

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA**

**Malonato y azinas: una nueva alternativa en el  
diseño de materiales moleculares magnéticos**

**Autor: Rodríguez Martín, M. Yolanda**

**Director: Catalina Ruiz Pérez**

**Departamento de Física Fundamental y Experimental**

La Laguna, 25 de noviembre de 2002

Seguramente es un tópico comenzar con la frase "Por fin llegó el momento de escribir los agradecimientos" pero es lo primero que se piensa al llegar a este punto. Es el momento de agradecer a cada una de las personas que han influido o contribuido de alguna manera en este trabajo.

A Cathy, por ayudarme a alimentar el gusanillo de la investigación que hay en mí, por sus ideas y enseñanzas. Por apoyarme en las decisiones que he tomado aunque en algunas ocasiones no hayan favorecido la evolución de nuestro trabajo. Por comprender mi situación laboral porque como ella misma dice "hay que buscarse los garbanos" y darme todas las facilidades para conseguir mis objetivos. Por todos esos meses, semanas, y "fines de semana" dedicados a ésta tesis. Gracias.

A todos mis compañeros de grupo, a los que están y los que estuvieron: María (maestra del cacharreo), Fernando y Jorge por ayudarme a "embellecer" esta memoria y porque sois los mejores currantes. A José Ramón y Ángeles por ser excelentes compañeros. A María Luz por su apoyo y revisiones finales. A Cristina por ayudar en la interpretación de los datos de difracción en polvo y a Javier "por ser mi compañero de difra" y sus correcciones de absorción. Muchas gracias a los dos por ayudar, aconsejar y apoyar desde el principio.

Agradecer al Departamento de Física Fundamental II, a todos los que lo componen, y en especial a todos mis colegas de facultad que siempre se han interesado por mi trabajo.

A la Universidad de La Laguna por haberme concedido una beca de colaboración del Programa de Ayudas de la Investigación, durante tres años, permitiéndome colaborar en el Servicio de Microscopía Electrónica de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación y conocer una nueva técnica de microanálisis con la microsonda de rayos X. A mis dos compañeros de fatigas del servicio, Isabel y Juan Luis. En especial, a Isabel por sufrir y compartir juntas las mañanas de esos tres años, ser mi "confidente de tesis" y amiga.

A Joaquín del Departamento de Química Inorgánica de La Universidad de La Laguna por supervisar los "métodos de síntesis", colaborar con mis ideas, aportar el "punto de vista químico" y el enorme interés mostrado porque esta memoria saliera adelante.

Una mención especial, al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia por las medidas e interpretaciones magnéticas. A los profesores Francesc Lloret por su dedicación y visitas didácticas (nos volviste locas con los datos del Mac), y Miguel Julve por sus continuas y acertadas revisiones.

A todos aquellos que de una forma u otra han influido en mi trabajo durante estos últimos cinco años. A los que se han interesado por su evolución y se han preocupado por mis progresos.

Por último, a mi hermana, Leida, y mis amigas, mis otras "hermanas" Susi, Tania y Dácil por cuidarme durante todo este tiempo e ilusionarse tanto como yo con este proyecto. A mis padres por su gran apoyo, ilusión y confianza en mí y en las decisiones que he tomado. Gracias. Y en especial, a Luis, mi mitad, por acompañarme y no

*quedarse atrás en este largo camino, sufriendo conmigo las consecuencias, pero siempre apoyándome y confiando en mis posibilidades.*

*A todos millones de Gracias*

*A mi abuelo*



# ÍNDICE GENERAL

<b>GENERALIDADES</b>	
1. El ligando malonato	3
2. Elección del segundo ligando	6
3. Objetivos del trabajo	8
<b>PARTE I: <i>Coordinación Bidentada</i></b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	
1.1 Síntesis y resolución estructural	17
1.2 Estudio estructural	19
1.3 Estudio magnético	26
Bibliografía	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	
2.1 Síntesis y resolución estructural	31
2.2 Estudio estructural	35
2.3 Estudio magnético	45
Bibliografía	50
<b>PARTE II: <i>Coordinación Bidentada+Monodentada</i></b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	
3.1 Síntesis y resolución estructural	57
3.2 Estudio estructural	59
3.3 Estudio magnético	68
Bibliografía	73
<b>CAPÍTULO 4</b>	
4.1 Síntesis y resolución estructural	75
4.2 Estudio estructural	77
4.3 Estudio magnético	86
Bibliografía	89
<b>CAPÍTULO 5</b>	

5.1 Síntesis y resolución estructural	91
5.2 Estudio estructural	93
5.3 Estudio magnético	103
Bibliografía	109
<b>CAPÍTULO 6</b>	
6.1 Síntesis y resolución estructural	112
6.2 Estudio estructural	114
6.3 Estudio magnético	121
Bibliografía	124
<b>PARTE III: Coordinación Bidentada+Bis(Monodentada)</b>	<b>126</b>
<b>CAPÍTULO 7</b>	
7.1 Síntesis y resolución estructural	130
7.2 Estudio estructural	132
7.3 Estudio magnético	138
Bibliografía	142
<b>CAPÍTULO 8</b>	
8.1 Difracción en muestras policristalinas	144
8.2 Estudio estructural	145
8.3 Estudio magnético	147
Bibliografía	150
<b>CAPÍTULO 9</b>	
9.1 Síntesis y resolución estructural	154
9.2 Estudio estructural	157
9.3 Estudio magnético	168
Bibliografía	172
<b>CAPÍTULO 10</b>	
10.1 Síntesis y resolución estructural	176
10.2 Estudio estructural	186
10.3 Estudio magnético	191
Bibliografía	198
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>200</b>
<b>APÉNDICES</b>	
<b>PARTE I: INSTRUMENTACIÓN</b>	
Análisis Elemental	204
Microanálisis	205
Análisis Estructural	208
Análisis Magnético	214
<b>PARTE II: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b>	
Difracción de Rayos X en Monocristal	218
<b>PARTE III: MAGNETISMO</b>	
Propiedades Magnéticas de Complejos de Cu(II)	220
Propiedades Magnéticas de Complejos de Co(II)	238
Propiedades Magnéticas de Complejos de Ni(II)	248



## **GENERALIDADES**



Los sólidos inorgánicos han contribuido significativamente a sustentar nuestra sociedad tecnológica actual proporcionando materiales útiles por sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas. En el último cuarto del siglo XX se ha puesto de manifiesto que los materiales formados por entidades moleculares también pueden presentar este tipo de propiedades [Miller, 1990]. En este sentido, existe una opinión generalizada que apuesta por los materiales moleculares como alternativa de futuro a los materiales inorgánicos convencionales utilizados hoy. Con respecto a los materiales convencionales, los materiales moleculares presentan algunas ventajas dignas de mención:

- Sus propiedades físicas se pueden modificar y modular ampliamente utilizando métodos convencionales de la química molecular (*sintonizabilidad*).
- Son, en general, poco contaminantes y se pueden hacer biocompatibles y biodegradables.
- Las materias primas de las que dependen son fácilmente accesibles, extraordinariamente abundantes y están homogéneamente distribuidas en el planeta.

Pero quizá, la ventaja más clara de los materiales moleculares sea la posibilidad que ofrecen para incorporar en una misma red cristalina dos o más propiedades de interés. Éste es un tema de investigación muy reciente que ha suscitado un enorme interés en los últimos cinco años en la comunidad científica. En los materiales convencionales, la multifuncionalidad y la mejora de las propiedades se consigue mediante la preparación de materiales compuestos (*composites*) que, en general, son multifases formadas por la mezcla íntima (física) de dos o más compuestos químicos. En los materiales moleculares esta multifuncionalidad se puede conseguir en un único compuesto químico (monofásico) sin más que combinar químicamente dos tipos de moléculas diferentes. Si cada una de estas moléculas incorpora una propiedad de interés, el híbrido resultante presentará simultáneamente ambas propiedades. Por ejemplo, se puede combinar una molécula catiónica con una molécula aniónica para formar una sal catión/anión. Esta estrategia, aparentemente trivial, tiene enormes complicaciones sintéticas ya que normalmente la propiedad que nos interesa no es una propiedad molecular sino cooperativa, que depende del correcto empaquetamiento en el sólido de las moléculas constituyentes. Por lo tanto, será necesario no solamente diseñar y

sintetizar moléculas funcionales de partida (*ingeniería molecular*), sino también controlar el empaquetamiento de estas moléculas en la red cristalina (*ingeniería cristalina*). Por el momento, el primer aspecto es posible controlarlo con “relativa” facilidad, pero el segundo sigue siendo “incontrolable” en la mayoría de las ocasiones.

