en la forma del producto de  $\chi_T$  en función de la temperatura, T. A temperatura ambiente el valor de  $\chi_T$  es de  $0.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  por dos iones cobre, estos valores van

creciendo gradualmente a medida que bajamos la temperatura, hasta alcanzar un valor de  $0.92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  aproximadamente en 1.8K. Por debajo de esta temperatura los valores de  $\chi T$  disminuyen rápidamente hasta llegar a  $0.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2K. El incremento gradual de los valores de  $\chi T$  indican la existencia de interacciones ferromagnéticas dominantes a altas temperaturas. La presencia de un máximo en la curva de  $\chi T$  es característica de interacciones antiferromagnéticas dominantes a bajas temperaturas.

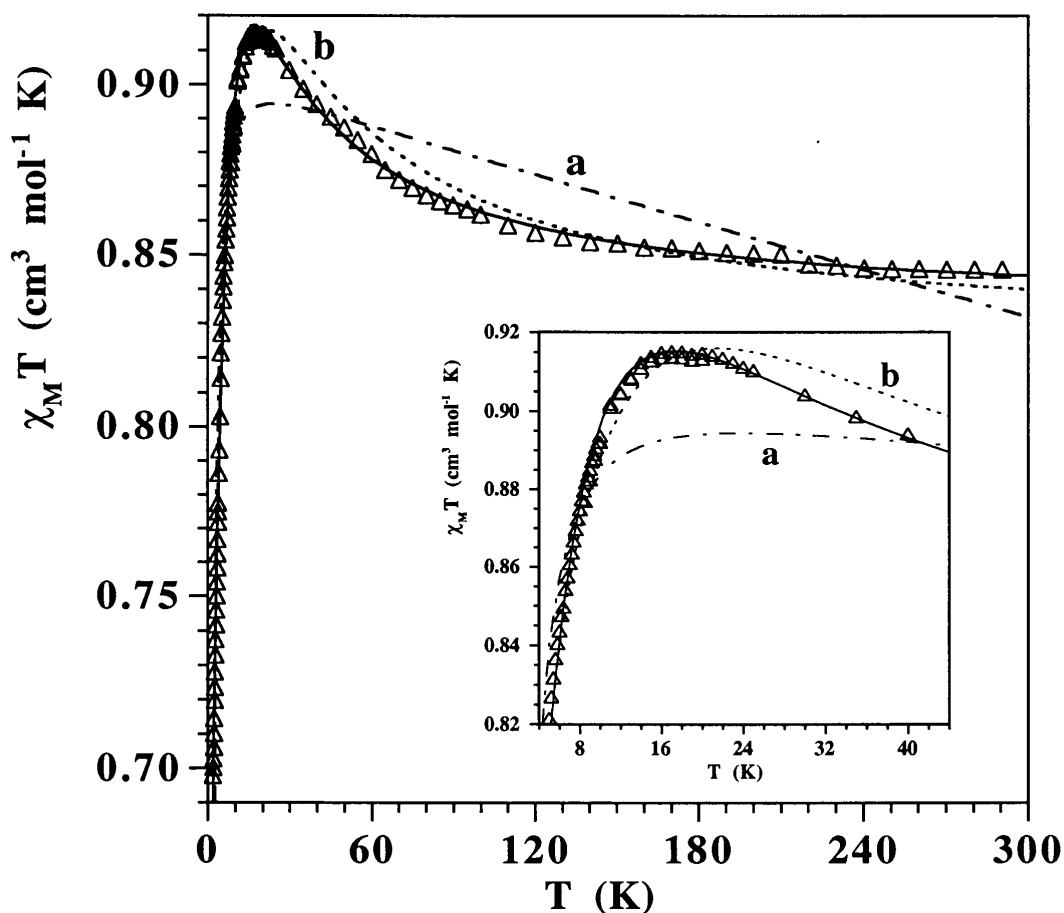


Figura 1.2.17: Propiedades magnética del compuesto CUMALBPYCl.

Tal como se muestra en su estructura cristalina este compuesto está formado por cadenas de iones cobres unidos a través de puentes carboxilatos en configuración anti-syn, que como hemos indicado anteriormente llevaría a débiles interacciones magnéticas tanto de naturaleza ferro- o antiferromagnética. Realmente el compuesto presenta dos tipos de

cadena independientes cristalográficamente. Sin embargo, las pequeñas diferencias estructurales entre las cadenas permiten asumir que las propiedades magnéticas de ambas cadenas sería básicamente las mismas. Dentro de una cadena, y tal como se indica en el figura 1.2.18, el puente carboxilato que une Cu1 con Cu2 no es exactamente el mismo desde un punto de vista cristalográfico que el que une al Cu2 con el Cu3. En la Tabla 1.2.17 se resumen estos datos estructurales.

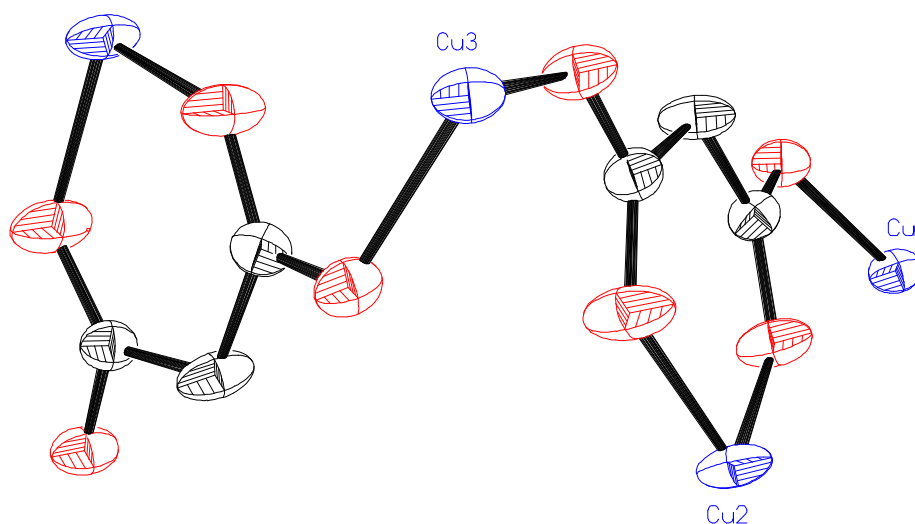


Figura 1.2.18. Esquema de cadenas en el compuesto CUMALBPYC1.

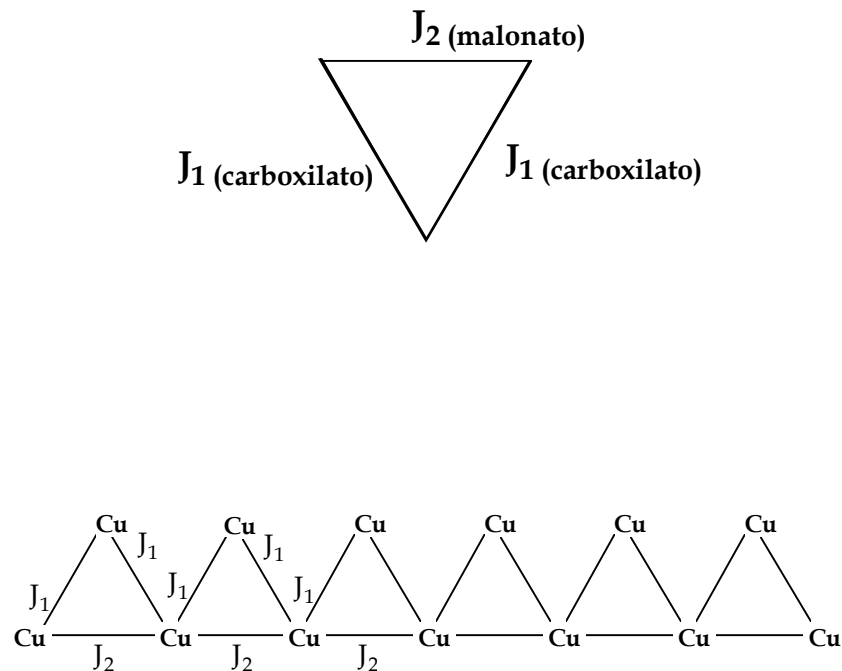
**Tabla 1.2.17:** Datos estructurales del compuesto CUMALBPYC1.

	Cadena a	Cadena b
Cu2-O3	1.914(4)	1.919(5)
Cu2-O2	1.912(5)	1.914(4)
Cu1-O1	1.968(3)	1.978(4)
Cu1'-O4	1.974(4)	1.963(4)
Cu2-O3-C3	128.5(4)	128.4(4)
Cu2-O2-C1	128.8(4)	129.1(4)
Cu1-O1-C1	112.4(3)	112.5(3)
Cu3 O5-C4	128.1(3)	127.7(3)

A través de esta tabla se puede observar el gran paralelismo estructural y la justificación de considerar ambas cadenas magnéticamente iguales. a partir de estas consideraciones, y teniendo en cuenta que deben de existir interacciones tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas hemos supuesto en primer lugar la posibilidad de que se tratase de una cadena alternada ferro-antiferromagnética. En este sentido intentamos reproducir los datos experimentales utilizando las ecuaciones (IV.11) y (IV.12) (Apéndice IV). Todos los intentos fallaron. En la figura 1.2.17 y en línea de trazos y puntos (curva a) se indica el comportamiento de una cadena ferro-antiferromagnética que presenta un máximo en  $\chi T$  alrededor de los 18 K con los parámetros  $J=1.81 \text{ cm}^{-1}$   $\alpha=1.01$  y  $g=2.19$ . Este resultado nos indica que las interacciones a través del puente carboxilato deben ser del mismo signo, esto es, ambas ferromagnéticas y no muy diferentes en magnitud dada la semejanza de los parámetros estructurales. Se puede observar la gran diferencia de comportamiento respecto a la del compuesto presente (triángulos como puntos experimentales).

Siguiendo esta hipótesis supusimos la existencia de una cadena ferromagnética regular con interacciones antiferromagnéticas entre cadenas. Estas últimas responsables de la disminución de los valores de  $\chi T$  a bajas temperaturas. Para ello utilizamos la ecuación (IV.5) (Apéndice IV) propuesta por Baker (Baker, G.A., Rushbrooke, G.S. & Gilbert, H.E., 1964), y a la que introducimos una temperatura de Weiss,  $\theta$ . En la figura 1.2.17 se muestra el mejor ajuste en línea discontinua (curva b) con valores de  $J=12.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta=-12.7 \text{ K}$  y  $g=2.10$ . Como se puede observar esta descripción difícilmente reproduce los valores experimentales. Además los valores de los parámetros de interacción son demasiado elevados. Por ejemplo un  $\theta=-13 \text{ K}$  es un valor que no tiene significado real dada la separación de unas cadenas con otras dentro del retículo cristalino (Cu...Cu 8.367(2) Å). Sin embargo, este estudio nos indica que los valores de los parámetros de canje ferromagnéticos y antiferromagnéticos deben ser del mismo orden de magnitud. Así pues, pensamos que la mejor descripción de nuestra cadena consistiría en una topología de triángulos encadenados teniendo un vértice en común, tal como se indica en la figura 1.2.19. En el que  $J_1$  indicaría la interacción a través del puente carboxilato y asumimos que ambos carboxilatos son idénticos.  $J_2$  representa el parámetro de canje a través de los átomos O-C-C-C-O. Según esta descripción  $J_1$  debería de ser la responsable de la interacción ferromagnética dado el pequeño solapamiento que ofrece la configuración *anti-syn* del puente carboxilato. Mientras que la interacción

antiferromagnética quedaría relegada al puente ofrecido por el esqueleto malonato, en configuración *anti-anti*.



**Figura 1.2.19:** Topología utilizada en la descripción de nuestra cadena.

En este sentido el Hamiltoniano que nos describe el sistema sería:

$$H = -J \sum_{i=1}^n S_i S_{i+1} + j \sum_{i=1}^n S_{2i-1} S_{2i+1}$$

Dada la carencia de expresiones analíticas que describan la susceptibilidad de una cadena de espines 1/2 con la topología indicada en la figura 1.2.19 nosotros hemos estudiados anillos de espines 1/2 hasta  $n=14$  de forma similar a la indicada anteriormente (Kahn, 1993). Dado que las curvas de  $n=12$  (es decir, seis pares de espines 1/2) y  $n=14$  (siete pares de espines 1/2) son coincidentes hemos utilizados la solución de la susceptibilidad para  $n=14$  a la hora de describir la presente cadena. Los valores obtenidos para el mejor ajuste son  $J=+4.59 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j=-4.17 \text{ cm}^{-1}$  y  $g=2.11$ . La línea continua en la figura representa el comportamiento de la cadena para los anteriores parámetros. Podemos observar la buena reproducción de los datos experimentales mediante la anterior descripción.

Cálculos *ab-initio* sobre las interacciones de canje en el presente compuesto.

Dadas las aproximaciones realizadas anteriormente a la hora de describir el comportamiento magnético del compuesto cadena CUMALBPYC1 y con objeto de verificarlas teóricamente, hemos procedido a realizar cálculos *ab-initio* sobre el compuesto modelo dado en la figura 1.2.20. El cual está formado por un cobre central, Cu2, que se encuentra quelado por el malonato, que a su vez coordina de forma monodentada, mediante el otro oxígeno del carboxilato, a iones cobre que contienen tres moléculas de agua como ligandos terminales. Las distancia y ángulos de enlace en este modelo son un promedio de las distancias y ángulos observados experimentalmente. Usando este modelo trinuclear de Cu(II), los parámetros de canje  $J$  y  $j$  se evaluaron mediante las ecuaciones:

$$E_Q - E_{D1} = 3J/2$$

$$E_{D2} - E_{D1} = -J + j$$

siendo  $E_Q$  la energía del cuadruplete de espín  $S=3/2$  ( $\uparrow \uparrow \uparrow$ ), y  $E_{D1}$  y  $E_{D2}$  las energías de los dobletes de espín (D1:  $\uparrow \downarrow \uparrow$  y D2:  $\uparrow \uparrow \downarrow$ ). En donde se sigue manteniendo que  $J > 0$  describe una interacción ferromagnética y  $J < 0$  nos describe una interacción antiferromagnética.

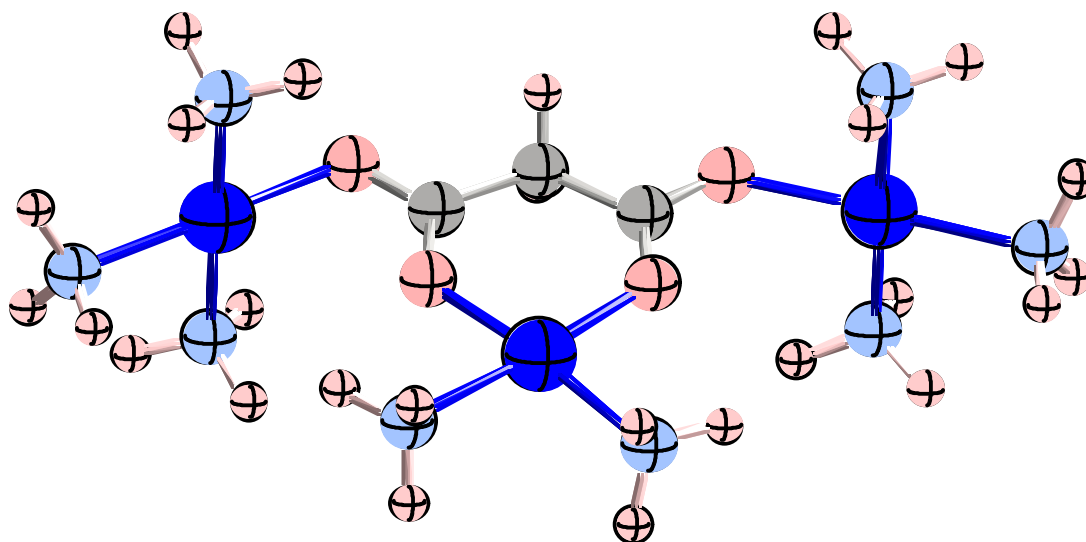


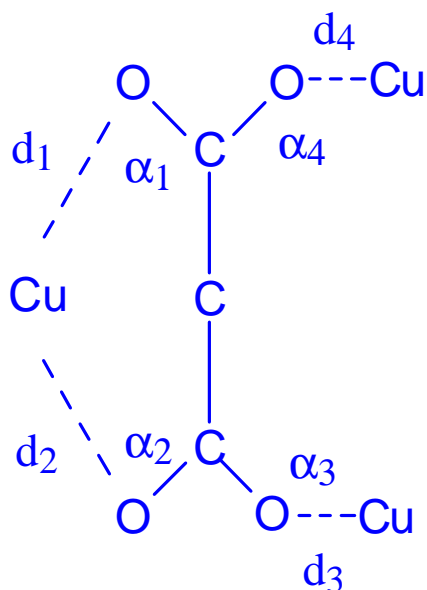
Figura 1.2.20: Modelo utilizado en los cálculos *ab-initio*.

Todos los cálculos se realizaron mediante el programa GAUSSIAN94 y se usó la serie de bases triple- $\zeta$  (para los metales) y doble- $\zeta$  (para el resto de átomos) propuesto por Ahlrichs y *col.* El método de conexión adiabático se utilizó con tres parámetros propuestos por Becke (B3LYP), mezclando la contribución Hartree-Fock para el canje con el gradiente de la funcional generalizada. La presencia de dos estados dobles de espín próximos en energía hace difícil la evaluación de sus energías mediante un simple determinante. Para resolver este problema Noodleman y *col.* propusieron la aproximación de “broken-symmetry”. Aunque las funciones de onda “broken-symmetry” no son estados de espín puro hemos utilizado su energía como una buena aproximación de los estados dobles (esto ha sido sugerido por otros autores recientemente). Estudios recientes han demostrado que el método B3LYP combinado con la aproximación “broken-symmetry” ofrece los mejores resultados para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético.

Los valores de los parámetros de canje así calculados fueron  $J=+2.24$  y  $j=-1.78$   $\text{cm}^{-1}$ . Estos valores son del orden de magnitud de los observados experimentalmente en especial la relación  $J/j$  que es igual a -1.25 (teórica) y -1.10 (experimental). Es decir, el cálculo ab-initio claramente muestra que  $J$  a través del puente carboxilato en configuración anti-syn para los parámetros estructurales del presente compuesto es ferromagnético. Mientras que a través del esqueleto del malonato en configuración anti-anti es antiferromagnética siendo este último ligeramente menor, en valor absoluto, que el ferromagnético, de acuerdo con los resultados experimentales.

### 1.2.6.3. Propiedades magnéticas del compuesto CUMALBPYC2.

Aunque este compuesto tiene la misma fórmula que el compuesto anterior (CUMALBPYC1), desde un punto de vista cristalográfico ambos compuestos son diferentes (apartado 1.2.5). Si analizamos y comparamos las distancias y ángulos de enlace de la cadena del presente compuesto con las del compuesto CUMALBPYC1 (Tabla 1.2.18) observamos que las dimensiones son prácticamente iguales, por lo que podemos considerar que ambas cadenas son idénticas desde un punto de vista magnético.



**Tabla 1.2.18:** Comparación estructural de los compuesto CUMALBPYC1 y CUMALBPYC2.

	CUMALBPYC1	CUMALBPYC2
$\alpha_1$	128.6(4)	129.2(4)
$\alpha_2$	127.9(4)	128.3(4)
$\alpha_3$	112.4(3)	112.7(4)
$\alpha_4$	128.8(4)	128.2(4)
$d_1$	1.915(5)	1.899(5)
$d_2$	1.912(4)	1.916(5)
$d_3$	1.968(5)	1.977(4)
$d_4$	1.973(3)	1.962(4)

En la figura 1.2.21 se representan las propiedades magnéticas del presente compuesto en la forma del producto de  $\chi T$  frente a la temperatura (círculos negros), junto con las del compuesto CUMALBPYC1 (círculos blancos). Podemos observar que ambas curvas



coinciden, con lo cual podemos concluir que ambos compuestos se comportan magnéticamente igual, y pueden tener el mismo tratamiento. Todo el cálculo y discusión realizado para el compuesto CUMALBPYC1 es también válido para el presente compuesto.

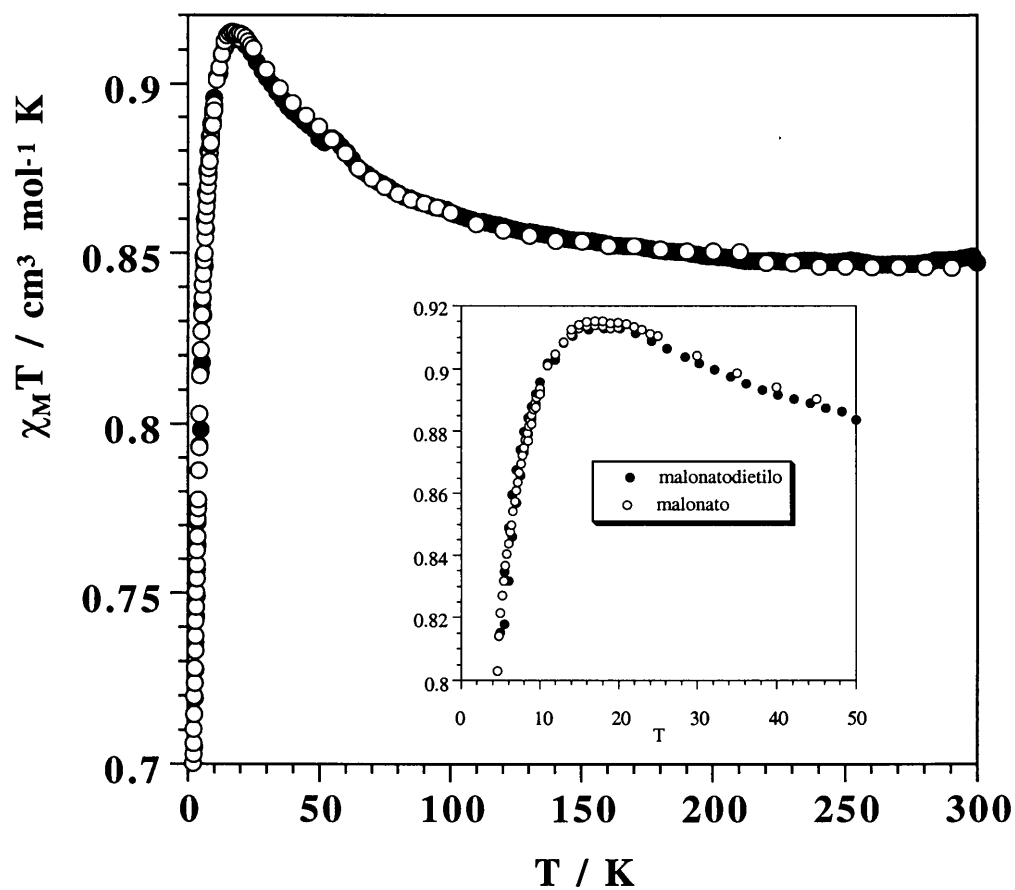


Figura 1.2.21: Propiedades magnéticas del compuesto CUMALBPYC2.

### 1.3. COMPUESTOS HETEREONUCLEARES: MT+L+MT'

(L = ligando malonato, MT y MT' = metal de transición).

#### 1.3.1 Introducción.

En este capítulo presentamos la síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de malonatos de doble metal. Dos compuestos han sido preparados bajo la fórmula  $MM'(mal)_x \cdot nH_2O$ , son los que se recogen en la Tabla 1.3.1

**Tabla 1.3.1:** Compuestos preparados con malonato y doble metal.

Compuesto	Color	Código
$[Na_2Ni(mal)_2(H_2O)_6]_n$	Verde	NINAMAL3D
$MnCu(mal)_2(H_2O)_6$	Azul	CUMNMALCA

#### 1.3.2. Síntesis.

##### ● NINAMAL3D

Este malonato fue preparado por la profesora Trinidad López del Grupo de Crecimiento Cristalino del Dpto. de Física Básica, utilizando la técnica de síntesis de “gel de sílice”.

Preparación del gel: una solución acuosa de metasilicato sódico (1M) fue añadida a otra de ácido malónico (2M), mientras se mantenía con agitación y calentamiento. La solución resultante se depositó en tubos de ensayo (15 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro).

Preparación del compuesto: se prepararon disoluciones acuosas 0.5 M de la sal de Níquel(II). Esta disoluciones se depositó sobre el gel. El tubo de ensayo se introdujo en una estufa con controlador de temperatura a 40°C. Los microcristales aptos para el estudio estructural por Rayos X y magnético aparecieron al cabo de 1 meses.

- **CUMNMALCA.**

0.440 g de carbonato de cobre (2 mmol) reaccionaron con 0.832 g de ácido malónico (8 mmol) en 5 mL de agua mientras se mantenía con agitación y calentamiento. Una vez todo el carbonato de cobre(II) se disolvió, la solución se diluyó hasta 20 mL y se le añaden 0.200 g de carbonato sódico. Se filtra la solución, y se le añaden 0.700 g cloruro de manganeso(II) (3.5 mmol) disueltos en 5 mL de agua. La solución se deja evaporar a temperatura ambiente. Después de dos semanas aparecieron cristales azul oscuro de fórmula  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Pasados unos días aparecieron unas agujas de color azul cielo, en este momento filtramos la solución con el fin de quitar la mezcla de cristales y la dejamos evaporar lentamente. Pasadas dos semanas aparecen sólo cristales del último tipo, que corresponden al compuesto CUMNMALCA. Filtramos la solución, la lavamos con agua y los dejamos secar sobre un papel de filtro.

### 1.3.3. Análisis cualitativo.

En la Tabla 1.3.2 se presentan los valores experimentales y calculados de los análisis de los elementos de carbono e hidrógeno en ambos compuestos.

Compuesto	C %		H%	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
NINAMAL3D	19.21	18.91	3.17	3.15
CUMNMALCA	16.82	16.73	3.74	3.72

### 1.3.4. Análisis Cristalográfico.

Las Tablas 1.3.3 y 1.3.4 Recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento para los dos compuestos presentados en esta sección.

**Tabla 1.3.3.** Datos físicos y cristalográficos para los compuestos NINAMAL3D y CUMNMALCA.

<b>Compuesto</b>	<b>NINAMAL3D</b>	<b>CUMNMALCA</b>
<b>Fórmula</b>	$C_6H_{16}Na_2NiO_{14}$	$C_6 H_{16} Cu_1 Mn_1 O_{14}$
<b>Masa molecular</b>	687.52	430.67
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	I 2/m	P -1
<b>a (Å)</b>	7.611(4)	5.234(2)
<b>b (Å)</b>	10.855(5)	9.424(1)
<b>c (Å)</b>	9.229(5)	15.520(3)
<b>a (°)</b>		72.89(2)
<b>b (°)</b>	113.4(3)	78.97(2)
<b>g (°)</b>		74.48(2)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	700.3(6)	699.6(5)
<b>Z</b>	4	4
<b>Dcalc (g cm<sup>-3</sup>)</b>	3.954	2.044
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.208	2.496
<b>F(000)</b>	856	436

**Tabla 1.3.4.** Condiciones de registro y de refinamiento para los compuestos NINAMAL3D y CUMNMALCA.

Compuesto	NINAMAL3D	CUMNMALCA
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	1.54178	0.71069
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	6.42-69.76	2.38-30.00
<b>Rango de índices</b>	-9,8; -3,13; $\pm 11$	-2,7; -12, 13; $\pm 21$
<b>Reflexiones independientes</b>	489	4565
<b>Refl. observadas [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	281	4082
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	55	258
<b>Correc. absorción</b>	-	-
<b>T mín.</b>	-	-
<b>T máx.</b>	-	-
<b>T medio</b>	-	-
<b>S</b>	1.208	1.218
<b>R(int)</b>	0.0794	0.0076
<b>Método de resolución</b>	Métodos directos y síntesis de diferencias de Fourier	
<b>Método de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz completa $F^2$	
<b>Restricciones</b>	1 <sup>a</sup>	0
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.2102, wR( $F^2$ ) = 0.4871	R = 0.0542, wR( $F^2$ ) = 0.1142
<b>R final [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R = 0.0755, wR( $F^2$ ) = 0.1843	R = 0.0455, wR( $F^2$ ) = 0.1111
<b>Coefficiente de extinción</b>	0.12(6)	.0099(10)
<b>Máx./Mín. pico S.D.F. (<math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math>)</b>	.37 /-.22	0.712 /-1.017

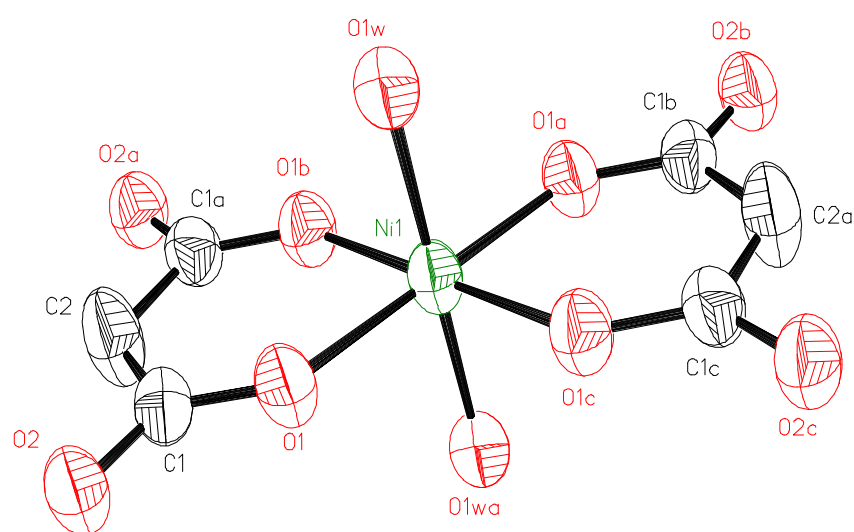
### 1.3.5. Descripción de las estructuras cristalinas.

Las posiciones atómicas y parámetros anisotrópicos aparecen en el Apéndice I, Volumen 2.

#### 1.3.5.1. Entorno metálico.

##### • NINAMAL3D

La estructura consiste en unidades aniónicas *trans*-diaquabis(malonato)nickel(II) (figura 1.3.1) coordinadas a cationes sodio por todos los átomos de oxígeno de los iones malonato, dando lugar a un polímero plano ondulado (*corrugated sheetlike polymer*) que crece en el plano (101) (figura 1.3.2). Estas láminas están unidas a lo largo de la dirección [101] por unidades bis( $\mu$ -aqua)disodium(I) formando una red tridimensional.



**Figura 1.3.1.** Unidad aniónica del NINAMAL3D.

El átomo de níquel presenta una coordinación octaédrica con cuatro átomos de oxígeno de carboxilato en el plano basal, y dos moléculas de agua ocupando las posiciones apicales. La longitud de enlace níquel oxígeno del malonato [2.020(6) Å] es ligeramente menor que la correspondiente a la distancia níquel oxígeno de la molécula de agua [2.079(10) Å]. La distorsión del octaedro con respecto a uno perfecto son  $s/h = 1.21$ ,  $\phi =$

55.98°. El sodio está también sexta coordinado: a dos moléculas de agua y a cuatro átomos de oxígeno, de cuatro ligandos malonato diferentes. En la Tabla 1.3.5 se muestran las distancias y ángulos de enlace para el ion níquel y el ion sodio.

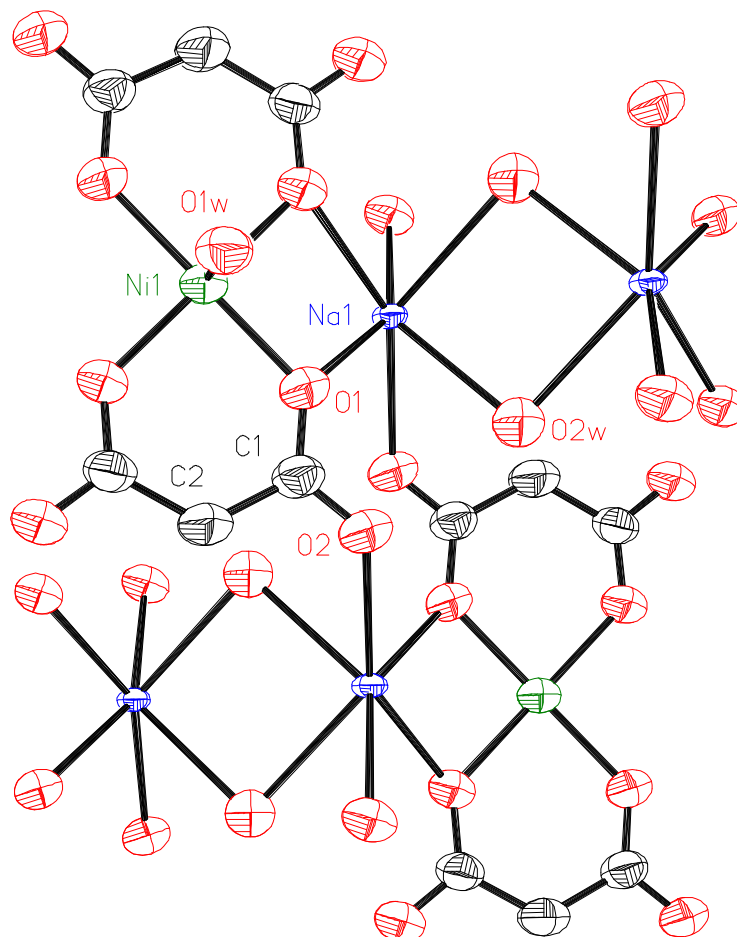


Figura 1.3.2. Porción del polímero

Tabla 1.3.5: Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace dentro de los poliedros de coordinación de los átomos de níquel y sodio.

Poliedro de coordinación del átomo de níquel			
Ni1-O1	2.020(6)	Ni1-O1w	2.079(10)
O1-Ni1-O1wa	87.2(2)	O1-Ni1-O1w	92.7(2)
O1-Ni1-O1b	89.8(2)	O1-Ni1-O1c	90.2(2)

Poliedro de coordinación del átomo de sodio			
Na1-O1	2.769(8)	Na1-O2d	2.846(8)
Na1-O2w	2.755(6)		
O1-Na1-O2wf	110.39(11)	O2d-Na1-O2e	90.03(4)
O1-Na1-O2e	152.56(13)	O2w-Na1-O2wf	81.22(6)
O1-Na1-O2d	98.98(14)	O2w-Na1-O2e	136.35(5)
O1-Na1-O1c	62.26(15)	O2w-Na1-O2d	78.62(6)
O1-Na1-O2w	71.06(13)		

$$a = -x + 1, -y, -z + 1$$

$$b = -x + 1, y, -z + 1$$

$$c = x, -y, z$$

$$d = -x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$$

$$e = -x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$$

$$f = -x + 1, -y, -z + 2$$

## ● CUMNMALCA

La estructura consiste en una cadena bimetalica de iones Cu(II) y Mn(II) alternados, unidos entre sí a través de iones malonato, y seis moléculas de agua independientes: cuatro coordinadas al ion Mn(II) y dos de cristalización, tal como se muestra en la figura 1.3.3.

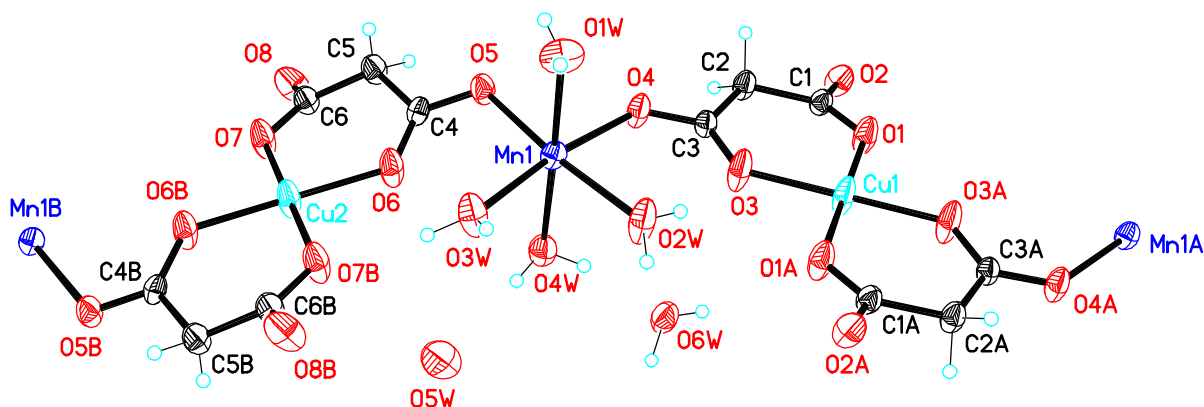


Figura 1.3.3. Porción de la cadena bimetalica del compuesto CUMNMALCA.



**Tabla 1.3.6:** Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace dentro de los poliedros de coordinación de los átomos metálicos.

Poliedros de coordinación de los iones Cu(II)			
Cu1-O1	1.931(3)	Cu2-O6	1.898(3)
Cu1-O3	1.896(4)	Cu2-O7	1.945(4)
O1-Cu1-O3	93.26(14)	O6-Cu2-O7	93.33(14)
O3-Cu1-O3a	179.97(15)	O6-Cu2-O6b	180.00(14)
O1-Cu1-O3a	86.74(14)	O6-Cu2-O7b	86.67(14)
O1-Cu1-O1a	180.00(14)	O7-Cu2-O7b	179.98(15)
Poliedros de coordinación del ion Mn(II)			
Mn1-O4	2.212(3)	Mn1-O5	2.166(4)
Mn1-O1w	2.152(3)	Mn1-O3w	2.193(3)
Mn1-O2w	2.152(5)	Mn1-O4w	2.236(3)
O4-Mn1-O3w	172.96(12)	O5-Mn1-O3w	105.57(13)
O4-Mn1-O2w	90.09(13)	O5-Mn1-O2w	170.33(14)
O4-Mn1-O4w	86.98(12)	O5-Mn1-O4w	89.70(12)
O4-Mn1-O1w	93.28(13)	O5-Mn1-O1w	88.98(13)
O4-Mn1-O5	80.45(11)	O2w-Mn1-O3w	83.74(15)
O1w-Mn1-O3w	90.50(14)	O4w-Mn1-O3w	89.39(13)
O1w-Mn1-O2w	93.61(15)	O4w-Mn1-O2w	87.78(14)
O1w-Mn1-O4w	178.59(14)		

a = -x+1, -y, -z

b = -x+2, -y-1, -z-1

El ion manganeso adopta una coordinación octaédrica, formada por dos átomos de oxígeno de carboxilato de dos iones malonatos diferentes y dos átomos de oxígeno de

moléculas de agua situados en el plano basal. Las posiciones apicales las ocupan dos átomos de oxígeno de moléculas de agua. El átomo de manganeso se separa del plano basal 0.0559(6) Å, en la dirección del enlace con la molécula O1w. La distancia media de enlace Mn-O es 2.185 (3) Å. Los dos iones cobre(II) independientes poseen una coordinación plano cuadrada, en los vértices de los cuadrados casi perfectos se encuentran cuatro átomos de oxígeno de carboxilato procedentes de dos iones malonatos distintos, la distancia Cu-O(mal) media es 1.917(3) Å. El ángulo diedro entre los planos del Cu1 y Cu2 es 16.3°. Los ángulos diedros entre el plano ecuatorial alrededor del ion manganeso y los planos basales del Cu1 y Cu2 son 1.30(8) y 15.9(1)°, respectivamente. Las dimensiones de los poliedros de coordinación de los iones metálicos se encuentran en la Tabla 1.3.6.