A lo largo de los últimos años, el diseño de nuevos sistemas magnéticos moleculares de dimensionalidad elevada, a partir de compuestos de coordinación representa un foco de atención permanente en la síntesis de nuevos materiales. La variedad de la química de coordinación suministra a los que desarrollan la síntesis una elevada cantidad de herramientas para la construcción de arquitecturas moleculares magnéticas, interesantes por sus propiedades, las cuales provienen de la interacción entre sus diferentes subunidades. La estrategia basada en la reacción de ligandos terminales y puente apropiados con iones metálicos paramagnéticos puede, de alguna manera, ser *diseñada* [Kahn, 1993; Ently y Girolami, 1995; Castro, y *col.*, 1998].

Mediante el empleo de grupos puente capaces de generar una interacción de intercambio (o de *canje*) significativa, como los iones oxalato o cianuro, se han obtenido redes extendidas de sistemas tanto antiferromagnéticos como ferromagnéticos, los cuales muestran orden magnético a bajas temperaturas [Miller y Epstein, 1994; Entley y Girolami, 1994 y las referencias que allí aparecen]. En este sentido y tras los resultados de la tesis doctoral de la Dra. María Hernández Molina [*Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, 1999] y de las investigaciones desarrolladas por nuestro grupo desde 1995, el ligando malonato se ha constituido como una buena elección para el diseño y obtención de nuevos sistemas magnéticos moleculares. Recordemos que el ion malonato,  $^-\text{OOCCH}_2\text{COO}^-$ , aunque es un ligando dicarboxílico muy simple, muestra una estereoquímica bastante flexible y varios modos de coordinación con iones metálicos en estado cristalino, dando lugar a la obtención de sistemas de alta nuclearidad. Además, este ligando es capaz de promover interacciones de intercambio **ferromagnético** así como **antiferromagnético**.

Uno de los primeros objetivos con este ligando consistió en la obtención de sistemas dinucleares que presentaran interacciones de carácter ferromagnético [Ruiz-Pérez y *col.*, 2000]. A partir de estos primeros estudios, nuestra búsqueda se dirigió hacia la obtención de sistemas de dimensionalidad creciente y que presentaran un

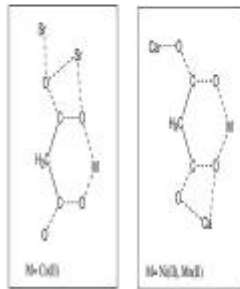
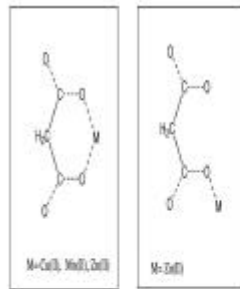
carácter inusual, en orden a estudiar sus correlaciones magneto-estructurales. Sistemas similares están siendo ensayados recientemente mediante el uso del ligando fenilmalonato (Tesis Doctoral de D. Jorge Pasán García, *en curso*) en sustitución del ligando malonato.

## 1. EL LIGANDO MALONATO

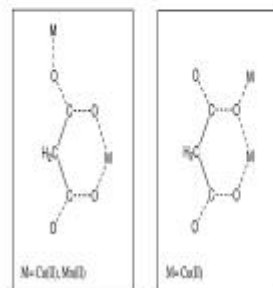
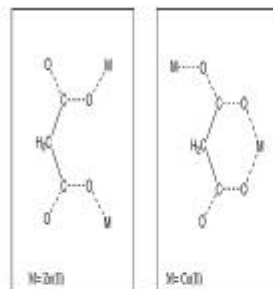
Como hemos mencionado anteriormente, el malonato es un ligando dicarboxílico apropiado para el estudio de las relaciones existentes entre estructura y propiedades magnéticas, debido a su gran flexibilidad y a su gran capacidad de coordinación con metales de transición. Al igual que el oxalato (muy utilizado en el campo del magnetismo molecular para el estudio de relaciones estructura-propiedad), el ion malonato presenta dos grupos carboxilato, a través de los cuales se coordina a los metales. Pero, a diferencia del oxalato (molécula plana y rígida) [Hernández-Molina, 2001], el malonato posee un carbono central (entre los grupos carboxilato) que permite una mayor flexibilidad del ligando y permite la obtención de nuevos modos de coordinación no observados en el oxalato [Tesis Doctoral, María Hernández-Molina, 1999].

El trabajo que aquí presentamos comenzó con una revisión bibliográfica en la que se incluyeron todos los compuestos en cuya estructura estuviese presente el malonato (la cual, lógicamente, se ha seguido actualizando durante su desarrollo) con el fin de clasificar, si era posible, los diferentes modos de coordinación del ion malonato a los iones metálicos de la primera serie de transición utilizados en este trabajo: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II). La búsqueda se realizó utilizando la base de datos CSD (Cambridge Structural Data) y los resultados obtenidos se recogen en los siguientes esquemas en función del número de iones metálicos coordinados, así como se indica el tipo de metal presente en cada uno de los casos (no se han excluido la existencia de otros metales, siempre que estuviesen presentes los incluidos en nuestra investigación, ni el hecho de que el ligando malonato pudiese estar protonado).

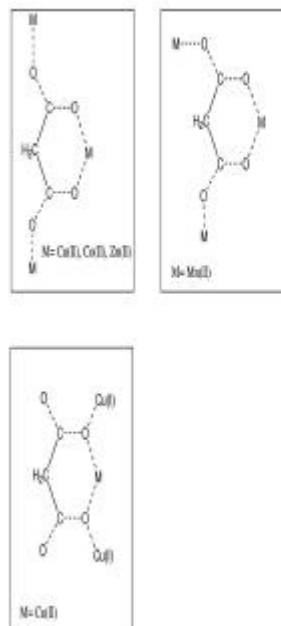
1.- Coordinación a un centro metálico



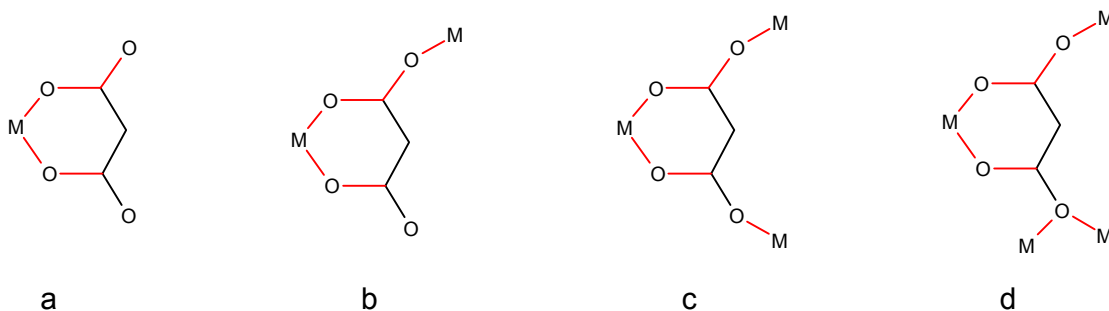
2.- Coordinación a dos centros metálicos



### 3.- Coordinación a tres centros metálicos



De dicho estudio concluimos que el ion malonato exhibe los siguientes modos de coordinación:



- (a) *Bidentado* [quelación  $\eta^5$ ]: dos de los oxígenos carboxílicos del malonato se coordinan al ion metálico, el resto de sus oxígenos actúan como aceptores para los enlaces de hidrógeno que se puedan establecer.
- (b) *Bidentado* [quelación  $\eta^5$ ] + *Monodentado*: dos de los oxígenos carboxílicos del malonato se coordinan al mismo metal y otro se une a otro metal, el ligando actúa como tridentado. El otro oxígeno es aceptor en enlaces de hidrógeno bloqueando la polimerización del compuesto en esa dirección.

- (c) *Bidentado* [quelación  $\eta^5$ ] + *Bis(Monodentado)*: dos de los oxígenos carboxílicos se coordinan a un mismo metal y los otros dos oxígenos se coordinan a otros dos iones metálicos diferentes, el ligando actúa como tetradentado.
- (d) *Bidentado* [quelación  $\eta^5$ ] + *Bis(Monodentado)* + *m-oxo*: el ligando malonato se coordina de igual forma que en el caso anterior, sólo que uno de los oxígenos unidentados se une a dos centros metálicos construyendo un puente  $\mu$ -oxo entre ellos.

## 2. ELECCIÓN DEL SEGUNDO LIGANDO

El ligando malonato ocupa una o dos posiciones de coordinación y neutraliza dos cargas positivas del ion metálico, permitiendo la inclusión de otros ligandos en la esfera de coordinación del metal. Estos ligandos complementarios pueden actuar como puente o bloqueantes contribuyendo a la interconexión o aislamiento de los portadores de espín. Por lo tanto, es de gran importancia, para el desarrollo de nuestro trabajo, la correcta clasificación y elección del segundo ligando.