### 1.3.5.2. El ligando malonato.

El ion malonato del compuesto NINAMAL3D adopta la conformación mostrada en la figura 1.3.4. Cada grupo carboxilato muestra un modo de coordinación monodentado a un átomo de sodio, y uno bidentado a un átomo de níquel y otro de sodio. Este ligando tiene una conformación plana en la cual solamente el carbono metileno se desplaza ligeramente del plano del anillo quelato de seis miembros. La distancia C-O y el ángulo O-C-O de enlace medios son 1.241 Å y 122.7°, respectivamente. Estos valores concuerdan con los encontrados en otros complejos con malonato (Lis & Matuszewski, 1980; Saadeh y *col.*, 1993; Gil de Muro y *col.*, 1998; Ruiz-Pérez y *col.*, 1999; Chattopadhyay y *col.*, 1993; Sureshe y Calogero, . y *col.*, 1997).

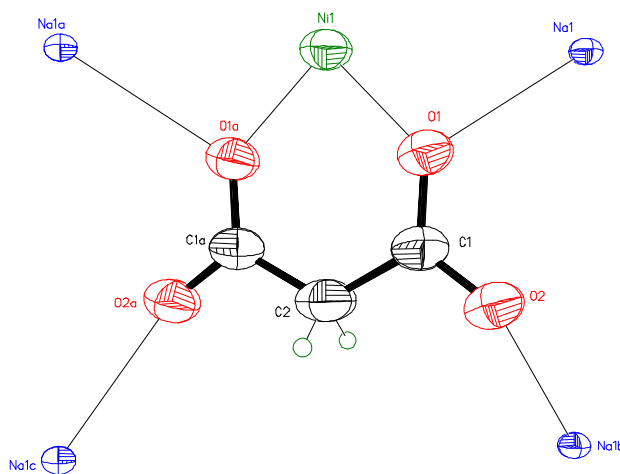
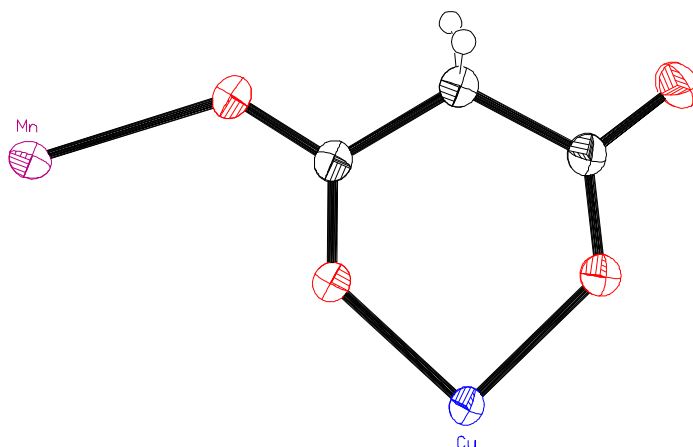


Figura 1.3.4. Ion malonato del NINAMAL3D.

En el compuesto CUMNMALCA los dos iones malonatos independientes tienen la misma configuración, figura 1.3.5. Cada grupo malonato actúa simultáneamente como un ligando bidentado (O1 y O3 a Cu1 y O6 y O7 a Cu2) y monodentado (O4 y O5 a Mn1), los oxígenos carboxilatos restantes interactúan débilmente con los átomos de cobre de cadenas vecinas ( $\text{Cu1}\cdots\text{O2c}$  2.771(3) Å y  $\text{Cu2}\cdots\text{O8c}$  2.753(3) Å,  $c = x-1, y, z$ ). El ligando tiene una conformación *de sobre* donde solamente el grupo metileno se desplaza del plano del anillo quelato. Los valores de distancia de enlace C-C y C-O, y ángulo de enlace O-C-O medios son 1.506(6) Å, 1.261(5) Å y 121.8(4)°, respectivamente. Al igual que para el compuesto NINAMAL3D estos valores son semejantes a los encontrados en otros complejos de malonato que contienen metales.



**Figura 1.3.5.** Conformación de los iones malonato en CUMNMALCA.

El estudio del puente carboxilato  $\text{M}_1\text{-O-C-O-M}_2$  nos da los siguientes resultados:

Compuesto	$\text{M}_1\text{-O-C}(\text{°})$	$\text{M}_2\text{-O-C}(\text{°})$	$\angle \text{PM}_1\text{-PC}(\text{°})$	$\angle \text{PM}_2\text{-PC}(\text{°})$
NINAMAL3D	130.9(5)	122.6(5)	4.1(3)	52.6(2)
CUMNMALCA	131.0(3)	117.0(2)	5.2(2)	5.1(1)
	128.4(3)	130.6(3)	16.1(2)	27.8(2)

donde  $\text{M}_1, \text{M}_2 =$  metales

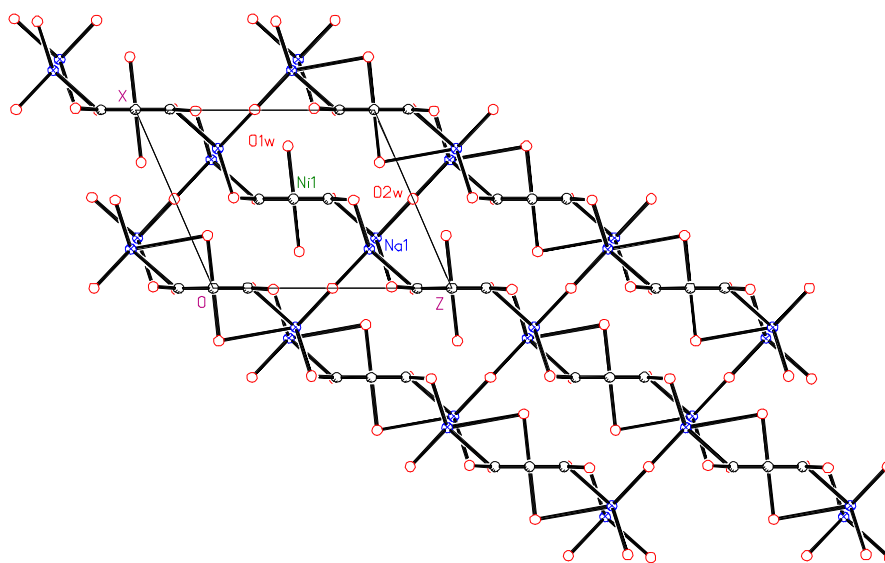
$\text{PM}_1, \text{PM}_2 =$  plano ecuatorial del  $\text{M}_1$  y del  $\text{M}_2$ , respectivamente

PC = plano del carboxilato (COO)

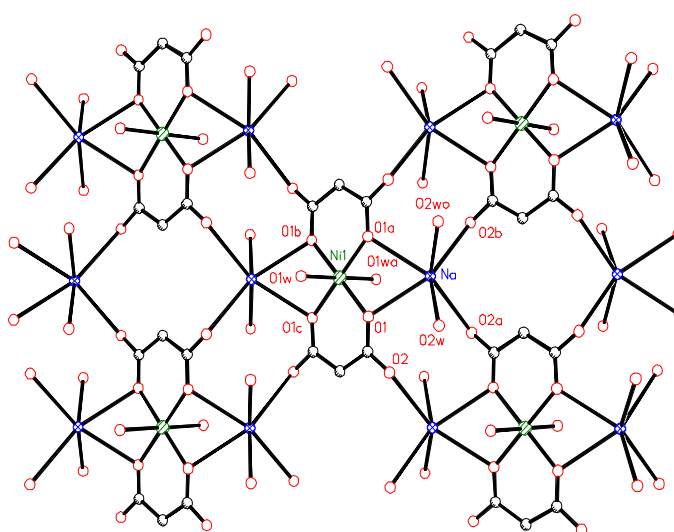
### 1.3.5.3. Estructura cristalina.

- **NINAMAL3D.**

La estructura cristalina está estabilizada por la existencia de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos y las moléculas de agua coordinadas. En todos los enlaces de hidrógeno, los oxígenos de las aguas actúan como átomos dadores, y los oxígenos de los carboxilatos como átomos aceptores. La mayor distancia aceptor-dador es 2.967(12)Å, todas las distancias se encuentran en al Tabla 1.3.7.



**Figura 1.3.6.** Proyección en la dirección del eje *b* de la estructura cristalina del NINAMAL3D



**Figura 1.3.6.** Vista de la estructura laminar en NINAMAL3D.

**Tabla 1.3.7:** Distancias de enlace de hidrógeno en el compuesto NINAMAL3D

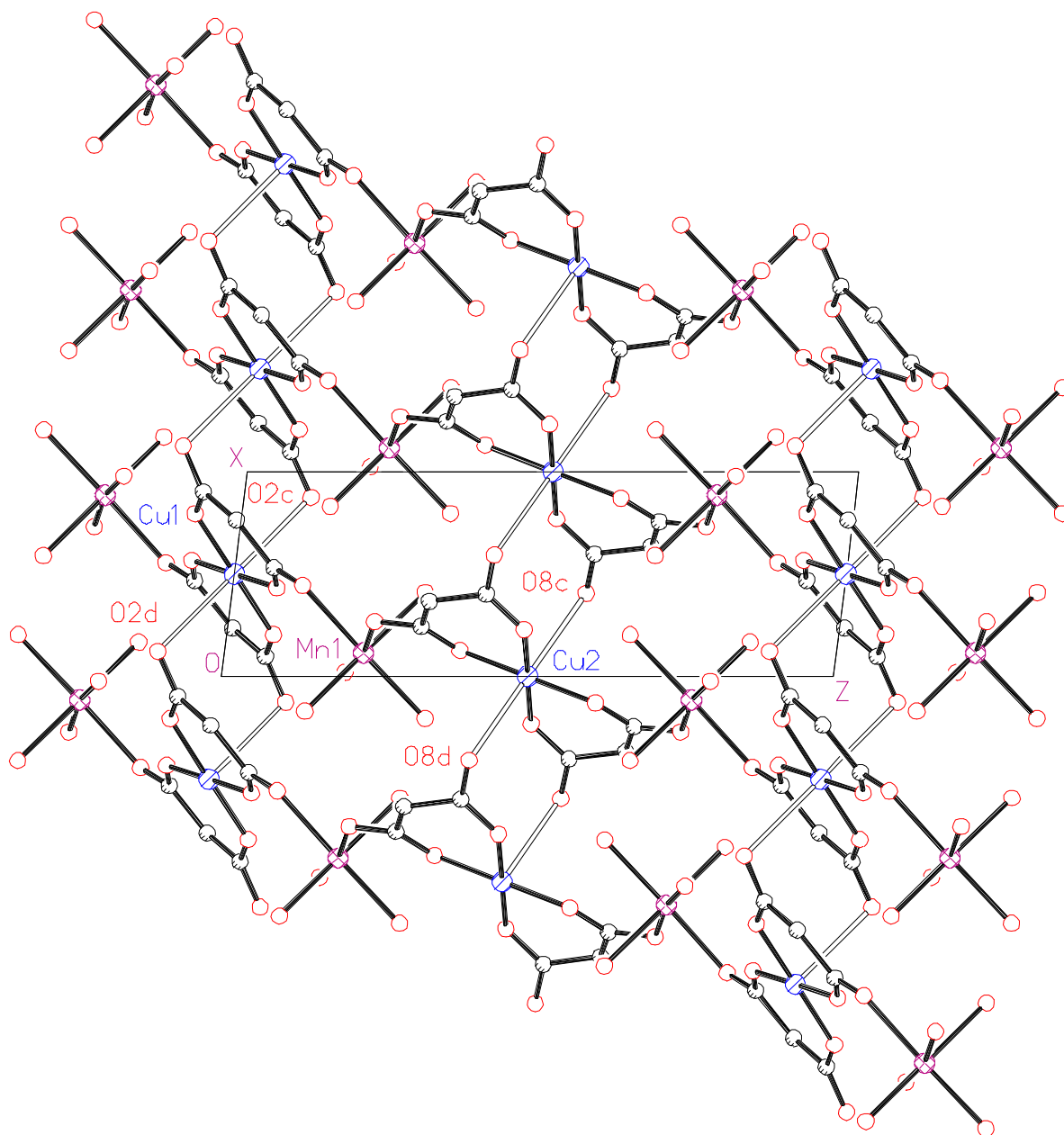
Dador	Aceptor	D...A (Å)
O1w	O1a	2.828(9)
O1w	O1b	2.828(9)
O1w	O1c	2.967(13)
O1w	O2g	2.693(7)
O1w	O2h	2.693(7)
O2w	O2i	2.809(9)
a = -x+1, -y, -z+1		b = -x + 1, y, -z + 1
c = x, -y, z		g = -x+3/2, -y+ 1/2, -z+3/2
h = -x+3/2, y+ 1/2, -z+3/2		i = -x+1, y, -z+2

- **CUMNMALCA.**

Las cadenas se disponen paralelas a la dirección (1,0,1). Las distancias entre el ion Mn(II) y los iones Cu(II) dentro de una misma cadena son Mn1...Cu1 5.2086(7) Å y Mn2...Cu2 4.7898(7) Å. La estructura cristalina está formada por la interacción de las cadenas a través de puentes de hidrógeno, y por interacciones débiles entre los iones cobre(II) y átomos de oxígeno de carboxilato (Figura 1.3.7 y Tabla 1.3.8). La distancia más corta entre iones metálicos de diferentes cadenas es 5.2336(10) Å a lo largo de la dirección del eje *a* [Cu1...Cu1a, Cu2...Cu2a Mn1...Mn1a, a = x-1, y, z]. En la dirección del eje *b* la distancia más corta entre iones metálicos es 6.8142(8) Å [Mn1...Cu1 (x, y-1, z)].

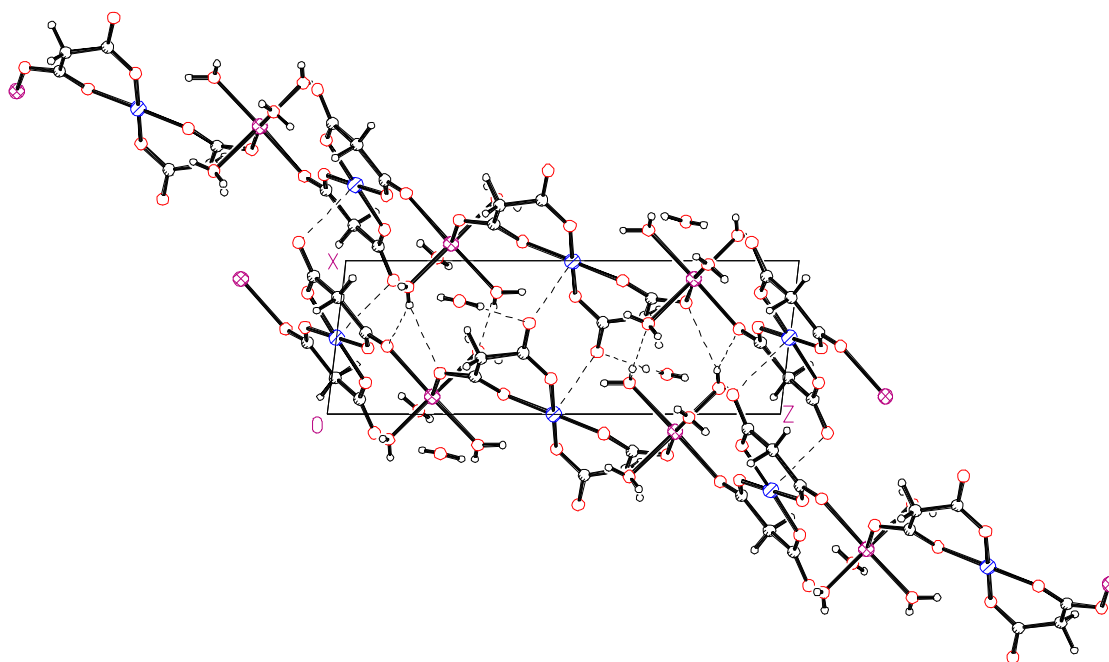
**Tabla 1.3.8:** Interacciones Cu-O(mal)

Cu1...O2a (1655)	2.771(3)	Cu2...O8a	2.753(3)
Cu1...O2b	2.771(3)	Cu2...O8c	2.753(3)
a = x+1, y, z		b = -x,-y,-z	
c = x+1,y-1,z-1			



**Figura 1.3.7:** Vista según el eje *b* de la red bidimensional formada por las interacciones entre iones cobre y átomos de oxígeno de carboxilato de cadenas diferentes.

La estructura cristalina se estabiliza por la existencia de enlaces de hidrógeno *intra-* e *intercadenas*, en los que participan tanto las moléculas de agua coordinadas como las no coordinadas y los oxígenos de los iones malonato, figura 1.3.8. En la Tabla 1.3.9 se encuentran las distancias y ángulos de enlace de los puentes de hidrógeno.



**Figura 1.3.8.** Vista de los enlaces de hidrógeno entre cadenas en CUMNMALCA.

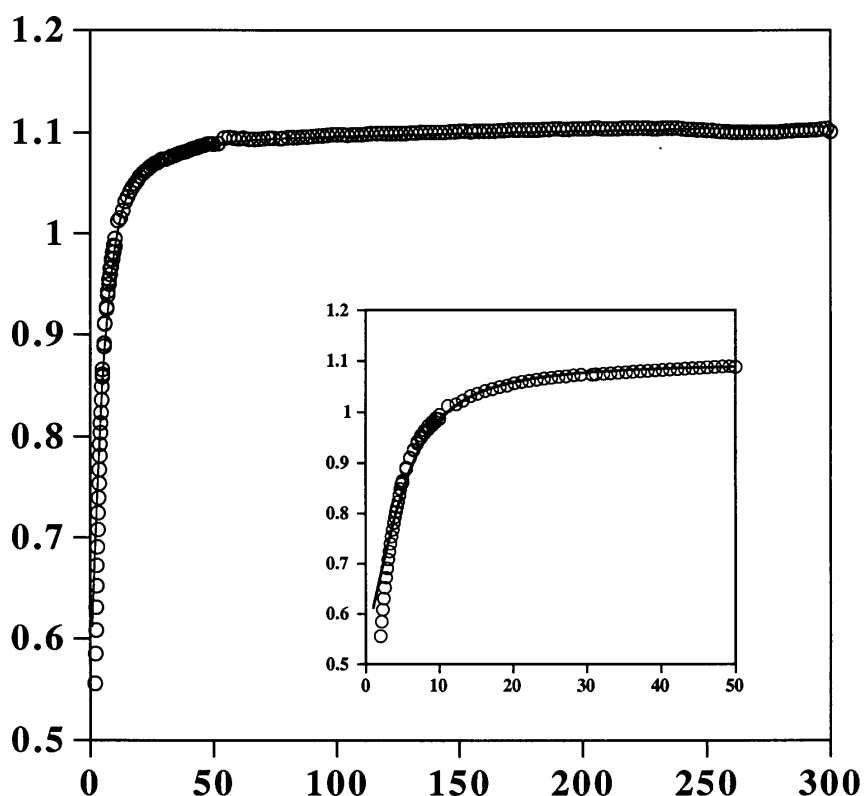
**Tabla 1.3.9:** Distancias de enlace de hidrógeno en el compuesto CUMNMALCA.

D-H	D	D-H...A (°)	D...A (Å)
O1w-H12w	O2a	170.7(1)	2.769(1)
O2w-H21w	O6wb	157.6(1)	2.724(1)
O2w-H22w	O3	154.08(1)	2.637(1)
O3w-H31w	O7c	170.4(1)	2.870(1)
O3w-H32w	O4wg	174.4(1)	2.804(1)
O4w-H41w	O6w	164.3(1)	2.753(1)
O4w-H42w	O5w	174.5(1)	2.729(1)
O6w-H61w	O8d	173.6(1)	2.758(1)
O6w-H62w	O2e	171.2(1)	2.808(1)
a = -x+1, -y-1, -z	b = x+1, y, z	c = -x+2, -y-1, -z-1	d = x, y+1, z
e = -x, -y, -z			

### 1.3.6 Propiedades Magnéticas.

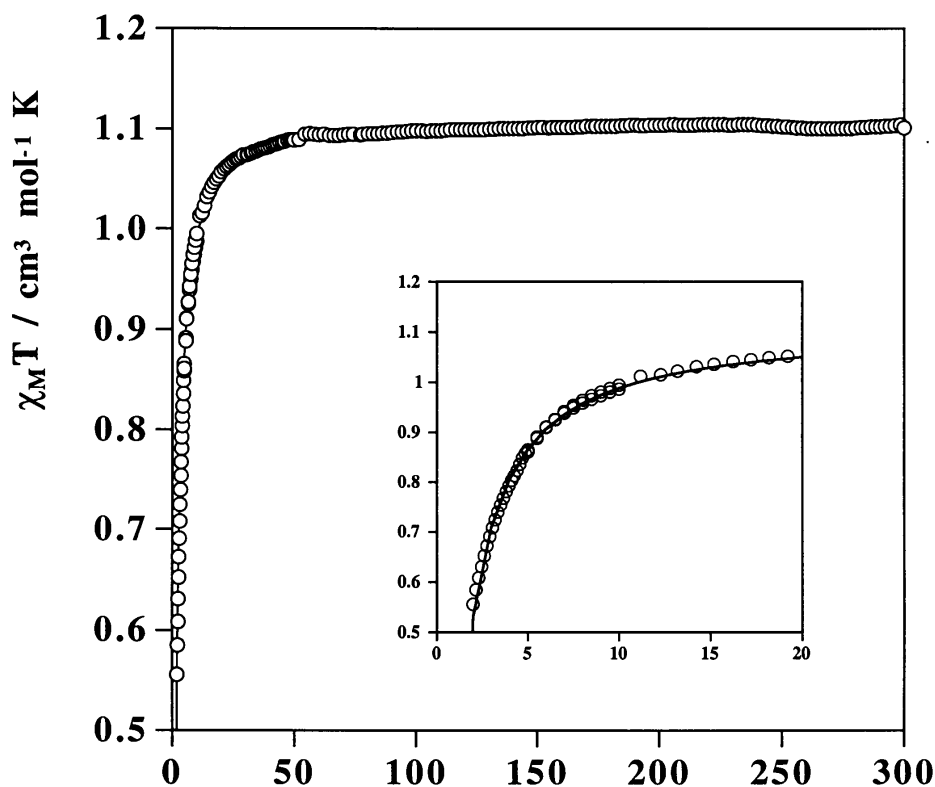
#### 1.3.6.1 Propiedades magnéticas del compuesto NINAMAL3D.

En la figura 1.3.9 se muestran las propiedades magnéticas del compuesto NINAMAL3D, en la forma del producto de  $\chi T$ , en función de la temperatura, T. A temperatura ambiente el valor de  $\chi T$  es de  $1.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , valor que corresponde a un espín  $S=1$  aislado magnéticamente. Este valor se mantiene prácticamente constante hasta 50 K, por debajo de esta temperatura se observa un decrecimiento paulatino, que se acentúa con la disminución de la temperatura, hasta conseguir un valor de  $\chi T$  de  $0.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (la mitad del valor inicial) a la temperatura de 2 K. La curva de susceptibilidad no muestra ningún máximo en el intervalo de temperaturas estudiado. Tal como se ha descrito en el apartado 1.3.5 el compuesto presenta una estructura que contiene iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  unidos a través de un entramado de oxígenos de agua e iones carboxilato actuando de puente entre dichos iones metálicos.



(a)





(b)

Figura 1.3.9: Propiedades magnéticas del compuesto NINAMAL3D

El entramado de enlaces que conecta a los iones paramagnéticos de Ni(II) son de cuatro tipos: (i) Ow-Na-Ow-Na-OCO

(ii) Ow-Na-Ow-Na-Ow

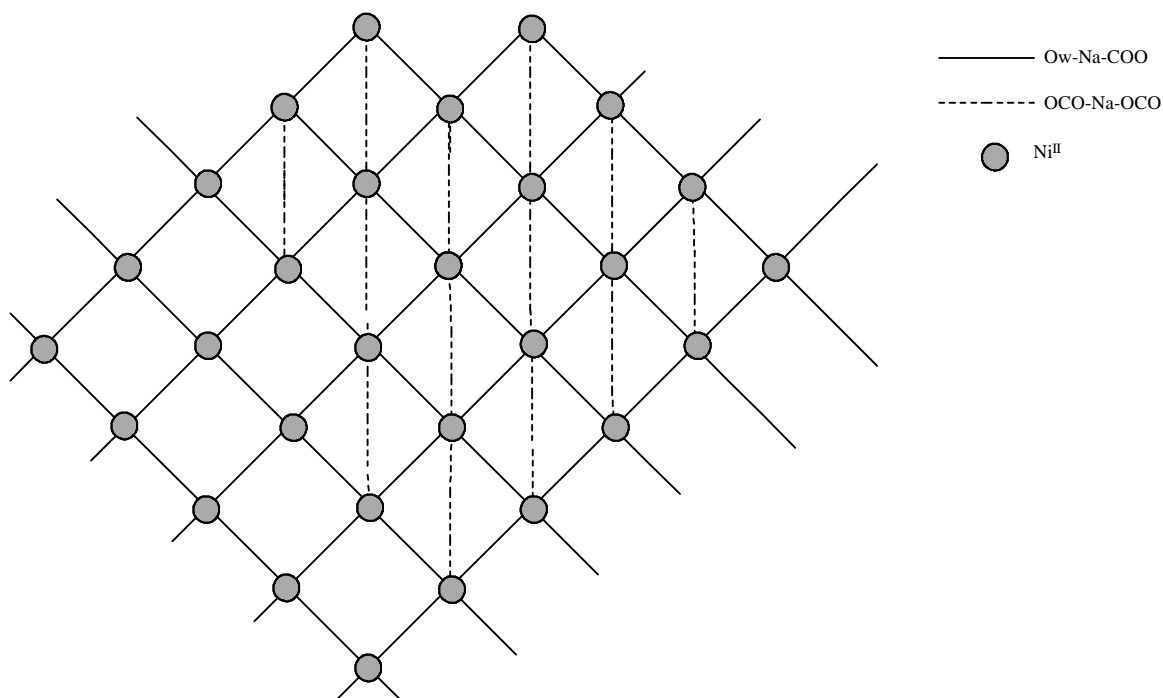
(iii) Ow-Na-OCO

(iv) OCO-Na-OCO

En todos ellos existen enlaces bastante iónicos por la presencia de los iones sodio; en especial los dos primeros que contienen dos iones sodio en el camino de conexión entre los iones níquel. Puesto que las interacciones antiferromagnéticas son proporcionales al cuadrado del solapamiento entre orbitales magnéticos y el carácter iónico del enlace inhibe dramáticamente el solapamiento, desde un punto de vista magnético y despreciando las conexiones con mayor

carácter iónico, esto es (i) e (ii), la estructura de este compuesto podría describirse como un plano de iones paramagnéticos níquel(II). En este plano las conexiones entre iones Ni(II) corresponden a las dos últimas, esto es (iii) y (iv), mientras que las dos primeras (i) e (ii) corresponderían a la conexión entre estos planos. No obstante, es importante notar que incluso estas conexiones, entre centros metálicos en el plano descrito, implican un número de átomos importante, concretamente cinco (Ow-Na-OCO) y ocho (OCO-Na-OCO), por lo que es de esperar que las interacciones magnéticas sean extremadamente débiles.

Esto último puede visualizarse en la figura 1.3.10 en donde en línea continua se representa el camino de la conexión iii) (con cinco átomos), mientras que en línea discontinua la conexión iv) (con ocho átomos). asumiendo que la transmisión de los efectos electrónicos a través de esta última conexión son mucho más pequeñas que a través de la conexión iii), este compuesto se comportará magnéticamente como un plano de iones Ni(II) ( $S=1$ ) en simetría cuadrada (ver esquema anulando la línea discontinua).



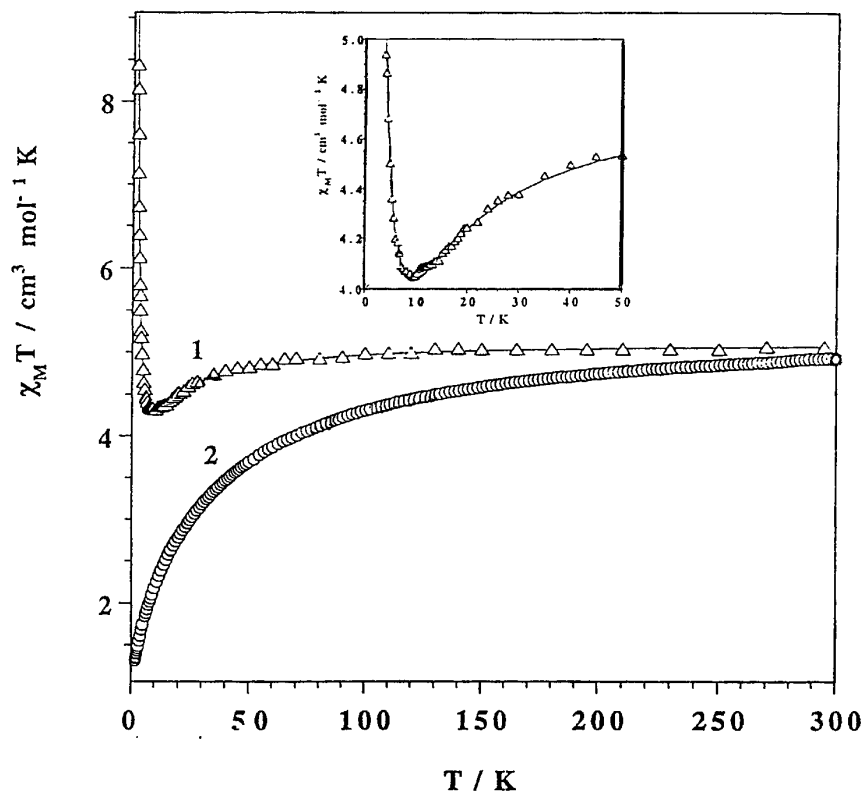
**Figura 1.3.10.** Conexiones entre átomos de Ni(II).

A la hora de estudiar desde un punto de vista teórico las propiedades magnéticas de este compuesto, asumimos en primer lugar que los iones Ni(II) se encuentran totalmente aislados magnéticamente unos de otros, en este sentido el responsable del decrecimiento de los valores de  $\chi T$  sería el desdoblamiento a campo nulo de tríplete fundamental. A partir de

la ecuación (I.20), (I.23) y (I.24) que nos describe como afecta el desdoblamiento a campo nulo del tríplete fundamental en la curva de la susceptibilidad magnética hemos obtenido el ajuste indicado en la línea continua en la figura a), con valores de  $|D| = 11.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.09$  y  $R = 5.5 \cdot 10^{-4}$ . Se puede observar que aunque el ajuste es bastante bueno los puntos experimentales a bajas temperaturas decrecen más rápidamente que el previsto por la ley teórica. (Ver gráfica insertada en la figura 1.3.9 a). Ello indica la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas. Además el valor de  $|D|$ , aunque dentro del intervalo de valores observados experimentalmente para un ion Ni(II) hexacoordinado, se encuentra cercano a los límites máximos observados. Con objeto de elucidar las posibles interacciones magnéticas entre los iones Ni(II), hemos intentado reproducir los datos experimentales utilizando la ecuación VII.2 con los coeficientes de la Tabla VII.1 correspondientes a  $S=1$ . En la figura 1.3.9 b) se indica en línea continua el ajuste obtenido para los parámetros  $J=-0.38 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.12$  y  $R=5 \cdot 10^{-5}$ . Podemos observar un mejor ajuste en este modelo (ver gráfica interior de la figura 1.3.9 b). El valor de  $J=-0.38 \text{ cm}^{-1}$  aunque pequeño nos parece relativamente grande teniendo en cuenta la extensión del puente. En este sentido, este valor de  $J$  reflejaría el límite máximo de la interacción magnética entre los iones Ni(II) en el plano, ya que la parte del decrecimiento de los valores de  $\chi T$  pueden ser atribuidos a un cierto desdoblamiento a campo nulo, siendo el valor de  $|D|=11.7 \text{ cm}^{-1}$  el límite máximo de dicho desdoblamiento para el ion Ni(II) en este compuesto.

### 1.3.6.2 Propiedades magnéticas del compuesto CUMNMALC.

En la figura 1.3.11 se muestra la variación del producto de  $\chi T$  en función de T, donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética para una unidad Cu(II)Mn(II) y T la temperatura. A temperatura ambiente este valor es de  $4.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , correspondiente a un sextuplete de espín del ion manganeso(II) ( $\chi T = 4.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) y un doblete de espín del Cu(II) ( $\chi T = 0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) aislados magnéticamente. Este valor permanece prácticamente constante hasta unos 60 K, por debajo de esta temperatura los valores van decreciendo hasta llegar a un mínimo a 10 K y  $\chi T = 4.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Por debajo de esta temperatura los valores de  $\chi T$  aumentan rápidamente hasta llegar a  $\chi T = 7.92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1.9 K.



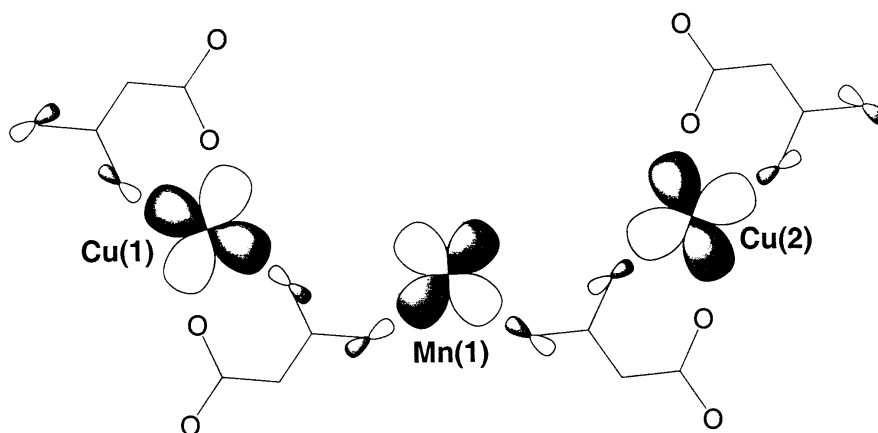
**Figura 1.3.11.** Dependencia con la temperatura de  $\chi_M T$  en el compuesto CUMNMALCA ( $\Delta$ ) y en el anhidro (O): El recuadro interior muestra  $\chi_M T$  en la región del mínimo.

Este comportamiento magnético es característico de cadenas ferrimagnéticas sin orden magnético en el rango de temperaturas estudiado. Dada la alternancia especial que muestra este compuesto ( $\cdots J_1 J_1 - J_2 J_2 - J_1 J_1 \cdots$ , donde  $J_1$  y  $J_2$  representan el acoplamiento magnético isotrópico Cu(II)-Mn(II) en la cadena) y la ausencia de un modelo teórico para tratarla, hemos asumido que los valores de  $J_1$  y  $J_2$  deben ser muy próximos, por lo que hemos tratado los datos experimentales como una cadena alternada de Mn(II),  $S = 5/2$ , y Cu(II),  $S = 1/2$ , interaccionando ambos iones a través del puente carboxilato (Pey y *col.*, 1988). El ajuste por mínimos cuadrados de los datos magnéticos da los siguientes valores:  $J_{\text{CuMn}} = -4.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Cu}} = 2.15$  y  $g_{\text{Mn}} = 2.0$ . El factor de acuerdo definido como  $\sum_i [(\chi_M T)_{(i)}^{\text{exptl}} - (\chi_M T)_{(i)}^{\text{calc}}]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{(i)}^{\text{exptl}}]^2$  es igual a  $1.8 \times 10^{-4}$ .

El análisis termogravimétrico de este compuesto muestra la pérdida de dos moléculas de agua para  $T < 95^\circ\text{C}$ , mientras que las cuatro moléculas de agua restantes se pierden a  $T < 200^\circ\text{C}$ , dando lugar al producto anhidro  $\text{MnCu}(\text{mal})_2$ . La descomposición del malonato se produce en dos etapas para  $T > 250^\circ\text{C}$ . El comportamiento magnético de este compuesto es totalmente diferente al de su precursor. Como podemos observar en la figura 1.3.11 el comportamiento ferrimagnético del CUMNMALCA desaparece y nos encontramos con un comportamiento antiferromagnético. Los valores de  $\chi_{\text{M}}T$  a 290 K y 1.9 K son 4.63 y 1.24  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , respectivamente.

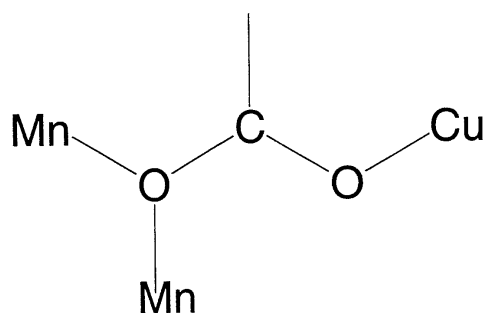
Ante los resultados magneto-estructurales obtenidos consideramos interesante el resaltar algunos puntos: (i) en primer lugar el buen acuerdo en todo el rango de temperaturas analizado entre los datos teóricos y experimentales en el compuesto CUMNMALCA, (ii) la baja contribución antiferromagnética a través del puente carboxilato en este compuesto y (iii) las posibles razones estructurales que permiten el paso de un ferrimagnetismo monodimensional a un comportamiento general antiferromagnético en el compuesto anhidro.

Los puntos (i) y (ii) están interconectados. El hecho de que el modelo para una cadena regular bimetalica se ajuste perfectamente a los datos experimentales en la región del mínimo sugiere que los valores del acoplamiento  $J_1$  (Cu1-Mn1) y  $J_2$  (Cu2-Mn1) deben ser muy próximos. Además las interacciones entre cadenas son extremadamente débiles ya que no se observa ningún ordenamiento magnético por encima de 1.9 K.



Observando la estructura vemos que el orbital magnético que describe al electrón desapareado en el cobre(II) esta deslocalizado en los planos basales (O1-O3-O1a-O3a para Cu1 y O6-O7-O6b-O7b para Cu2). El orbital magnético tiene la simetría  $d_{x^2-y^2}$  con los ejes x e y definidos por el enlace cobre-oxígeno carboxílico. El débil solapamiento entre este orbital magnético y el de la simetría apropiada del Mn(II) a través del puente carboxilato *anti-syn* (ver el esquema anterior) justifica el débil acoplamiento antiferromagnético que observamos. Estos resultados están en concordancia con otros compuestos de Cu(II)Mn(II) a través de puente carboxilato, en el que este adopta también una conformación *anti-syn* (Pei y col., 1988; Coronado y col., 1989; Kahn y col., 1992). Las diferencias estructurales entre ambos puentes carboxilato no son tan relevantes como para inducir una alternancia significativa en la interacción magnética. Por otro lado, aunque las cadenas bimetalicas están conectadas mediante pares centrosimétricos de cobre(II) *via* dos puentes carboxilatos *anti-syn* fuera del plano basal, los altos valores de las distancias axiales (mayores de 2.75 Å) excluyen la existencia de una densidad de espín significativa en esta dirección y contribuyen a la falta de una interacción magnética entre cadenas que debamos considerar. Los puentes de hidrógeno entre las aguas de coordinación y los oxígenos carboxílicos tampoco contribuyen al acoplamiento.