Una clasificación inequívoca de los ligandos es tarea difícil por no decir imposible. Cualquiera que sea esa clasificación, un determinado ligando podrá pertenecer a más de un grupo. Por consiguiente, no hay que pretender dividir los ligandos en grupos o clases *mutuamente excluyentes* [Ribas Gispert, 2000].

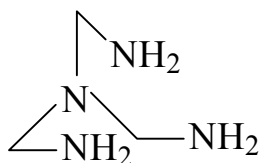
Con todo hay dos aspectos principales que se deben destacar: el estructural y el electrónico.

- (a) *Aspecto estructural*: Entendemos cuáles y cuántos son los átomos dadores del ligando y cómo se unen al ion metálico. Estructuralmente, la clasificación puede hacerse según el carácter dentado de sus grupos dadores y, paralelamente, según el carácter polinucleador del propio ligando considerado como un todo.
- (b) *Aspecto electrónico*: Desde este punto de vista los ligandos son generalmente moléculas o iones con átomos de los elementos no-metálicos de la Tabla Periódica que actúan como dadores de electrones. Los más

frecuentes son N, P, O, S, X (halógenos) y C (en los compuestos llamados organometálicos).

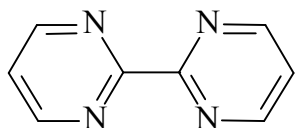
Atendiendo a estos aspectos citados, para el *diseño* de nuestros compuestos hemos seleccionado los ligandos que a continuación se describen.

➤ Tris-(aminoetilamina) [Tren]



Ligando polidentado abierto polipodal: se trata de un ligando polidentado abierto en que los grupos dadores están todos unidos a un átomo de nitrógeno central dador. Se caracteriza por su tendencia a dar coordinación semicerrada ocupando cuatro posiciones de la esfera de coordinación del metal, dejando 1 ó 2 vacantes que serán ocupadas por otros ligandos. Actúa como ligando bloqueante.

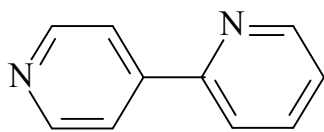
➤ 2,2'-Bipirimidina [Bipym]



Ligando tetradentado que normalmente actúa como bis-bidentado [ligando bis-quelato]. Facilita la formación de complejos polinucleares ya que difícilmente todos sus átomos dadores se pueden coordinar a un único ion metálico. Características similares *a priori* a las del anión oxalato, constituye un ejemplo típico en el que examinar la influencia de la naturaleza del ligando puente en la transmisión de la interacción magnética.

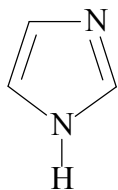
Se ha mostrado como un ligando muy versátil, de manera que cuando se hace reaccionar con el ion cobre(II) es posible modificar la nuclearidad del compuesto final (v.g. monómero, dímero o cadena) sin más que variar la proporción entre ambos en la mezcla inicial. Junto con el malonato permite estudiar que la alternancia en el ligando puente se corresponde con una alternancia en la naturaleza de la interacción magnética, es decir, antiferromagnética a través del puente bipirimidina y ferro o antiferromagnética a través del puente malonato.

➤ 2,4'-Bipiridina [2,4'-Bpy]

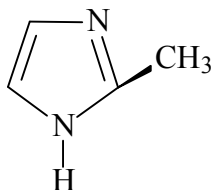


Normalmente actúa como monodentado resultando difícil que el nitrógeno en la posición 2 se coordine.

➤ Imidazol y 2-Metil-imidazol [Im y 2-MeIm]



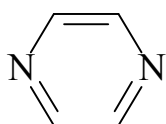
imidazol



2-metil imidazol

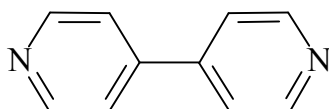
Ligandos monodentados que actúan como bloqueantes. El nitrógeno que no coordina establece puentes de hidrógeno que ayudan a estabilizar la estructura cristalina del sistema.

➤ Pirazina [Pyz]



Ligando bis(monodentado) que actúa como puente contribuyendo a formar compuestos con alta dimensionalidad.

➤ 4,4'-Bipiridina [4,4'-Bpy]



Ligando bis(monodentado) que actúa como puente entre los centros metálicos para formar, al igual que la pirazina, compuestos de cualquier dimensionalidad, especialmente redes con cavidades cuadradas y grandes canales.

### 3. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El enorme interés despertado a lo largo de los últimos años en torno al estudio de los complejos polinucleares de los metales de transición responde a varias razones: El conocimiento a nivel básico acerca de los factores que gobiernan la interacción magnética entre centros metálicos a través de un ligando orgánico puente (*interacción de canje*) en el marco más general de la teoría de enlace químico, la relevancia biológica de los sistemas polimetálicos como modelos estructurales y el 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 química inorgánica, la biología, la física o la ciencia de materiales.

Los complejos polinucleares poseen propiedades físicas y químicas nuevas en relación con los correspondientes complejos monómeros, donde los iones metálicos de transición permanecen aislados unos de otros. Así, las propiedades magnéticas de un complejo polinuclear son, en general, totalmente distintas de la suma de las propiedades magnéticas 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, es decir, 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.

Con nuestro estudio intentamos dar una visión global del papel desempeñado por la Química de Coordinación en el diseño y síntesis de complejos homopolinucleares y heteropolinucleares de metales de transición [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)] con el ion malonato como ligando puente y como a partir de estas especies discretas se pueden construir los edificios moleculares con propiedades magnéticas deseadas. Mostraremos lo obtenido como aportación al problema del control de la dimensionalidad en complejos homopolimetálicos desde el dímero discreto simétrico o asimétrico al “cluster” polinuclear, pasando por las cadenas o los planos regulares y alternados, hasta llegar al edificio tridimensional, recorreremos el camino que va del complejo 0D (cero-dimensional) al 3D (tridimensional). La primera dificultad con la que tropezamos a la hora de obtener complejos polinucleares es precisamente el control de la nuclearidad y, en último término, de la dimensionalidad de éstos. Estudiando a su vez la influencia estructural y magnética en estos compuestos de otros coligandos (2,2'-bipirimidina, 2,4'-bipiridina, 4,4'-bipiridina,...) que pueden actuar como puente o bloqueantes favoreciendo o impidiendo estéricamente algunas de las posibles configuraciones de los carboxilatos presentes. El objetivo del trabajo se centra tanto en la determinación de mecanismos de intercambio para este tipo de ligando puente como en el trabajo de síntesis de nuevos sistemas magnéticos moleculares o de alta

dimensionalidad con propiedades innovadoras. Con esta finalidad, se sintetizan nuevos compuestos del tipo indicado, se resuelve su estructura cristalina y se llevan a cabo medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

El estudio no está organizado por orden cronológico de obtención de los compuestos sino atendiendo a los tres diferentes modos de coordinación del ion malonato a los centros metálicos, ya que éstos gobiernan la dimensionalidad de la estructura y las propiedades magnéticas pueden ser explicadas atendiendo a los modos de coordinación del carboxilato y la naturaleza de los orbitales magnéticos de los centros paramagnéticos. Consecuentemente, nuestra memoria se clasifica en tres partes (atendiendo a los tres modos de coordinación), cada una de ellas constituida por diferentes capítulos según los compuestos sean homo- o heteropolimetálicos además de, considerar la dimensionalidad de la estructura.