En cuanto al punto (iii), resulta evidente que la total deshidratación del compuesto CUMNMALCA va acompañada de una transformación estructural que muy probablemente implica la polimerización de las cadenas bimetalicas según el esquema que mostramos a continuación:



Aunque no hemos podido obtener monocristales de la fase anhidro, la formación del tipo de puente propuesto favorece la transformación del comportamiento ferrimagnético en antiferromagnético. En otras palabras, el espín de los iones Mn(II) de una cadena

interaccionan de modo antiferromagnético con un ion Mn(II) vecino a través de un puente *mono-oxo-carboxilato* orientando los espines de forma que se anulen unos a otros, para de esta forma contribuir a un comportamiento general antiferromagnético. Este importante cambio en el comportamiento magnético de compuestos con puente carboxilato al perder las moléculas de agua se ha observado también en otros sistemas homo y heteropolinucleares (Nakatani *y col.*, 1989, Pei *y col.*, 1991; Lloret *y col.*, 1993; Cano *y col.*, 1997).

## **III.2 Malonato Complejos de Tierras Raras**





## 2. INTRODUCCIÓN.

El Lantano y los siguientes 14 elementos que lo suceden en la Tabla Periódica forman una serie continua de elementos químicamente similares, conocida con el término de lantánidos. El Ytrio, aunque no es un lantánido, se considera generalmente dentro de este grupo debido a que sus propiedades físicas y químicas son muy semejantes al Lantano.

La valencia normal de un lantánido es 3+. El  $\text{La}^{3+}$  tiene una configuración muy cercana a la del Xe, y en los iones sucesivos en la serie, se van añadiendo electrones al subnivel 4f. El  $\text{Y}^{3+}$  tiene una configuración semejante a la del Kr. Los iones lantánidos son altamente electropositivos y tienen comparativamente radios iónicos grandes. Los radios iónicos van decreciendo según avanzamos en la serie, de forma que la disminución del radio iónico acumulada al final de la serie es importante. Este hecho se conoce como “contracción lantánida”. El radio iónico del  $\text{Y}^{3+}$  se encuentra entre el  $\text{Ho}^{3+}$  y el  $\text{Er}^{3+}$ , y su coordinación es prácticamente idéntica a la de esos iones.

A diferencia de los orbitales d de los elementos de transición, los orbitales f de los lantánidos no contribuyen de forma significativa a la formación de enlaces con los ligandos. Los enlaces entre iones lantánidos y ligandos coordinantes dependen en primer lugar de la electronegatividad del átomo enlazante del ligando. Así para ligandos monodentados la formación de enlace sigue el orden  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc. Para la formación de complejos con ligandos bidentados en presencia de un medio acuoso son favorables solamente aquellos que forman anillos quelatos a través de átomos de oxígeno, como en aniones carboxilato ( $\text{RCO}_2^-$ ), la esfera de coordinación se completa en este caso con iones  $\text{OH}^-$ , o con moléculas de agua. El enlace de los ligandos a los iones lantánidos es esencialmente electrostático, con una pequeña interacción entre los orbitales 4f y los orbitales del ligando, no encontrándose una dirección preferente de enlace. Debido a su gran tamaño estos iones tienen generalmente números de coordinación grandes, siendo estos números entre 6 y 11. A medida que el tamaño del ion lantánido decrece aumenta la repulsión entre los ligandos de forma que el número de coordinación disminuye. Los poliedros de coordinación, no están gobernados por consideraciones de covalencia o campo cristalino fuerte, siendo los más comunes encontrados para carboxilatos de lantánidos: antiprisma cuadrado monoapuntado, prisma trigonal triapicado y dodecaedro.

Algunos malonatos de lantánidos ya han sido caracterizados, encontrándose cinco tipos:  $\text{Ln}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (Nd; Hansson, 1973 (b)),  $\text{Ln}_2(\text{mal})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , (Nd, Eu; Hansson, 1973 (a) y (c)),  $\text{Ln}(\text{mal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (Sm; Wenmei y *col.*, 1992),  $\text{Ln}_2(\text{mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (La; Marrot, 1993) y  $\text{Ln}(\text{mal})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (La; Marrot y Trombe, 1994).

## 2.1. COMPUESTOS HOMONUCLEARES DE TIERRAS RARAS: TR + L (L = Ligando malonato, TR = ión lantánido).

### 2.1.1 Introducción.

En este capítulo se estudian cuatro nuevos malonatos de lantanidos con fórmula general  $\text{Ln}_2(\text{mal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde Ln = La, Pr, Eu y Gd, los cuáles se recogen en la Tabla 2.1.1.

**Tabla 2.1.1.** Compuestos preparados con ácido málonico y tierras raras.

Compuesto	Color	Código
$\text{La}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	Transparente	LAMAL3D
$\text{Pr}_2(\text{mal})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .	Transparente	PRMALPL
$\text{Eu}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Verde	EUMAL3D
$\text{Gd}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .	Transparente	GDMAL3D

### 2.1.2. Síntesis.

Todos los malonatos de Tierras Raras caracterizados fueron preparados por la profesora Trinidad López del Grupo de Crecimiento Cristalino del Dpto. de Física Básica de nuestra universidad, utilizando la técnica de síntesis de “gel de sílice”.

**Preparación del gel:** una solución acuosa de metasílicato sódico (1M) fue añadida a otra de ácido malónico (2M), mientras se mantenía con agitación y calentamiento. Esta solución resultante se deposita en tubos de ensayo (15 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro).

**Preparación de los compuestos:** se prepararon disoluciones acuosas 0.5 M de cada sal de Tierra Rara (Tabla 2.1.2). Cada una de estas disoluciones se depositaron sobre el gel. Los tubos de ensayo se introdujeron en una estufa con controlador de temperatura a 40°C. Los microcristales aptos para el estudio estructural por rayos X y magnético aparecieron al cabo de 2 meses.

**Tabla 2.1.2:** Número de gramos de cada sal de metal.

Sal del compuesto	Número de gramos
$\text{La}(\text{NO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.35
$\text{Pr}(\text{NO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.40
$\text{Eu}(\text{NO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.18
$\text{Gd}(\text{NO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.80

### 2.1.3. Análisis cualitativo de los compuestos.

En la Tabla 2.1.3 se presentan los valores experimentales y calculados de los análisis de los elementos de carbono e hidrógeno en los cuatro compuestos.

Compuesto	C %		H %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
LAMAL3D	19.71	19.74	2.50	2.72
PRMALPL	17.49	15.94	2.56	2.38
EUMAL3D	15.14	15.05	2.47	2.53
GDMAL3D	14.89	14.83	2.43	2.49

**2.1.4. Análisis Cristalográfico.**

Las Tablas 2.1.4-2.1.5 recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento para los compuestos presentados en esta sección.

**Tabla 2.1.4.** Datos físicos y cristalográficos.

<b>Compuesto</b>	<b>LAMAL3D</b>	<b>PRMALPL</b>	<b>EUMAL3D</b>	<b>GDMAL3D</b>
<b>Fórmula</b>	[C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>18</sub> Ln <sub>2</sub> ]	[C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>17</sub> Pr <sub>2</sub> ]	[C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>18</sub> Eu <sub>2</sub> ]	[C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>18</sub> Gd <sub>2</sub> ]
<b>Masa molecular</b>	690.04	680.05	720.17	728.73
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	C2/c	P 2 <sub>1</sub>	C 2/c	I 2/a
<b>a (Å)</b>	19.2992(10)	7.631(2)	17.081(7)	11.1064(10)
<b>b (Å)</b>	7.0575(10)	12.899(4)	12.246(4)	12.2524(10)
<b>c (Å)</b>	14.5482(10)	8.923(2)	11.094(6)	13.6098(10)
<b>b (°)</b>	113.365(10)	101.11(3)	127.44(4)	92.925(10)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1819(3)	861.9	1842.5(14)	1849.6(3)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>Dcalc (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	2.520	2.613	2.589	2.617
<b>F(000)</b>	1312	648	1368	1376
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	4.728	5.678	6.838	7.201

Tabla 2.1.5. Condiciones de registro y de refinamiento.

Compuesto	LAMAL3D	PRMALPL	EUMAL3D	GDMAL3D
<b>Radiación <math>\lambda</math> (Å)</b>	0.71609	0.71069	0.71069	0.71069
<b>Modo de Barrido</b>	$\omega:2\theta$	$\omega:2\theta$	$\omega:2\theta$	$\omega:2\theta$
<b>Rango de <math>q</math> (°)</b>	3.05-29.96	2.81-30.0	3.00-29.97	3.00-29.96
<b>Rango de índices</b>	-24, 26; -9, 3; -20, 0	0,10; $\pm 18$ ; $\pm 12$	0,23; 17,0; -15, 12	-15,0; -3, 17, $\pm 19$
<b>Reflexiones recogidas</b>	2765	5372	2737	2800
<b>Ref. independientes</b>	2633	4962	2661	2637
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	160	254	133	161
<b>Correc. de absorción</b>			NEWCORR	
<b>T mín.</b>	0.579	0.476	0.585	0.727
<b>T máx.</b>	2.255	1.693	2.063	1.658
<b>T medio</b>	1.114	1.067	0.999	0.971
<b>S</b>	1.149	1.040	1.239	1.111
<b>R(int)</b>	0.0119	0.0189	0.0231	0.0177
<b>Método de Resolución</b>	Métodos directos y síntesis de diferencias de Fourier			
<b>Mét. de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz completa ( $F^2$ )			
<b>Restricciones</b>	0	1 <sup>A</sup>	0	0
<b>R (todas las refl.)</b>	R1 = 0.0296, wR( $F^2$ ) = 0.0798	R1 = 0.0326, wR( $F^2$ ) = 0.0820	R1 = 0.0318, wR( $F^2$ ) = 0.0858	R1 = 0.0251, wR( $F^2$ ) = 0.0544
<b>R final [<math>F^2 &gt; 2s(F^2)</math>]</b>	R1 = 0.0293, wR( $F^2$ ) = 0.0795	R1 = 0.0313, wR( $F^2$ ) = 0.0811	R1 = 0.0317, wR( $F^2$ ) = 0.0857	R1 = 0.0200, wR( $F^2$ ) = 0.0527
<b>Coef. de extinción</b>	-	-	0.00198(15)	0.00160(11)
<b>Máx./Mín. pico S.D.F. (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.518 -1.531	2.545 -2.331	1.399 -1.312	1.219 -0.833

A = TWIN (SHELXL97)

En la tabla podemos observar una densidad electrónica residual alta, correspondientes a picos cercanos a los atomos pesados.

## 2.1.5. Descripción de las estructuras cristalinas.

Las posiciones atómicas y los parámetros térmicos anisotrópicos aparecen en el Apéndice I, Volumen 2.

### 2.1.5.1. Entorno de la Tierra Rara.

- **LAMAL3D**

La unidad asimétrica consiste en un átomo de lantano, una unidad y media de malonato y tres moléculas de agua, dos de ellas son moléculas de coordinación y la tercera es una molécula de cristalización.

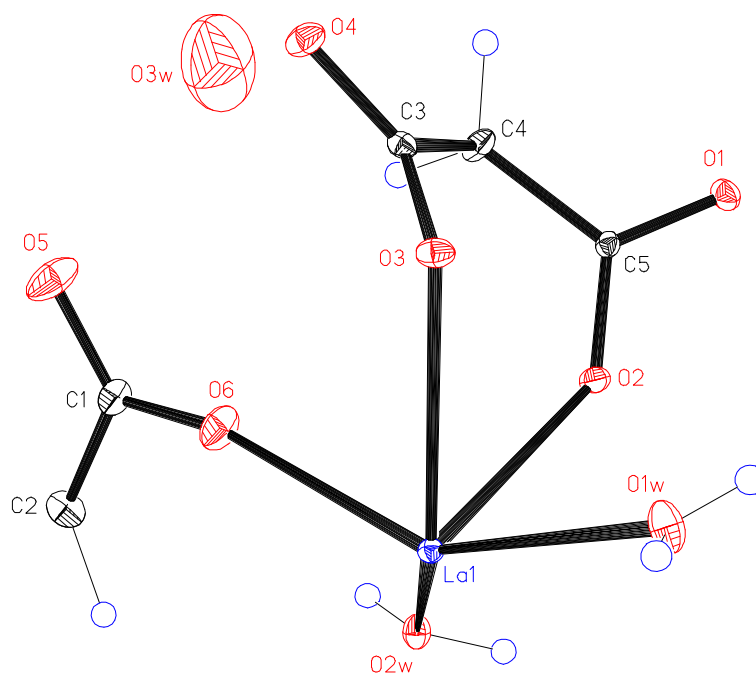
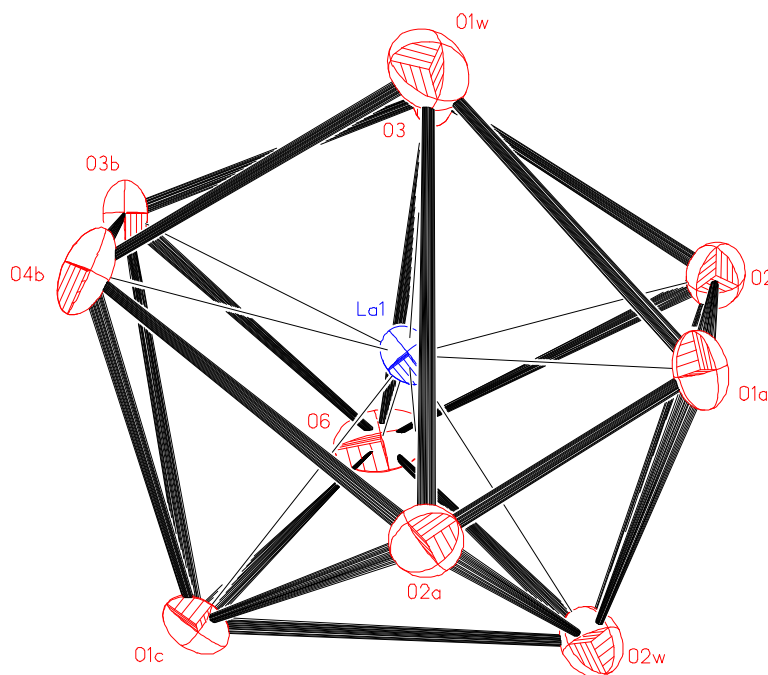


Figura 2.1.1. Unidad asimétrica del LAMAL3D.

El átomo de Lantano está rodeado por diez átomos de oxígeno formando un dodecaedro diapuntado distorsionado. Los vértices del poliedro, representado en la figura 2.1.2 son ocho átomos de oxígenos de carboxilatos de cinco malonatos distintos y dos moléculas de agua, O1w y O2w. Las caras cuadradas del poliedro son O3b-O4b-O1w-O3 y O3-O2-O1w-O1a



**Figura 2.1.2.** Poliedro de coordinación del Lantano

Las dimensiones del poliedro de coordinación del átomo La1 se encuentran en la Tabla 2.1.6. Las distancias entre el átomo de lantano y los oxígenos se encuentran entre los valores 2.412(4)-2.816(4) Å, siendo su valor medio 2.615(3) Å. Estos valores son similares a los encontrados en otro malonato de lantano publicado anteriormente (Marrot y Trombe, 1994). La distancia La-O1a (2.816(4) Å) es mayor de lo habitual.

**Tabla 2.1.6.** Distancias (Å) en el poliedro de coordinación del átomo de Lantano.

Distancias de enlace La-O			
La1-O2	2.569(4)	La1-O1w	2.523(4)
La1-O3	2.619(3)	La1-O2w	2.633(3)
La1-O6	2.412(4)	La1-O2a	2.668(3)



La1-O3b	2.680(3)	La1-O1c	2.574(4)
La1-O4b	2.661(3)	La1-O1a	2.816(4)
Distancias O...O			
O2...O3	2.807(4)	O2w...O2a	3.111(4)
O2...O1w	3.398(4)	O2w...O1c	3.054(5)
O2...O2w	3.051(5)	O2w...O1a	3.176(5)
O2...O6	3.431(5)	O6...O3b	3.061(4)
O3...O1w	3.059(5)	O6...O1c	3.209(6)
O3...O6	2.997(4)	O1w...O4b	2.827(6)
O2w...O6	2.975(6)	O1w...O2a	3.318(5)
O2...O1a	2.761(5)	O1w...O1a	2.813(5)
O3...O3b	2.720(5)	O2a...O4b	3.243(5)
O3...O4b	3.997(6)	O2a...O1c	2.761(5)
O1w...O3b	3.543(5)	O3b...O1c	3.438(4)
O4b...O1c	2.836(4)		

$$a = 3/2-x, -1/4+y, 3/2-z$$

$$b = 3/2-x, 1/2 -y, 1-z$$

$$c = x, y-1, z$$

- **PRMALPL.**

La unidad asimétrica consta de dos átomos de praseodimio, tres unidades de malonato y cinco moléculas de agua tres de ellas coordinadas a los iones de praseodimio, las otras dos son moléculas de cristalización.

Los dos átomos de praseodimio tienen diferente número de coordinación. El Pr1 está coordinado por diez átomos de oxígeno formando un dodecaedro diapuntado. El Pr2 está rodeado de nueve átomos de oxígeno en los vértices de un antiprisma cuadrado monoapuntado. Ambos poliedros comparten dos vértices, el O3 y el O6, y se muestran en la figura 2.1.4. Sus dimensiones vienen dadas en la Tabla 2.1.7.

Los vértices del poliedro de coordinación del Pr1 son tres moléculas de agua O2w, O3w y O5w; y siete oxígenos de carboxilatos pertenecientes a cinco malonatos distintos. Las distancias de enlace Pr1-O se encuentran dentro del rango 2.433(4)-2.719(5) Å; el valor medio es 2.573(4) Å. Cinco iones malonatos aportan los oxígenos que se coordinan al Pr2.

Las distancias de enlace Pr2-O están dentro del rango 2.393(5)-2.684(4) Å, con un valor medio de 2.526(4) Å, siendo éstas menores que las encontradas para el Pr1.

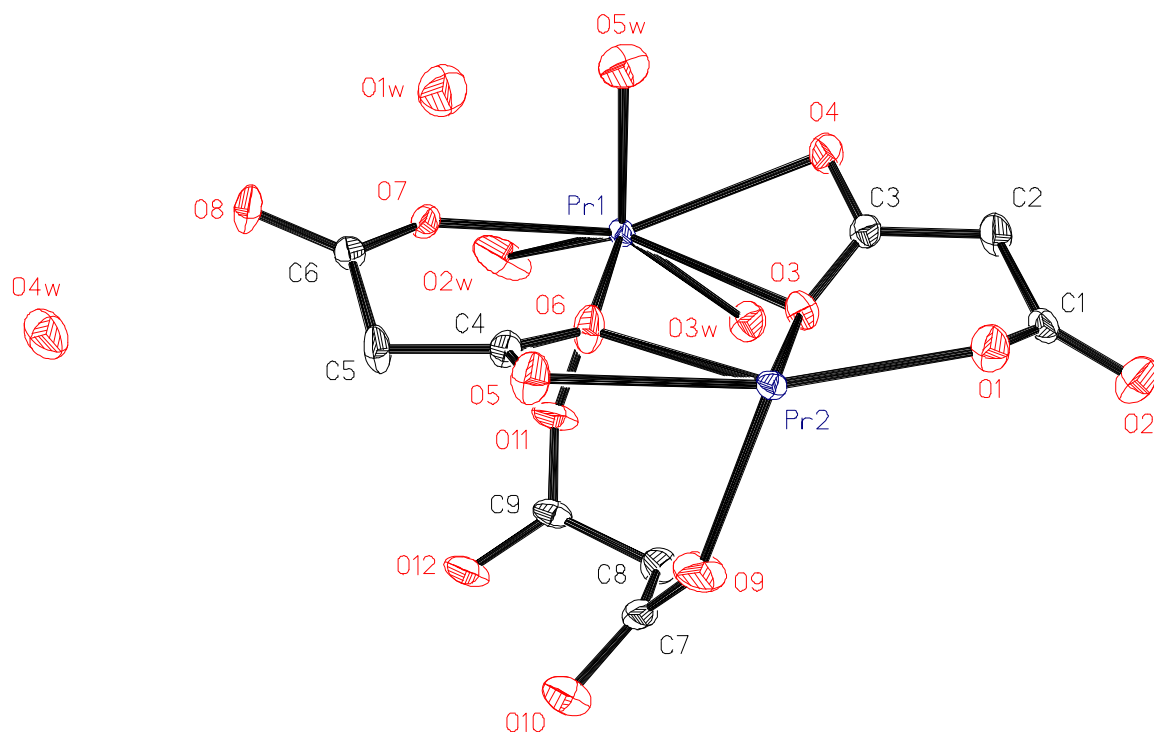
**Tabla 2.1.7.** Poliedro de coordinación de los átomos de Praseodimio.

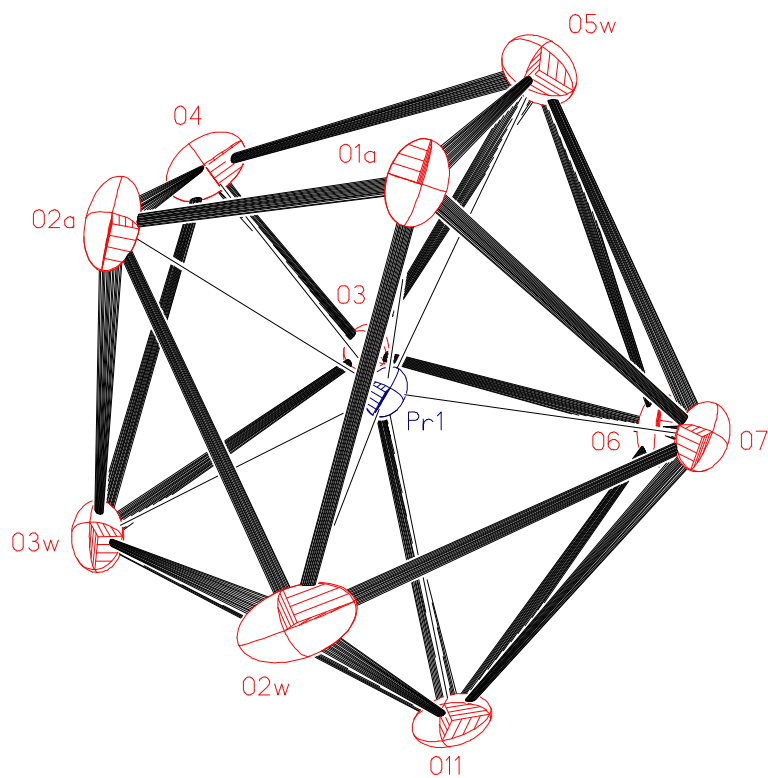
Atomo Pr1			
Distancias de enlace Pr-O (Å)			
Pr1-O3	2.684(4)	Pr1-O1a	2.719(5)
Pr1-O4	2.638(4)	Pr1-O2a	2.599(5)
Pr1-O6	2.572(4)	Pr1-O2w	2.584(6)
Pr1-O7	2.467(3)	Pr1-O3w	2.509(4)
Pr1-O11	2.433(4)	Pr1-O5w	2.530(5)
Distancias O...O (Å)			
O3...O4	2.193(7)	O4...O1a	4.186(8)
O3...O6	2.607(5)	O4...O2a	3.090(6)
O3...O11	3.634(6)	O4...O3w	2.955(7)
O3...O3w	3.043(6)	O4...O5w	2.908(6)
O3...O5w	3.507(6)	O7...O11	3.052(6)
O6...O7	2.718(5)	O7...O1a	2.744(6)
O6...O11	2.879(7)	O7...O2w	3.031(8)
O6...O5w	3.112(7)	O1a...O2a	2.170(6)
O11...O2w	2.722(8)	O1a...O2w	2.896(8)
O11...O3w	2.953(6)	O1a...O5w	2.748(7)
O2a...O2w	2.893(8)	O2w...O3w	3.275(7)
O2a...O3w	3.199(7)	O7...O5w	3.051(6)

a = 1+x, y, z

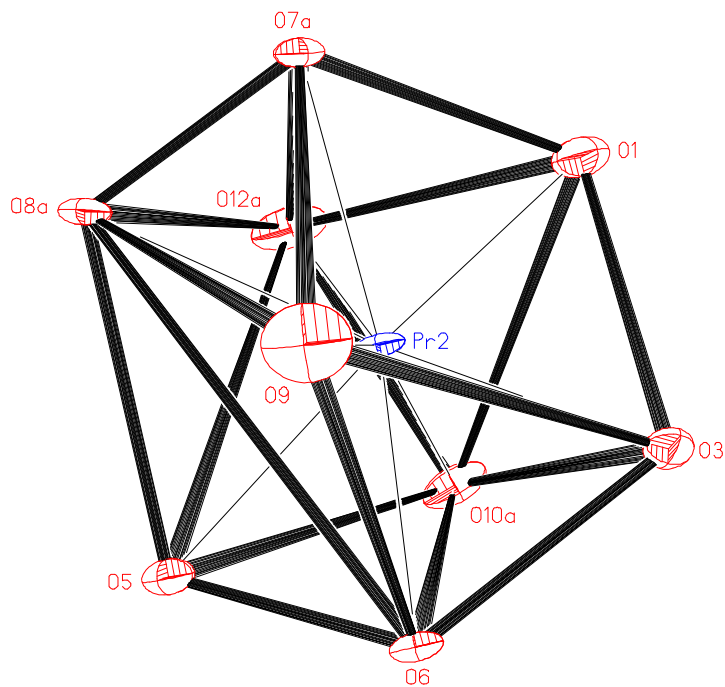
Atomo de Pr2.			
Distancias de enlace Pr-O (Å)			
Pr2-O1	2.450(4)	Pr2-O7b	2.534(4)
Pr2-O3	2.552(4)	Pr2-O8b	2.684(4)
Pr2-O5	2.614(4)	Pr2-O10c	2.442(4)

Pr2-O6	2.552(4)	Pr2-O12c	2.518(5)
Pr2-O9	2.393(5)		
Distancias O...O (Å)			
O1...O3	2.790(6)	O7b...O12c	2.952(6)
O1...O7b	2.744(6)	O3...O6	2.607(5)
O1...O10c	3.394(6)	O3...O9	3.514(7)
O1...O12c	3.023(7)	O3...O10c	3.027(6)
O5...O6	2.182(6)	O6...O9	3.048(7)
O5...O8b	3.117(6)	O6...O10c	2.937(7)
O5...O10c	2.285(6)	O9...O7b	2.969(6)
O5...O12c	3.889(6)	O9...O8b	2.976(7)
O5...O9	3.168(6)	O8b...O12c	2.890(7)
O7b..O8b	2.195(5)	O10c...O12c	2.832(7)

 $b = x-1, y, z$ 
 $c = 1-x, y-1/2, 1-z$ 

**Figura 2.1.3:** Vista de la unidad asimétrica del PRMALPL



a) Poliedro de coordinación del Pr1.

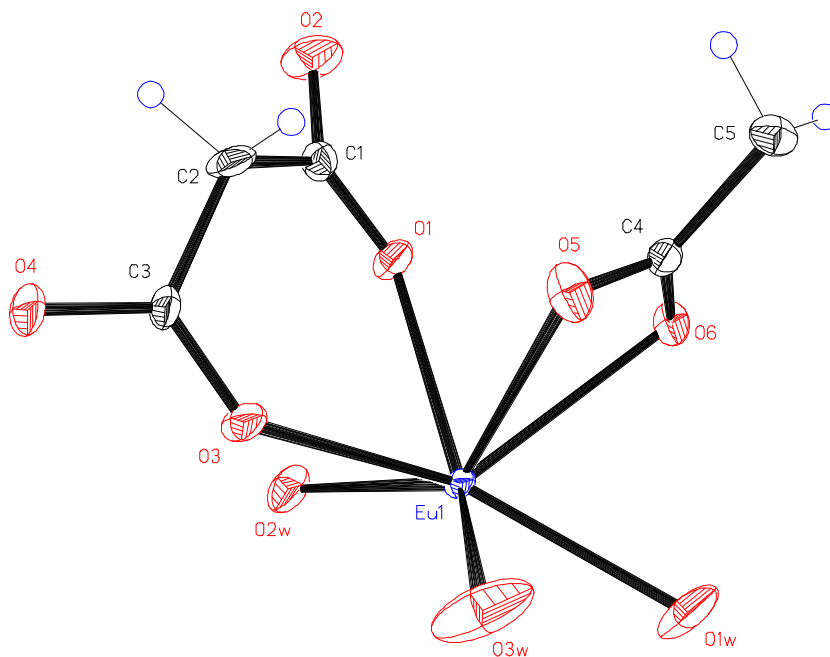


b) Poliedro de coordinación del Pr2.

**Figura 2.1.4.** Poliedros de coordinación de los átomos de Praseodimio.

- **EUMAL3D.**

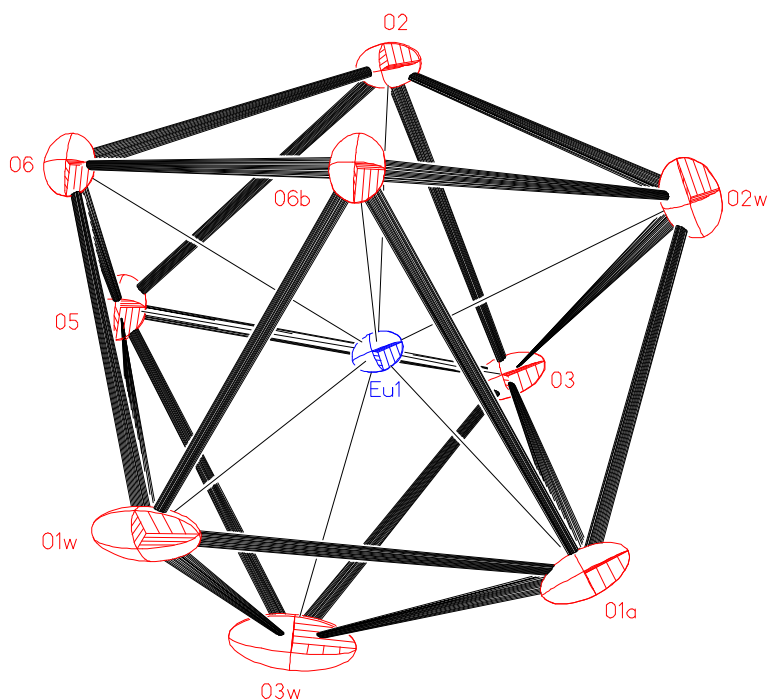
La unidad asimétrica que se muestra en la figura 2.1.5 consta de un átomo de europio, una unidad y media de malonato y tres moléculas de agua coordinadas al átomo de europio.



**Figura 2.1.5.** Unidad asimétrica del EUMAL3D.

El ion europio Eu1 está coordinado a nueve átomos de oxígeno formando un antiprisma cuadrado monoapuntado distorsionado. Los oxígenos provienen de tres malonatos distintos y tres moléculas de agua de coordinación. Las dimensiones se encuentran en la Tabla 2.1.8. Las distancias de enlace Eu-O están en el rango 2.319(4)-2.595(4) Å, su valor medio 2.458(5) Å, distancias de enlace ligeramente menores a las encontradas para los europios nonacoordinados del  $\text{Eu}(\text{HOCH}_2\text{COO})$  (Grenthe, 1969) y  $\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Hansson, 1973 (c)). La distancia Eu1-O6 es ligeramente más grande debido a que es parte del puente Eu1-O6-Eu1(1/2-x, 1/2-y, 1-z) formado por el grupo carboxilato C4O5O6. Puentes de oxígeno similares se encuentran en el  $\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Hansson, 1973 (c)),  $\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 6, 8$ ; Hansson, 1973 (a) y (b)) y también en numerosas estructuras de lantánidos con carboxilatos. La distancia Eu1-Eu1(1/2-x, 1/2-y, 1-

$z$ ) es 4.275(1) Å, siendo la siguiente distancia Eu-Eu más corta a través del puente carboxilato  $\text{Eu1-O1-C1-O2-Eu1}(1/2-x, -1/2+y, 1/2-z)$  6.564(2) Å



**Figura 2.1.6.** Poliedro de coordinación del átomo de Europio.

Iguales poliedros de coordinación se encuentran en el  $\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Hansson, 1973 (a)) y en el  $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Wenmei y *col.*, 1992). El  $\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  anteriormente publicado (Hansson, 1973 (c)), tiene dos iones europio independientes, uno está nonacoordinado y su poliedro de coordinación es un prisma trigonal triapicado, y el otro está octacoordinado formando un antiprisma cuadrado distorsionado.

**Tabla 2.1.8** Distancias de enlace dentro del poliedro de coordinación del europio.

Distancia Eu-O (Å)			
Eu1-O2	2.411(4)	Eu1-O6b	2.428(5)
Eu1-O3	2.353(7)	Eu1-O1w	2.470(6)
Eu1-O5	2.532(3)	Eu1-O2w	2.520(4)
Eu1-O6	2.595(4)	Eu1-O3w	2.493(6)

Eu1-O1a	2.319(4)		
Distancias O...O (Å)			
O6...O6b	2.644(4)	O3...O3w	2.897(8)
O6...O2	2.824(6)	O3...O1a	3.372(9)
O6...O1w'	2.824(6)	O2...O2w	2.776(5)
O6b...O2	3.272(7)	O2...O5	2.846(5)
O6b...O2w	2.929(7)	O2w...O1a	2.813(6)
O6b...O1w	2.862(5)	O5...O3w	2.960(6)
O6b...O1a	3.339(7)	O5...O1w	3.397(8)
O3...O2	2.806(7)	O3w...O1w	2.764(12)
O3...O2w	3.035(7)	O3w...O1a	2.913(7)
O3...O5	3.179(6)	O1w...O1a	3.048(7)
O5...O6	2.183(7)		

$$a = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$$

$$b = 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$$

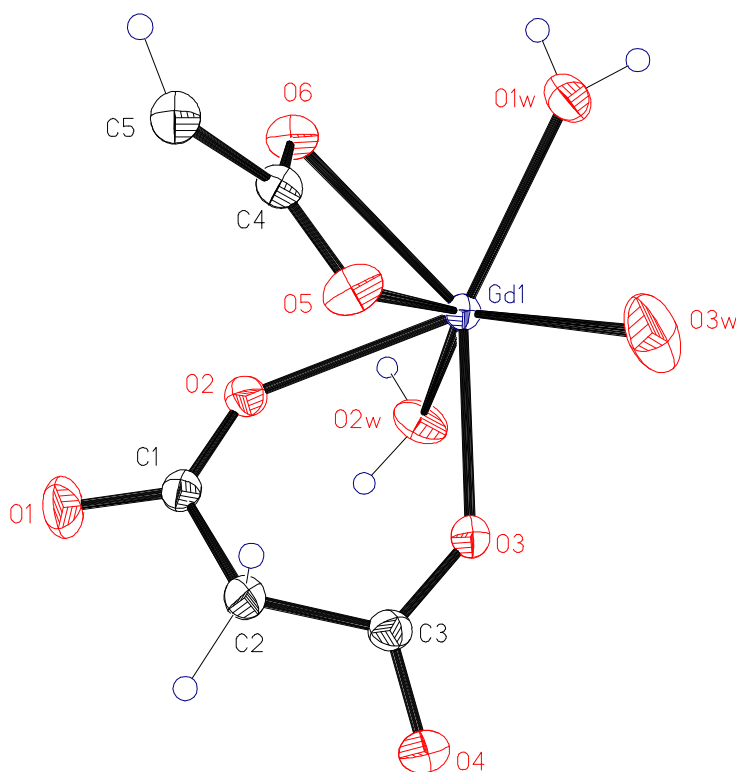
### • GDMAL3D.

En la unidad asimétrica el carbono metileno C5 está situado sobre un eje binario, por lo que ésta está formada únicamente por un átomo gadolinio, una unidad y media de malonato y tres moléculas de agua (Figura 2.17)

El átomo de gadolinio está coordinado por nueve átomos de oxígeno. El poliedro de coordinación es un prisma trigonal triapicado distorsionado; el cuál se muestra en la figura 2.1.8. Cinco átomos de carboxilatos O2, O3, O5, O1a, O6b ( $a = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ;  $b = 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$ ) y una molécula de agua, O1w, están situados en las esquinas del prisma trigonal. Las otras dos moléculas de agua O2w y O3w, y un oxígeno de un carboxilato, O6, están localizados en los planos ecuatoriales del prisma fuera del punto medio de las caras “rectangulares”.

El prisma trigonal está distorsionado; y esta distorsión puede deberse al hecho de que sus dos caras triangulares no son paralelas; la distancias entre los vértices correspondientes de ambos triángulos son 3.377(3), 3.362(3) y 3.275(3) Å respectivamente, la rotación de un triángulo con respecto al otro es de 3.78°. La distorsión con respecto a un

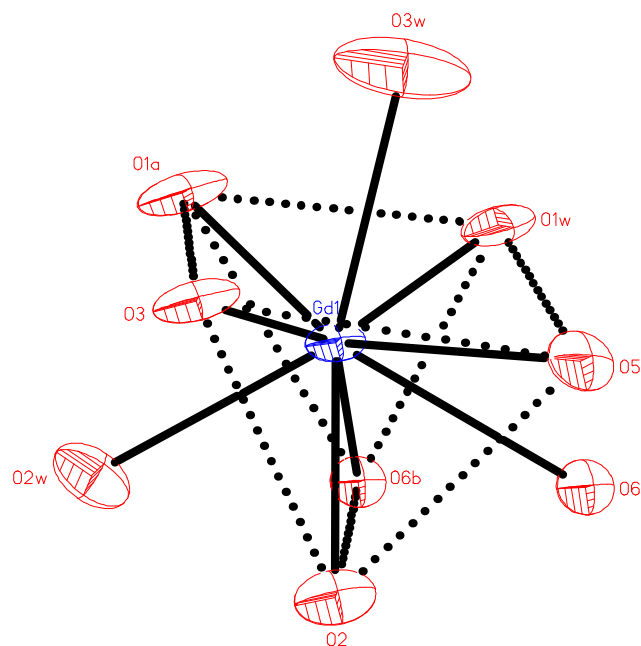
prisma trigonal perfecto (Stiefel y Brown, 1972) puede expresarse, también en función del ángulo  $\varphi$  ( $0^\circ$  para un prisma trigonal perfecto) y por el cociente  $s/h$  el cuál describe la compresión o la elongación del prisma (valor ideal 1.00). En el caso del compuesto aquí descrito estos valores son:  $\varphi = 11.22^\circ$  y  $s/h = 0.896$ .



**Figura 2.1.7.** Unidad asimétrica del átomo de Gadolinio.

El mismo tipo de poliedro de coordinación se ha encontrado para muchos complejos de lantánidos, por ejemplo  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Marrot y Trombe, 1994),  $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5)$  (Grenthe, 1969);  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$  (Hansson, 1970);  $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_3] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (Albertsson, 1970);  $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Albertsson, 1972 (a));  $\text{Na}_3[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3] \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Albertsson, 1968) ( $\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \& \text{Yb}$ );  $[\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$  (Oskarsson, 1971);  $\text{Eu}(\text{HOCH}_2\text{COO})_3$  (Grenthe, 1971);  $\text{Na}_3[\text{Nd}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_3] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (Albertsson, 1972 (c));  $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_3] \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Albertsson, 1972 (b)).