### **PARTE I: Coordinación Bidentada**

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipym})(\text{mal})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MCUBIPYM1
$[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})\}_2(\mu\text{-bipym})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MCUBIPYM2
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	MCUMN
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	MCUCO
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	MCUNI
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	MCUCU
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	MCUZN

### **PARTE II: Coordinación Bidentada + Monodentada**

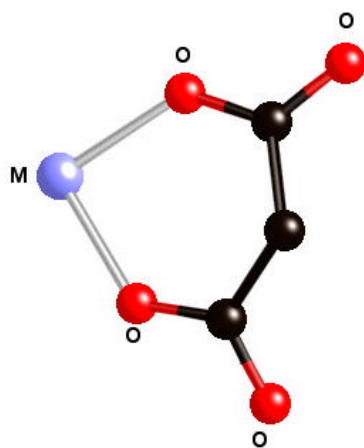
$[(\text{tren})\text{Ni}(\mu\text{-mal})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{tren})] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	MNITREN1
$[(\text{tren})\text{Ni}(\mu\text{-mal})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{tren})] \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MNITREN2
$\{\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{mal})\}_n$	MCUIM
$\{\text{Cu}(2\text{-MeIm})_2(\text{mal})\}_n$	MCUMEIM
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MCU2,4'-BPY
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{mal})_2]$	MCU4,4'-BPY
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipym})(\text{mal})_2] \cdot 3/2(\text{EtOH})$	MCOBIPYM
$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipym})(\text{mal})_2] \cdot 3/2(\text{EtOH})$	MZNBIPYM

**PARTE III: Coordinación Bidentada + Bis(Monodentada)**

$[\text{Cu}_2(\text{pyz})(\text{mal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MCUPYZ
$\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	MNI
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})(\text{mal})_n]$	MMN2,4'-BPY
$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{mal})_2]$	MMN4,4'-BPY
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	CO[NI]
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	ZN[NI]
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	ZN[CO]
$[\text{CoMn}]$	COMN
$[\text{NiMn}]$	NIMN

**Bibliografía**

- Castro, S. L., Sun, Z., Grant, C. M., Bellinger, J. C., Hendrickson, D. N., Christou, G. J., *J. Amer. Chim. Soc.*, **1998**, *120*, 2365.
- Entley, W. R., Girolami, G. S., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5165 y las referencias que allí aparecen.
- Ently, W. R., Girolami, G. S., *Science*, **1995**, *268*, 397.
- Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P. A., Ruiz-Pérez, C., *Cryst. Eng. Comm.*, **2001**, *16*.
- Hernández-Molina, M., *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, **1999**.
- Kahn, O., in *Molecular Magnetism*, ed. VCH, New York, **1993**, y las referencias que allí aparecen.
- Miller, J. S., *Adv. Mater.*, **1990**, *2*, 98.
- Miller, J. S., Epstein, J. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 385.
- Ribas Gispert, J., *Química de Coordinación*, Eds. de la Universitat de Barcelona, Eds. Omega S.A., **2000**.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 202.



## ***PARTE I: Coordinación Bidentada***

En nuestra línea de búsqueda de rutas sintéticas racionales para compuestos con nuevos polinucleares de dimensionalidad variable, los cuales pueden tener aplicaciones como materiales moleculares magnéticos, optamos por combinar el malonato y la 2,2'-bipirimidina aprovechando su habilidad de coordinación con iones metálicos como el Cu(II).

El uso del ion malonato como ligando puente en compuestos de Cu(II) ha mostrado la versatilidad de este tipo de ligando carboxilato [Chattopadhyay *y col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Gil de Muro *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b)]. Ya hemos comentado que, la variedad de los modos de coordinación del ligando influye en la complejidad de los compuestos y en los acoplamientos ferromagnéticos o antiferromagnéticos entre los centros paramagnéticos [Odham, 1987; Towle *y col.*, 1988; Levstein y Calvo, 1990; Colacio *y col.*, 1990; Colacio *y col.*, 1992; Sapiña *y col.*, 1992; Colacio *y col.*, 1993].

La 2,2'-bipirimidina [bipym] puede también actuar como un ligando bidentado o bis-bidentado. El modo de coordinación bis-quelato de la bipym permite la preparación de una serie de compuestos dinucleares con ésta como puente, de fórmula  $[M_2(\text{bipym})]^{+4}$  donde M = Mn(II) [De Munno *y col.*, 1995], Co(II) [De Munno *y col.*, 1994], Ni(II) [De Munno *y col.*, 1993], Cu(II) [Castro *y col.*, 1994; Castro *y col.*, 1995] y Zn(II) [De Munno y Julve, 1994]. El acoplamiento magnético intradimérico entre los centros paramagnéticos (la distancia metal-metal a través de la bipym mayor de 5.5 Å) es antiferromagnético en un rango entre  $-1 \text{ cm}^{-1}$  [M = Mn(II)] hasta aproximadamente  $-200 \text{ cm}^{-1}$  [M = Cu(II)], demostrando la especial habilidad de la bipym para medir efectos electrónicos a largas distancias cuando actúa como puente.

Como resultado de nuestras investigaciones, el *Capítulo 1* está constituido por dos compuestos homometálicos, uno mononuclear  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipym})(\text{mal})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y otro dinuclear  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})\}_2(\mu\text{-bipym})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En el primero de ellos, los dos ligandos se coordinan de forma bidentada al ion metálico Cu(II) actuando como ligandos terminales. En el segundo, el ligando malonato actúa como terminal, en cambio la bipym hace de puente, coordinándose de forma bis-bidentada, provocando un acoplamiento antiferromagnético [ $J = -148.8(2) \text{ cm}^{-1}$ ] entre los centros Cu(II).

Atendiendo al modo de coordinación bidentado del ion malonato y nuestros esfuerzos en el diseño y síntesis de complejos heterometálicos, incluimos una serie de sales bimetálicas catión/anión monoméricas de fórmula  $[M(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$  donde  $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$  y  $Zn(II)$ , que se exponen en el *Capítulo 2*.

Los enlaces de hidrógeno han sido usados para generar ensamblajes supramoleculares con estructuras que pueden ser controladas selectivamente en una y dos dimensiones [Wright, 1987; Desiraju, 1989; Whitesell, 1999]. Una muy popular y efectiva estrategia en el diseño de compuestos supramoleculares es usar enlaces de hidrógeno entre moléculas catiónicas y aniónicas. En particular, los cationes formados por iones metálicos coordinados a moléculas de agua actúan como excelentes dadores en los enlaces de hidrógeno y por lo tanto permiten pequeños intercambios intermoleculares [Lindoy, 1975; Rogers y Bauer, 1996]. El clásico enlace  $O-H \cdots O$  formado por los grupos  $-COOH$  y  $-OH$  está entre los enlaces neutros más fuertes. Sin embargo, es bien conocido que, el enlace  $O-H \cdots O$  puede ser fortalecido si la polaridad del sistema aceptor está incrementada *via desprotonalización*. Estas interacciones son lo suficientemente fuertes para conocer y ensamblar aniones formados por ligandos dicarboxílicos en estructuras tridimensionales. Este fenómeno, ocurre en el *Capítulo 2*, donde nuestros compuestos adquieren un carácter tridimensional al establecerse enlaces de hidrógeno entre los oxígenos carboxílicos no coordinados del ion malonato y las moléculas de los cationes  $[M(H_2O)_6]^{+2}$ .

## Bibliografía

- Castro, I., Sletten, J. Glaerum, L. K., Cano, J., Lloret, F., Faus, J., Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3207.
- Castro, I., Sletten, J. Glaerum, L. K., Lloret, F., Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2777.
- Colacio, E., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4240.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 774.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Kivekäs, R., Moreno, J. M., Romerosa, A., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 115.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- De Munno, G., Julve, M., *Acta Crystallogr.*, **1994**, C50, 1034.
- De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Devory, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1179.
- De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Faus, J., Caneshi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1175.
- De Munno, G., Ruiz, R., Lloret, F., Faus, J., Sessoli, R., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 408.
- Desiraju, G. R. in *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier: New York, **1989**, 54.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Urriaga, M. K., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3360.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3243.
- Levstein, P. R., Calvo, R., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1581.
- Lindoy, L. F., *Chem. Soc. Rev.*, **1975**, 4, 421.
- Oldham, C., in: Wilkinson, G., Gillard, R. D., McCleverty, J. A. (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1987**, 2, p.435.
- Rogers, R. D., Bauer, C. B., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F., Pergamon, Oxford, **1996**, 1, p.315.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1363  
(b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 202.
- Sapiña, F., Escrivá, E., Folgado, J. V., Beltrán, A., Beltrán, D., Fuertes, A., Drillon, M., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3851.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 193.
- Towle, D. K., Hoffmann, S. K., Hatfield, W. E., Singh, P., Chaudhuri, P., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 394.
- Whitesell, J. K., Ed. In *Organised Molecular Assemblies in the Solid State*, Wiley, New York, **1999**.
- Wright, J. D. in *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., **1987**.



## **CAPÍTULO 1**

En este capítulo se describe la preparación, caracterización y propiedades magnéticas del malonato de cobre, al que hemos añadido un segundo ligando, la 2,2'-bipirimidina, que en unas ocasiones actúa como ligando terminal y en otras como ligando puente dando lugar a estructuras monoméricas, diméricas y planos bidimensionales (como veremos en el *capítulo 6*). Los dos compuestos que hemos obtenido son los que se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipym})(\text{mal})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MCUBIPYM1
$[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})\}_2(\mu\text{-bipym})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MCUBIPYM2

Donde mal = ácido malónico y bipym = 2,2'-bipirimidina.

## 1.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 1.1.1. Síntesis

#### MCUBIPYM1

Se añaden 0.208 g de ácido malónico (2mmol) a una suspensión acuosa (15 ml) de carbonato de cobre(II) (0.221 g, 2 mmol) manteniendo en continua agitación y calentamiento por debajo de los 50° C. La solución es filtrada, para añadirle gota a gota una solución de 2,2'-bipirimidina (0.160 g, 1 mmol). La disolución resultante de color azul-verdoso se deja evaporar a temperatura ambiente y al cabo de cinco días se obtienen cristales aptos para el estudio por difracción de rayos X.

#### MCUBIPYM2

Este compuesto se preparó siguiendo un procedimiento similar al anterior. A la solución de malonato de Cu(II) le añadimos gota a gota, en continua agitación y calentando, una solución acuosa de 2,2'-bipirimidina (10 ml, 0.316 g, 2 mmol). Rápidamente se forma un precipitado, que se consigue disolver en agua, calentándolo al baño maría, a una temperatura inferior a los 62° C. Filtramos la disolución y obtenemos, al cabo de 48 horas, cristales verdes-azulados por evaporación lenta a temperatura ambiente.

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

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MCUBIPYM1</b>	29.34	29.48	4.78	4.89	12.35	12.40
<b>MCUBIPYM2</b>	28.11	28.11	3.60	3.68	9.25	9.37

### 1.1.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de los compuestos a estudio.

**Tabla 1.1.** Datos cristalográficos para los compuestos MCUBIPYM1 y MCUBIPYM2.

Compuesto	MCUBIPYM1	MCUBIPYM2
<b>Fórmula</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Cu <sub>1</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> Cu <sub>2</sub>
<b>Masa Molecular</b>	449.86	597.54
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P -1	P -1
<b>Tamaño</b>	0.78×0.51×0.45	0.48×0.33×0.21
<b>a (Å)</b>	8.066(2)	6.533(3)
<b>b (Å)</b>	10.485(3)	9.177(2)
<b>c (Å)</b>	12.617(2)	10.184(1)
<b>a (°)</b>	65.79(2)	74.53(1)
<b>b (°)</b>	78.99(2)	71.92(2)
<b>g (°)</b>	86.03(2)	72.18(2)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	955.26(4)	542.53(3)
<b>Z</b>	2	2
<b>D<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</b>	1.564	1.829
<b>F(000)</b>	466.0	304.0
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.21	2.04

**Tabla 1.2.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MCUBIPYM1 y MCUBIPYM2.

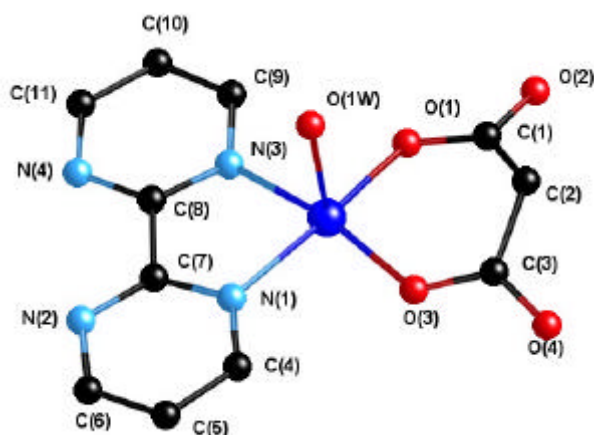
Compuesto	MCUBIPYM1	MCUBIPYM2
Radiación (Å)	Mo K $\alpha$ (0.71073)	Mo K $\alpha$ (0.71073)
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Rango de $\theta$ (°)	2.57-29.96	2.88-29.96
Rango de índices	-11,11;0,14;-16,17	0,9;-12,12;-13,14
Refl. recogidas	5545	3158
Refl. observadas	4672	2494
N° de parámetros	245	199
Corr. de absorción	P- $\Psi$ scan	P- $\Psi$ scan
T mín.	0.719	0.847
T máx.	0.971	0.986
S	1.061	1.154
R (int)	0.013	0.011
M. de resolución	Patterson	Patterson
Restricciones	no	6
R (todas las reflexiones)	R = 0.044; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.089	R = 0.049; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.081
R (final I>2 $\sigma$ (I))	R = 0.038; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.084	R = 0.029; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.076
Coef. Extinción	0.007(1)	0.010(2)
Dr (eÅ <sup>-3</sup> )	0.475/ -0.405	0.365/ -0.339

## 1.2. Estudio Estructural

### 1.2.1. Descripción Molecular

#### MCUBIPYM1

Este compuesto está formado por unidades moleculares neutras [Cu(H<sub>2</sub>O)(bipym)(mal)] y seis moléculas de agua de cristalización, no coordinadas (figura 1.1).



**Figura 1.1.** Estructura molecular del compuesto MCUBIPYM1. Las moléculas de agua no coordinadas han sido omitidas para mayor claridad.

Cada ion metálico Cu presenta una pentacoordinación  $\text{CuN}_2\text{O}_3$ . Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del metal se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 1.3.** Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace para el poliedro de coordinación del metal  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Cu(1)-O(1)	1.923(1)	Cu(1)-N(1)	2.006(1)
Cu(1)-O(3)	1.912(1)	Cu(1)-N(3)	2.014(1)
Cu(1)-O(1W)	2.254(2)		
O(1)-Cu(1)-O(3)	95.00(1)	O(3)-Cu(1)-N(1)	90.56(1)
O(1)-Cu(1)-O(1W)	97.61(1)	O(3)-Cu(1)-N(3)	167.79(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	168.16(1)	O(1W)-Cu(1)-N(1)	92.44(1)
O(1)-Cu(1)-N(3)	92.27(1)	O(1W)-Cu(1)-N(3)	95.03(1)
O(3)-Cu(1)-O(1W)	93.72(1)	N(1)-Cu(1)-N(3)	80.58(1)

La geometría de coordinación del Cu es una pirámide tetragonal casi perfecta [ $\tau = 0.006$ ] [Addison *y col.*, 1984], cuyo plano basal está formado por dos átomos de nitrógeno de la bipym [2.006(1) y 2.014(1) Å para Cu(1)-N(1) y Cu(1)-N(3)] y dos oxígenos de dos grupos carboxilato distintos del ion malonato [1.923(1) y 1.912(1) Å para Cu(1)-O(1) y Cu(1)-O(3)]. La posición apical es ocupada por una molécula de agua [2.254(2) Å para Cu(1)-O(1W)]. El átomo de Cu está desplazado 0.163(4) Å del plano definido por los cuatro átomos ecuatoriales, hacia la posición apical O(1W), a esta distancia la identificaremos a partir de ahora por el parámetro  $h_M$ .

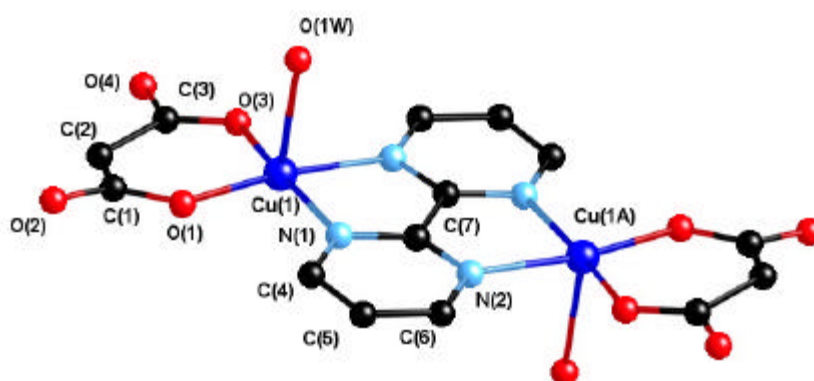
Además, la sexta posición que completa la coordinación octaédrica del ion metálico está ocupada por un átomo de oxígeno O(4) no coordinado de un ion malonato

de otra entidad monomérica a una distancia de 3.073(2) Å. Las distancias y ángulos de enlace entre el ion Cu(II) y los oxígenos del malonato son similares a las encontradas previamente en otros compuestos de malonato de cobre con ligandos piridínicos [Kansikas y Häwäläinen, 1977; Pajunen y Näsäkkälä, 1977 (a) y (b); Kwik *y col.*, 1986; Gasque *y col.*, 1998; Zheng *y col.*, 1999; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a); Rodríguez-Martín *y col.*, 2001].

### MCUBIPYM2

La estructura molecular de este compuesto está formada por unidades dinucleares neutras  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})\}_2(\mu\text{-bipym})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con la 2,2'-bipirimidina como ligando puente, con un centro de inversión cristalográfico  $(-x, -y+1, -z)$  localizado en la mitad del enlace carbono-carbono entre los anillos de la bipym (figura 1.2).