**Figura 2.1.8.** Poliedro de coordinación del gadolinio.

Las distancias de enlace dentro del poliedro de coordinación se encuentran en la Tabla 2.1.9. Nueve de las distancias entre átomos de oxígenos vecinos en el poliedro de coordinación se encuentran en el rango de 2.639-2.856 Å, lo que indica la existencia de contactos tipo van der Waals (Pauling, 1960).

Los oxígenos del carboxilato O6 y O6b forman puentes de oxígenos asimétricos entre dos iones gadolinio; las distancias Gd1-O6 y Gd1-O6b son 2.597(2) Å y 2.425(2) Å, respectivamente, al igual que en el caso del europio.

**Tabla 2.1.9.** Distancias de enlace dentro del poliedro de coordinación del gadolinio.

Distancia Gd-O (Å)			
Gd1-O2w	2.509(2)	Gd1-O3w	2.494(3)
Gd1-O2	2.413(2)	Gd1-O1a	2.308(2)
Gd1-O3	2.350(2)	Gd1-O6	2.597(2)
Gd1-O5	2.531(2)	Gd1-O6b	2.425(2)
Gd1-O1w	2.456(2)		

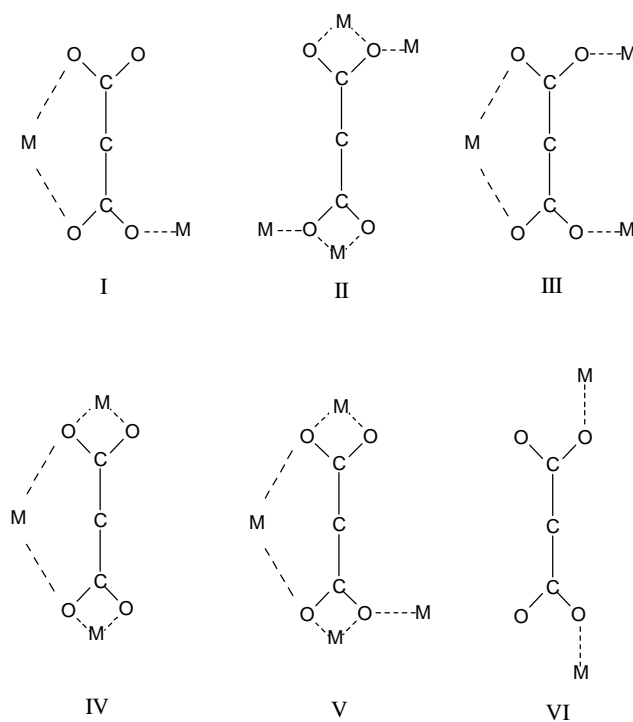
Distancias O...O (Å)			
O2w...O2	2.773(3)	O3...O1a	3.362(3)
O2w...O3	3.027(3)	O5...O1w	3.377(3)
O2w...O1a	2.805(3)	O5...O3w	2.961(3)
O2w...O6b	2.920(3)	O1w...O3w	2.751(4)
O2...O3	2.802(3)	O1w...O1a	3.031(4)
O2...O5	2.853(3)	O1w...O6	2.816(3)
O2...O6	2.827(3)	O1w...O6b	2.856(3)
O2...O6b	3.275(3)	O3w...O1a	2.896(4)
O3...O5	3.182(3)	O1a...O6b	3.331(3)
O3...O3w	2.899(4)	O6...O6b	2.639(3)

$$a = 1-x, \frac{1}{2} +y, \frac{1}{2} -z$$

$$b = \frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, \frac{1}{2} -z$$

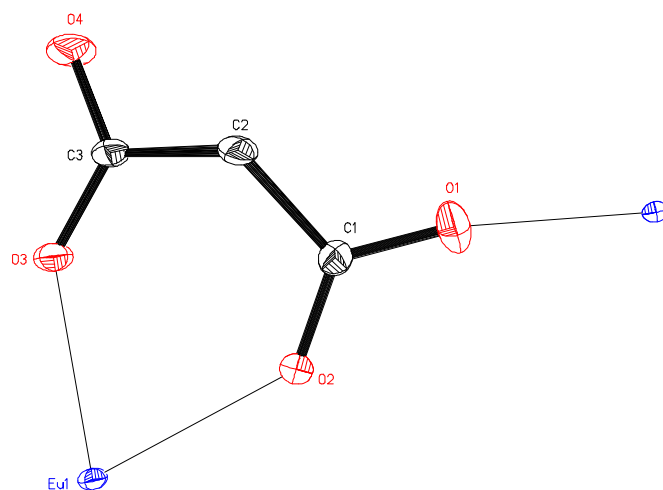
### 2.1.5.2. El ligando malonato.

Los iones malonato de los cuatro productos en estudio presentan seis coordinaciones diferentes:

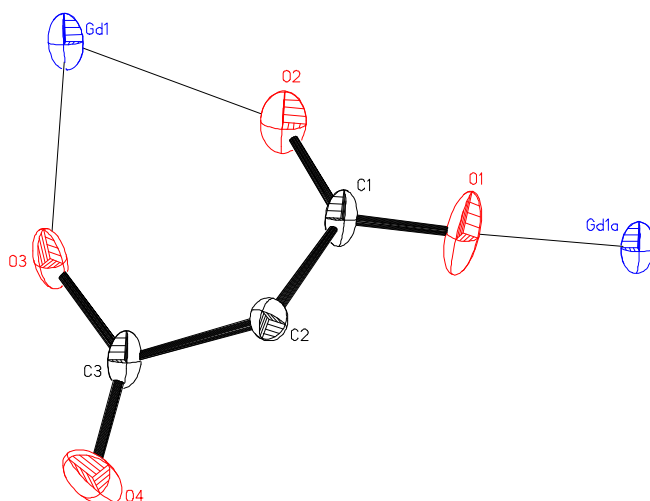


**Figura 2.1.9:** Conformaciones de los iones malonato.

En la primera (I) uno de los oxígenos de cada carboxilato se unen al átomo metálico formando un anillo de seis miembros, y el otro átomo de oxígeno de uno sólo de los carboxilatos se una a otro ion metálico; este tipo de conformación la encontramos en los malonatos de Europio y de Gadolinio. En ambos casos los anillos adoptan una conformación de barco. En la figura 2.1.10 se muestran los iones malonato de ambos compuestos. Similares conformaciones de anillo se encuentran para el  $\text{Nd}_2(\text{mal})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y para  $\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Hansson, 1973 (a) y (c)).



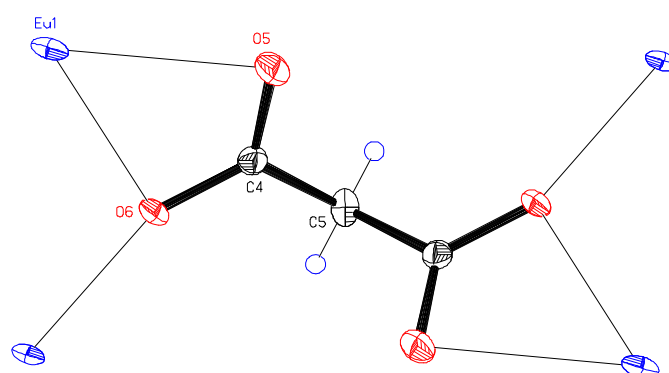
a) Malonato de Europio.



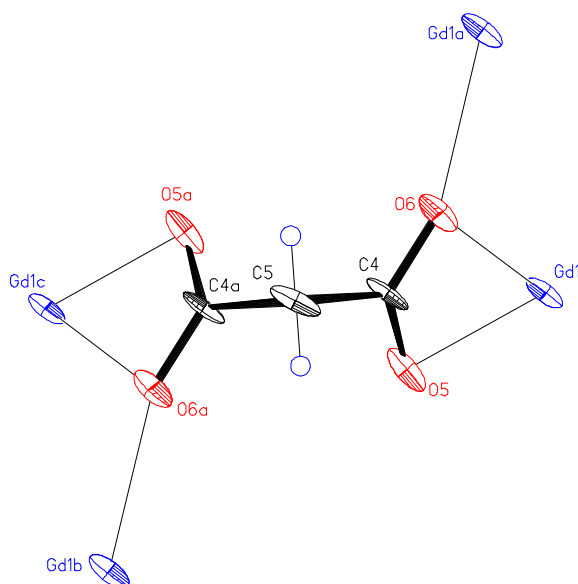
b) Malonato de Gadolinio.

**Figura 2.1.10.** Conformación I de los iones malonato en los compuestos EUMAL3D y GDMAL3D

La segunda conformación (II) también la presentan los malonatos de Europio y de Gadolinio (Figura 2.1.11). Cada grupo carboxilato puede describirse como un puente-quelato, ambos oxígenos están enlazados al mismo ion metálico formando un anillo de cuatro miembros, y uno de ellos forma además un enlace adicional con un segundo ion metálico, formando un puente asimétrico. La distancia entre iones metálicos a través de este puente  $\mu$ -oxo es para el Europio y 4.2763(3) Å para el Gadolinio. Este tipo de puente es común en estructuras de carboxilatos-lantánidos. Se encuentra en  $\text{Nd}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2)\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Oskarsson, 1971),  $\text{K}_2\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Sadikov y col., 1967 (a)) y  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$  (Sadikov y col., 1967 (b)).



a) Malonato de Europio.

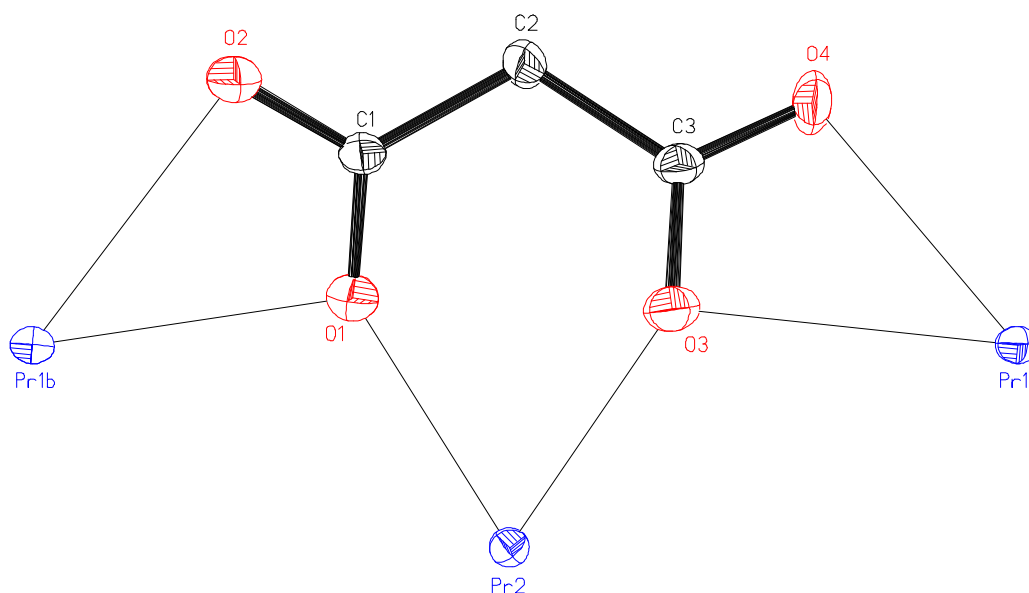


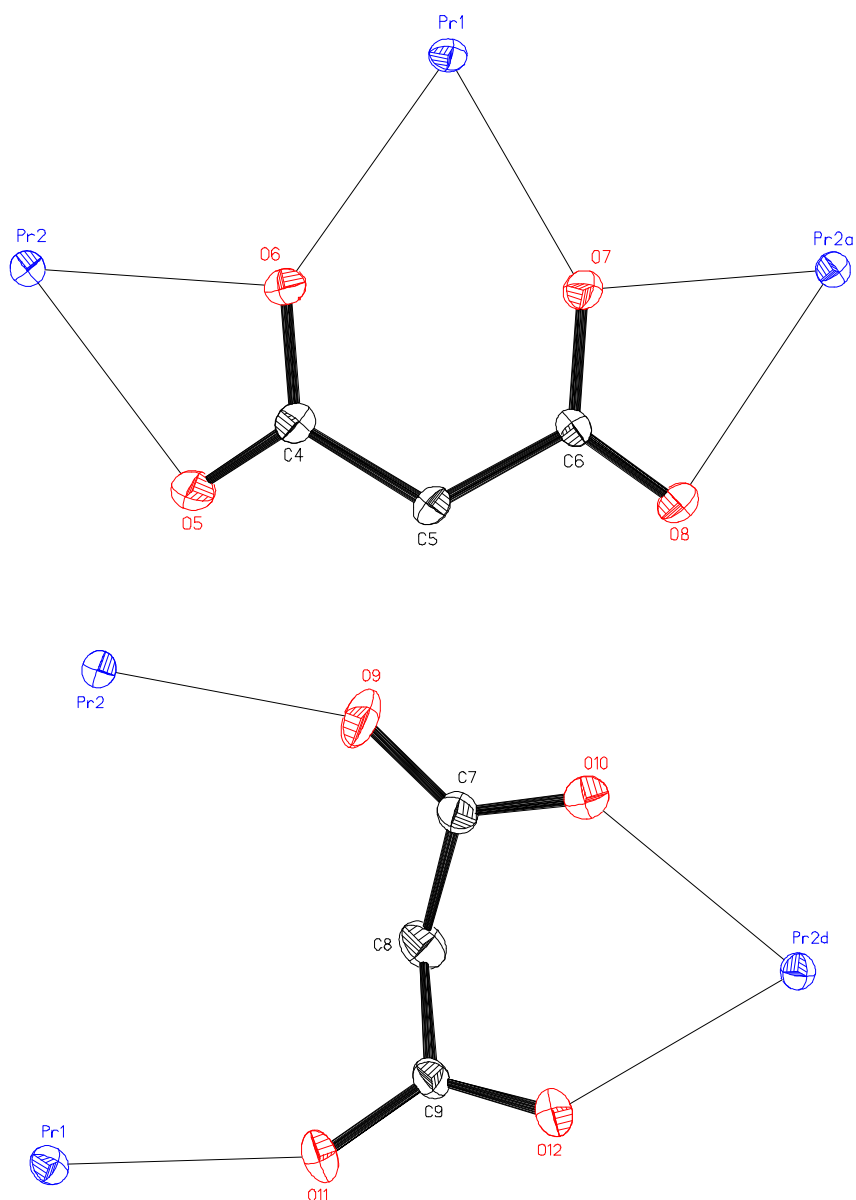
b) Malonato de Gadolinio.

**Figura 2.1.11.** Conformación II de los iones malonato en los compuestos EUMAL3D y GDMAL3D

La tercera conformación (III) la presenta uno de los iones malonato independientes del malonato de Praseodimio. Uno de los oxígenos de cada grupo carboxilato se enlazan a un mismo átomo de Praseodimio, formando un anillo quelato de seis miembros que adopta la conformación de barco. Los otros dos oxígenos de cada grupo carboxilato se enlazan cada uno de ellos con un átomo de Praseodimio diferente.

La cuarta conformación (IV) la presentan los otros dos iones independientes del malonato de Praseodimio, donde cada ion malonato se enlaza a tres iones de praseodimio diferentes, formando tres anillos quelatos, uno de seis miembros y dos de cuatro. Formándose un puente  $\mu$ -oxo entre dos iones metálicos similar al formado en los compuestos de Europio y Gadolinio, la distancia entre iones de Praseodimio a través de estos puentes son  $4.2303(10)$  Å ( $\text{Pr}2 \cdots \text{Pr}1(-1+x, y, z)$ ), donde el oxígeno O1 hace de puente;  $4.4605(9)$  Å ( $\text{Pr}1 \cdots \text{Pr}2$ ) donde los oxígenos O3 y O6 forman el puente; y finalmente  $4.2299(10)$  Å ( $\text{Pr}1 \cdots \text{Pr}2(1+x, y, z)$ ) cuando el átomo puente es el oxígeno O7. En ambos casos los anillos de seis miembros adoptan conformaciones de barco. Las conformaciones de los iones malonatos son similares a las encontradas para el  $\text{Nd}_2\text{mal}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}_2\text{mal}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Eu}_2\text{mal}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Hansson, 1973 (a), (b) (c)). En la figura 2.1.12 se muestra los tres iones del malonato de Praseodimio.

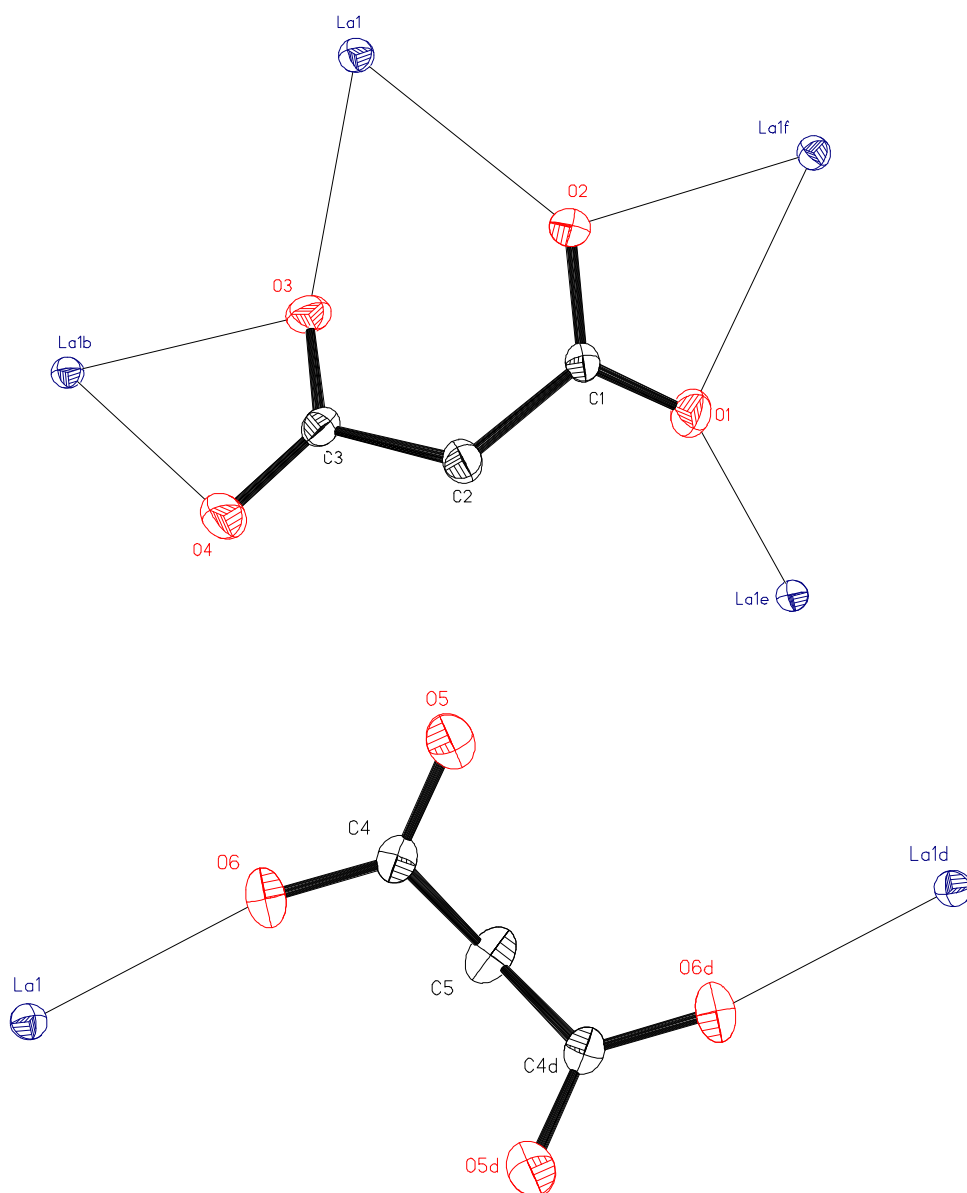




**Figura 2.1.12.** Conformaciones III y IV en los iones malonato del PRMALPL

Las dos últimas conformaciones (V y VI) se presentan en el malonato de Lantano. En la conformación (V), el ion malonato quela tres veces al átomo de lantano, formando dos anillos de cuatro miembros y uno de seis, este anillo adopta una conformación de media silla, la desviación del átomo de lantano con respecto al plano es  $-1.9067(5)$  Å. Esta misma formación de tres anillos quelatos se encuentra en uno de los malonatos del  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Marrot y Trombe, 1994). Además uno de los oxígenos de un solo carboxilato, O1, forma un enlace adicional con otro átomo de lantano formando un puente La-O-La. Este ligando forma tres puentes de este tipo de forma que la distancia

media La...La a través de este puente sea 4.466(4) Å. El segundo ligando malonato forma enlaces monodentados con el átomo de lantano (conformación VI), uno de los oxígenos de cada carboxilato se une al átomo de lantano con una distancia de enlace de 2.412(4) Å, esta conformación es diferente a la encontrada para el  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Marrot y Trombe,1994) donde el segundo malonato queda una sola vez al lantano formando un anillo de cuatro miembros. En la figura 2.1.13 se muestran los iones malonatos para el compuesto de Lantano.



**Figura 2.1.13.** Conformaciones V y VI del ion malonato en el compuesto LAMAL3D.

Las distancias y ángulos de enlace de los iones malonato de cada compuesto se encuentran en el apéndice.II, éstas son similares a las encontradas en la literatura, salvo el ángulo de enlace C7-C8-C9 ( $108.5(4)^\circ$ ) del ion malonato que adopta la conformacion III, correspondiente al PRMALPL. Los valores medios de las distancias y angulos de enlace se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 2.1.10.** Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) medios de los iones malonato.

C-O	1.255(6)	C-C	1.512(7)
O-C-O	122.7(4)	C-C-O	119.0(4)
C-C-C	115.1(4)		

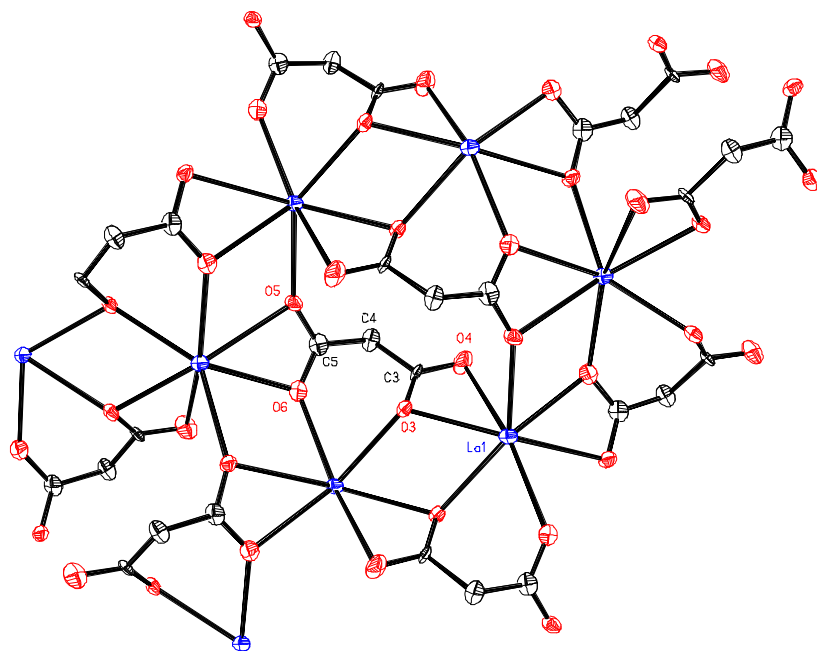
Los grupos carboxilatos C-COO de cada ion malonato son planos (Apéndice II, Volumen 2). La separación intramolecular media entre dos oxígenos de grupos carboxílatos diferentes es  $2.792(5) \text{\AA}$  para los iones malonato que forman anillos quelatos de seis miembros (conformaciones I, III, IV y V); y  $3.384(4) \text{\AA}$  y  $3.435(5) \text{\AA}$  para la conformacion II y VI, respectivamente. La distancia media entre oxígenos dentro de un mismo grupo carboxilato es  $2.196(5) \text{\AA}$ , encontrándose que este valor es ligeramente menor cuando ambos átomos de oxígeno del mismo grupo carboxilato se unen al mismo ion metálico.

### 2.1.5.3. Estructura Cristalina

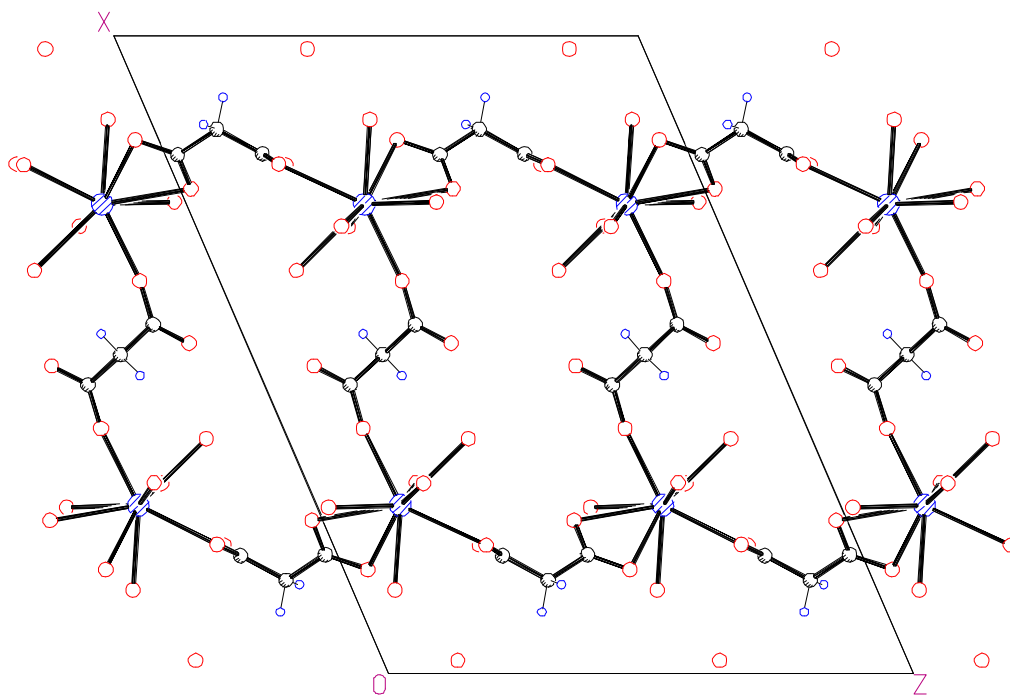
- **LAMAL3D.**

La estructura cristalina es una red tridimensional. Uno de los ligandos malonato enlaza los átomos de lantano formando redes bidimensionales paralelas al plano (011) tal como muestra la figura 2.1.14. Estas redes se enlazan entre sí por medio del segundo ion malonato, formando así la red tridimensional, tal como se muestra en la figura 2.1.15.





**Figura 2.1.14.** Proyección a lo largo del eje *a* de la red cristalina del compuesto LAMAL3D



**Figura 2.1.15.** Proyección a lo largo del eje *b* de la red cristalina del compuesto LAMAL3D

Las tres moléculas de agua contribuyen a la formación de puentes de hidrógeno dentro de la red. Las moléculas O1w y O2w forman tres puentes de hidrógeno con átomos de oxígeno de los iones malonato, además del que existe entre ambas aguas. La molécula O3w forma dos puentes de hidrógeno con los dos carbonos metilenos de ambos iones malonato independientes. La tabla siguiente recoge la geometría de estos enlaces:

**Tabla 2.1.11.** Puentes de hidrógeno dentro del LAMAL3D.

D-H	D...A	H...A	D-H...A
C2-H22	C2...O3w	H22...O3w	C2-H22...O3w
1.07(6)	3.186(15)	2.33(7)	136(5)
O1w-H1w	O1w...O2wa	H1w...O2wa	O1w-H1w...O2wa
.82(7)	2.763(6)	1.97(7)	164(7)
O1w-H2w	O1w...O5b	H2w...O5b	O1w-H2w...O5b
.71(9)	2.764(5)	2.20(9)	137(10)
O2w-H3w	O2w...O5c	H3w...O5c	O2w-H3w...O5c
.73(8)	2.705(5)	1.98(8)	172(9)
O2w-H4w	O2w...O4d	H4w...O4d	O2w-H4w...O4d
.98(7)	2.687(5)	1.76(7)	156(6)
C5-H5	C5...O3we	H5...O3we	C5-H5...O3we
1.10(7)	3.399(18)	2.55(7)	133(5)

$$a = -3/2+x, 1/2+y, 3/2-z$$

$$b = -3/2-x, 1/2-y, 1-z$$

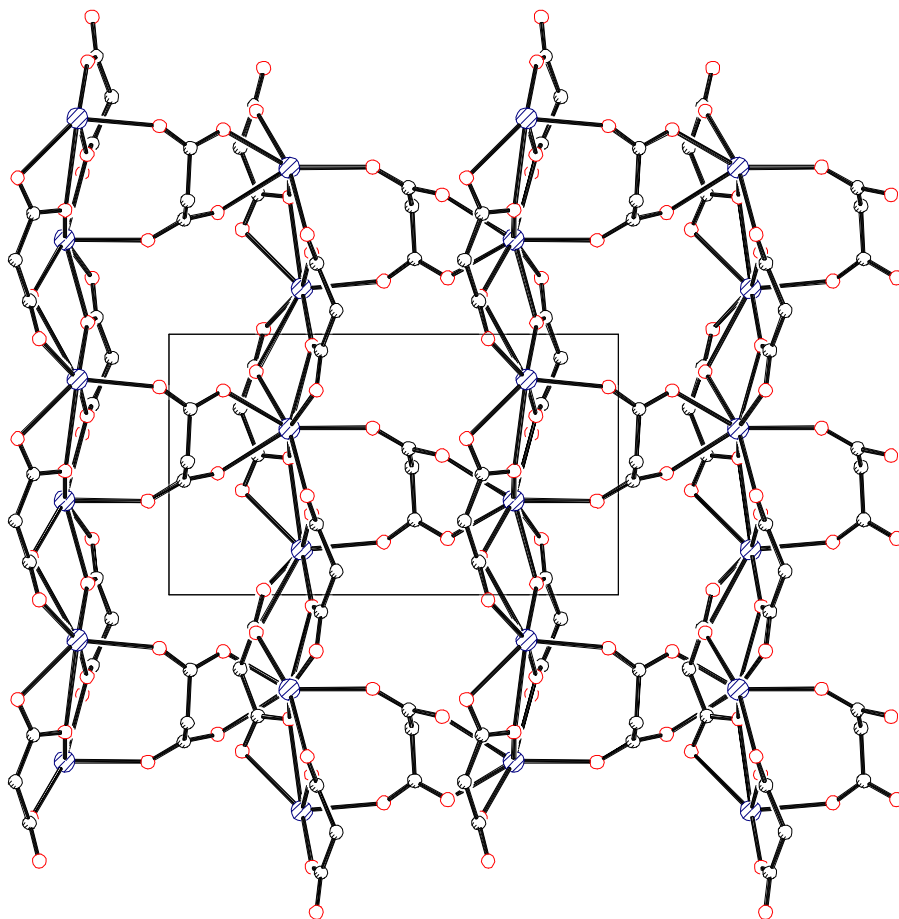
$$c = 2-x, y, 3/2-z$$

$$d = x, 1-y, 1/2+z$$

$$e = 2-x, y-1, 3/2-z$$

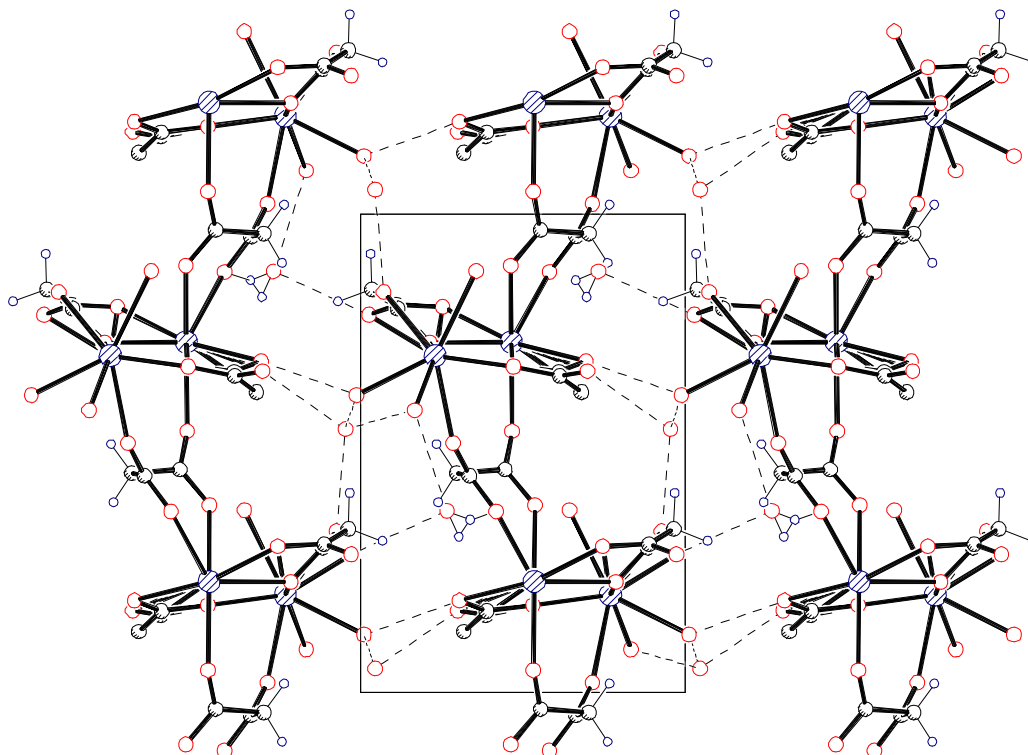
- **PRMALPL.**

La estructura cristalina consiste en redes bidimensionales en el plano  $ab$ , enlazadas entre sí por iones malonato (figura 2.1.16.). Las redes interaccionan unas con otras por medio de puentes de hidrógeno (figura 2.1.17). de forma que la distancia mínima entre praseodimios de diferentes redes sea  $\text{Pr1}\cdots\text{Pr2} (x, y, 1+z) 7.079(2) \text{ \AA}$ .



**Figura 2.1.16.** Proyección a lo largo del eje  $c$  del compuesto PRMALPL.

Tres de las cinco moléculas independientes O2w, O3w y O5w están coordinadas directamente a uno de los átomos de praseodimio Pr1. Las distancias de enlace se encuentran en la Tabla 2.1.6, siendo su valor medio  $2.541(5) \text{ \AA}$ . Las otras dos, O1w y O4w, son aguas de cristalización. Estas dos aguas y una de las aguas de coordinación, O3w, forman los puentes de hidrógeno que enlazan las redes bidimensionales, los valores de estos enlaces se encuentran en la Tabla 2.1.12.



**Figura 2.1.17.** Proyección a lo largo del eje  $a$  de la red cristalina del compuesto PRMALPL. En trazos se muestran los puentes de hidrógeno existentes entre capas.

**Tabla 2.1.12:** Distancias  $D\cdots A$  (Å) en el PRMALPL.

$D\cdots A$		$D\cdots A$	
O1w...O2g	2.820(7)	O4w...O4i	2.858(7)
O1w...O11h	2.976(7)	O4w...O8	2.729(7)
O1w...O12h	3.006(8)	O4w...O2we	2.880(9)
O1w...O2wh	2.852(8)	O4w...O3wg	2.815(7)
O3w...O5f	2.724(6)	O4w...H8A-C8g	2.603(5)

$$e = x, y, 1-z$$

$$g = 1+x, y, 1+z$$

$$h = 2-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$$

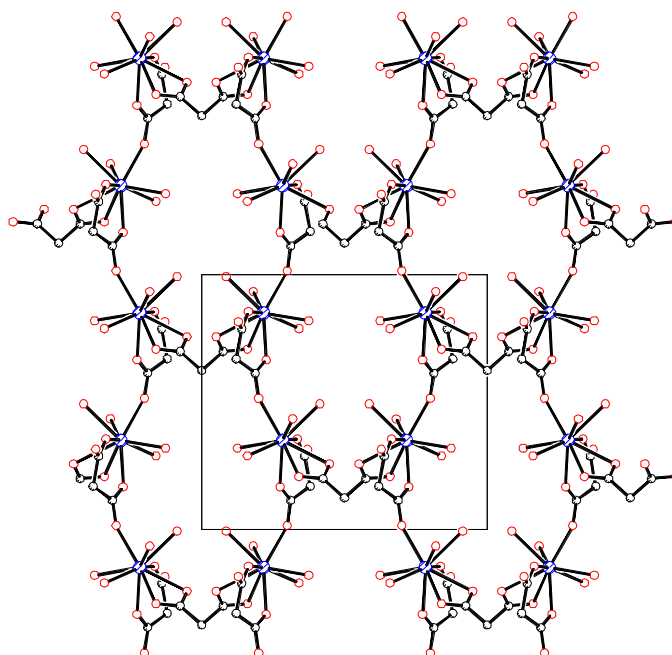
$$f = x, y, z-1$$

$$i = 2-x, y-\frac{1}{2}, 1-z$$

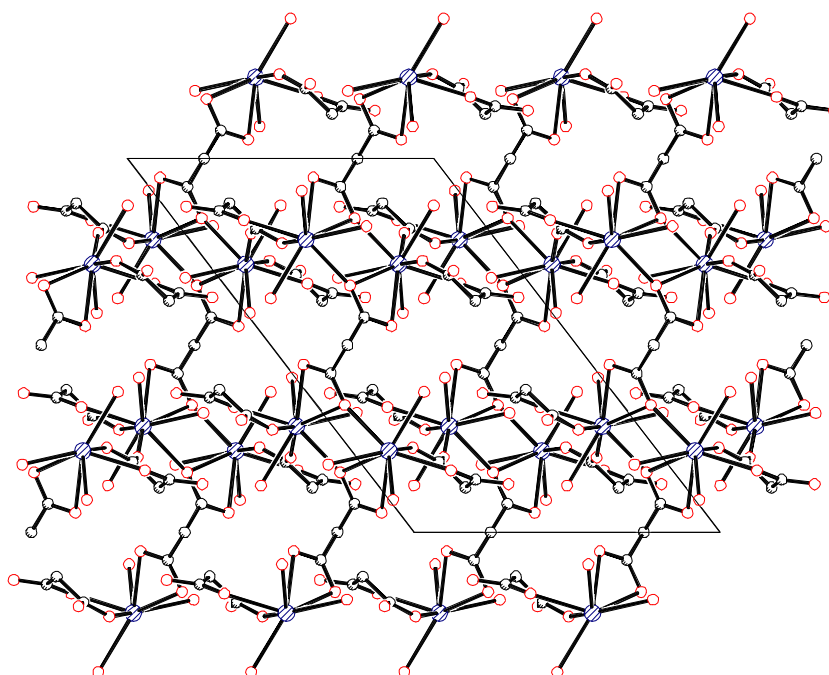
Dentro de la red bidimensional existe también un puente de hidrógeno entre una de las moléculas de aguas coordinadas O2w y un oxígeno de carboxilato O9,  $O2w\cdots O9(1+x, y, z)$  3.151(7) Å.