El átomo de cobre, al igual que en el monómero, presenta una pentacoordinación de geometría de pirámide tetragonal casi perfecta  $[\tau = 0.002]$  [Addison *y col.*, 1984], cuyo plano basal está formado por dos átomos de oxígeno de los dos grupos carboxilato del ion malonato quelato [1.894(2) y 1.905(2) Å para Cu(1)-O(1) y Cu(1)-O(3)] y dos átomos de nitrógeno de la bipym doblemente quelada [2.030(2) y 2.041(2) Å para Cu(1)-N(1) y Cu(1)-N(2A), donde (A) =  $-x, -y+1, -z$ ], la posición apical la ocupa una molécula de agua [O(1W)] a una distancia de 2.402(2) Å.



**Figura 1.2.** Estructura molecular de MCUBIPYM2, donde hemos omitido las moléculas de agua de cristalización para mayor claridad. (A) =  $-x, -y+1, -z$ .

Las distancias y ángulos de enlace del entorno del ion metálico se muestran en la tabla 1.4. El metal está desplazado del plano ecuatorial hacia la posición apical O(1W), ( $h_M = 0.118(1)$  Å).

Las distancias y ángulos de enlace del entorno metálico son similares a las que encontramos en los compuestos de la bibliografía citada anteriormente. Una comparación entre las similares esferas de coordinación de los compuestos MCUBIPYM1 y MCUBIPYM2 revela que la mayor diferencia estriba en que las distancias de enlace Cu-N(bipym) son más largas y las Cu-O(mal) más cortas en el dímero. La distancia media Cu(II)-N(bipym) [2.036(2) Å] es más pequeña que las encontradas en compuestos dinucleares Fe(II)-N(bipym) [2.22 Å] [Andrés *y col.*, 1993], Co(II)-N(bipym) [2.16 Å] [Brewer y Sinn, 1985; De Munno *y col.*, 1994] y Ni(II)-N(bipym) [2.11 Å] [De Munno *y col.*, 1993], de acuerdo con el decrecimiento del radio iónico en la serie Fe(II) > Co(II) > Ni(II) > Cu(II).

**Tabla 1.4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup>.

Cu(1)-O(1)	1.894(2)	Cu(1)-N(1)	2.030(2)
Cu(1)-O(3)	1.905(2)	Cu(1)-N(2A)	2.041(2)
Cu(1)-O(1W)	2.402(2)		
O(1)-Cu(1)-O(3)	97.27(1)	O(3)-Cu(1)-N(1)	170.98(1)
O(1)-Cu(1)-O(1W)	94.17(1)	O(3)-Cu(1)-N(2A)	90.69(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	90.03(1)	O(1W)-Cu(1)-N(1)	86.02(1)
O(1)-Cu(1)-N(2A)	171.11(1)	O(1W)-Cu(1)-N(2A)	88.50(1)
O(3)-Cu(1)-O(1W)	98.66(1)	N(1)-Cu(1)-N(2A)	81.69(1)

(A) = -x, -y+1, -z.

## 1.2.2. Descripción del Ligando Malonato

### MCUBIPYM1

El grupo malonato se une al ion metálico Cu(II), formando un anillo quelato de seis miembros, que adopta la conformación de *bote* [ $\phi = 60.91(2)^\circ$  y  $QT = 0.4348(2)$  Å] [Cremer y Pople, 1975], en el cual sólo el grupo metileno se desvía ligeramente [0.424(2) Å] del plano del anillo. La distancia media mínima entre dos átomos de oxígeno de distintos grupos carboxilato es de 2.828(2) Å. Las dimensiones del ion malonato que se presentan en la tabla 1.5 están de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía [Chattopadhyay *y col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Gil de Muro *y col.*, 1999; Gil de Muro *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b); Rodríguez-Martín *y col.*, 2001].

El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es de 35.80(2)° y los ángulos diedros entre el plano basal del metal y los planos de los grupos carboxílicos son 20.42 (1) y 16.95 (2)°, respectivamente.

### MCUBIPYM2

El ion malonato presenta un anillo de seis miembros, al quelarse al Cu(II), en conformación de *bote-distorsionado* [ $\phi = 89.25(1)^\circ$  y  $QT = 0.1255(3) \text{ \AA}$ ] [Cremer y Pople, 1975], en el cual sólo el grupo metileno se desvía ligeramente del plano del anillo. Las dimensiones del ion malonato se presentan en la tabla 1.5 junto con las del monómero MCUBIPYM1.

La distancia media mínima entre dos átomos de oxígeno de distintos grupos carboxilato es de 2.851(2) Å. El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es de 12.62(3)° y los ángulos diedros que forman estos con el plano basal del Cu(II) son de 8.07(2) y 6.60(2)°, respectivamente.

**Tabla 1.5.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MCUBIPYM1	1.252(2)	1.512(2)	121.71(1)	119.14(2)	118.46(2)
MCUBIPYM2	1.252(2)	1.514(3)	122.02(1)	118.99(2)	123.14(2)

### 1.2.3. Descripción del Ligando Bipirimidina

El ligando 2,2'-bipirimidina está quelato al átomo de Cu en MCUBIPYM1 formando un anillo de conformación de *sobre* [ $\phi = 13.35(2)^\circ$ ] [Cremer y Pople, 1975]. La bipym está claramente distorsionada debido a su coordinación al Cu(II), la distancia de *bite* N(1) ··· N(3) es de 2.599(2) Å mientras que la N(2) ··· N(4) es de 2.780(2) Å. La asimetría, también está reflejada en las distancias y ángulos de enlace de C(7) y C(8) [1.334(2) y 1.321(3) Å para C(7)-N(1) y C(7)-N(2) y 114.56(1) y 119.32(2)° para N(1)-C(7)-C(8) y N(2)-C(7)-C(8); 1.338(2) y 1.318(2) Å para C(8)-N(3) y C(8)-N(4) y 114.52(2) y 119.22(2)° para N(3)-C(8)-C(7) y N(4)-C(8)-C(7)].



En el compuesto MCUBIPYM2, la bupirimidina está doblemente quelada (bis-bidentada) a los átomos de Cu(II), dando lugar a la estructura dimérica, ésta forma un anillo de cinco miembros de conformación de *sobre* [ $\phi = 120.70(8)^\circ$ ] [Cremer y Pople, 1975]. El parámetro de *bite* (definido como  $d_2/d_1$ , donde  $d_2$  es la distancia N $\cdots$ N y  $d_1 = M-N$ ) es de 1.30 induciendo que el ligando bipym forma un quelato estable. La distancia carbono-carbono entre anillos en MCUBIPYM1 [1.490(2) Å], es la misma distancia que la encontrada en el estado sólido [Ruiz-Pérez y *col.*, 2000], pero significativamente más larga que la observada en el compuesto MCUBIPYM2 [1.479(3) Å para C(7)-C(7A)].

La bipym es plana en MCUBIPYM2, mientras que se desvía algo de la planaridad en MCUBIPYM1 [el ángulo diedro entre los dos anillos pirimidínicos es de  $2.70(1)^\circ$ ]. Además, el plano de la bupirimidina es prácticamente coplanario con el plano basal del ion metálico Cu(II), formando un ángulo diedro  $\gamma$  (ángulo diedro entre el plano basal del ion metálico y el plano de la bipym) de  $3.72(3)^\circ$  en MCUBIPYM1 y  $6.52(4)^\circ$  en MCUBIPYM2.

## 1.2.4. Descripción Cristalina

### MCUBIPYM1

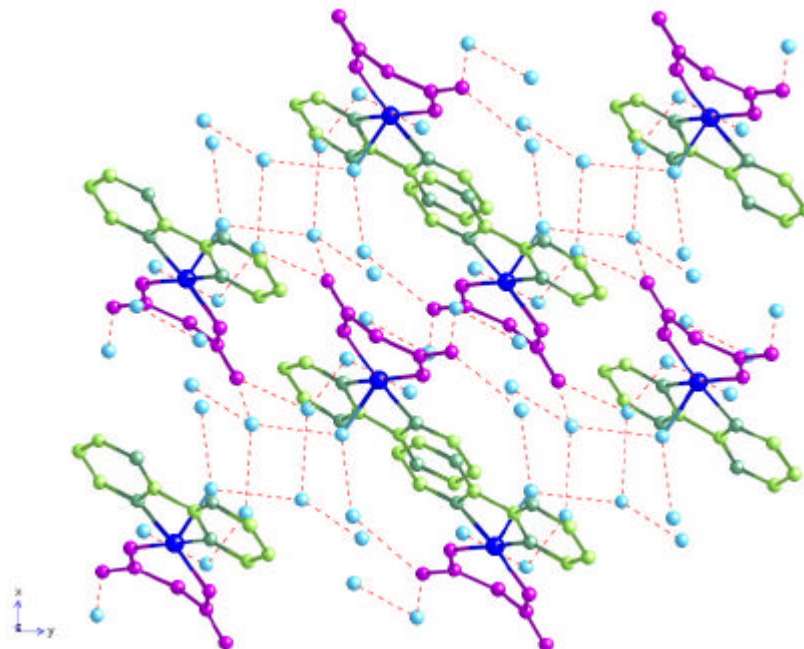
La estructura está formada por unidades mononucleares neutras [Cu(bipym)(mal)(H<sub>2</sub>O)] y moléculas de agua de cristalización unidas por una extensa red de puentes de hidrógeno que se establecen entre los átomos de oxígeno no coordinados del malonato, todas las moléculas de agua y el átomo de nitrógeno N(2) de la bipym, estos datos se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 1.6.** Enlaces de hidrógeno en el compuesto MCUBIPYM1.

D $\cdots$ A (Å)	D-H $\cdots$ A (°)
O(2W) $\cdots$ O(4B) 2.798(2)	O(2W)-H(22W) $\cdots$ O(4B) 173.09(2)
O(3W) $\cdots$ O(2) 2.754(2)	O(3W)-H(31W) $\cdots$ O(2) 171.87(2)
O(4W) $\cdots$ N(2C) 2.954(2)	O(4W)-H(41W) $\cdots$ N(2C) 159.36(2)
O(5W) $\cdots$ O(2A) 2.768(2)	O(5W)-H(52W) $\cdots$ O(2A) 161.35(2)
O(6W) $\cdots$ O(4) 2.740(2)	O(6W)-H(62W) $\cdots$ O(4) 173.13(2)

(A) = -x-1, -y+1, -z+1; (B) = -x+1, -y, -z+1; (C) = x-1, y, z+1.

La separación intermolecular metal-metal más pequeña es de 5.215 Å a lo largo del eje  $c$  para Cu(1) ··· Cu(1D) [donde (D) =  $-x, -y, -z+1$ ]. A lo largo del eje  $a$ , estas unidades monoméricas se apilan paralelamente (figura 1.3).



**Figura 1.3.** Empacotamiento cristalino de MCUBIPYM1, a lo largo del eje  $c$ , mostrando la red tridimensional que se forma a través de los enlaces de hidrógeno (líneas discontinuas).

### MCUBIPYM2

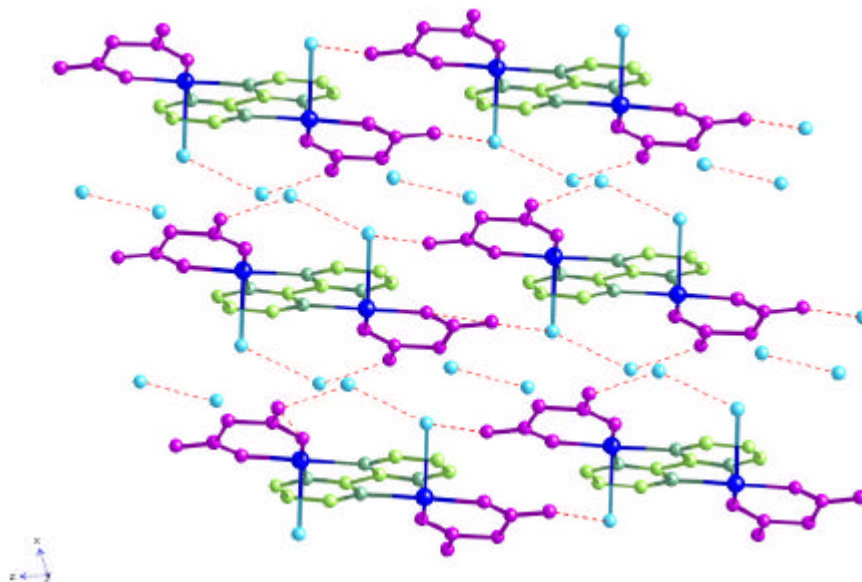
La estructura cristalina está formada por unidades diméricas discretas  $[\{Cu(H_2O)(mal)\}_2(\mu\text{-bipym})] \cdot 4H_2O$ , (figura 1.4) que interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno que se establecen entre los átomos de oxígeno carboxílicos del ion malonato no coordinados y las moléculas de agua, tanto las coordinadas como las de cristalización. Podemos observar en la siguiente tabla, los enlaces de hidrógeno que se establecen.

**Tabla 1.7.** Enlaces de hidrógeno en el compuesto MCUBIPYM2.

D ··· A (Å)	D-H ··· A (°)
O(1W) ··· O(2B) 2.697(2)	O(1W)-H(11W) ··· O(2B) 174.30(2)
O(2W) ··· O(4) 2.800(2)	O(2W)-H(21W) ··· O(4) 177.32(2)
O(3W) ··· O(4) 2.711(3)	O(3W)-H(31W) ··· O(4) 173.75(2)

(A) =  $-x, -y, -z+1$ .

La distancia metal-metal intramolecular es de 5.445(1) Å, un valor que está de acuerdo con el observado en otros compuestos de Cu(II) con la bipym como ligando puente [De Munno y Bruno, 1984; Julve y *col.*, 1988; Castro y *col.*, 1994; Castro y *col.*, 1995; De Munno y *col.*, 1995].



**Figura 1.4.** Empaquetamiento cristalino de MCUBIPYM2 a lo largo del eje *b* mostrando la extensa red bidimensional formada por los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua (líneas discontinuas).

A lo largo del eje *b* las unidades diméricas se disponen en capas siendo la distancia mínima metal-metal dentro de la misma capa de 6.322 Å [Cu(1) · · · Cu(1C) donde (C) = -*x*+1, -*y*, -*z*].

A lo largo del eje *c*, estas capas se apilan paralelamente siendo la distancia mínima entre los átomos de Cu de diferentes capas de 6.533 Å [Cu(1) · · · Cu(1D) donde (D) = *x*-1, *y*, *z* o *x*+1, *y*, *z*], valor éste que coincide con la distancia entre las unidades bipirimidinas de diferentes capas, pero demasiado largo para que exista un acoplamiento *p-p* entre las bipirimidinas.

### 1.3. Estudio Magnético

#### MCUBIPYM1

El comportamiento magnético del monómero es típico de un doblete de espín magnéticamente aislado que sigue una ley de Curie, el producto  $\chi_M T$  es igual a 0.42 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K y este valor es constante en todo el rango de temperatura estudiado. El valor

obtenido para  $g$  es 2.01(1). La escasez de acoplamiento magnético en este compuesto está de acuerdo con su estructura mononuclear. Merece destacar, que la extensa red de enlaces de hidrógeno que une las unidades mononucleares no permite interacciones magnéticas significativas entre ellas.

### MCUBIPYM2

La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , del dímero se muestra en la figura 1.5. La curva exhibe un comportamiento característico de un acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu(II) con un máximo de la susceptibilidad de  $0.0029 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  alrededor de los 125 K. El incremento de la  $\chi_M$  en la región de baja temperatura (alrededor de los 20 K) es debido a la presencia de una pequeña cantidad de impurezas monoméricas. Los datos experimentales fueron ajustados mediante la expresión modificada de Bleaney-Bowers [Bleaney y Bowers, 1952] para un compuesto dinuclear de Cu(II) [apéndice A] (ecuación 1.1) donde  $J$  es la energía del gap entre el estado singulete y triplete definida por el hamiltoniano (ecuación 1.2).

$$c_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) \cdot [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} + 2Na \quad (1.1)$$

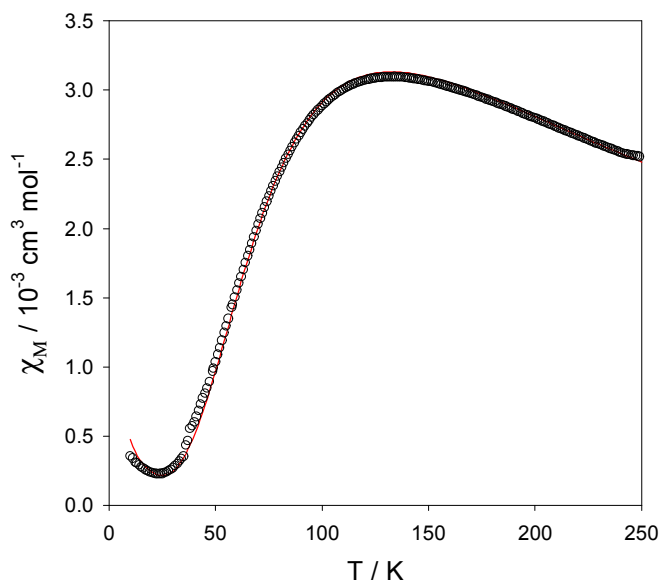
$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.2)$$