• **EUMAL3D.**

La estructura cristalina está formada por una red tridimensional de átomos de Europio unidos por iones malonato. El tamaño medio de la cavidad es  $4.627(6) \text{ \AA}^3$ .



a) Vista de la red tridimensional a lo largo del eje *c*



b) Proyección a lo largo del eje *b* ac.

**Figura 2.1.18.** Diferentes proyecciones de la red cristalina del compuesto EUMAL3D

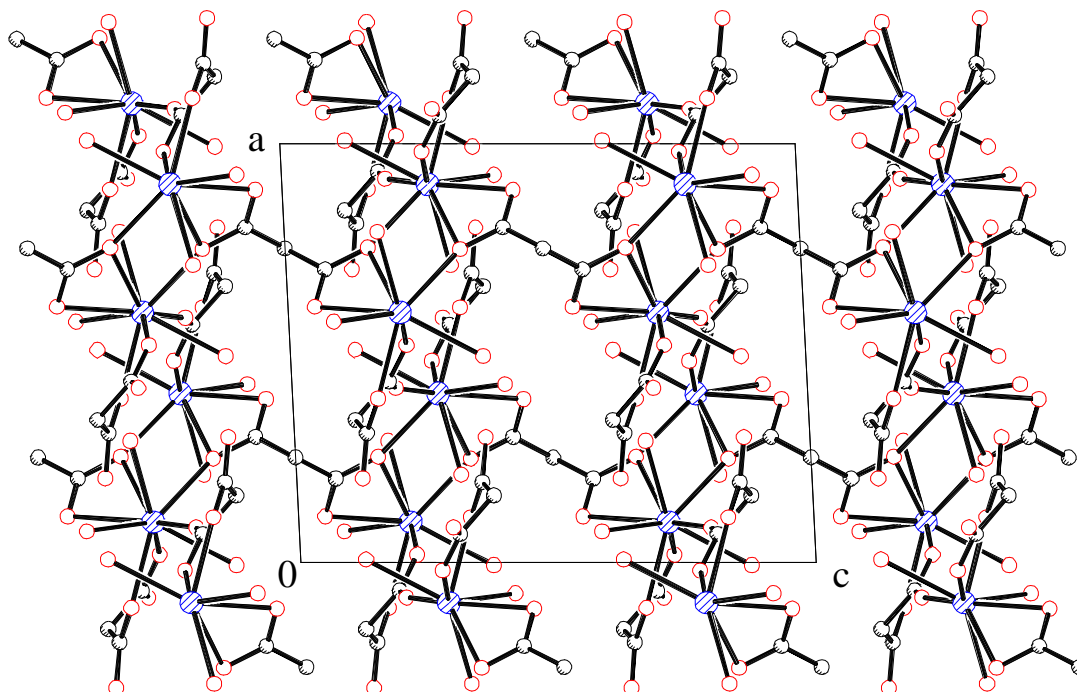
Hay tres moléculas de agua no equivalentes las cuáles están coordinadas directamente al átomo de europio. Cada una de las moléculas de agua interviene en un puente de hidrógeno. Las moléculas O1w, y O2w forman un puente de hidrógeno con átomos de oxígeno de uno de los iones malonato. La tercera molécula de agua, O3w, forma un puente con otra molécula de agua. Las distancias de enlace D··A en los puentes de hidrógeno están recogidas en la siguiente tabla.

**Tabla 2.1.13:** Distancias de enlace de los puentes de hidrógeno (Å).

O1w···O2e	2.714(9)	O2w···O4f	2.705(8)
O3w···O3wg	2.797(12)		
$e = \frac{1}{2} -x+, \frac{1}{2} -y, 1-z$		$f = \frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$	
$g = 1-x, -1-y+, -z+1$			

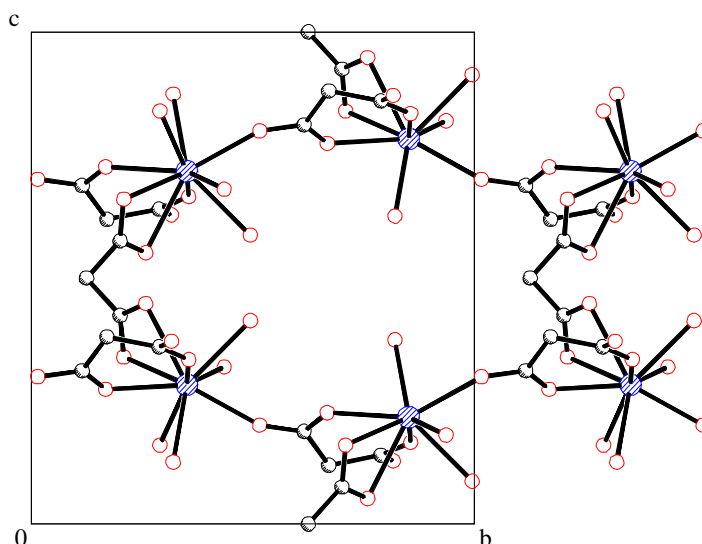
• **GDMAL3D.**

La estructura cristalina viene determinada por la formación de una red tridimensional de átomos de gadolinio enlazados por malonatos (Figura 2.1.19).



**Figura 2.1.19.** Vista de la red tridimensional según el eje *b*.

Las cavidades de esta red tridimensional se disponen según el plano *bc* tal como se muestra en la figura 2.1.20. La cavidad de tamaño medio 7.449(4) Å, se encuentra ocupada por cuatro moléculas de agua de coordinación:



**Figura 2.1.20.** Cavidad de la red tridimensional.

Hay tres moléculas de agua no equivalentes las cuáles están coordinadas directamente al átomo de gadolinio. Las distancias de enlace Gd-O<sub>w</sub> se encuentran en la Tabla 2.1.9.

Las distancias de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y oxígenos de los iones malonato fuera del poliedro de coordinación, se encuentran en la Tabla 2.1.14. La molécula de agua O1<sub>w</sub> forma un enlace de hidrógeno con el oxígeno O1 del primer ion malonato. Otro oxígeno del primer ion malonato del otro carboxilato, O4, forma un enlace de hidrógeno con la molécula de agua O2<sub>w</sub>. La tercera molécula de agua O3<sub>w</sub> forma dos enlaces de hidrógeno con la molécula O3<sub>w</sub>(2-x, -y 1-z), y con un oxígeno de un carboxilato O4 (x-1/2, 1-y, z).

**Tabla 2.1.14:** Distancias de enlace de los puentes de hidrógeno (Å).

D-H...A		D...A	
O1 <sub>w</sub> -H11...O2 <sub>b</sub>	2.731(3)	O3 <sub>w</sub> ...O3 <sub>wd</sub>	2.819(4)
O2 <sub>w</sub> -H22...O4 <sub>c</sub>	2.723(3)	O3 <sub>w</sub> ...O4 <sub>f</sub>	2.750(4)
b = -x+ 1/2 , -y+ 1/2 , -z+ 1/2		c = -x+3/2, -y+ 1/2 , -z+ 1/2	
d = -x+1, -y+1, -z+1		f = x- 1/2 , 1-y, z	

## 2.1.6. Propiedades magnéticas.

### 2.1.6.1 Aproximación del ion libre.

La estructura electrónica de los iones lantánidos ha sido largamente estudiada, en relación con las investigaciones derivadas de los espectros de EPR (Abragam, 1970; Orton, 1968) y los espectros ópticos (Dieke, 1968) obtenidos cuando dichos iones se encuentran en el interior de enrejados diamagnéticos. La interpretación precisa de los datos experimentales en compuestos con iones lantánidos se encuentra con un gran número de dificultades en la mayoría de los casos (Siddall, 1976; Casey, 1976). Esto es consecuencia primordial de que en el estudio de las propiedades magnéticas, el momento angular orbital no puede ser ignorado. Algunos modelos han sido desarrollados para geometrías cúbicas o axiales pero, la simetría real es generalmente muy baja en la mayoría de los compuestos moleculares.

Las propiedades magnéticas de las tierras raras son muy diferentes a las que presentan los elementos de transición, ya que los orbitales 4f están apantallados de los campos externos por los orbitales 5s y 5p. Los estados de energía de una configuración 4f<sup>n</sup> son poco sensibles al entorno de coordinación de la tierra rara, es decir, a la acción del campo cristalino y podemos considerar en primera aproximación, que las propiedades magnéticas de sus compuestos son prácticamente las de los iones lantánidos libres. El elevado valor del parámetro de acoplamiento espín-órbita es otra particularidad importante de las tierras raras. Estos varían, en efecto, desde unos 600 a 3000 cm<sup>-1</sup>.

De este hecho se deriva que los estados de energía (Kahn, 1992) de los iones lantánidos libres pueden ser descritos, en una buena aproximación, por el esquema de acoplamiento de Russel-Saunders, es decir, por combinación de los momentos angular orbital y de espín según:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.1)$$

donde  $|\mathbf{L}-\mathbf{S}| \leq J \leq \mathbf{L}+\mathbf{S}$ . El estado fundamental tiene el valor más pequeño de J para las configuraciones comprendidas entre 4f<sup>1</sup> a 4f<sup>6</sup> y el valor más alto de J para las configuraciones 4f<sup>8</sup> a 4f<sup>13</sup>. La separación de energía entre el estado de más baja energía y el primer estado excitado varía desde algunos centenares a varios miles de cm<sup>-1</sup>. Si dicha separación de energía es pequeña, el primer estado excitado estará poblado térmicamente, pero si es grande, solamente el estado fundamental estará poblado.



Los estados del ion libre con un mismo valor del momento angular  $J$ , que aparecen para diferentes términos  $^{2S+1}\Gamma_J$ , pueden mezclarse debido al acoplamiento espín-órbita. Los estados resultantes del desdoblamiento pueden ser mezclados por el campo de los ligandos, con la consiguiente complicación de las propiedades magnéticas. Una primera aproximación consiste en despreciar los efectos del campo de los ligandos, con lo cual no se produciría dicha mezcla. En esta aproximación nos encontramos con un problema conocido, un sistema que presenta un estado fundamental aislado  $^{2S+1}\Gamma_J$ , donde  $J, L, S$  son buenos números cuánticos. En presencia de un campo magnético el estado  $^{2S+1}\Gamma_J$  da lugar al nacimiento de  $2J+1$  niveles, donde las respectivas funciones de onda pueden describirse como  $|J, M_J\rangle$ , con  $-J \leq M_J \leq J$ .

El momento magnético  $\mathbf{M}$  se define como

$$\mathbf{M} = \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \quad (2.2)$$

$\mathbf{M}$  no es codireccional con el momento angular  $\mathbf{J}$  definido anteriormente, debido al factor giromagnético. Este comentario aparece ilustrado en la figura 2.1.18 debido al movimiento rápido de precesión de  $\mathbf{M}$  alrededor de la dirección de  $\mathbf{J}$ , es posible asumir que la componente BC de  $\mathbf{M}$  alcanza un valor nulo para cualquier tiempo finito, y que solamente debe considerarse la componente AC de  $\mathbf{M}$ , a lo largo de la dirección de  $\mathbf{J}$ . El valor de  $\alpha_L$  denota el ángulo entre  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{J}$ , mientras que  $\alpha_S$  denota el ángulo entre  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{J}$ . A partir de los vectores implicados se obtienen las siguientes expresiones

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L}\mathbf{J} \cos \alpha_L \quad (2.3)$$

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - 2\mathbf{S}\mathbf{J} \cos \alpha_S \quad (2.4)$$

Las proyecciones de las componentes de  $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{S}$  en función de  $\mathbf{J}$  se pueden expresar como

$$\mathbf{L} \cos \alpha_L = (\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2\mathbf{J} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{S} \cos \alpha_S = (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)/2\mathbf{J} \quad (2.6)$$

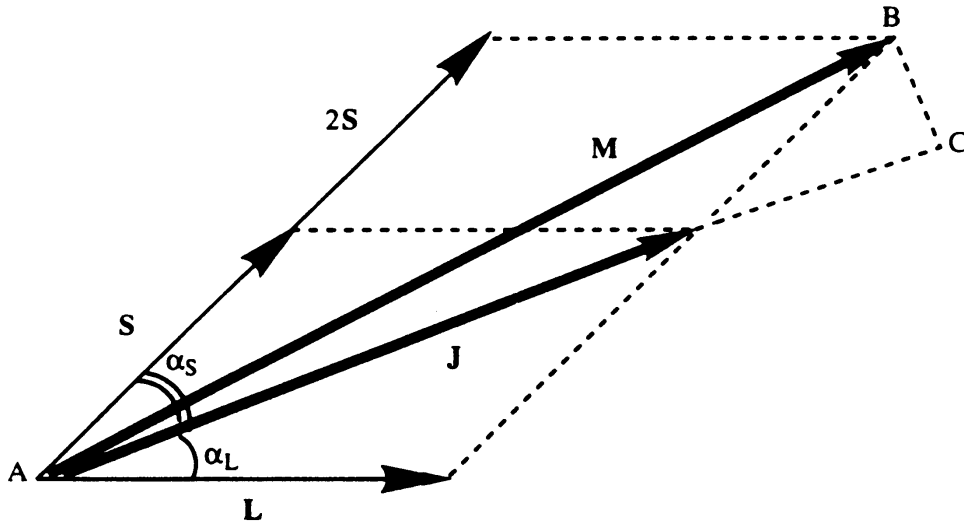


Figura 2.1.18. Vectores del momento magnético  $\mathbf{M}$  y momento cinético  $\mathbf{J}$ .

De esta forma la perturbación Zeeman se puede expresar como

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{ZE} &= \beta(\mathbf{L} \cos \alpha_L + 2\mathbf{S} \cos \alpha_S)\mathbf{H} \\ &= \beta[(\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2\mathbf{J} + (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)/\mathbf{J}]\mathbf{H} \\ &= \beta[3/2 + (\mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)/2\mathbf{J}^2]\mathbf{J}\mathbf{H} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Los valores propios de  $\mathbf{L}^2$  y  $\mathbf{S}^2$  son  $L(L+1)$  y  $S(S+1)$ , respectivamente, donde  $\mathbf{H}_{ZE}$  toma la forma

$$\mathbf{H}_{ZE} = \beta[3/2 + (S(S+1) - L(L+1))/2J(J+1)]\mathbf{J}\mathbf{H} \quad (2.8)$$

Las energías de cada una de las  $(2J+1)$  componentes, a priori degeneradas, son entonces

$$E(J, M_J) = \langle J, M_J | \mathbf{H}_{ZE} | J, M_J \rangle = \beta g_J M_J H \quad (2.9)$$

con

$$g_J = 3/2 + (S(S+1) - L(L+1))/2J(J+1) \quad (2.10)$$

Para un estado puro de espín ( $L=0$ ), obtenemos  $g_J = g_S = 2$  y para un estado puramente orbital ( $S=0$ ), obtenemos  $g_J = g_L = 1$ . Aparece una indeterminación en la expresión anterior cuando  $J=0$  ya que los valores de  $L$  y  $S$  son iguales. En dicho caso tomaremos el valor de  $J = S - L$  de donde

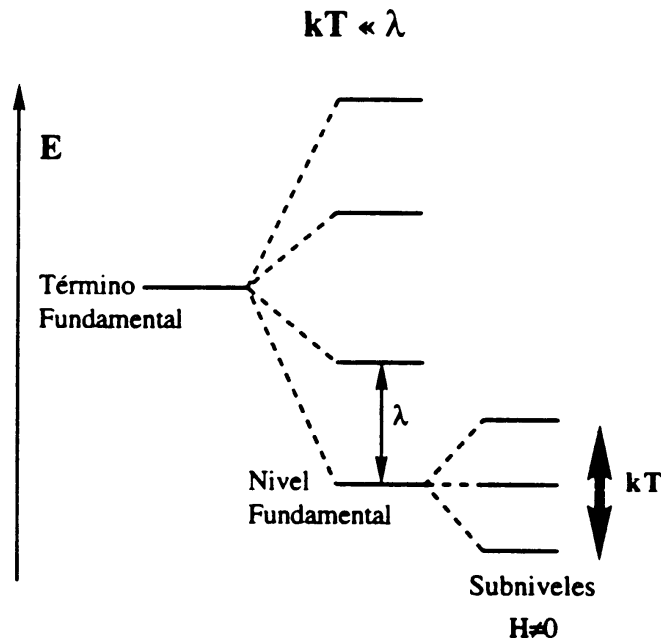
$$g_0 = 3/2 + [(S+L+1)(S-L)]/[2(S-L)(S-L+1)]$$

$$g_0 = 3/2 + (S+L+1)/2(S-L+1) \quad (2.11)$$

$$g_0 = 2+S \text{ (o bien } 2+L) \quad (2.12)$$

Así, un estado  $^{2S+1}\Gamma_0$  no es perturbado por efecto de la interacción Zeeman de primer orden. Por otra parte, este estado puede acoplarse con la componente  $M_J=0$  de un estado  $^{2S+1}\Gamma_1$  a través de la interacción Zeeman de segundo orden, donde los elementos matriciales  $\langle 0,0 | \mathbf{H}_{ZE} | 1,0 \rangle$  dependen de  $g_0$ .

La diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es del orden de varios  $kT$ , (donde  $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$  a una temperatura de 300 K). A temperatura ambiente, puestos aparte los casos del Eu(III) y del Sm(III), solamente el estado fundamental J estará poblado (figura 2.1.19).



**Figura 2.1.19.** Niveles de energía en los lantánidos

Aplicando la ecuación de Van Vleck a los iones lantánidos obtenemos la expresión

$$\chi = \frac{N\beta^2 g_J^2}{3kT} J(J+1) \quad (2.13)$$

correspondiente a la ley de Curie (ec), en donde se ha reemplazado J por S y  $g_J$  por g.

Por definición el momento magnético total viene expresado como

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (2.14)$$

y sustituyendo en la ecuación

$$\chi = \frac{N\beta^2 g_J^2}{3kT} J(J+1) = \frac{N\beta^2}{3kT} \mu_{\text{eff}}^2 \quad (2.15)$$

$$\mu_{\text{eff}} = (3kT\chi/N\beta^2)^{1/2} \quad (2.16)$$

La aproximación realizada al inicio del cálculo es posible gracias a que la anchura del multiplete es mucho más grande que  $kT$ , es decir, sólo hay población en el nivel fundamental.

La presencia de estados excitados próximos en energía al fundamental (caso del ion Eu(III) y Sm(III)) se debe tener en cuenta una contribución paramagnética independiente de la temperatura,  $\chi'$  (o TIP). Esta contribución  $\chi'$  se calcula mediante

$$\chi' = -2N \sum_{M_J = -J}^J \sum_{M_J' \neq J}^{J'} \frac{\langle J, M_J | \beta(\hat{L} + 2\hat{S}) | J', M_J' \rangle^2}{[E(J, M_J) - E(J', M_J')]} \quad (2.17)$$

y operando en dicha expresión llegamos al resultado simplificado

$$\chi' = [2N\beta^2(g_J - 1)(g_J - 2)]/3\lambda \quad (2.18)$$

donde  $\lambda$  es el parámetro de acoplamiento espín-órbita. No es posible considerar que solamente el estado fundamental está poblado térmicamente por lo que, en el cálculo de la susceptibilidad magnética molar deberemos tener en cuenta todos los posibles estados poblados térmicamente.

$$\chi = \frac{\sum_J (2J+1) \chi(J) \exp[-E(J)/kT]}{\sum_J (2J+1) \exp[-E(J)/kT]} \quad (2.19)$$

El sumatorio sobre  $j$  se realiza sobre todos los valores posibles de  $J$ , es decir, sobre todos los valores comprendidos entre  $|L-S|$  y  $L+S$ . El término  $\chi(J)$  tiene en cuenta la contribución paramagnética independiente de la temperatura,

$$\chi(J) = \frac{N\beta^2 g_J^2 J(J+1)}{3kT} + \frac{2N\beta^2 (g_J^2 - 1)(g_J - 2)}{3\lambda} \quad (2.20)$$

### 2.1.6.3 Propiedades magnéticas del compuesto PRMALPL.

El Praseodimio es un ion lantánido con momento angular orbital no nulo ( $L \neq 0$ ) en su estado fundamental, por lo tanto hemos de tener en cuenta el acoplamiento espín-orbita. En la Figura 2.1.20 se muestran las propiedades magnéticas del compuesto PRMALPL, bajo la forma del producto  $\chi T$  en función de la temperatura.

Se puede observar que los valores de  $\chi T$  disminuyen con la temperatura, presentando un comportamiento global antiferromagnético, no obstante los valores de  $\chi$  aumentan continuamente al descender la temperatura (ver recuadro interior de la figura 2.1.20).

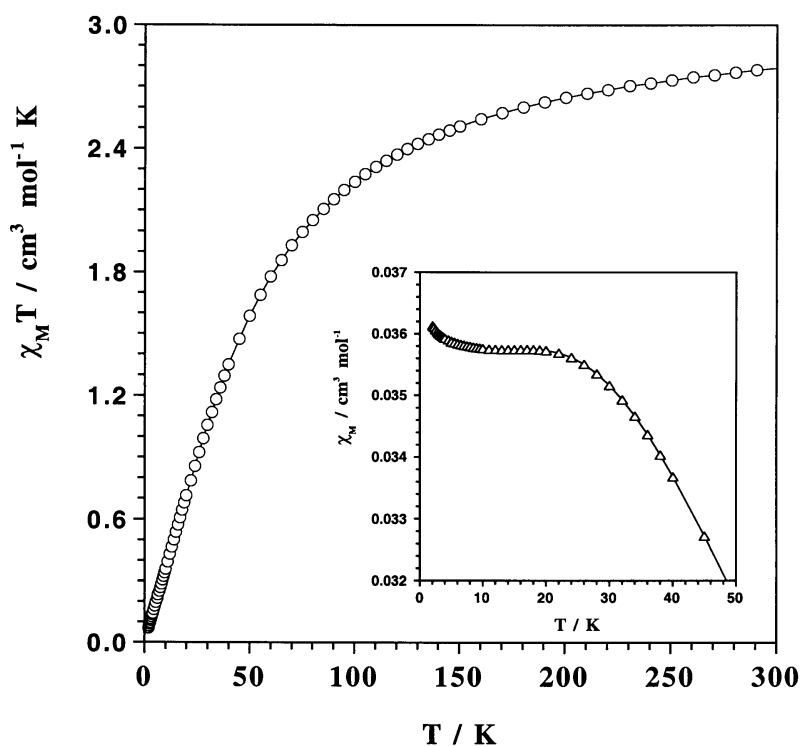


Figura 2.1.20. Propiedades magnéticas del PRMALPL:

### 2.1.6.3 Propiedades magnéticas del compuesto EUMAL3D.

El término fundamental del ion Eu(III) es  ${}^7F$ , el cual se desdobra por el acoplamiento espín-órbita en siete niveles,  ${}^7F_J$ , donde  $J$  puede tomar todos los valores enteros comprendidos entre 0 y 6. El Hamiltoniano espín-órbita se expresa en la forma:

$$\mathbf{H}_{S-O} = \lambda \mathbf{LS} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{H}_{S-O} = \lambda(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2 \quad (2.22)$$

donde las energías de los estados correspondientes vendrán dadas por la siguiente ecuación:

$$E(J) = \lambda J(J + 1)/2 \quad (2.23)$$

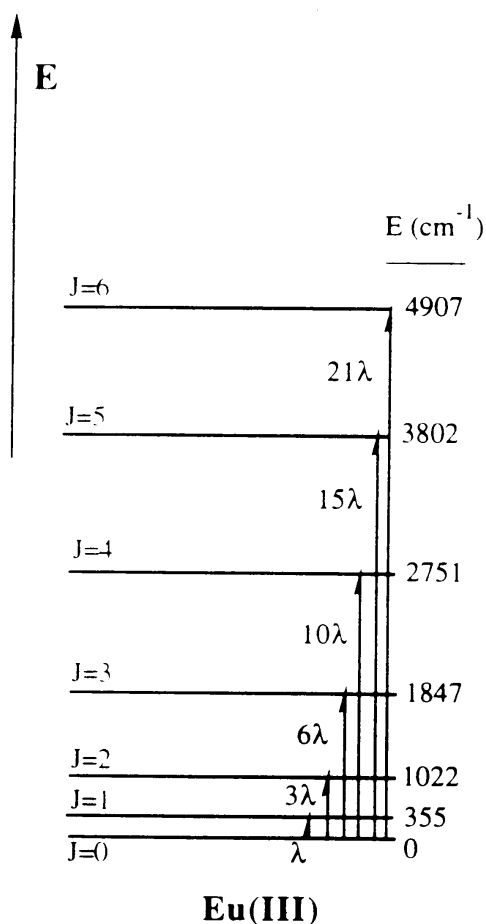


Figura 2.1.21. Niveles de energía del Europio.

La energía del estado fundamental  ${}^7F_0$  se toma como origen de energías y tendrá un valor nulo. Puesto que  $\lambda$  es bastante pequeña para los primeros estados excitados (cercana al valor de  $kT$ ) existirá una población térmica del orden de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , donde la susceptibilidad magnética se expresará bajo la forma

$$\chi = \frac{\sum_{J=0}^6 (2J + 1) \chi(J) \exp[-\lambda J(J + 1) / 2kT]}{\sum_{J=0}^6 (2J + 1) \exp[-\lambda J(J + 1) / 2kT]} \quad (2.24)$$

y  $\chi(J)$  viene dada por la ecuación (2.20). En el presente caso los diferentes factores  $g_J$  son iguales a 3/2 (ec 2.10), excepto para el nivel fundamental donde  $g_0 = 5$  (ec 2.12). Operando en la ecuación anterior llegamos a la expresión definitiva de la susceptibilidad magnética

$$\chi = \frac{N\beta^2}{3kT} \frac{A}{B} \quad (2.25)$$

con  $x = \lambda/kT$  y donde A y B son las expresiones

$$A = [24 + (27x-3)/2e^{-x} + (135x-5)/2e^{-3x} + (189x-7/2)e^{-6x} + (405x-9/2)e^{-10x} + (1485x-11)/2e^{-15x} + (2457x-13)/2e^{-21x}]$$

$$B = [1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}]$$

El valor límite de  $\chi T$  a altas temperaturas,  $(\chi T)_{AT}$ , para  $kT \gg \lambda$ , puede calcularse mediante la expresión siguiente para  $g_L = 1$  y  $g_S = 2$ :

$$(\chi T)_{AT} = (N\beta^2/3k)[g_L^2 L(L+1) + g_S^2 S(S+1)] \quad (2.26)$$

Este límite a altas temperaturas resulta igual a  $12N\beta^2/k$  que corresponde a  $4.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ., aunque por el momento este límite no se ha alcanzado experimentalmente. El valor esperado a bajas temperaturas es cero, ya que el estado fundamental  ${}^7F_0$  no es magnético. Así pues, el valor de  $\chi T$  disminuye continuamente a medida que la temperatura decrece y se aproxima al cero absoluto. Realmente, el límite de la susceptibilidad a baja temperatura es finito y no cero, debido al término  $\chi(0)$  obtenido del acoplamiento entre los estados  ${}^7F_0$  y  ${}^7F_1$  por la perturbación Zeeman de segundo orden y su valor depende de  $\lambda$ .

En la figura 2.1.22 se representan los valores de la susceptibilidad magnéticas del compuesto EUMAL3D en función de la temperatura. En línea continua se representa el ajuste teórico según la ecuación (2.25) para un valor de  $\lambda=357 \text{ cm}^{-1}$ .

Aunque este compuesto presenta una estructura similar a la del GDMAL3D, en la que existen conexiones entre iones Eu(III) por puente oxo de carboxilato, sus propiedades magnéticas se han evaluado como si se tratase de iones Eu(III) aislados magnéticamente. La razón de ello se debe a que las interacciones magnéticas en los iones de los lantánidos (orbitales  $4f^n$ ) son extremadamente débiles. Estas se manifiestan a muy bajas temperaturas. En el caso del ion Eu(III) para  $T < 100$  K el único estado poblado es el fundamental el cuál es no magnético.

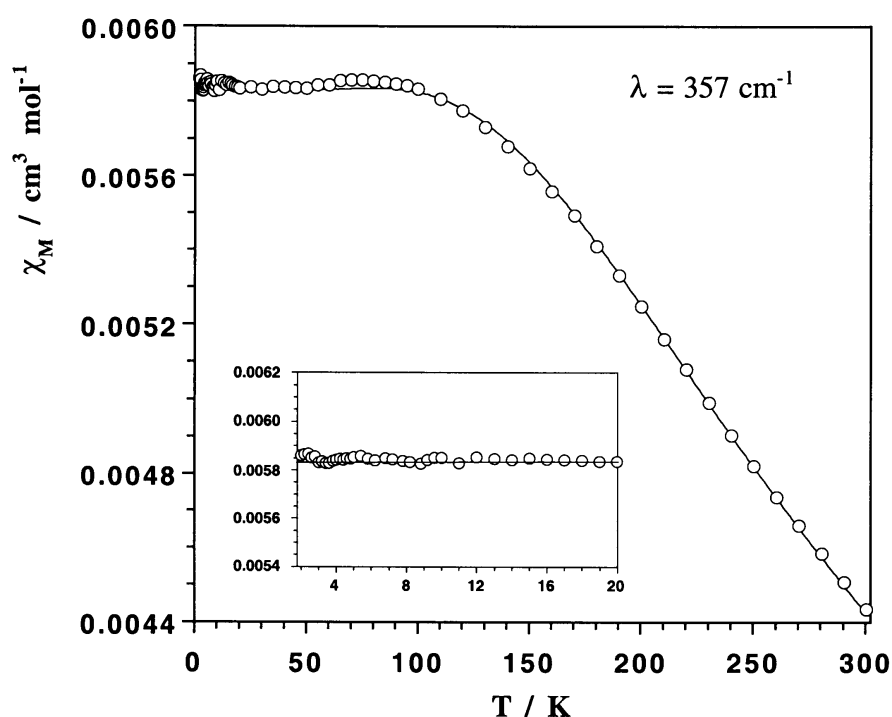


Figura 2.1.22. Propiedades magnéticas del EUMAL3D.

#### 2.1.6.4 Propiedades magnéticas del compuesto GDMAL3D.

##### Comportamiento de un dímero de Gadolinio.

Consideremos ahora el caso de un par de espines locales  $S_A=S_B=7/2$ , correspondientes a un dímero de Gadolinio(III). En el diagrama I se visualizan los diferentes niveles de energía deducidos a partir de la ecuación 2.1.8 del Apéndice IV, y un desdoblamiento por el campo magnético.

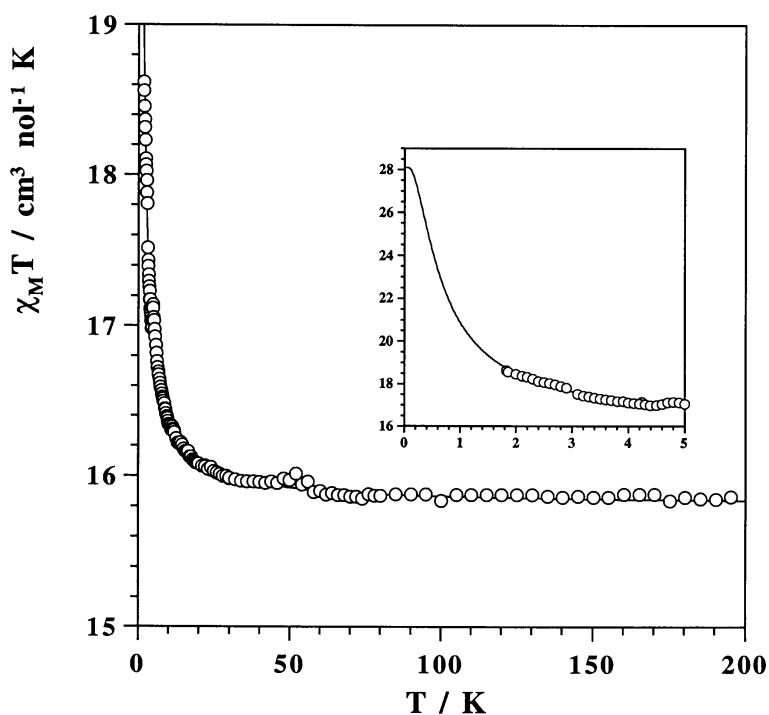


Sustituyendo los valores de las energías (indicados a la derecha del diagrama) en la ecuación de Van Vleck, obtenemos la expresión para la susceptibilidad del dímero de Gadolinio(III).

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left[ \frac{\exp(x) + 5\exp(3x) + 14\exp(6x) + 30\exp(10x) + 55\exp(15x) + 91\exp(21x) + 140\exp(28x)}{1 + 3\exp(x) + 5\exp(3x) + 7\exp(6x) + 9\exp(10x) + 11\exp(15x) + 13\exp(21x) + 15\exp(28x)} \right]$$

con  $x = J/kT$ .

En la figura 2.1.23 se muestran las propiedades magnéticas del presente compuesto en forma del producto de  $\chi T$  en función de la temperatura, T. A temperatura ambiente el valor de  $\chi T$  es de  $16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y permanece prácticamente constante hasta unos 50 K. Por debajo de esta temperatura se observa un aumento de los mismos hasta llegar a un valor de  $18.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. Este incremento en los valores de  $\chi T$  pone de manifiesto la existencia de interacciones ferromagnéticas.



**Figura 2.1.23.** Propiedades magnéticas del GD MAL3D.

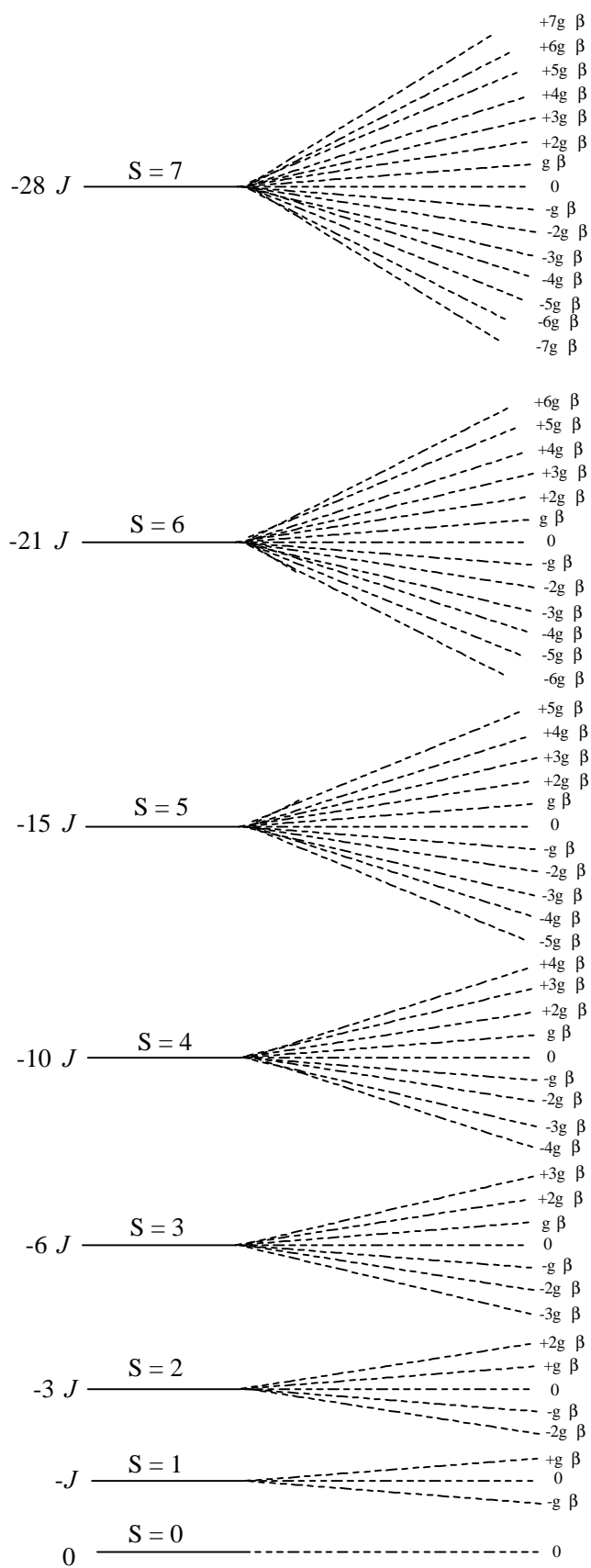


Diagrama I. Niveles de energía del átomo de Gadolinio.

Si recordamos la estructura del compuesto GDMAL3D, es una red tridimensional de iones Gd(III) enlazados entre sí por iones malonato. Existen dos tipos de puente que conectan dos iones Gd(III):

- a) puentes tipo carboxilato en conformación *anti-syn*;
- b) puentes oxo a través de un oxígeno carboxilato.

Este último es un puente monoatómico y por tanto el responsable de la interacción. Teniendo en cuenta esto, nuestro compuesto se puede considerar formado por dímeros aislados magnéticamente.

El ion gadolinio es el único ion lantánido cuyas propiedades magnéticas son debidas exclusivamente a la contribución del momento de espín, el fenómeno de la interacción puede describirse a partir de un Hamiltoniano de espín y deducir la expresión de la susceptibilidad a partir del mismo. En la figura 2.1.23 se muestra, en línea continua, se representa el comportamiento teórico del dímero de gadolinio con valores de  $J=+0.046 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.0$  con  $R=1.5 \cdot 10^{-5}$ . Podemos observar que este ajuste es bueno, además la ley teórica prevee el aumento de los valores de  $\chi T$  para alcanzar una meseta a 0.2 K (valor de  $\chi T$  en la meseta  $28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), tal como se muestra en la gráfica interior de la figura 2.1.23.

Para nuestro conocimiento, esta es la primera vez en la que se observa una interacción ferromagnética entre dos iones gadolinio unidos por un puente oxo (oxígeno carboxilato) dentro de una entidad dímera. El razonamiento más sencillo para entender el ferromagnetismo observado es atribuirlo a una ortogonalidad accidental entre los orbitales magnéticos. Este fenómeno que es bien conocido en los iones metálicos de la primera serie de transición, en especial para el caso de iones de cobre(II) (Crawford y col., 1976; Hatfield; Hay y col., 1975; Charlot y col., 1979 y 1980; Daudey, ; Charlot, 1980), nunca se ha realizado para los orbitales magnéticos de los iones lantánidos (orbitales f). La carencia de este estudio nos impide conocer el ángulo crítico a partir del cuál la interacción antiferromagnética pasaría a ser ferromagnética. Si este argumento es válido, es decir, es el responsable de la interacción ferromagnética observada, es claro que el ángulo Gd-O-Gd de  $116.8(2)^\circ$  estaría en la zona de los ángulos que lleva a la interacción ferromagnética. Este ángulo es bastante elevado respecto al ángulo crítico de  $97.5^\circ$  previsto para el caso de los iones Cu(II) a puente hidroxilo.

## **IV. Conclusiones**



En este último apartado queremos exponer unas pocas conclusiones a las cuales hemos llegado con el trabajo implicado en esta tesis doctoral. Asimismo, también queremos comentar algunos proyectos que estamos poniendo en marcha.

Siguiendo la pauta de esta tesis no intentaremos dar un resumen-compendio de enunciados más o menos extensos de los resultados comentados en los capítulos anteriores. Sólo comentaremos que existen un gran número de correlaciones entre parámetros estructurales y magnéticos que se pueden explicar de forma sencilla mediante la visualización de orbitales moleculares y obtención de variables asociados a ellos. Ello ha implicado la utilización de métodos de cálculo rápidos y sencillos como el de Hückel extendido.

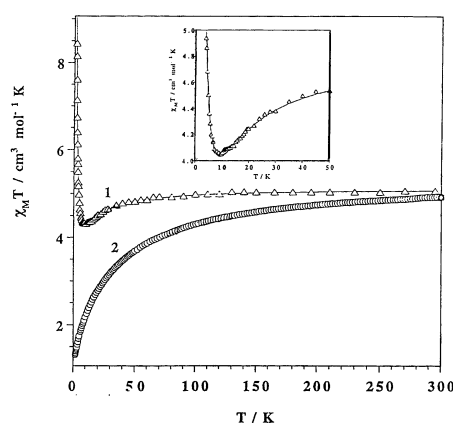
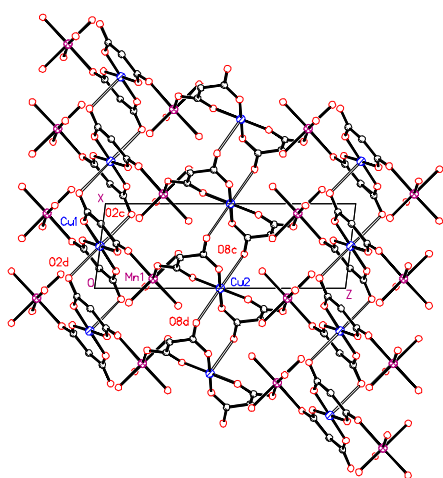
También, hemos llegado a la conclusión de que no siempre hay que buscar sistemas complejos para encontrar fenómenos físicos interesantes. A veces los sistemas más accesibles y sencillos proporcionan los comportamientos y estudios más interesantes. En este sentido el ácido malónico se ha revelado como un nuevo ligando con grandes posibilidades en el campo del *magnetismo molecular*. Basta para ello con observar la gran diversidad estructural que hemos encontrado en los complejos con este ligando, tanto de metales de transición como de tierras raras:

- Monómeros:**  $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  (en CUMALTR)  
 $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ , (CUMALBPIM)  
 $\{\text{[Cr}(\text{mal})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\}_2$ , (CRMALBPYMc)  
 $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ , (CRMALBPYMt)
- Dímeros:**  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (CUMALDI y en CUMALTR)
- Trímeros:**  $\{\text{[Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}^{2+}$  (en CUMALTR)
- Cadenas:**  $\{\text{[Cu}(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ , (CUMALCA)  
 $[\text{MnCu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ , (CUMNMALCA)  
 $\{\text{[Cu}(\text{mal})(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_n$ , (CUMALBPYC1)  
 $\{\text{[Cu}(\text{mal})(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_n$ , (CUMALBPYC2)
- Planos:**  $\{\text{[Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ , (COMALPL);  
 $\{\text{[Zn}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ , (ZNMALPL);  
 $[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , (MNMALPL);  
 $[\text{Pr}_2(\text{mal})_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})]_n$ , (PRMALPL)

**Redes Tridimensionales:**  $[\text{Na}_2\text{Ni}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ , (NINAMAL3D)  
 $[\text{La}_3(\text{mal})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_n$ , (LAMAL3D)  
 $[\text{Eu}_3(\text{mal})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_n$ , (EUMAL3D)  
 $[\text{Gd}_3(\text{mal})_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]_n$ , (GDMAL3D)

Dentro de esta diversidad y tras el estudio de sus propiedades magnéticas consideramos importante el resaltar algunos de los resultados obtenidos:

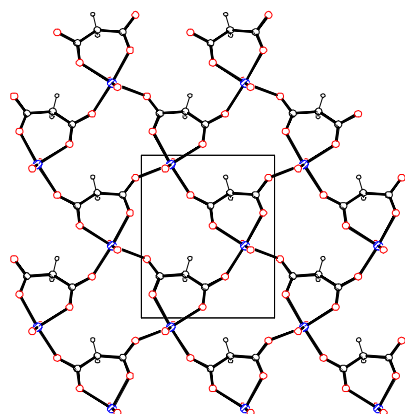
- En el compuesto CUMNMALCA el comportamiento magnético es característico de **cadena ferrimagnéticas sin orden magnético** en el rango de temperaturas estudiado.



Dada la alternancia especial que muestra este compuesto ( $\dots J_1 J_1 - J_2 J_2 - J_1 J_1 \dots$ , donde  $J_1$  y  $J_2$  representan el acoplamiento magnético isotrópico Cu(II)-Mn(II) en la cadena y la ausencia de un modelo teórico para tratarla, hemos asumido que los valores de  $J_1$  y  $J_2$  deben ser muy próximos por lo que hemos tratado los datos experimentales como cadenas alternadas de Mn(II) y Cu(II), interaccionando ambos iones a través del puente carboxilato.

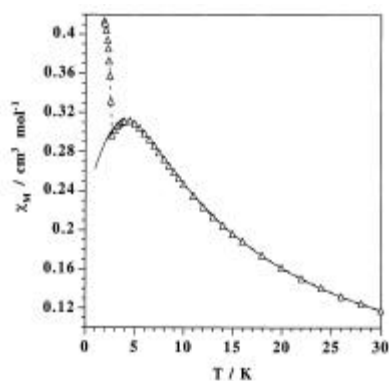
**CONCLUSIÓN:** *Las diferencias estructurales entre ambos puentes carboxilato no son tan relevantes como para introducir una alternancia significativa en la interacción magnética. Por otro lado, aunque las cadenas bimetalicas están conectadas mediante pares centrosimétricos de cobre(II) via dos puentes carboxilatos anti-syn fuera del plano basal, los altos valores de las distancias axiales (mayores de 2.75Å) excluyen la existancia de una densidad de espín significativa en esa dirección y contribuyen a la falta de una interacción magnética entre cadenas que debemos considerar.*

- En el compuesto MNMALPL la estructura cristalina está formada por planos de iones



Mn(II) conectados entre sí por puentes carboxilato. En el plano el puente carboxilato presenta dos de sus típicas conformaciones: la *anti-anti* y la *anti-syn*. Aunque ambas conformaciones son conocidas por transmitir el canje magnético, la conformación *anti-syn* ofrece interacciones mucho más pequeñas que la *anti-anti*. Por lo que describimos este compuesto desde un punto de vista magnético como **formado por cadenas de iones Mn(II) unidas por puente carboxilato, en conformación anti-anti**.

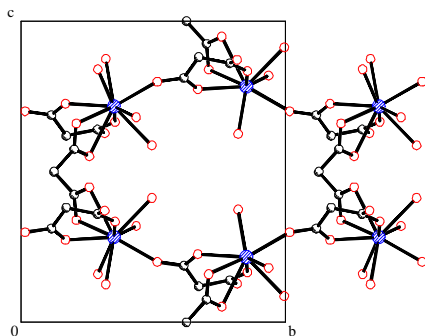
**carboxilato, en conformación anti-anti.**



Una vez conseguido el máximo en la curva de susceptibilidad ( $T_{\max} = 4.3\text{K}$ ) los valores de susceptibilidad por debajo de 2.75K sufren un brusco crecimiento. Este aumento de los valores de  $\chi$  no puede atribuirse a las típicas impurezas paramagnéticas, sino más bien a una posible aproximación a la temperatura de orden de una **estructura espín canting**, ello queda corroborado por el aumento de  $\chi T$  por debajo de 2.75K.

**CONCLUSIÓN:** Este compuesto se puede describir desde un punto de vista magnético como una cadena regular de iones Mn(II) interaccionando antiferromagnéticamente a través de un puente carboxilato en conformación anti-anti, y que la existencia de un canje antisimétrico lleva a una estructura de espín “canting” por debajo de 2.7K.

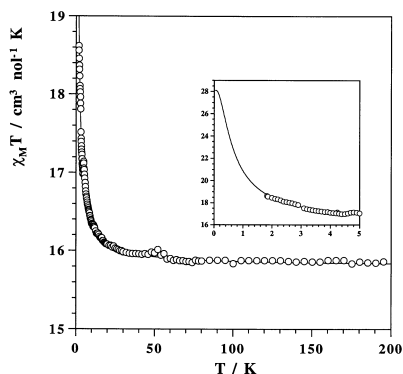
- La estructura del compuesto GDMAL3D, es una red tridimensional de iones Gd(III)



enlazados entre sí por iones malonato: Existen dos tipos de puente que conectan dos iones de Gd(III): uno de carboxilato en conformación *anti-syn*, y otro oxo a través de un oxígeno carboxilato. Este último es un puente monoatómico y por tanto responsable de la interacción. Por tanto, **consideramos nuestro compuesto como un**



**dímero aislado magnéticamente.**



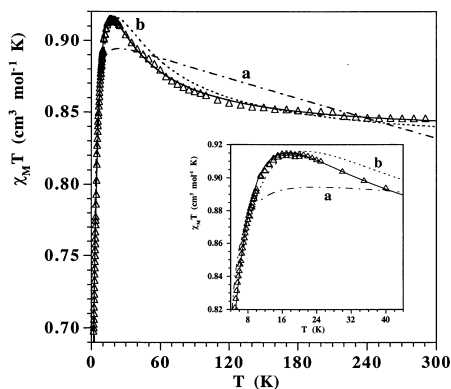
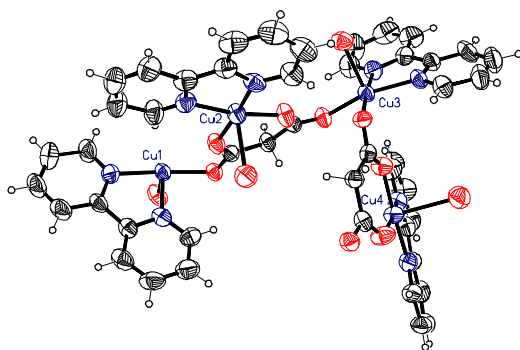
El ión gadolinio es el único ión lantánido cuyas propiedades magnéticas son debidas exclusivamente a la contribución del momento de espín, con lo que el fenómeno de la interacción puede describirse a partir de un Hamiltoniano de espín y deducir la expresión de la susceptibilidad magnética a partir del mismo. En la figura en línea continua se respresenta el comportamiento teórico del dímero de gadolinio con

valores  $J = +0.0046 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.0$  con  $R = 1.5 \times 10^{-5}$ .

*CONCLUSIÓN:* Es la primera vez en la que se observa una interacción ferromagnética entre dos iones gadolinio unidos por un puente oxo (oxígeno carboxilato) dentro de una entidad dimérica. El razonamiento más sencillo para entender el ferromagnetismo observado es atribuirlo a una ortogonalidad accidental entre los orbitales magnéticos. Si este argumento es válido, resulta claro que el ángulo Gd-O-Gd de  $116.8(2)^\circ$  estaría en la zona de los ángulos que lleva a la interacción ferromagnética.

El “añadir” un ligando terminal (2,2'-bipiridina) a la reacción nos ha llevado a obtener nuevos compuestos con interesantes caminos de interacción:

- Los compuestos CUMALBPYC1 y CUMALBPYC2 están formados por cadenas de iones cobre(II) unidos por puentes carboxilatos en configuración *anti-syn*, que como hemos indicado en la tesis llevaría a débiles interacciones magnéticas **tanto de naturaleza ferro o antiferro.**



Las propiedades magnéticas muestran un incremento gradual de los valores de  $\chi T$  lo que indica la existencia de interacciones ferromagnéticas dominantes a altas temperaturas, mientras que la presencia de un máximo en la curva de  $\chi T$  es característica de interacciones antiferromagnéticas dominantes a baja temperatura. El ajuste de la curva experimental sólo fue posible considerando un nuevo modelo de canje: *una topología de triángulos encadenados teniendo un vértice común*. Con objeto de verificar teóricamente esta hipótesis se realizaron calculos *ab-initio*.

***CONCLUSIÓN:** Los calculos teóricos realizados muestran claramente que  $J$  a través del puente carboxilato en configuración anti-syn para los parámetros estructurales de nuestro compuesto es ferromagnético, mientras que a través del esqueleto del malonato en configuración anti-anti es antiferromagnética siendo este último ligeramente menor, en valor absoluto, que el ferromagnético, en concordancia con los resultados experimentales.*

De cualquier forma, la principal conclusión a la cual hemos llegado, después de todos los capítulos precedentes, es que el trabajo desarrollado solo representa una pequeña aportación en el campo de la ciencia y que, al final, uno se queda con la esperanza que éste sirva de ayuda para que nuevos investigadores profundicen en cada uno de los temas que hemos abordado.

Uno de los primeros proyectos está basado en el trabajo presentado en el compuesto MNCUMALCA. De manera similar a lo comentado para este compuesto, podemos llevar a cabo la síntesis de compuestos dinucleares Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Zn-Co,... Al tener la serie completa podremos estudiar el efecto del tipo y número de orbitales magnéticos en la naturaleza y magnitud del acoplamiento magnético. Como hemos comentado antes, es de esperar que veamos una transición de interacciones ferromagnéticas a antiferromagnéticas al descender en la serie de transición de iones metálicos. Hemos empezado a tener los primeros resultados, a nivel de síntesis, de estos compuestos.

Con respecto al tema del “espín canting”, continuaremos con la síntesis de los correspondientes planos  $[M(L)(X)_2]_n$ , donde L es el malonato y M el Mn(II). El proyecto que estamos llevando a cabo, del cual también estamos recogiendo los primeros resultados, consiste en sustituir los grupos que actúan de ligandos terminales, por 2,4'-bipy, pirazina, etc. Así, intentaremos reproducir el fenómeno observado en el caso en que X era agua.

Hemos realizado las primeras pruebas para extender este tipo de sistemas a tres dimensiones.

Continuaremos trabajando con los ligandos pirazina y pirimidina como unidades de ensamblaje de cadenas ferrimagnéticas para obtener ordenes bidimensionales antiferro- y ferromagnéticos, respectivamente. De la misma forma extenderemos esto a la unión de planos heterodinucleares para obtener los correspondientes órdenes tridimensionales.

## **V. Bibliografía**



- Abbati, G.L., Cornia, A., Fabretti, A.C., Caneschi, A. & Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **37** (1998) 1430.
- Ablov, A.V., Suntssov, E.V., Dimitrova, G.I., Kiosse, G.A., Popovich, G.A. & Malinovskii, T.I. *Zh. Strukt. Khim.* **16** (1975) 432.
- Abraham, A., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford University Press, Oxford, (1970).
- Albertsson, J. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 1563.
- Albertsson, J. *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 1213.
- Albertsson, J. *Acta Chem. Scand.* **26** (1972), a) 985; b) 1005; c) 1023.
- Albertsson, J., Oskarsson, A. & Svensson, C. *Acta Crystallogr* **B34** (1978) 2737.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guargliardi, A., Burla, M.C., Polidon, G. & Camalli, M. *SIR92* (1994). Program for the resolution of structures by direct methods.
- Altomare, A., Burla, M.C., Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guargliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidon, G. & Spagna, R. *SIR97: A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement. J. Appl. Crystallogr.*, in press.
- Alvarez, S, Julve, M. & Verdager, M. *Inorg. Chem.* **22** (1990) 4500.
- Anderson, P.W. *Phys. Rev.* **115** (1959) 2.
- Anderson, P.W. "Magnetism", Academic Press, 1963.
- Arena, F., Floriani, C., Chiesi-Vila, A. & Guastini, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1369.
- Arifin, Z., Filmore, E.J., Donaldson, J.D. & Grimes, S.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1965.
- Asai, O., Kishita, M. & Kubo, M. *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 96.
- Baker, G.A., Rushbrooke, G.S. & Gilbert, H.E. *Phys. Rev. A* **135** (1964) A1272.
- Baker, A.T., Crass, J.K., Kok, G.B., Orbell, J.D. & Yuriev, E. *Inorg. Chim. Acta* **214** (1993) 169.
- Barbaro, P., Cecconi, F., Ghilardi, C.A. Midollini, S., Orlandini, A., Alderighi, L., Peters, D., Vacca, A. Chinea, E. & Mederos, A. *Inorg. Chim. Acta* **262** (1997) 187.
- Barnes, J.C. & Weakley, T.J.R. *Acta Crystallogr.* **C53** (1997) 9700026.
- Baron, V., Gillon, B, Sletten, J., Mathoniere, C., Codjovi, E & Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **235** (1995).
- Bencini, A., Fabretti, A.C., Zanchini, C. & Zannini, P. *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1445.

- Bensch, W. & Gunter, J.R. *Z.Kristallogr.* **178** (1987) 257.
- Bernal, I., Jiwen Cai & Jordan, W.T. *J. Coord. Chem.* **37** (1996) 283.
- Bitha, P., Carvajal, S.G., Citarella, R.V., Child, R.G., Santos, E.F.D., Dunne, T.S., Durr, F.E., Hlavka, J.J., Lang, S.A. Jr., Lindsay, H.L., Morton, G.O., Thomas, J.P., Wallace, R.E., Yangi Lin, Haltiwanger, R.C. & Pierpont, C.G. *J. Med. Chem.* **32** (1989) 2015.
- Blake, A.J., Gould, R.O., Milne, P.E.Y. & Winpenny, R.E.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1453.
- Bleaney, B. & Bowers, K.D. *Proc. R. Soc. London A* **214** (1952) 451.
- Bombieri, G., Benetollo, F., Del Pra, A. & Rojas, R.M. *Eur. Cryst. Meeting* **5** (1979) 299.
- Bombieri, G., Benetollo, F., Forsellini, E. & Del Pra, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42** (1980) 1423.
- Bonner, J.C. & Fisher, M.E. *Phys. Rev. A* **135** (1964) 640.
- Borghi, E. *Gazz. Chim. Ital.* **117** (1987) 557.
- Borrás-Almenar, J.J., Coronado, E., Curély, J., Georges, R. & Gianduzzo, J.J. *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5171.
- Brechin, E.K., Gilby, L.M., Gould, R.O., Harris, S.G., Parsons, S. & Winpenny, R.E.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2657.
- Brechin, E.K., Gould, R.O., Harris, S.G., Parsons, S. & Winpenny, R.E.P. *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11293.
- Briggman, B. & Oskarsson, A. *Acta Crystallogr.* **B33** (1977) 1900.
- Briggman, B. & Oskarsson, A. *Acta Crystallogr.* **B34** (1978) 3357.
- Britton, H.T.S. & Jarrett, E.D. *J. Chem. Soc.* (1935) 168.
- Brown, B.E. & Lock, C.J.L. *Acta Crystallogr.* **C45** (1989) 993.
- Bruck, M.A., Bau, R., Noji, M., Inagaki, K. & Kidani, Y. *Inorg. Chim. Acta* **92** (1984) 279.
- Butler, K.R. & Snow, M.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) a) 251; b) 259.
- Calogero, S., Stievano, L., Diamandescu, L., Mihaila-Tarabasanu, D. & Valle, G. *Polyhedron* **16** (1997) 3953
- Caneschi, A., Cornia, A., Fabretti, A.C., Foner, S., Gatteschi, D., Grandi, R. & Schenetti, L. *Chem. Eur. J.*, **2** (1996) 1379.
- Cano, J. "Magnetismo Molecular: Mecanismos de Interacción y Correlaciones Magneto-Estructurales", Universidad de Valencia, Valencia, 1997.

- Carling, R.L., Kopinga, K., Kahn, O. & Verdagner, M. *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1786.
- Casey, A.T.; Mitra, S. in “*Theory and applications of Molecular Paramagnetism*”, Boudreaux, E.A.; Mulay, L.N., eds., p.271. Interscience, New York. (1976).
- Caughlin, P.K. & Lippard, S.J: *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2328.
- Chapuis, G., Zalkin, A. & Templeton, D.H. *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 4919.
- Charbonnier, F., Faure, R. & Loiseleur, H. *Rev.Chim.Miner.* **18** (1981) 245.
- Charlot, M.F., Jeannin, S., Jeannin, Y., Kahn, O., Lucrèce-Abaul, J. & Martín-Frère, J., *Inorg. Chem.* **18** (1979), 1675.
- Charlot, M.F. & Kahn, O. *Nouv. J. Chim.*, **4** (1980), 567.
- Charlot, M.F., Kahn, O., Jeannin, S. & Jeannin, Y., *Inorg. chem.*, **19** (1980), 1410.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S.K., Lowe, P.R., Schwalke, C.H., Mazumber, S.K., Rana, A. & Ghosh, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993), 913.
- Chung, K.H., Hong, E., Do, Y. & Moon, C.H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1995) 2333.
- Chung, K.H., Hong, E., Do, Y. & Moon, C.H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1996) 3363.
- Clegg, W. *Acta Crystallogr, Sect. C* **41** (1985) 1164.
- Crawford, W.H., Richardson, H.W., Wasson, J.R., Hodgson, D.J. & Hatfield, W.E., *Inorg. Chem.* **15** (1976), 2107.
- Colacio, E., Costes, J.P. Kivekäs, R., Laurent, J.P. & Ruiz, J. *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4240.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J.M.; Costes, J.P., Kivekäs, R., Laurent, J.P. Ruiz, J. & Sundberg, M. *Inorg. Chem.* **31** (1992) 774.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J.M.; Kivekäs, R., Moreno, J.M.; Romerosa, A. & Ruiz, J. *Inorg. Chim. Acta.* **212** (1993) 115.
- Collison, D., Eardley, D.R., Mabbs, F.E., Powell, A.K. & Turner, S.S. *Inorg. Chem.* **32** (1993) 664.
- Mc. Connell, S., Motevalli, M. & Thornton, P. *Polyhedron* **14** (1995) 459.
- Coronado, E., Delhaès, P., Gatteschi, D. & Miller, J. “*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*” (Eds.) NATO ASI Series E321; Kluwer, Dordrecht, 1996.
- Corvan, P.J., Estes, W.E., Weller, R.R. & Hatfield, W.E. *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1927.
- Currie, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1972) 972.
- Currie, M. & Speakman, J.C. *J. Chem. Soc. A* (1970) 1923.



- Cutbush, S.D., Kuroda, R., Neidle, S. & Robins, A.B. *J. Inorg. Biochem.* **18** (1983) 213.
- Darensbourg, D.J., Holtcamp, M.W., Khandelwal, B. & Reibenspies, J.H. *Inorg. Chem.* **33** (1994) 531.
- Darensbourg, D.J., Holtcamp, M.W., Khandelwal, B., Klausmeyer, K.K. & Reibenspies, J.H. *Inorg. Chem.* **33** (1994) 2036.
- Darensbourg, D.J., Holtcamp, M.W., Khandelwal, B., Klausmeyer, K.K. & Reibenspies, J.H. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2389.
- Daudey, J.P., de Loth, P. & Malreiu J.P., *Mirar libro de Olivier* 8.10.
- Deacon, G.B. & Phillips, R.J. *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 227.
- Decurtins, S., Schmalle, H.W., Péllaux, R., Schneuwly, P. & Hauser, A. *Inorg. chem.* **35** (1996) 1451.
- Delhaès, P. & Drillon, M. “*Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*”. (Eds.) NATO ASI Series B168; Plenum, New York, 1987.
- DeMunno, G., Julve, M., Lloret, F., Cano, J. & Caneschi, A. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2048.
- Dieke, G.H., “*Spectra and Energy Levels of Rare earth Ions in Crystals*”, Interscience, New York, (1968).
- Dimitrova, G.I., Ablov, A.V., Kiosse, G.A., Popovich, G.A., Malinovskii, T.I. & Burshtein, I.F. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **216** (1974) 1055.
- Doedens, R.J. *Prog. Inorg. Chem.* **21** (1976) 209.
- Drillon, M., Coronado, E., Beltrán, D., Curely, J. & Georges, R. *Chem. Phys.* **79** (1983) 449.
- Dubicki, L., Harris, C.M., Kokot, E. & Martin, R.L. *Inorg. Chem.* **5** (1966) 93.
- Duc, G., Faure, R. & Loiseleur, H. *Acta Crystallogr* **B34** (1978) 2115.
- Duffy, W. & Barr, K.P. *Phys. Rev.* **165** (1968) 647.
- Dunham, S.O., Larsen, R.D. & Abbott, E.H. *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2049.
- Earshaw, A. “*Introduction to Magnetochemistry*”, Academic Press, London, 1968.
- Emsley, J., Jones, D.J. & Kuroda, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 1179
- Enraf-Nonius, CAD-4 EXPRESS, Version 5.1/5.2; Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1997.
- Fuertes, A., Miravittles, C., Escrivá, E., Coronado, E. & Beltrán, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 1795.
- Figgis, B.N. & Martin, R.L. *J. Chem. Soc.* (1956) 3837.

- Figgis, B.N. & Martin, D.J. *Inorg. Chem.* **5** (1966) 100.
- Fisher, M.E. *Am. J. Phys.* **32** (1964) 343.
- Fitzgerald, W., Foley, J., McSweeney, D., Ray, N., Sheahan, D., Suresh, T. & Hathaway, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 1117.
- Gallo, E., Solari, E., De Angelis, S., Floriani, C., Re, N., Chiesi.Villa, A. & Rizzoli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9850.
- Gatteschi, D., Kahn, O. & Miller, J. "*Molecular Magnetic Materials*" (Eds.) NATO ASI Series E198; Kluwer, Dordrecht, 1991.
- Gil de Muro, I., Mautner, F.A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M.I. & Rojo, T. *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 3243.
- Gired, J.J., Kahn, O. & Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **19** (1980) 274.
- Gired, J.J., Journaux, Y. & Kahn, O. *Chem Phys. Lett* **82** (1981) 534.
- Gleizes, A. & Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3727.
- Gleizes, A., Julve, M., Verdaguer, M., Real, J.A., Faus, J. & Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 3209.
- Glerup, J., Goodson, P.A., Hodgson, D.J. & Michelsen, K.. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 6255.
- Grenthe, I. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 1752.
- Grenthe, I. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 3347.
- Grigor'ev, M.S., Charushnikova, I.A., Krot, N.N., Yanovskii, A.I. & Struchkov, Yu.T. *Radiokhimiya* **35** (1993) a) 24, b) 31.
- González-Platas, J. & Ruiz-Pérez, C. *NEWCORR: Program for Empirical Correction*; University of La Laguna, La Laguna, Spain, 1997.
- Gunter, J.R. *Cryst.Res.and Technol.* **17** (1982) K123.
- Gupta, M.P. & Chand, P. *Curr. Sci.* **46** (1977) 557.
- Hall, J.W., Marsh, W.E., Weller, R.R. & Hatfield, W.E., *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1033.
- Hamalainen, R. & Pajunen, A. *Suom. Kemistil. B* **46** (1973) 285.
- Hansson, E. *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 2969.
- Hansson, E. (1973) *Acta Chem. Scand.*, **27**, a) 2441; b) 2813; c) 2827; d) 2841.
- Harms, K. (1997) *XCAD4 Program for the Lp Correction of Enraf-Nonius CAD-4 Diffractometer Data*. University of Harburg. Germany.
- Hathaway, B.J. *Struct. Bonding* (berlin) **14** (1973) 49.
- Hatfield, W.E. *Mirar libro de Olivier* 8.15.

- Hay, P.J., Thibeault, J.C. & Hoffmann, R.H., *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975), 4884.
- Henish H.K. “*Crystal Growth in Gels*”, Capítulo 1. The Pennsylvania State University, University Park, 1970.
- Herrero, J.A., Bermudez, J. & Gutierrez Rios, E. *Quim. Ind. (Madrid)* **18** (1972) 15.
- Herrero, J.A., Bermudez, J. & Rios, E.G. *An. Quim.* **73** (1977) 1271.
- Hodgson, D.J. & Asplund, R.O. *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3612.
- Hodgson, D.J. & Asplund, R.O. *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3577.
- Hoeschele, J.D., Showalter, H.D.H., Kraker, A.J., Elliott, W.L., Roberts, B.J. & Kampf, J.W. *J. Med. Chem.* **37** (1994) 2630.
- International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, vol. 4, pp 55, 99 and 149.
- Jiang, F., Hong, M., Xie, X., Cao, R., Kang, B., Wu, D. & Liu, H. *Inorg. Chim. Acta* **231** (1995) 153.
- Jianmin Li, Huaqiang Zeng, Jinhua Chen, Quanming Wang & Xintao Wu *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1997) 1213.
- Jørgensen, C.K. “*Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*”, Pergamon Press, 1962.
- Jørgensen, C.K. “*Modern Aspects of Ligand Field Theory*”, North Holland Publishing Co., 1971.
- Julve, M., Verdaguer, M., Gleizes, A., Philoche-Levisalles, M. & Kahn, O. *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3808.
- Kahn, O. & Briat, B. *J. Chem. Soc. Trans. II* **72** (1976) 268.
- Kahn, O. *Angew. Chem. Int. De. Engl.* **24** (1985) 834.
- Kahn, O. “*Struct. Bonding*” (Berlin) **68** (1987) 89.
- Kahn, O., Pey, Y., Verdaguer, M., Renard J.P. & Sletten, J. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 782.
- Kahn, O. “*Molecular Magnetism*”, VCH, New York, 1993.
- Kahn, O. “*Magnetism: A Supramolecular Function*” (Eds.) NATO ASI Series C484; Kluwer, Dordrecht, 1996.
- Kalsbeek, N. *Acta Crystallogr.* **C48** (1992) 878.
- Kansikas, J. & Hamalainen, R. *Finn. Chem. Lett.* (1977) 118.
- Karipides, A., Ault, J., Reed, A.T. *Inorg. Chem.* **11** (1977) 3299.

- Kato, M. & Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **92** (1988) 45.
- Kawata, S., Kitagawa, S., Machida, H., Nakamoto, T., Kondo, M., Katada, M., Kikuchi, K. & Ikemoto, I. *Inorg. Chim. Acta* **229** (1995) 211.
- Kiosse, G.A., Filippova, I.G., Leont'ev, A.Yu., Popovich, G.A., Malinovskii, T.I., Yablokov, Yu.V. & Gerbeleu, N.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **304** (1989) 607.
- Kolks, G., Lippard, S.J. & Waszack, J.V. *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4832.
- van Kralingen, C.G., Reedijk, J. & Spek, A.L. *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1481.
- Kun H.Chung, Eunkee Hong, Youngkyu Do & C.H.Moon *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3363.
- Lethbridge, J.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 2039.
- Levstein, P.R. & Calvo, R. *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1581.
- Lewis, D., Hatfield, W.E. & Hodgson, D.J. *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2216.
- Li Genpei, Tang Youqi, Guan Yintong, Tang Wenxia & Dai Anbang *Kexue Tongbao (Chin.)* **27** (1982) 475.
- Li Genpei, Tang Youqi, Guan Yintong, Tang Wenxia & Dai Anbang *Kexue Tongbao (Chin.)* **28** (1983) 200.
- Lines, M.E. *J. Phys.Chem. Solids* **31** (1970) 101.
- Lis, T., Matuszewski, J. & Jezowska-Trzebiatowska, B. *Acta Crystallogr.*, **B33**, (1977) 1943.
- Lis, T. & Matuszewski, J. *Acta Crystallogr.*, **B 35** (1979) 2212.
- Lis, T. & Matuszewski, J. *Pol.J.Chem.*, **54** (1980) 169.
- Lis, T. & Matuszewski, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 996.
- Marrot, F. *C.R. Acad. Sci. Paris.* **317** (1993) 319.
- Marrot, F. & Trombe, J.C. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser.2* **317** (1993) 319.
- Marrot, F. & Trombe, J.C. *Polyhedron* **13** (1994) 1931.
- Marsh, R.E. & Schomaker, V. *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2331.
- Marsh, R.E. *Acta Crystallogr.* **B53** (1997) 317.
- Matsumoto, K. & Kuroya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 1755.
- Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* **36** (1981) 1.
- Merrit, L.L & Schroeder, E.D. *Acta Cryst.* **9** (1956) 801.
- Mihailova, V. & Bonnet, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12** (1969) 4258.
- Mohan, M., bancroft, D. & Abbott, E. *Inorg. Chem.* **18** (1979) 344.

- Muñoz, M.C., Julve, M., Lloret, F., Faus, J. & Andruh, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3125.
- Nabar, M.A. & Jukar, B.N. *Can. J. Chem.* **62** (1984) 348.
- Nakamoto K. “*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*” 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Nardelli, M. (1995). PARST95 (An update to PARST) a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. *J. Appl. Cryst.*, **28**, 659.
- O'Connor, C.J. *Prog. Inorg. Chem.* **29** (1982), 203.
- Oldham, C. In “*Comprehensive Coordination Chemistry*”; Wilkinson, G., Gillard, R.D. & McCleverty, J.A. (Eds.); Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, 1987, p435.
- Orton, J.W., “*Electron Paramagnetic Resonance*”, Iliffe, London, (1968).
- Oshio, H. & Nagashima, U. *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3295.
- Oskarsson, A. *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 1206.
- Oskarsson, A. *Acta Crystallogr.* **B34** (1978) 1350.
- Pajunen, A. & Nasakkala, E. *Finn. Chem. Lett.* (1977) 100.
- Pajunen, A. & Nasakkala, E. *Finn. Chem. Lett.* (1977) 189.
- Pajunen, A. & Pajunen, S. *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 2425.
- Pauling, L. *The Nature of Chemical Bond*, 3rd. De Cornell University Press. (1960), p 260.
- Pey, Y., Verdaguer, M., Kahn, O., Sletten, J. & Renard J.P. *Inorg. Chem.* **26** (1987) 138.
- Pey, Y., Kahn, O., Sletten, J., Renard J.P., Georges, R., Gianduzzo, J.C., Curely, J. & Xu, Q. *Inorg. Chem.* **27** (1988) 47.
- Pey, Y. Nakatani, K., Kahn, O., Sletten, J. & Renard J.P. *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3170.
- Piro, O.E. & Baran, E.J. *J. Chem. Cryst.* **27** (1997) 475.
- Post, M.L. & Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 1922.
- Purdy, A.P. & George, C.F. *Polyhedron* **14** (1995) 761.
- Radanovic, D.J., Trifunovic, S.R., Grujic, S.A., Maricondi, C., Parvez, M. & Douglas, B.E. *Inorg. Chim. Acta* **157** (1989) 33.
- Rao, S.N. & Parthasarathy, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* (1973) 683.
- Ravi, N., Jagannathan, R., Rao, B.R. & Hussain, M.R. *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1019.
- Ray, N.J. & Hathaway, B.J. *Acta Crystallogr.* **B38** (1982) 770.

- Rochon, F.D., Melanson, R., Macquet, J.P., Belanger-Gariepy, F. & Beauchamp, A.L. *Inorg. Chim. Acta* **108** (1985) 1.
- Rojas, R.M., Del Pra, A., Bombieri, G. & Benetollo, F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41** (1979) 541.
- Ruiz, R. “*Química, Estructura y Propiedades Magnéticas de Oxamidatos y Oximatocomplejos*”, Universidad de Valencia, Valencia, 1995.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F. & Julve, M. manuscript submitted to *Inorg. Chim. Acta*.
- Saadeh, S.M., Trojan, K.L., Kampf, J.W., Hatfield, W.E. & Pecoraro, V.L. *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 3034.
- Sadikov, G.G., Kukina, G.A. & Porai-Koshits, M.A. *J. Struct. Chem.* **8** (1967) 492.
- Sadikov, G.G., Kukina, G.A., Porai-Koshits, M.A. & Pospelova, L.A. *J. Struct. Chem.* **9** (1967) 128.
- Santarsiero, B.D., Aruffo, A., Schomaker, V. & Lingafelter, E.C. *Am. Cryst. Assoc., Ser. 2*, **7** (1980) 3.
- Sapiña, F., Escrivá, E., Folgado, J.V., Beltrán, A., Beltrán, D., Fuertes, A. & Drillon, M. *Inorg. Chem.* **31** (1992) 3851.
- Scaringe, R.P., Hatfield, W.E. & Hodgson, D.J. *Inorg. Chem.* **16**, (1977) 1600.
- Schmelz, M.J., Nagakawa, Y., Mizushima, S. & Quagliano, J.V. *Inorg. Chem.* **81** (1959) 287.
- Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **155** (1978) 285.
- Seik Weng Ng, Kumar Das, V.G., Skelton, B.W. & White, A.H. *J. Organomet. Chem.* **430**, (1992) 139.
- Sheldrick, G.M. (1990). SHELXS86. *Program for Crystal Structure Solution*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1993). SHELXL93. *Program for the Refinement of Crystal Structure*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97. *Program for the Refinement of Crystal Structure*. University of Göttingen, Germany.
- Shibahara, T., Kuroya, H., Matsumoto, K. & Ooi, S. *Inorg. Chim. Acta* **54** (1981) L75.
- Siddall, T.H., in “*Theory and applications of Molecular Paramagnetism*”, Boudreaux, E.A.; Mulay, L.N., eds., p.257. Interscience, New York. (1976).

- Sime, J.G., Speakman, J.C. & Parthasarathy, R. *J. Chem. Soc. A* (1970) 1919.
- Sinha, U.C. & Ojha, S. *Z.Kristallogr.* **152** (1980) 157.
- Smith, R.M. & Martell, A.E. "Critical Stability Constants" Plenum Press, New York, 1975, vol. 2, p. 165; 1982, vol. 5, p 308.
- Stiefel, E.I. & Brown, G.F. *Inorg. Chem.* **11** (1972) 434.
- Speck, A.L., HELENA: *Program for Data Reduction*, Utrecht University, The Netherlands, 1997.
- Speck, A.L. *Acta Crystallogr.* **A46** (1990) C-34.
- Soriano-Garcia, M. & Parthasarathy, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* (1978) 668.
- Soriano-Garcia, M. *Rev.Latinoam Quim.* **11** (1980) 104.
- Soriano-Garcia, M. & Rao, S.N. *Acta Crystallogr.* **C39** (1983) 850.
- Soriano-Garcia, M., Toscano, R.A., Villena-Irbe, R. & Campero-Celis, A. *Am. Cryst. Assoc., Abstr. Papers* (Winter) **13** (1985) 28.
- Soriano-Garcia, M., Toscano, R.A., Villena-Irbe, R. & Campero-Celis, A. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **16** (1986) 207.
- Soriano-Garcia, M., Toscano, R., Villena, R., Rodriguez, A. & Campero-Celis, A. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **18** (1988) 671.
- Stoe & Cie (1992). DIF4. Diffractometer Control Program. Version 6.2D. Stoe& Cie. Darmstad, Germany.
- Stoe & Cie (1992). REDU4. Data Reduction Program. Version 6.2D. Stoe& Cie. Darmstad, Germany.
- Subramaniam, P.S., Dave, P.C., Boricha, V.P. & Srinivas, D. *Polyhedron* **17** (1998) 443.
- Suresh, E. & Bhadbhade, M.M. *Acta Crystallogr.*, **C53** (1997) 193.
- Survile-Barland, C.S., Ruiz, R., Aukauloo, A., Journaux, Y., Castro, I., Cervera, B., Julve, M., Lloret, F. & Sapiña, F. *Inorg. Chim. Acta* **278** (1998) 159.
- Tapparo, A., Heath, S.L., Jordan, P.A., Moore, G.R. & Powell, A.K: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 1601.
- Toriumi, K., Sato, S. & Saito, Y. *Acta Crystallogr.* **B33** (1977) 1378.
- Tosik, A., Sieron, L. & Bukowska-Strzyzewska, M. *Acta Crystallogr* **C51** (1995) 1987.
- Towle, D.K., Hoffmann, S.K., Hatfield, W.E. Singh, P. & Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **27** (1988) 394.

- Van Vleck, J.H. *"The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities"*. Oxford University Press, Oxford, 1932.
- Veciana, J., Rovira, C. & Amabilino, D.B. *"Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials"* (Eds.) NATO ASI Series C518; Kluwer, Dordrecht, 1999.
- Verdaguer, M. Julve, M., Michalowicz, A. & Kahn, O. *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2624.
- Verdaguer, M., Gleizes, A., Renard, J.P. & Seiden, J. *Phys. Rev.* **B29** (1984) 5144.
- Vicente, R., Ribas, J., Alvarez, S., Segui, A., Solans, X. & Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **26** (1987) 4004.
- Walter-Levy, L., Perrotey, J. & Visser, J.W. *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **277** (1973) 1351.
- Wenmei, X., Qiguang, W., Lan, Y. & Rudong, Y. *Polyhedron* **11** (1992) 161:2052.
- Whei-Lu Kwik, Kok-Peng Ang, Sze-Oon Chan, H., Chebolu, V. & Koch, S.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 2519.
- Willett, R.D., Gatteschi, D. & Kahn, O. *"Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems"*. (Eds.); NATO ASI Series C140; Reidel, Dordrecht, 1985.
- Xu Xiaojie, Zhang Zeying & Tang Wenxia *Acta Phys. Sin.* **31** (1982) 532.
- Yang Qingchuan & Tang Youqi *Kexue Tongbao (Chin.)* **26** (1981) 1172.
- Yang Qingchuan, Tang Youqi, Tang Wenxia & Shao Yongquan *Kexue Tongbao(Chin.)*, **28** (1983) 138.
- Yong-Ge Wei, Shi-Wei Zhang, Mei-Cheng Shao, Qun Liu & You-Qi Tang *Polyhedron* **15** (1996) 4303.



## **VI. Apéndice**

## **VI.I. Comportamiento Magnético de Complejos Mononucleares**

## 1. Ecuaciones fundamentales.

En presencia de un campo magnético homogéneo,  $H$ , una muestra que contiene un mol de un compuesto magnético adquiere una magnetización molar,  $M$ , que se relaciona con  $H$  a través de

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{I.1})$$

donde  $\chi_M$ , la susceptibilidad magnética molar ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), es un tensor con valores principales  $\chi_{Mu}$  ( $u = x, y, z$ ). Si la muestra es magnéticamente isotrópica, pasa a ser una magnitud escalar. Cuando el campo magnético es lo suficientemente débil,  $\chi_M$  es independiente de  $H$ , tal que podemos poner

$$M = \chi_M H \quad (\text{I.2})$$

La magnetización molar es lineal con el campo, y viene expresada en  $\text{cm}^3 \text{ Gauss mol}^{-1}$ , o más comúnmente, en magnetones de Bohr por mol,  $\beta \text{ mol}^{-1}$  ( $1 \beta \text{ mol}^{-1} = 5585 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$ ).

La susceptibilidad magnética molar caracteriza el modo en que un campo magnético  $H$  interacciona con los momentos angulares asociados a los estados térmicamente poblados de la molécula. Según la mecánica clásica, cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo, su magnetización se relaciona con la variación de energía mediante la ecuación:

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad (\text{I.3})$$

Esta ecuación puede escribirse fácilmente dentro del lenguaje de la mecánica cuántica. Para cada nivel de energía de una molécula con un espectro de energías  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) en presencia de un campo magnético  $H$  podemos definir una magnetización microscópica

$$\mu_n = \frac{\partial E_n}{\partial H}$$

de forma que la magnetización molar macroscópica,  $M$ , vendrá dada por el sumatorio de las magnetizaciones microscópicas según la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (\text{I.4})$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $k$  la constante de Boltzmann ( $0.6950388 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y  $T$  la temperatura (K).

La susceptibilidad magnética,  $\chi_M$ , se deduce de esta expresión a partir de la (I.1). o bien si  $H/kT \ll 1$ , la susceptibilidad magnética puede aproximarse a la expresión

$$\chi_M = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (I.5)$$

conocida como ecuación de Van Vleck<sup>[1]</sup>. Donde  $E_n^{(0)}$  es la energía del nivel  $n$  en ausencia de campo, y  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  son los términos siguientes en la expansión de la energía  $E_n$  en potencias crecientes de  $H$ , según

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots$$

también conocidos como coeficientes de Zeeman de primer y segundo orden, respectivamente. Cuando las energías  $E_n$  son lineales con el campo  $H$ , los coeficientes Zeeman de segundo orden se anulan, y la ecuación (I.5) será:

$$\chi_M = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2}) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{kT \sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (I.6)$$

La situación más sencilla corresponde a un complejo con un único centro magnético y donde el momento angular orbital,  $L$ , es cero, de forma que no hay acoplamiento espín-órbita de primer orden. Cuando aplicamos un campo magnético  $H$ , su interacción con el momento angular de espín  $S$  de la molécula (efecto Zeeman) se describe mediante el Hamiltoniano:

$$\mathbf{H}_{ZE} = \beta g \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (I.7)$$

donde  $g$  es el factor giromagnético (2.0023 para el electrón libre). Las energías de cada una de las  $2S+1$  componentes Zeeman, serán

$$E_n = M_S \beta g H \quad (I.8)$$

con  $M_S$  variando de uno en uno desde  $-S$  hasta  $+S$ . En este caso es posible aplicar la ecuación de Van Vleck simplificada, lo que nos conduce a la siguiente expresión:

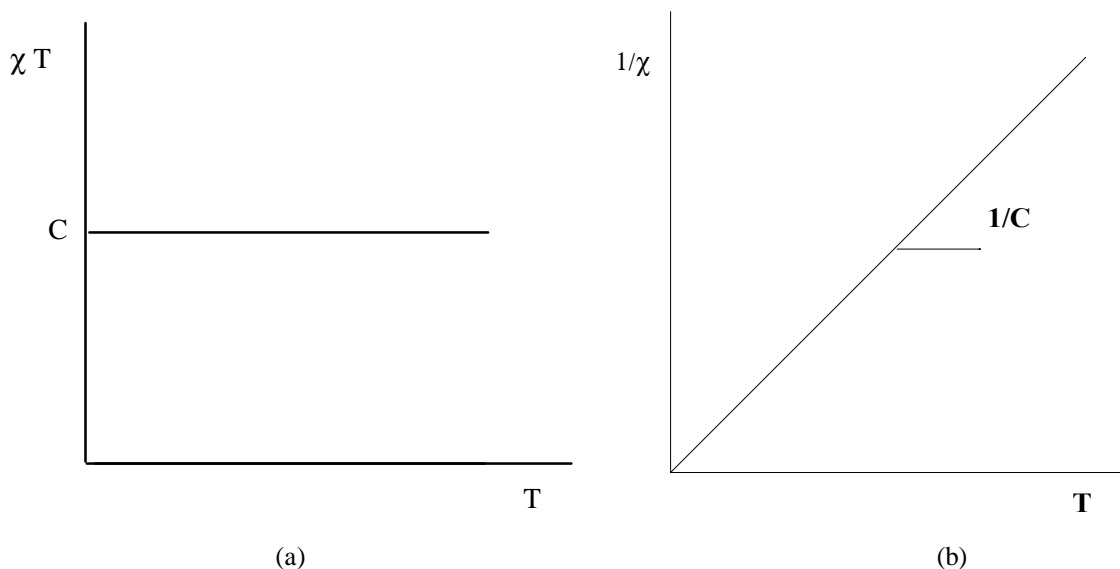
$$\chi_M = \frac{N \beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad (I.9)$$

La susceptibilidad magnética molar varía según el cociente  $C/T$ , la constante  $C$  depende de la multiplicidad de espín del estado fundamental; esta es la ley de Curie.

$$C = \frac{N \beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \quad (I.10)$$

Para un sistema que obedece la ley de Curie, la representación gráfica de  $\chi T$  frente a  $T$  es una línea recta horizontal cuya ordenada en el origen es la constante de

Curie, C. ( $N\beta^2/3k$  es igual a 0.12505, aproximadamente 1/8). La representación de la inversa de la susceptibilidad,  $1/\chi_M$ , en función de la temperatura, T, conduce a una línea recta que pasa por el origen y de pendiente 1/C.



**Figura I.1.** Representación gráfica de  $\chi T$  (a) y  $1/\chi$  (b) en función de T para una especie paramagnética regida por la ley de Curie.

La ley de Curie es solamente válida cuando el cociente  $H/kT$  es muy pequeño. La magnetización molar, M, es lineal con H. Cuando éste cociente aumenta, M debe calcularse mediante la ecuación (I.4), lo que conduce a:

$$M = Ng\beta S B_S(y) \tag{I.11}$$

con  $y = g\beta SH/kT$ ; siendo  $B_S(y)$  la función de Brillouin definida como:

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \cot g\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \cot g\left(\frac{1}{2S} y\right) \tag{I.12}$$

Cuando  $H/kT$  e  $y$  son pequeños,  $B_S(y)$  se puede reemplazar por

$$B_S(y) = y(S+1)/3S \tag{I.13}$$

de forma que, en esta aproximación, la susceptibilidad magnética molar,  $\chi = M/H$ , vendrá dada por la ley de Curie. Cuando  $H/kT$  aumenta,  $B_S(y)$  tiende a la unidad y M tiende al valor de saturación,  $M_S$ ,

$$M_S = Hg\beta S. \tag{I.14}$$

En muchas ocasiones, incluso una molécula aislada poseyendo un estado fundamental de espín, S, bien aislado térmicamente de los restantes estados excitados y

sin contribución orbital de primer orden ( $L = 0$ ), puede presentar sensibles desviaciones de la ley de Curie. Básicamente son dos las razones fundamentales para tal desviación:

- a) La existencia de un desdoblamiento a campo cero.
- b) La existencia de interacciones magnéticas intermoleculares.

## 2. Desdoblamiento a campo cero.

Cuando el estado fundamental tiene una multiplicidad de espín mayor que 2 ( $S > 1/2$ ), su interacción con estados excitados más próximos en energía, a través del acoplamiento espín órbita de segundo orden, puede provocar un desdoblamiento de sus componentes Zeeman en ausencia de un campo magnético externo. Este fenómeno, conocido como desdoblamiento a campo nulo, se traduce en una anisotropía magnética del ion metálico, y se expresa mediante el hamiltoniano siguiente

$$\mathbf{H}_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{I.15})$$

donde  $\mathbf{D}$  es el tensor de anisotropía. El Hamiltoniano de espín total, teniendo en cuenta la perturbación Zeeman, es entonces

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{I.16})$$

donde  $\mathbf{g}$  es el tensor  $\mathbf{g}$ , que tiene en cuenta la anisotropía local del ion metálico.

Si los tensores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{D}$  poseen el mismo eje principal, la ecuación anterior se puede escribir como:

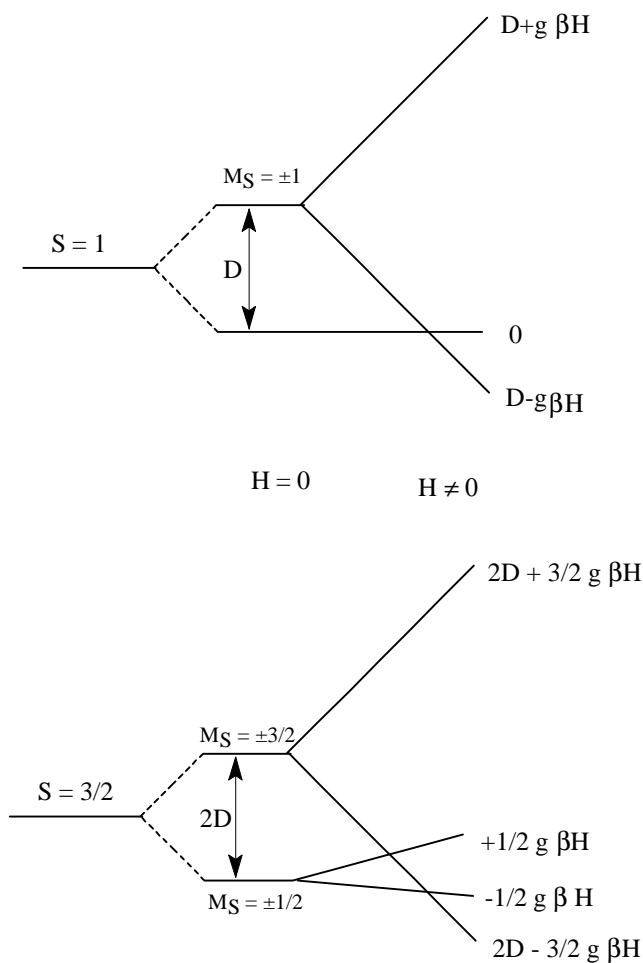
$$\mathbf{H} = \beta g_u S_u H_u + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E[S_x^2 - S_y^2] \quad (\text{I.17})$$

donde el índice  $u$  ( $u = x, y, z$ ) denota la dirección del campo magnético aplicado.  $D$  y  $E$  son los parámetros de desdoblamiento a campo nulo axial y rómbico, respectivamente. El valor medio del factor  $g$  viene dado por

$$g^2 = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)/3 \quad (\text{I.18})$$

Dado que son interacciones de segundo orden,  $D$  es pequeño (del orden de unos  $\text{cm}^{-1}$ ) y por tanto solo se manifestarán a muy bajas temperaturas.

Este efecto puede ser importante para algunos iones metálicos de transición estudiados en esta Tesis tales como Níquel(II) y Cromo(III), con estados fundamentales de espín  $S=1$  y  $S=3/2$ , respectivamente. Este desdoblamiento lleva a los niveles indicados en la figura siguiente:



**Figura I.2:** Desdoblamiento a campo nulo ( $H=0$ ) de los estados de espín  $S=1$  y  $S=3/2$ . desdoblamiento de las componentes Zeeman por la aplicación de un campo magnético ( $H \neq 0$ ) en la dirección Z (paralela).

En el caso del ion Ni(II), cuando el campo  $H$  es paralelo al eje de fácil magnetización los valores de la energía son entonces:

$$E_0 = 0$$

$$E_{1,2} = \pm g_z \beta H_Z + D \quad (\text{I.19})$$

como se indica en la figura anterior. Introducidas en la ecuación de Van Vleck, la susceptibilidad magnética paralela será:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2 \beta^2}{kT} \frac{\exp(-D/kT)}{1 + 2\exp(-D/kT)} \quad (\text{I.20})$$

Cuando el campo es perpendicular,  $H_{\perp}$ , las energías son:

$$E_1 = D$$

$$E_{2,3} = (\pm\sqrt{4g_{\perp}^2\beta^2H_{\perp}^2 + D^2} + D) / 2 \quad (I.21)$$

A la hora de utilizar la fórmula de Van Vleck, debemos asumir que  $|D|$  es mucho más grande que  $g_{\perp}\beta H_{\perp}$ . Las energías  $E_{2,3}$  serán entonces

$$E_2 = -(g_{\perp}\beta H_{\perp})^2 / D \quad (I.22)$$

$$E_3 = (g_{\perp}\beta H_{\perp})^2 / D + D$$

sustituyendo en la ecuación de Van Vleck, obtenemos una expresión para la susceptibilidad magnética perpendicular

$$\chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\beta^2}{D} \frac{1 - \exp(-D / kT)}{1 + 2\exp(-D / kT)} \quad (I.23)$$

En general, las medidas experimentales se llevan a cabo sobre una muestra en polvo, con lo que mediremos una susceptibilidad media dada por:

$$\chi_{\text{polvo}} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) / 3 \quad (I.24)$$

Es muy difícil determinar el signo de  $D$  a partir de la medida de la susceptibilidad en polvo, se caracterizaría mejor a partir de la realización de un EPR.

En el caso de un ion Cr(III). El estado fundamental  ${}^4A_2$  está desdoblado en ausencia de campo en dos dobletes Kramer, como se indica en el esquema I.2. Las energías en la dirección paralela, son

$$\begin{aligned} E_{\pm 1/2} &= \pm g_z \beta H_z / 2 \\ E_{\pm 3/2} &= 2D \pm 3g_z \beta H_z / 2 \end{aligned} \quad (I.25)$$

tomando como energías de origen las energías a campo nulo de las componentes  $|\pm 1/2\rangle$ , la susceptibilidad paralela será entonces:

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng_{\parallel}^2\beta^2}{4kT} \frac{1 + 9\exp(-2D / kT)}{1 + \exp(-2D / kT)} \quad (I.26)$$

En la dirección perpendicular, y asumiendo que  $|D|$  es mucho mayor que  $g_{\perp}\beta H_{\perp}$ , las energías serán entonces:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= 2d + 3(g_{\perp}\beta)^2 H_{\perp} / 8D \\ E_{3,4} &= \pm g_{\perp}\beta H_{\perp} - 3(g_{\perp}\beta)^2 H_{\perp} / 8D \end{aligned} \quad (I.27)$$

sustituyendo en la fórmula de Van Vleck, obtenemos

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2\beta^2}{kT} \frac{1 + (3 / 4x)[1 - \exp(-2x)]}{1 + \exp(-2x)} \quad (I.28)$$

donde  $x = D/kT$ .



### 3. Interacciones intermoleculares.

Hasta ahora, hemos supuesto que los complejos magnéticos no interaccionan unos con otros, sin embargo, por muy separados que, rara vez están perfectamente aislados magnéticamente. Este problema puede tratarse dentro de la aproximación de campo molecular añadiendo una perturbación al término Zeeman. Esta perturbación es de la forma

$$\mathbf{H}_{\text{inter}} = -zJ\langle S_z \rangle \mathbf{S}_z \quad (\text{I.29})$$

donde  $\langle S_z \rangle$  (O'Connor, C.J., 1982) es el valor medio de la componente  $\mathbf{S}_z$  del operador de espín.  $J$  es el parámetro de interacción entre las especies magnéticas y  $z$  es el número de vecinos más próximos. De acuerdo con el signo de  $J$ , si es positivo o negativo, la interacción será ferromagnética o antiferromagnética, respectivamente. El Hamiltoniano total de espín es

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{g} \mathbf{S}_z \cdot \mathbf{H} - zJ\langle S_z \rangle \mathbf{S}_z \quad (\text{I.30})$$

donde se asume que el campo magnético aplicado va en la dirección paralela y el tensor  $\mathbf{g}$  es isotrópico. Las energías vienen dadas por

$$E_n = M_S(\beta \mathbf{g} \mathbf{S}_z \cdot \mathbf{H} - zJ\langle S_z \rangle \mathbf{S}_z) \quad (\text{I.31})$$

$\langle S_z \rangle$  se calcula a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{M_S} M_S \exp(-E_n / kT)}{\sum_{M_S} \exp(-E_n / kT)} \quad (\text{I.32})$$

sustituyendo la expresión de las energías obtenemos

$$\langle S_z \rangle = - \frac{g\beta H S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (\text{I.33})$$

$\langle S_z \rangle$  es negativa porque las componentes Zeeman con valor negativo de  $M_S$  están más pobladas que las positivas.

En la aproximación de campo molecular, la magnetización molar se puede expresar como

$$\mathbf{M} = -Ng\beta \langle S_z \rangle \quad (\text{I.34})$$

el signo negativo aparece por la carga negativa del electrón, de forma que la expresión de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , definida a partir de la ecuación (I.1), es

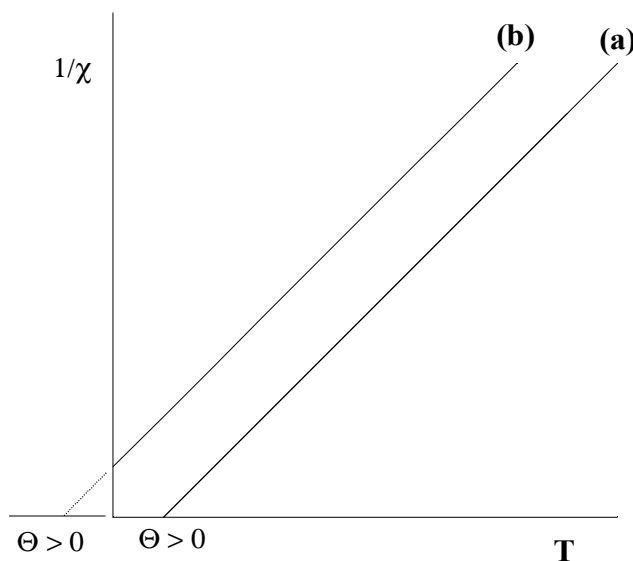
$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (\text{I.35})$$

conocida como ley de Curie-Weiss.  $\chi$  varía según el cociente  $C/(T - \theta)$ , donde  $C$  es la constante de Curie y  $\theta$  la temperatura de Weiss (o constante de Weiss) definidas como

$$C = (N\beta^2 g^2 / 3k) S(S+1) \quad (\text{I.36})$$

$$\theta = zJ S(S+1) / 3k \quad (\text{I.37})$$

La representación gráfica de la inversa de  $\chi$  frente a la temperatura,  $T$ , para un sistema que obedezca la ley de Curie-Weiss, es una línea recta de pendiente  $C^{-1}$ . Del punto de corte con el eje de abscisas,  $T$ , se obtiene tanto el signo como el valor de  $\theta$  (figura I.3). Un valor nulo de  $\theta$ , corresponde a la ley de Curie e indica que las especies magnéticas están perfectamente aisladas. Un valor de  $\theta$  positivo indica una interacción intermolecular ferromagnética, los espines de cada especie magnética tienden a alinearse de forma paralela, mientras que  $\theta$  negativo indica una interacción intermolecular antiferromagnética, los espines de cada especie magnética se alinean de forma antiparalela.



**Figura I.3:** Representación de  $1/\chi$  frente a  $T$  para una especie paramagnética que cumple la ley de Curie-Weiss. a) Interacciones ferromagnéticas,  $\Theta > 0$ , y b) interacciones antiferromagnéticas,  $\Theta < 0$ .

Recordemos que toda la discusión anterior se refiere a complejos mononucleares con un estado magnético fundamental debido solamente al momento angular de espín, es decir, sin momento orbital de primer orden. En caso contrario, la presencia de un momento angular orbital de primer orden puede provocar grandes desviaciones de la ley de Curie.

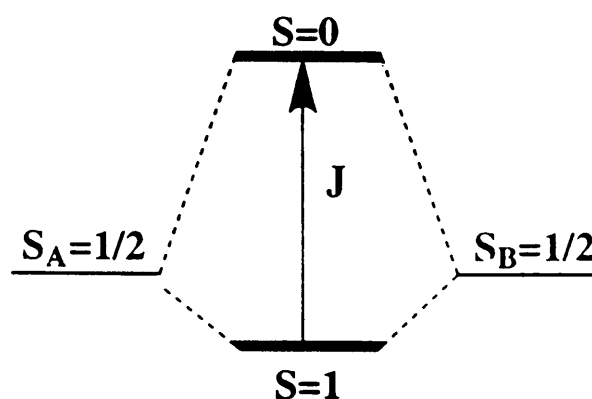
## **VI.2 Interacción Isotrópica en Compuestos Dinucleares**



### 1. Comportamiento de un dímero de Cobre(II). ( $S=1/2$ )

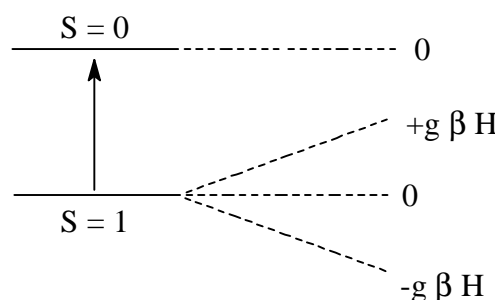
El caso más simple sería la interacción entre dos iones Cobre(II) poseyendo cada uno un doblete de espín ( $S=1/2$ ) en su estado fundamental.

Supongamos un compuesto en el cual dos iones cobre(II), denotados por A y B, se encuentran conectados a través de un puente diamagnético capaz de transmitir los efectos electrónicos entre A y B. La interacción entre los dobletes locales produce dos niveles de energía de espín  $S = 0$  y  $S = 1$  (Figura II.1) separados por una diferencia de energía que llamaremos  $J$ .



**Figura II.1:** Interacción de dos dobletes de espín.

$J$  se denomina parámetro de interacción isotrópica. De tal forma que si  $J$  es positiva, el estado fundamental corresponde al estado triplete,  $S = 1$ , la interacción se dice que es ferromagnética; mientras que si  $J$  es negativa el estado fundamental es el singulete de espín ( $S=0$ ) y la interacción será antiferromagnética.



**Figura II.2:** Interacción de los estados de espín singulete y triplete con un campo magnético.

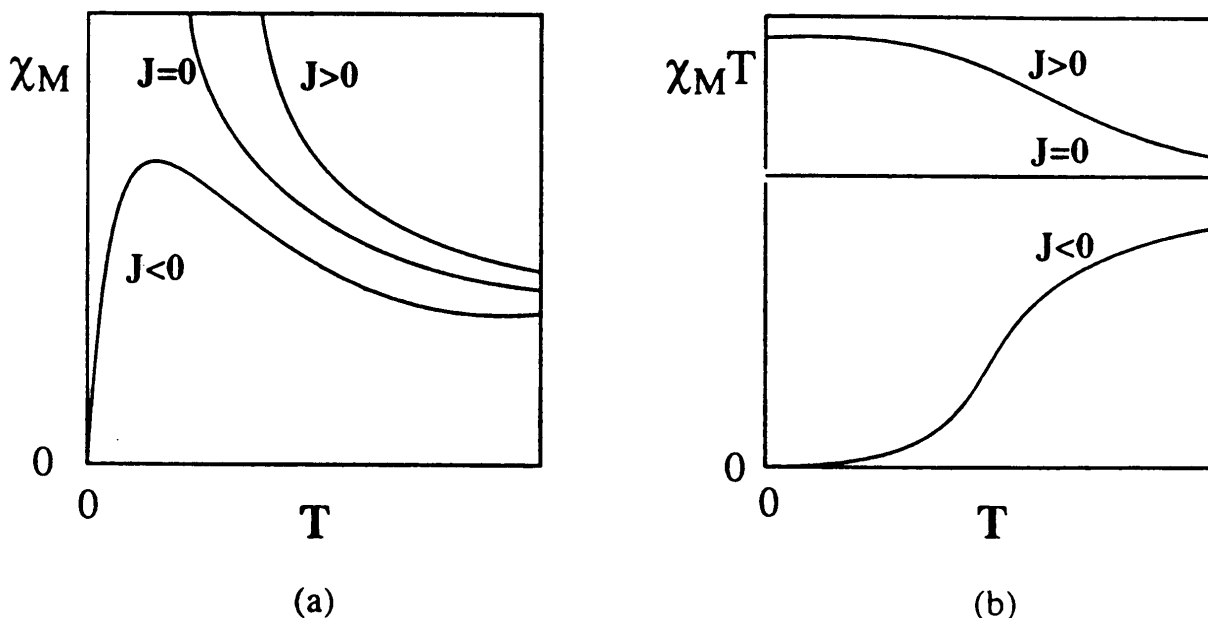
La aplicación de un campo magnético produce el desdoblamiento de las componentes del triplete de espín con las energías Zeeman indicadas en la figura II.2. A partir del diagrama de la figura e introduciendo los valores de las energías en la ecuación de

Van Vleck, ecuación (I.5) obtenemos la ley de susceptibilidad correspondiente al comportamiento magnético de un dímero de Cu(II).

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-J / kT)} \quad (\text{II.1})$$

esta ecuación fué derivada por primera vez por Bleaney y Bowers, y en general se la denomina por el nombre de estos autores.

En las figuras II.3 a) y II.3 b) se muestran el comportamiento de la susceptibilidad,  $\chi$ , y del producto  $\chi T$  con la temperatura  $T$  en función del signo de  $J$ , respectivamente. Podemos observar que cuando  $J$  es positivo la susceptibilidad diverge, y el producto de  $\chi T$  va incrementándose a medida que disminuye la temperatura, alcanzando una meseta, a valores de  $\chi T = 2Ng^2\beta^2/3k$ , correspondiente al intervalo de temperatura donde el estado triplete está totalmente poblado. Cuando  $J = 0$ , la susceptibilidad,  $\chi$ , diverge, y el producto  $\chi T$  se mantiene constante (comportamiento de una molécula totalmente aislada que sigue la ley de Curie). Cuando el valor de  $J$  es negativo, la susceptibilidad presenta un máximo. El producto  $\chi T$  decrece monótonicamente según disminuye la temperatura, anulándose cuando la temperatura se acerca a cero.



**Figura II.3:** Representación de (a)  $\chi = f(T)$  y (a)  $\chi T = f(t)$  para diferentes valores de  $J$  de un dímero de Cu(II).

Se puede encontrar una relación entre la temperatura correspondiente a la aparición

del máximo de la susceptibilidad,  $T_{\text{máx}}$ , con el valor del parámetro  $J$ . Derivando la ecuación II.1 e igualando se obtiene:

$$\left| \frac{J}{kT_{\text{máx}}} \right| = 1.599 \quad (\text{II.2})$$

en donde  $J$  viene expresada en  $\text{cm}^{-1}$  y  $T$  en grados K. Esta expresión es muy útil a la hora de determinar el valor de  $J$ .

El fenómeno de interacción es puramente electrostático. Sin embargo, puede describirse formalmente a través del acoplamiento entre los dos operadores de espín locales  $\mathbf{S}_A$  y  $\mathbf{S}_B$ . El Hamiltoniano fenomenológico puede escribirse como

$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (\text{II.3})$$

Esta descripción fenomenológica fue introducida por primera vez por Heisenberg, y luego discutida por Dirac y Van Vleck, de ahí que generalmente se denomina el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV). Si

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B \quad (\text{II.4})$$

y sabiendo que la suma de dos vectores produce los valores desde  $\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$  hasta  $|\mathbf{S}_A - \mathbf{S}_B|$ , variando de unidad en unidad, el compuesto dinuclear de Cu(II) ( $\mathbf{S}_A = \mathbf{S}_B = 1/2$ ) producirá los valores de 1 y 0 para el espín total. Si tomamos el cuadrado en la ecuación IV.4 tenemos

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_A^2 + \mathbf{S}_B^2 + 2\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (\text{II.5})$$

y sustituyendo en IV.3 se tiene

$$\mathbf{H} = -J/2(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_A^2 - \mathbf{S}_B^2) \quad (\text{II.6})$$

Sabiendo que los valores propios de los operadores de los momentos angulares de espín al cuadrado son  $S(S+1)$ , tenemos que las energías del Hamiltoniano serán:

$$E(\mathbf{S}, \mathbf{S}_A, \mathbf{S}_B) = -J/2[S(S+1) - \mathbf{S}_A(\mathbf{S}_A+1) - \mathbf{S}_B(\mathbf{S}_B+1)] \quad (\text{II.7})$$

Como  $\mathbf{S}_A$  y  $\mathbf{S}_B$  son constantes e iguales a  $1/2$ , podemos escribir las energías en función de  $\mathbf{S}$  solamente

$$E(\mathbf{S}) = -J/2 S(S+1) \quad (\text{II.8})$$

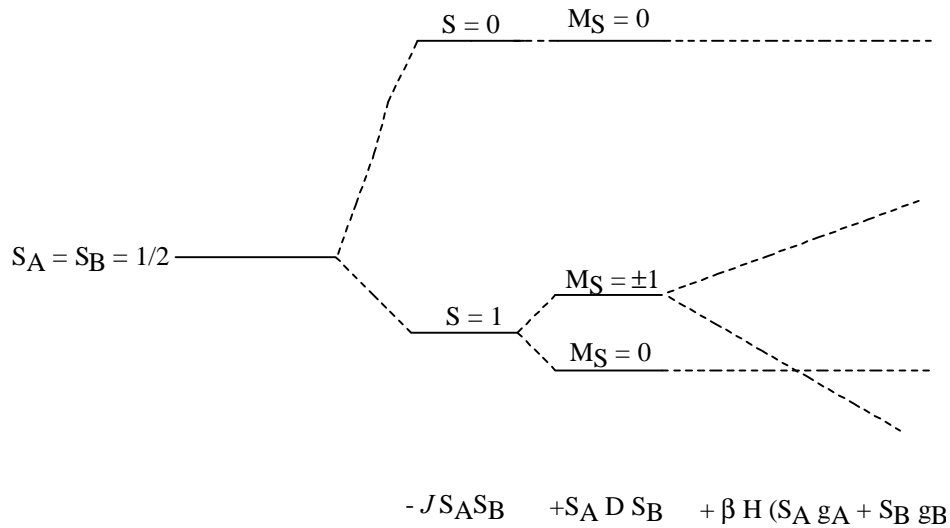
Esta ecuación lleva a las siguientes energías:  $E(\mathbf{S}=0) = 0$  y  $E(\mathbf{S}=1) = -J$ , tal como se ha indicado anteriormente (figura II.1)

## 2. Interacciones anisotrópicas en compuestos dinucleares de Cobre(II).

Además del desdoblamiento singulete y triplete la interacción entre dos iones Cu(II) dentro de una entidad dinuclear puede provocar un desdoblamiento a campo cero dentro del estado triplete. Para tener en cuenta este efecto, incluiremos el término  $S_A D S_B$  en el Hamiltoniano (ecuación II.3). El Hamiltoniano resultante, incluyendo, la perturbación Zeeman tiene la forma

$$H = -J S_A \cdot S_B + S_A \cdot D \cdot S_B + \beta (S_A g_A + S_B g_B) H \quad (II.9)$$

en donde el primer término describe las interacción isotrópica entre los dos iones Cu(II), el segundo término tiene en cuenta el desdoblamiento a campo cero y el último la perturbación Zeeman, tal como se muestra en la figura II.4.



**Figura II.4:** Efecto de las diferentes partes del Hamiltoniano (II.9).

La aplicación de este Hamiltoniano a las funciones de onda del sistema lleva a las siguientes ecuaciones para la susceptibilidad paralela y perpendicular:

$$\chi_{||} = \frac{2N g_{||}^2 \beta^2}{kT} \frac{\exp(-D / 3kT)}{\exp(2D / 3kT) + \exp(-D / 3kT) + \exp(-J / kT)} \quad (II.10)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{2N g_{\perp}^2 \beta^2}{D} \frac{\exp(2D / 3kT) - \exp(-D / 3kT)}{\exp(2D / 3kT) + 2 \exp(-D / 3kT) + \exp(-J / kT)} \quad (II.11)$$

La susceptibilidad total del polvo vendra dada por:

$$\chi_{\text{polvo}} = (\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3 \quad (II.12)$$



### 3. Modificación de las ecuaciones de susceptibilidad por la presencia de interacciones intermoleculares e impurezas paramagnéticas.

Tal como se ha descrito en el apartado rara vez encontramos moléculas totalmente aisladas magnéticamente dentro del retículo cristalino. En general, éstas presentan pequeñas interacciones magnéticas intermoleculares que pueden competir eficazmente a bajas temperaturas. A la hora de describir este fenómeno, modificaremos las ecuaciones de susceptibilidad mediante la introducción de una temperatura de Weiss de forma análoga a la descrita anteriormente (ecuación I.37); esto es, introduciremos el factor  $\frac{T}{T-\Theta}$  en la ecuación de susceptibilidad:

$$\chi = \chi_{\text{entidad molecular}} \frac{T}{T-\Theta} \quad (\text{II.13})$$

donde  $\chi_{\text{entidad molecular}}$  representa la ecuación de susceptibilidad de la especie molecular en estudio, y la constante de Weiss,  $\Theta$ , tiene en cuenta las interacciones intermoleculares.

Es bastante común la existencia de defectos cristalinos e incluso la coprecipitación de pequeñas cantidades de impurezas paramagnéticas no acopladas magnéticamente. Para tener en cuenta su efecto podemos corregir la correspondiente ecuación de susceptibilidad de la forma siguiente:

$$\chi_{\text{polvo}} = \chi_{\text{entidad molecular}}(1-\rho) + \chi_{\text{impureza}} \rho \quad (\text{II.14})$$

donde  $\chi_{\text{impureza}}$  representa la susceptibilidad de la impureza paramagnética, que se supone sigue la ley de Curie (ecuación. ;  $\chi_{\text{impurezas}} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1)$ ), y presenta una masa molecular idéntica a la de la entidad molecular.  $\rho$  es la fracción molar (el tanto por uno) de las especies no acopladas.

## **VI.3 Comportamiento Magnético de Complejos Trinucleares**



## 1. Compuestos trinucleares de Cobre(II).

Supongamos un trímero de Cu(II) con la topología mostrada en la figura III.1

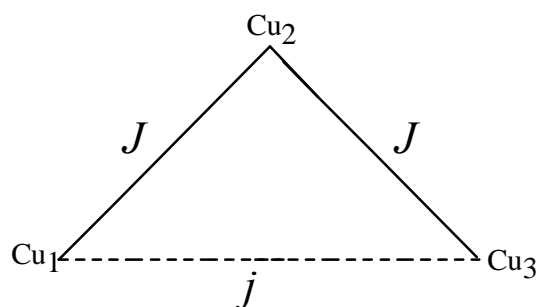


Figura III.1: Topología de un trímero de cobre.

formado por dos átomos de tipo A (Cu1 y Cu3) que interactúan de igual modo con B (Cu2) y, además existe una interacción entre los dos átomos A. Llamemos  $S_B$  al espín del cobre central y  $S_{A1}$  y  $S_{A2}$  a los espines de los iones cobre periféricos.  $J$  y  $j$  representan los parámetros de interacción entre los espines de A y B y los espines  $A_1$  y  $A_2$ , respectivamente.

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_{A2} \cdot \mathbf{S}_B) - j\mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_{A2} \quad (\text{III.1})$$

Definimos un espín efectivo

$$\mathbf{S}^* = \mathbf{S}_{A1} + \mathbf{S}_{A2} \quad (\text{III.2})$$

De forma que el espín total será  $\mathbf{S} = \mathbf{S}^* + \mathbf{S}_B$  (III.3)

Elevando al cuadrado las ecuaciones (III.2) y (III.3), y sustituyendo en (III.1), tenemos

$$\mathbf{H} = -J/2(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}^{*2} - \mathbf{S}_B^2) - j/2(\mathbf{S}^{*2} - \mathbf{S}_{A1}^2 - \mathbf{S}_{A2}^2) \quad (\text{III.4})$$

Las energías de los estados en ausencia de campo magnético vienen dadas por

$$E(\mathbf{S}, \mathbf{S}^*) = -J/2[\mathbf{S}(\mathbf{S}+1) - \mathbf{S}^*(\mathbf{S}^*+1) - \mathbf{S}_B(\mathbf{S}_B+1)] - j/2[\mathbf{S}^*(\mathbf{S}^*+1) - \mathbf{S}_{A1}(\mathbf{S}_{A1}+1) - \mathbf{S}_{A2}(\mathbf{S}_{A2}+1)] \quad (\text{III.5})$$

donde  $\mathbf{S}^*$  toma valores enteros en el intervalo de 0 a  $2S_{A1}$  y  $\mathbf{S}$  varía entre  $|\mathbf{S}^* - \mathbf{S}_B|$  a  $\mathbf{S}^* + \mathbf{S}_B$ .

Como  $S_{A1} = S_B = S_{A2} = 1/2$ , son constantes, las energías vienen dadas por:

$$E(\mathbf{S}, \mathbf{S}^*) = -J/2\mathbf{S}(\mathbf{S}+1) + (J-j)/2\mathbf{S}^*(\mathbf{S}^*+1) \quad (\text{III.6})$$

En el caso de nuestro complejo trinuclear de Cu(II), las energías relativas de los estados serán:

$$\begin{aligned} E(1/2, 1) &= 0 \\ E(3/2, 1) &= -3J/2 \\ E(1/2, 0) &= -J+J' \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

donde el nivel  $E(1/2, 1)$  se toma como energía de origen.

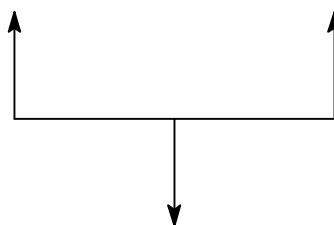
Sustituyendo los valores de las energías y los coeficientes Zeeman en la ecuación de Van Vleck, obtenemos que la susceptibilidad para el compuesto trinuclear de Cu(II) será:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \left[ \frac{1 + \exp\left(\frac{J-j}{kT}\right) + 10 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{J-j}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)} \right] \quad (\text{III.8})$$

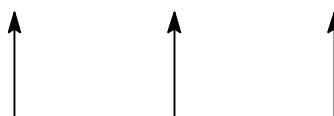
Cuando la estructura es un triángulo equilátero, esto es  $J = j$ , los dos estados dobletes están degenerados, y la susceptibilidad en este caso sería:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \left[ \frac{1 + 5 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + 1 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)} \right] \quad (\text{III.9})$$

Cuando el sistema es lineal, esto es  $j = 0$  (interacción nula entre los iones cobre(II) terminales), el estado  $E(1/2,1)$  es el de menor energía si  $J$  es negativo, el cual corresponde a la estructura de espín



Para  $J$  positivo, el estado fundamental es  $E(3/2,1)$ ; los tres espines locales están alineados en la misma dirección:



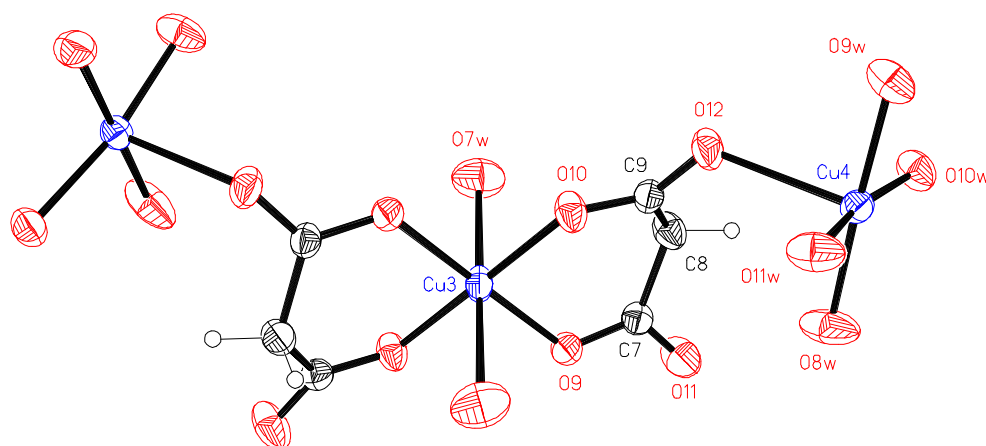
La susceptibilidad magnética viene dada por

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \left[ \frac{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 10 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)} \right] \quad (\text{III.10})$$

En el tratamiento anterior hemos supuesto que todos los iones Cu(II) eran equivalentes. Esto es cierto para el caso particular de una topología de triángulo equilátero; en los demás casos, al menos el Cu(II) central sería diferente a los periféricos. Ello implicaría que los valores de  $g$  serían diferentes. El teorema de Wigner-Eckart permite generalizar las ecuaciones anteriores para diferentes valores de  $g$  locales.

Supongamos el trímero de fórmula  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (figura III.2) que

forma parte del retículo cristalino del compuesto CUMALTR..



**Figura III.2:** Unidad trimera del compuesto CUMALTR.

En este sistema trinuclear los dos cobres Cu4 son equivalentes y diferentes al cobre central Cu3. Denotemos  $S_B$  al espín del cobre central y  $S_{A1}$  y  $S_{A2}$  a los espines de los iones cobre periféricos, tal como se hizo anteriormente. Los valores locales de  $g$  los denotaremos por  $g_B$ ,  $g_{A1}$  y  $g_{A2}$  los del cobre central y periféricos, respectivamente, ( $g_{A1}=g_{A2}=g_A$ ). El teorema de Wigner-Eckart permite asociar los factores  $g$  locales a los  $g$  de los estados de espín  $S$  según la ecuación:

$$g_{S,S^*} = \frac{g_A [S(S+1) + S^*(S^*+1) - S_B(S_B+1)] + g_B [S(S+1) - S^*(S^*+1) + S_B]}{2S(S+1)} \quad (\text{III.11})$$

Las energías de los estados en nuestro trímero de Cu(II) vendrán dadas por la ecuación (III.8), sustituyendo éstas y los coeficientes Zeeman de primer orden en la ecuación de Van Vleck, obtenemos que la susceptibilidad de un trímero de Cu(II) vendrá dada por la ecuación:

$$\chi = \frac{N\beta^2}{4kT} \frac{g_{1/2,1}^2 + g_{1/2,0}^2 \exp[(J-j)/kT] + 10g_{3/2,1}^2 \exp[3J/2kT]}{1 + \exp[(J-j)/kT] + 2\exp[3J/2kT]} \quad (\text{III.12})$$

donde

$$\begin{aligned} g_{1/2,1} &= (4g_A - g_B)/3 \\ g_{3/2,1} &= (2g_A + g_B)/3 \\ g_{1/2,0} &= g_B \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

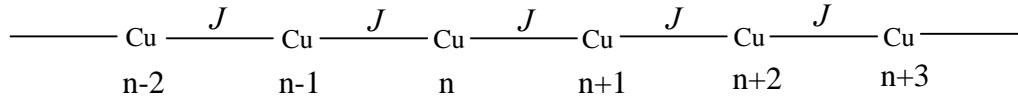
## **VI.4 Comportamiento Magnético de Cadenas**





### 1. Cadenas regulares de iones Cobre(II).

El caso más simple de una cadena magnética es aquella formada por iones Cu(II) igualmente espaciados, y con un espín local igual a 1/2, tal como se muestra en la figura IV.1



El Hamiltoniano de espín, en ausencia de campo, que describe la interacción isotrópica entre los iones vecinos es:

$$H = -J \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{S}_{A_i} \cdot \mathbf{S}_{A_{i+1}} \quad (IV.1)$$

donde el sumatorio se realiza sobre n sitios de la cadena. Cuando n tiende a infinito, no existe un método analítico que se pueda utilizar para determinar las energías de los estados de más baja energía y por tanto la susceptibilidad magnética. No obstante el problema puede resolverse numéricamente considerando anillos, en donde el número de miembros va aumentándose, y extrapolándose para el caso de cuando n tienda a infinito. Una estructura de anillos permite introducir una condición de contorno

$$S_{A_{i+n}} = S_i \text{ para cualquier } n$$

Este método fue aplicado por primera vez por Bonner y Fisher en 1964, los cuales calcularon la susceptibilidad para anillos de once miembros , y propusieron una extrapolación para el caso de un anillo infinito (Bonner, J.C. & Fisher, M.E., 1964). Además demostraron que cuando la temperatura tiende a cero la susceptibilidad posee un valor finito dado por

$$(\chi)_{LT} = \frac{0.14692 N g^2 \beta^2}{|J|} \quad (IV.2)$$

$\chi$  pasa por un máximo ancho a una temperatura,  $T_{max}$ , definida por

$$kT_{max} |J| = 0.641 \quad (IV.3)$$

Este resultado se puede adaptar a una expresión numérica:

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (IV.4)$$

con  $x = |J|/kT$ .

Es importante resaltar que estos resultados son válidos para cuando  $J < 0$ , interacción antiferromagnética. Para el caso de que la interacción sea ferromagnética,

$J > 0$ ,  $\chi$  diverge cuando T tiende a cero, y no existe una expresión analítica para este caso. Sin embargo, Backer y col. mediante series de expansión a altas temperaturas, propusieron la siguiente expresión para describir la  $\chi$  de una cadena ferromagnética regular de espines 1/2:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[ \frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (IV.5)$$

donde

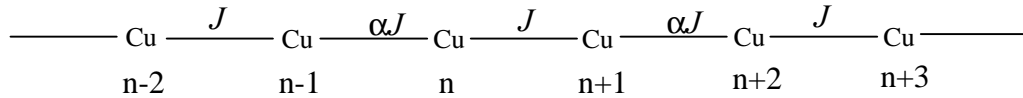
$$N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5 \quad (IV.6)$$

$$D = 1.0 + 2.7979916y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4$$

con  $y = J/2kT$  (Baker, G.A., Rushbrooke, G.S. & Gilbert, H.E., 1964)

## 2 Cadenas alternadas de Cobre(II).

Supongamos ahora el caso de una cadena con dos parámetros de interacción  $J$  y  $\alpha J$ , tal como se muestra en el esquema:



El Hamiltoniano de espín en ausencia de campo será:

$$H = -J \sum_{i=1}^{n/2} (\mathbf{S}_{A_{2i}} \cdot \mathbf{S}_{A_{2i-1}} + \alpha \mathbf{S}_{A_{2i}} \cdot \mathbf{S}_{A_{2i+1}}) \quad (IV.7)$$

$\alpha$  es el parámetro de alternancia ( $\alpha \leq 1$ );  $\alpha = 1$  corresponde a una cadena uniforme,  $\alpha = 0$  corresponde a dímeros aislados. Hatfield adaptó los valores numéricos de la susceptibilidad a un anillo alternado de espines locales igual a 1/2 con  $n = 10$ , usando una expresión analítica de la forma:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad (IV.8)$$

con  $x = |J|/kT$  (Duffy, W. & Barr, K.P., 1968; Hall, J.W., Marsh, W.E., Weller, R.R. & Hatfield, W.E., 1981).

Los coeficientes A-F son función de  $\alpha$ . El autor propuso dos conjuntos de valores de acuerdo con el valor de  $\alpha$ . Para  $0 \leq \alpha \leq 0.4$ , estos coeficientes son:

$$A = 0.25$$

$$B = -0.062935 + 0.11376\alpha$$

$$C = 0.0047778 - 0.033268\alpha + 0.12742\alpha^2 - 0.32918\alpha^3 + 0.25203\alpha^4$$

$$D = 0.053860 + 0.70960\alpha$$

$$E = -0.00071302 - 0.10587\alpha + 0.54883\alpha^2 - 0.20603\alpha^3$$

$$F = 0.047193 - 0.0083778\alpha + 0.87256\alpha^2 - 2.7098\alpha^3 + 1.9798\alpha^4$$

y para  $0.4 \leq \alpha \leq 1$ , serán:

$$A = 0.25$$

$$B = -0.068475 + 0.13194\alpha$$

$$C = 0.0042563 - 0.031670\alpha + 0.12278\alpha^2 - 0.29943\alpha^3 + 0.21814\alpha^4$$

$$D = 0.035255 + 0.65210\alpha$$

$$E = -0.00089418 - 0.10209\alpha + 0.87155\alpha^2 - 0.18472\alpha^3$$

$$F = 0.045230 - 0.0081910\alpha + 0.83234\alpha^2 - 2.6181\alpha^3 + 1.92813\alpha^4$$

En ambos casos, la ecuación anterior sólo es válida para el caso antiferromagnético ( $J \leq 0$ ) y para valores de la relación  $kT/|J| \geq 0.25$ .

### 3. Cadenas alternadas Ferro-Antiferromagnéticas de espines $S = 1/2$ .

El Hamiltoniano de espín apropiado para la descripción de una cadena alternada ferro-antiferromagnética es:

$$\mathbf{H} = -J \sum_{i=1}^{n/2} \mathbf{S}_{2i} (\mathbf{S}_{2i-1} - \alpha \mathbf{S}_{2i+1}) \quad (\text{IV.9})$$

donde  $\alpha$  es el parámetro de alternancia definido como  $J / |J|$ , siendo  $J$  la constante de acoplamiento antiferromagnética y  $J$  la constante de acoplamiento ferromagnética.

La expresión analítica propuesta por Borrás y Col., para la susceptibilidad magnética de este tipo de cadenas con espines locales  $S = 1/2$  es:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \frac{(A_1 + A_2 x + A_3 x^2 + A_4 x^3)}{(1 + A_5 x + A_6 x^2 + A_7 x^3 + A_8 x^4)} \quad (\text{IV.10})$$

con  $x = |J|/kT$  (Borrás, J.J., Tesis Doctoral)

Los coeficientes  $A_n$  ( $n = 1, 2, \dots, 8$ ) se expresan como potencias de  $\alpha$  en todo el intervalo  $0 \leq \alpha \leq 5$ , mediante las expresiones:

$$A_1 = 0.5$$

$$A_2 = 2.5$$

$$A_3 = -0.5$$

$$A_4 = 0.25$$

$$A_5 = 5.32559 - 1.15923 \alpha + 0.34561 \alpha^2 - 0.03731 \alpha^3$$

$$A_6 = 0.49591 - 0.01920 \alpha - 0.01617 \alpha^2 - 0.00795 \alpha^3$$

$$A_7 = 0.03123 + 0.48241 \alpha - 0.16542 \alpha^2 + 0.01445 \alpha^3$$

$$A_8 = 0.33563 - 0.34155 \alpha + 0.09592 \alpha^2 - 0.00846 \alpha^3$$

#### 4. Cadenas regulares de espines mayores de 1/2 ( $S > 1/2$ ).

Cuando el valor de los espines locales  $S_A$  son grandes, el espín puede tratarse como un vector clásico. Fisher propuso una expresión analítica para la susceptibilidad de una cadena infinita de espines clásicos. Esta expresión es

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad (\text{IV.11})$$

con

$$u = \coth\left[\frac{JS(S+1)}{kT}\right] - \left[\frac{kT}{JS(S+1)}\right] \quad (\text{IV.12})$$

en la cual el espín clásico está cuantizado (Fisher, M.E., 1964).

#### 5. Cadenas ferri y ferromagnéticas.

Supongamos un sistema magnético unidimensional con dos centros metálicos A y B distintos que alternan de forma regular en el espacio. Estos compuestos, que se pueden describir de acuerdo con el esquema siguiente

reciben el nombre de cadenas bimetálicas regulares u ordenadas.

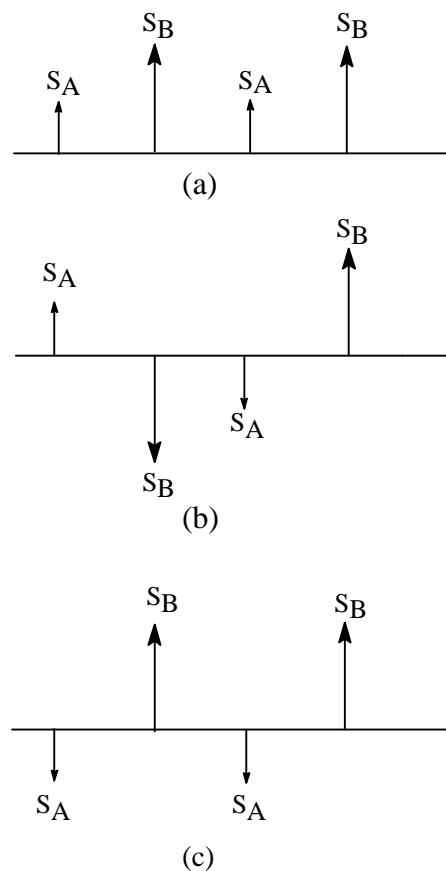
El Hamiltoniano de espín apropiado para esta clase de sistemas, teniendo en cuenta el efecto Zeeman, es

$$\mathbf{H} = -J \sum_{i=1}^n S_{A_{2i}} \cdot (S_{B_{2i-1}} + S_{B_{2i+1}}) + \sum_{i=1}^n \beta (g_A S_{A_{2i}} + g_B S_{B_{2i-1}}) \mathbf{H} \quad (\text{IV.13})$$

donde  $g_A$  y  $g_B$  son los factores  $g$  locales de cada ion metálico, supuestos isotrópicos. El parámetro de canje  $J$  puede ser negativo o positivo, esto es, las interacciones entre los espines locales  $S_A$  y  $S_B$ , con  $S_A \neq S_B$ , son anti- o ferromagnéticas, respectivamente. En el

primer caso, éstas se designan con el nombre más común de cadenas ferrimagnéticas. (Drillan, M y *col.*, 1983; Verdaguer, M., 1983; Gleizes, A. & Verdaguer, M., 1984; Verdaguer, M. y *col.*, 1984; Coronado, E., 1986; Pei, Y., Kahn, O. & Sletten, J., 1986; Pei, Y., Verdaguer, M., Khan, O., Sletten, J. & Renard, J.P., 1986; Pei, Y. y *col.*, 1987; Coronado, E. y *col.*, 1988; Khan, O. y *col.*, 1988; Coronado, E. y *col.*, 1989; Drillan, M. y *col.*, 1989; Kaningsbruggen, P.J.V. y *col.*, 1990; Stompf, H.O. y *col.*, 1993)

Si  $J < 0$  en el Hamiltoniano de espín anterior (IV.13), el estado de más baja ( $S_F$ ) y más alta ( $S_E$ ) energía correspondientes al alineamiento antiparalelo o paralelo de los espines locales  $S_A$  y  $S_B$ , respectivamente, son los que se ilustran en la figura IV.2 a), c).



**Figura IV.2:** representación esquemática del estado de espín más excitado, a); de un estado de espín intermedio con  $S = 0$ , b); y del estado fundamental de espín, c) en una cadena ferrimagnética  $[AB]_n$  con  $S_A \neq S_B$ .

Los espines son  $S_F = n(|S_A - S_B|)$  y  $S_E = n(S_A + S_B)$ . Entre ambos límites existen estados intermedios ( $S_I$ ) con valores del espín menores que  $S_F$ . En efecto hay estados con  $S = 0$  como el que se muestra en la figura V.2 b).

El valor límite de  $\chi T$  por unidad dinuclear AB a alta temperatura corresponde a la suma de las contribuciones individuales de cada centro magnético A y B, dada por la ecuación

$$[\chi T]_{HT} = \frac{N\beta^2}{3k} [g_A^2 S_A(S_A + 1) + g_B^2 S_B(S_B + 1)] \quad (IV.14)$$

Al enfriar desde temperatura alta, el estado correspondiente al espín mayor  $S_E$  es el primero en despoblarse, y por consiguiente,  $\chi T$  disminuye. El valor límite de  $\chi T$  a baja temperatura se alcanza cuando sólo está poblado térmicamente el estado fundamental  $S_F$ ,

$$[\chi T]_{LT} = \frac{N\beta^2 g_S^2}{3k} [n(S_A - S_B)^2 + |S_A - S_B|] \quad (IV.15)$$

donde  $g_S$ , con  $S = n(|S_A - S_B|)$ , se relaciona con los factores  $g$  locales  $g_A$  y  $g_B$ . Obviamente, con  $n$  tendiendo a infinito  $\chi$  diverge a baja temperatura. Ello conduce a un comportamiento magnético típico de una cadena ferrimagnética  $[AB]_n$ , caracterizado por la presencia de un mínimo a una temperatura finita.

Por el contrario, cuando la interacción intracadena es ferromagnética, esto es  $J > 0$ , el ordenamiento de los niveles de espín se invierte: los espines del estado fundamental y el más alto excitado son  $S_F = n(S_A + S_B)$  y  $S_E = n(|S_A - S_B|)$ , respectivamente. En este caso,  $\chi T$  aumenta de forma continua al disminuir la temperatura, sin presentar ningún mínimo y divergiendo para  $T = 0$ , con un valor dado por la siguiente expresión (con  $n$  tendiendo a infinito)

$$[\chi T]_{LT} = \frac{N\beta^2 g_S^2}{3k} [n(S_A + S_B)^2 + (S_A + S_B)] \quad (IV.16)$$

donde  $g_S$ , con  $S = n(S_A + S_B)$ , se relaciona de nuevo con los factores  $g$  locales  $g_A$  y  $g_B$ .

## **VI.5. Compuestos Bidimensionales Homometálicos**

**1. Ecuaciones fundamentales.**

M.E. Lines (1970) estudió, mediante la técnica de series de expansión a alta temperatura y funciones de Green, la fase paramagnética de sistemas 2D (bidimensionales) en simetría cuadrada, utilizando el Hamiltoniano:

$$H = -J \sum_{nn} S_i S_j \tag{V.1}$$

donde el  $\sum_{nn}$  se extiende sobre todos los pares de espines vecinos más cercanos  $i$  y  $j$ . El

autor propuso la expresión

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{|J|} \left[ 3\theta + \sum_{n=1}^6 \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \right]^{-1} \tag{V.2}$$

donde 
$$\theta = \frac{kT}{JS(S+1)} \tag{V.3}$$

y los valores de los coeficientes  $C_n$  se indican en la Tabla V.1 en función del espín local. Igualmente los autores proponen la siguiente expresión

$$\frac{kT_{\max}}{|J|} = 1.12S(S+1) + 0.1 \tag{V.4}$$

que nos relaciona la temperatura del máximo de susceptibilidad con el valor absoluto de  $J$ , con un error del orden de  $\pm 5\%$ .

**Tabla V.1** Coeficientes  $C_n$  para diferentes valores de espín.

S	1/2	1	3/2	2	5/2	$\infty$
$C_1$	4	4	4	4	4	4
$C_2$	2.667	1.834	1.600	1.500	1.448	1.333
$C_3$	1.185	0.445	0.304	0.252	0.228	0.178
$C_4$	0.149	0.224	0.249	0.258	0.262	0.267
$C_5$	-0.191	0.132	0.132	0.124	0.119	0.104
$C_6$	0.001	0.019	0.013	0.015	0.017	0.022



## **VI.6 Medidas de Susceptibilidad Magnética Estática**



Las medidas de susceptibilidad magnética estática se utilizan frecuentemente en los materiales moleculares, aunque se emplea menos en los materiales conductores orgánicos por varias razones. En primer lugar, la inmensa mayoría de los llamados metales orgánicos poseen aniones diamagnéticos, por lo que la susceptibilidad estática que medimos en un susceptómetro (de tipo SQUID o balanza magnética) es similar a la que obtenemos por integración de la señal de EPR. Además, estos materiales presentan momentos magnéticos muy pequeños, del mismo orden que los portamuestras que se utilizan en las medidas magnéticas. Esto obliga a utilizar las mayores cantidades de muestra posible (al menos 10 mg, mientras que un espectro de resonancia paramagnética electrónica requiere tan sólo un monocristal de algunos  $\mu\text{g}$ ) y a tomar muchas precauciones a la hora de realizar las correcciones diamagnéticas y del portamuestras.

Si tenemos en cuenta que muchos métodos de cristalización permiten la obtención de unos pocos miligramos de muestra en los casos más favorables y que, en ocasiones, es habitual la presencia de dos o más tipos de estructuras, la obtención de muestras adecuadas para realizar medidas de susceptibilidad estática suele ser un impedimento importante en un gran número de casos. Afortunadamente, las medidas de susceptibilidad estática no requieren muestras monocristalinas. Así, cuando la síntesis da lugar a cristales de una sola fase y en aquellos compuestos que presentan un momento magnético elevado (haluros de metales de transición o de tierras raras, polianiones con metales de transición o con clusters metálicos, etc.) sí es posible, y muy informativa, la realización de medidas magnéticas.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la magnetización  $M$ , que es proporcional al campo magnético  $H$  en un amplio intervalo de éste. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética  $\chi$ , es decir,  $M = \chi H$ . Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la magnetización suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado dicha medida. Sin embargo, la susceptibilidad calculada de esta manera es la que corresponde a la muestra utilizada. Con el fin de poder establecer comparaciones, la susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra (así obtenemos la llamada susceptibilidad por gramo  $\chi_g$ ) y se multiplica por el peso molecular de la muestra, para obtener la susceptibilidad molar  $\chi_M$ . Al igual que en las medidas de resonancia paramagnética electrónica, en las medidas de susceptibilidad resulta mucho más informativo el conocer la variación de esta con la temperatura. Por ello,

estas medidas se hacen casi siempre haciendo variar la temperatura de la muestra y midiendo la magnetización para cada temperatura.

Para analizar el comportamiento magnético de la muestra, además de la representación de  $\chi_M$  frente a la temperatura, se suele representar también el inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi_M$ ) o bien el producto de  $\chi_M T$ , ambos frente a la temperatura. Este último tipo de representación nos da una idea directa del comportamiento del momento magnético de la temperatura ( $\mu = \sqrt{8\chi_M T}$ ).

Las medidas de magnetismo estático se realizan generalmente en susceptómetros de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). En las figuras 1 y “ se esquematizan los componentes principales de un susceptómetro SQUID. En la última de ellas, la muestra (1), de masa conocida, se sitúa en una pequeña cápsula de aluminio o de algún polímero de plástico diamagnético que es calibrada previamente en el mismo intervalo de temperaturas y al mismo campo magnético al que van a ser hechas las medidas de la muestra. Esta cápsula se introduce en un tubo de plástico que se sitúa en el interior de la antecámara (2), que se cierra herméticamente.

Tras montar la muestra, se hace vacío en el interior de la antecámara y se llena de helio gas. Esta operación se repite varias veces para evitar que haya trazas de aire o de humedad en al antecámara. después se abre la válvula (3), comunica la antecámara con la cavidad donde se hacen las medidas. se desciende la muestra mediante una varilla de aluminio y se le hace pasar de forma cíclica por dos bobinas (4). Cada vez que la muestra pasa a través de la bobina ésta cambia el flujo magnético en dicha bobina en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. este cambio de flujo produce en el circuito superconductor (5) una corriente inducida  $\Delta I$ , que se relaciona con la variación del flujo  $\Delta\Phi$  y la impedancia L del circuito, mediante la expresión:

$$\Delta I = \frac{\Delta\Phi}{L}$$

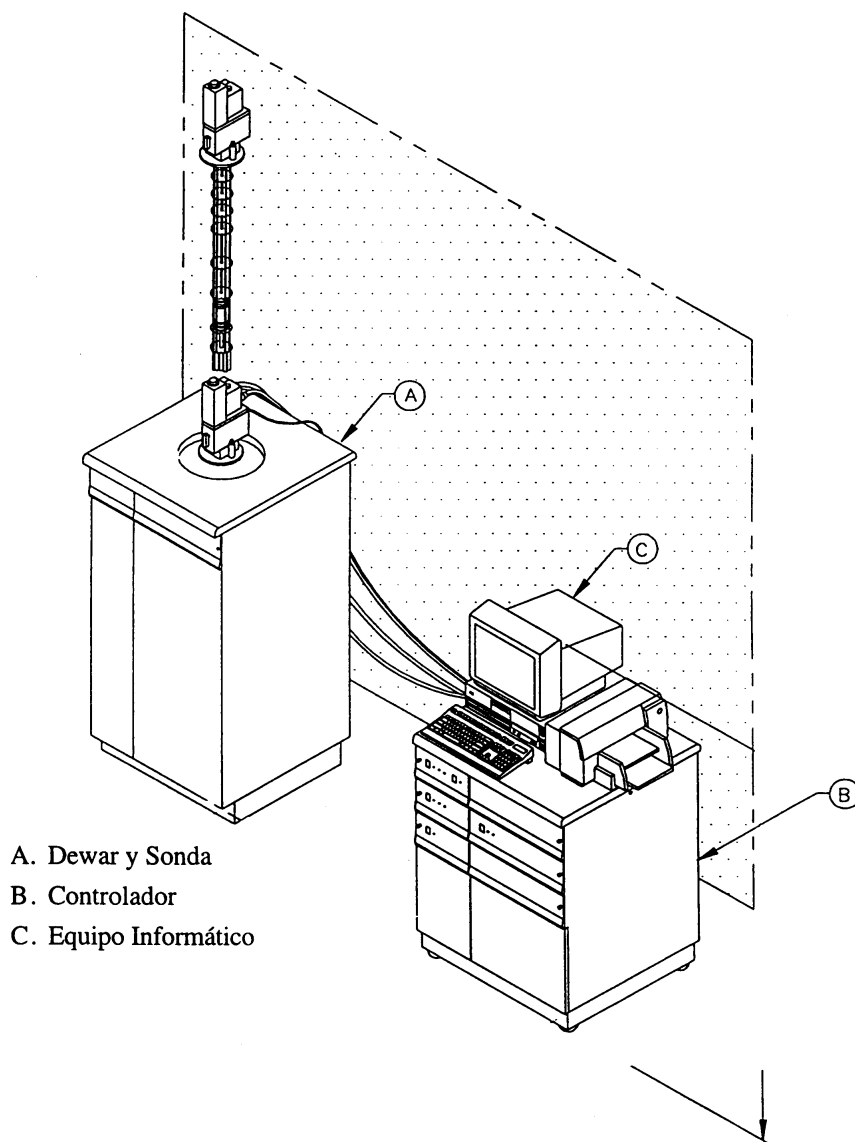


Figura 1. Esquema de un susceptómetro tipo SQUID.

El SQUID (6) detecta esta corriente y a su vez genera una diferencia de potencial de salida, que es proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor. Por lo tanto, esta diferencia de potencial es también proporcional al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y alcanza su valor máximo cuando la mencionada muestra pasa por las bobinas, aunque con polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura que muestra el instrumento, después de transformarla matemáticamente para que pueda ser expresada en unidades de  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  o bien  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  ( $\text{emu mol}^{-1}$ ). Este método evita los ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas importantes frente a los detectores de bobinas convencionales: por

un lado, la intensidad generada es independiente de la velocidad de cambio de flujo de campo magnético; y en segundo lugar, la sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector de tipo SQUID que en uno normal.

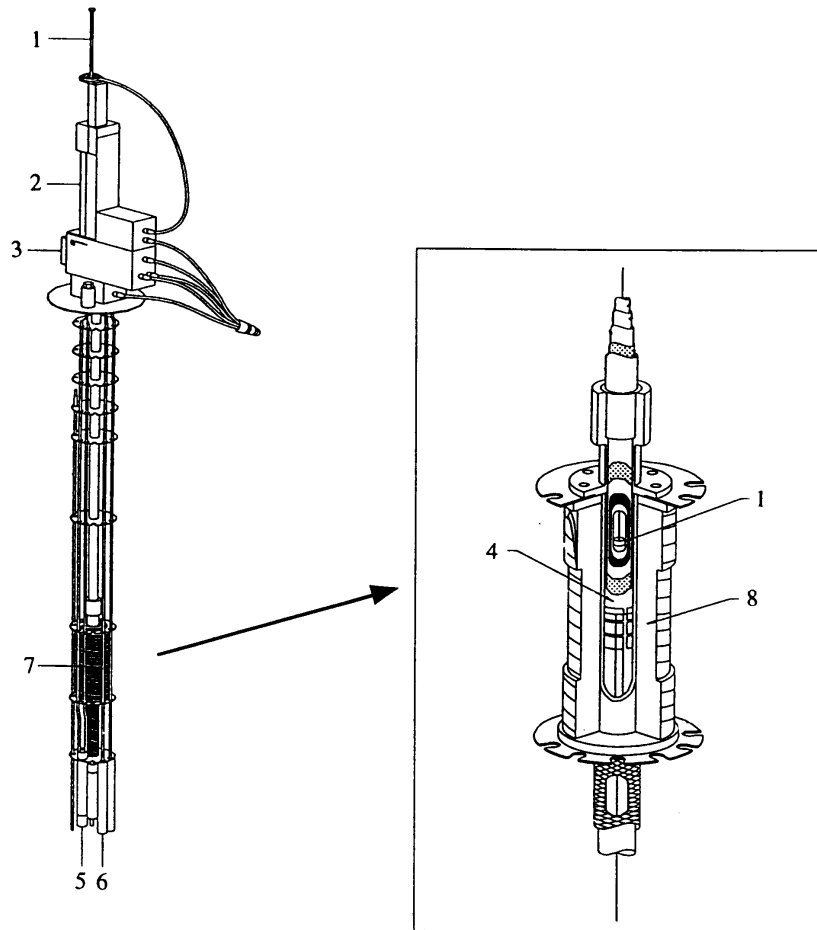


Figura 2. Componentes de la sonda y del imán.

El campo magnético se genera mediante un solenoide superconductor (7), que está compensado especialmente para lograr un campo magnético uniforme. Para las medidas de magnetización se mantiene la temperatura constante y se hace variar el campo magnético (generalmente entre 1 y 50 kilogauss). Esto se consigue variando la corriente del solenoide superconductor y, por tanto, el campo magnético. Como el imán es un superconductor, esta corriente no disminuye ni tampoco el campo magnético. Este sistema elimina el ruido de fondo y las oscilaciones de la fuente de alimentación. Así mismo, se disminuye el consumo de helio ya que no se disipa calor en el solenoide superconductor. Para atenuar el ruido magnético de fondo en tres órdenes de magnitud, se utiliza un escudo superconductor (8), situado entre el imán y la muestra. El otro tipo de experiencias que se suele realizar en un

susceptómetro es la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello, se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura (generalmente entre 2 y 300 K).

La temperatura de la muestra se controla con helio gas, que se obtiene por evaporación de helio líquido contenido en un Dewar apropiado y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura de este helio gaseoso se controla a su vez con un calefactor situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura. Para conseguir descender hasta temperaturas de 1.7 K, se llena un pequeño depósito de este helio líquido a presión reducida, con lo que se consigue que su temperatura baje unos 2.5 K por debajo de su punto de ebullición.

## **VII. Índice**





---

Introducción.	1
Técnicas Experimentales.	5
Análisis Cualitativo.	5
Difracción de Rayos-X Sobre Monocristal.	5
Medidas de Susceptibilidad Magnética Estática.	7
Malonato Complejos de Metales de Transición.	9
1. Introducción.	9
1.1. Compuestos Homonucleares: L + MT.	12
1.1.1. Introducción.	12
1.1.2. Síntesis.	12
1.1.3. Análisis Cuantitativo de los Compuestos.	14
1.1.4. Análisis Cristalográfico.	14
1.1.5. Descripción de las Estructuras Cristalinas.	19
1.1.5.1. Entorno Metálico.	19
1.1.5.2. El Ligando Malonato.	31
1.1.5.3. Estructura Cristalina.	35
1.1.6. Propiedades Magnéticas.	45
1.1.6.1. Propiedades Magnéticas de Complejos de Co(II): Estudio del Compuesto COMALPL.	45
1.1.6.2. Propiedades Magnéticas del Compuesto MNMALPL.	49
1.1.6.3. Propiedades Magnéticas del Compuesto CUMALCA.	58
1.1.6.4. Propiedades Magnéticas del Compuesto CUMALTR.	62
1.1.6.5. Propiedades Magnéticas del Compuesto CUMALDI.	65
1.2. Compuestos Homonucleares: L + MT + L'	68
1.2.1. Introducción.	68
1.2.2. Síntesis.	68
1.2.3. Análisis Cuantitativo de los Compuestos.	70
1.2.4. Análisis Cristalográfico.	70
1.2.5. Descripción de las Estructuras Cristalinas.	75
1.2.5.1. Entorno Metálico.	75
1.2.5.2. El Ligando Malonato.	85
1.2.5.3. El Ligando 2,2'-Bipiridina.	88

1.2.5.3. Estructura Cristalina.	89
1.2.6. Propiedades Magnéticas.	97
1.2.6.1. Propiedades Magnéticas de los Isómeros Cis- Y Trans- del Complejo $[\text{Cr}(\text{Mal})(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CRMALBPYMC y CRMALBPYMT)	97
1.2.6.2. Propiedades Magnéticas del Compuesto CUMALBPYC1.	99
1.2.6.3. Propiedades Magnéticas del Compuesto CUMALBPYC2.	105
1.3. Compuestos Heteronucleares: MT + L + MT'.	108
1.3.1. Introducción.	108
1.3.2. Síntesis.	108
1.3.3. Análisis Cualitativo de los Compuestos.	109
1.3.4. Análisis Cristalográfico.	109
1.3.5. Descripción de las Estructuras Cristalinas.	112
1.3.5.1. Entorno Metálico.	112
1.3.5.2. El Ligando Malonato.	116
1.3.5.3. Estructura Cristalina.	118
1.3.6. Propiedades Magnéticas.	122
1.1.6.1. Propiedades Magnéticas del Compuesto NINAMALR.	122
1.1.6.2. Propiedades Magnéticas del Compuesto CUMNMALC.	125
Malonato Complejos de Tierras Raras.	130
2. Introducción.	130
2.1. Compuestos Homonucleares de Tierras Raras: TR +L.	131
2.1.1. Introducción.	131
2.1.2. Síntesis.	131
2.1.3. Análisis Cualitativo de los Compuestos.	132
2.1.4. Análisis Cristalográfico.	133
2.1.5. Descripción de las Estructuras Cristalinas.	135
2.1.5.1. Entorno de La Tierra Rara.	135
2.1.5.2. El Ligando Malonato.	146
2.1.5.3. Estructura Cristalina.	152
2.1.6. Propiedades Magnéticas.	160
2.1.6.1. Aproximación del Ión Libre.	160

---

2.1.6.2. Propiedades Magnéticas del Compuesto PRMALPL.	165
2.1.6.3. Propiedades Magnéticas del Compuesto EUMAL3D.	165
2.1.6.4. Propiedades Magnéticas del Compuesto GDMAL3D.	168
Conclusiones.	172
Bibliografía.	178
Apéndices	
Apéndice I: Comportamiento Magnético de Complejos Mononucleares.	
I.1 Ecuaciones Fundamentales.	189
I.2 Desdoblamiento a Campo Cero.	192
I.3 Interacciones Intermoleculares.	195
Apéndice II: Interacción Isotrópica en Compuestos Dinucleares.	
II.1 Comportamiento de un Dímero de Cobre(II). ( $S = 1/2$ ).	197
II.2 Interacciones Anisotrópicas en Compuestos Dinucleares de Cobre(II).	200
III.3 Modificación de las Ecuaciones de Susceptibilidad por la presencia de Interacciones Intermoleculares e Impurezas Paramagnéticas.	201
Apéndice III: Comportamiento Magnético de Compuestos Trinucleares.	
III.1 Compuestos Trínucleares de Cobre(II).	202
Apéndice IV: Comportamiento Magnético de Cadenas.	
IV.1 Cadenas Regulares de Iones Cobre(II).	205
IV.2 Cadenas Alternadas de Cobre(II).	206
IV.3 Cadenas Alternadas Ferro-Antiferromagnéticas de Espines $S = 1/2$ .	207
IV.4 Cadenas Regulares de Espines mayores de $1/2$ ( $S > 1/2$ ).	208
IV.5 Cadena Ferri y Ferromagnéticas.	208
Apéndice V: Compuestos Bidimensionales Homometálicos.	
V.1 Ecuaciones Fundamentales.	211
Apéndice VI: Medidas de Susceptibilidad Magnética Estática.	212