$J$  define la interacción de intercambio intramolecular,  $\mathbf{S}_1$  y  $\mathbf{S}_2$  son los operadores cuánticos de espín [ $S_1 = S_2 = 1/2$  para el ion Cu(II)],  $N$  n° de Avogadro,  $g$  factor giromagnético,  $\beta$  magnetón de Bohr,  $K$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.  $N\alpha$  es la temperatura independiente del paramagnetismo [ $60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  por Cu(II)]. Un ajuste de mínimos cuadrados de los datos a través de la ecuación 1.1 da los valores de:  $J = -148.8(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.10(1)$ , y  $R = 7.4 \times 10^{-7}$ , donde  $R$  es el factor de acuerdo dado por

$$R = \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2 \quad (1.3)$$

El valor de  $J$  sugiere un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu(II) separados una distancia de 5.445(1) Å. Este acoplamiento puede ser debido al solapamiento entre los orbitales magnéticos  $d_{x^2-y^2}$  centrados en cada ion metálico [los ejes  $x$  e  $y$  están definidos por los enlaces Cu-N(1) y Cu-N(2A)] verificando una vez más

la eficiencia del camino de canje a través de la bipym en el plano  $\sigma$  [Julve y *col.*, 1988; De Munno y *col.*, 1993; De Munno y *col.*, 1995].



**Figura 1.5.** Dependencia térmica de la  $\chi_M$  par MCUBIPYM2: (o) datos experimentales; (-) mejor ajuste teórico.

En el modelo orbital de Kahn [Kahn, 1993], el acoplamiento magnético para un dímero de iones Cu(II), ( $J$ ) es la suma de los términos de signo opuestos:  $J = J_F + J_{AF}$ , donde  $J_F$  es el acoplamiento ferromagnético y  $J_{AF}$  el antiferromagnético. Cuando el término  $J_{AF}$  es mucho mayor que  $J_F$ , la interacción total es antiferromagnética. Para ligandos puente como la bipym, el término ferromagnético es muy pequeño y puede ser despreciado, especialmente en nuestro caso, donde el buen solapamiento entre los orbitales magnéticos  $d_{x^2-y^2}$ , centrados en los dos centros metálicos, a través del ligando puente bipym provoca un importante acoplamiento antiferromagnético. En este caso, donde el término ferromagnético es despreciable,  $J$  es proporcional a  $\Delta^2$  [ $\Delta$  es el gap entre los dos estados singuletes ocupando los orbitales moleculares en la unidad dinuclear de Cu(II)], y cuanto mayor es  $\Delta^2$ , mayor es la estabilización del estado singulete [Castro y *col.*, 1995]. Se ha comprobado que la variación del parámetro  $\Delta^2$  está directamente relacionada con la distancia Cu-N y los parámetros  $\gamma$  (ángulo diedro entre el plano basal del ion metálico y el plano de la bipym) y  $h_M$  (la distancia del metal al plano medio definido por los átomos ecuatoriales) [Castro y *col.*, 1995]. Estos son los principales factores que influyen sobre la magnitud del acoplamiento magnético. Está demostrado que el incremento de los factores Cu-N,  $\gamma$  y  $h_M$  provoca una disminución en

los valores de  $\Delta^2$  y  $J$ . También se deduce que, pequeñas variaciones en la distancia Cu-N ejercen una fuerte influencia sobre  $J$  que provocan a su vez, distorsiones del mismo orden de magnitud de los otros dos parámetros. Como se puede ver en la tabla 1.8, el mayor valor de  $J$  encontrado coincide con la distancia más corta Cu-N, un pequeño ángulo diedro y un bajo  $h_M$ . En nuestro caso, tenemos valores de los factores medios que nos llevan a un valor de  $J$  medio en comparación con el resto de los compuestos mostrados en la siguiente tabla.

**Tabla 1.8.** Datos magneto-estructurales seleccionados para una serie de compuestos de Cu(II) con la bipym como ligando puente. <sup>b</sup>Ángulo diedro entre el plano basal del ion metálico y el plano de la bipym. <sup>c</sup>Distancia del metal al plano medio definido por los átomos ecuatoriales. <sup>d</sup>Distancia metal-metal través de la bipym.

Compuesto	Cu-N(Å)	Cu-O(Å)	$g^b(^{\circ})$	$h_M^c(\text{Å})$	$d_{Cu \dots Cu}^d(\text{Å})$	$-J(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{(1)}$	2.07	1.96	11.4	0.096	5.542(1)	139
$[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{(2)}$	2.02	1.97	14.4	0.187	5.384(1)	160
$[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(3)}$	2.04	1.97	5.1	0.075	5.456(1)	159
$[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{NO}_3)_4]^{(4)}$	2.01	1.96	3.5	0.021	5.371(1)	191
<b>MCUBIPYM2</b>	2.04	1.90	6.5	0.118	5.445(1)	149

<sup>(1)</sup> [Castro y col., 1995]; <sup>(2)</sup> [Castro y col., 1994]; <sup>(3)</sup> [De Munno y col., 1994]; <sup>(4)</sup> [De Munno y Bruno, 1984; Julve y col., 1988].

Como conclusión, la interacción entre iones metálicos de transición a través del ligando puente bipyrimidina es fuertemente dependiente de la geometría del entorno de los iones metálicos y los principales factores son los que están relacionados con el solapamiento entre los centros magnéticos. Además, si comparamos las distancias Cu-O entre los dímeros a los que hemos hecho referencia en la anterior tabla de datos, en nuestro caso es el valor más bajo por lo que tenemos que resaltar que el ligando terminal malonato influye en la interacción magnética entre los centros magnéticos.

**Bibliografía**

- Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., Van Rijn, J., Ver Schoor, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- Andrés, E., De Munno, G., Julve, M., Real, J. A., Lloret, F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2169.
- Bleaney, B., Bowers, K. D., *Proc. Rpy. Soc., Ser. A.*, **1952**, 214, 451.
- Brewer, G., Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4580.
- Castro, I., Sletten, J. Glaerum, L. K., Cano, J., Lloret, F., Faus, J., Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3207.
- Castro, I., Sletten, J. Glaerum, L. K., Lloret, F., Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2777.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 19, 1354.
- De Munno, G., Bruno, G., *Acta Crystallogr.*, **1984**, C40, 2030.
- De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Cano, J., Caneschi, A., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2048.
- De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Devory, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1179.
- De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Faus, J., Caneshi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1175.
- Gasque, L., Moreno-Esparza, R., Mollins, E., Briansó-Penalva, J. L., Ruiz-Ramírez, L., Medina Dickinson, G., *Acta Crystallogr.*, **1998**, C54, 1848.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3360.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3243.
- Julve, M., De Munno, G., Bruno, G., Verdaguer, M., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3160.
- Kahn, O., in *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- Kansikas, J., Häwäläinen, R., *Finn. Chem. Lett.*, **1977**, 118.
- Kwik, W. L., Ang, K. P., Chan, S. O., Chebolu, V., Koch, S. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2519.
- Pajunen, A., Näsäkkälä, E., (a) *Finn. Chem. Lett.*, **1977**, 100; (b) *Finn. Chem. Lett.*, **1977**, 189.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 318, 159.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 202.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 193.
- Zheng, Y., Nishiura, M., Jianmin, L., Wei, D., Imamoto, T., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 825.

## **CAPÍTULO 2**



En este capítulo se describe la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de una nueva serie de monómeros bimetalicos isoestructurales de fórmula  $[M(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$  ( $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$  y  $Zn(II)$ ). En los cuales como base hemos usado el malonato de cobre(II), añadiendo malonatos de iones metalicos divalentes. Los cinco compuestos que hemos obtenido son los que se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$[Mn(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$	MCUMN
$[Co(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$	MCUCO
$[Ni(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$	MCUNI
$[Cu(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$	MCUCU
$[Zn(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(mal)_2]$	MCUZN

Donde mal = ácido malónico.

## 2.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 2.1.1. Síntesis

#### MCUMN

A una solución acuosa (45 ml a 65°C) de malonato de manganeso (1.2 mmol) se le añade otra solución acuosa de malonato de cobre (1.1 mmol, 15 ml) manteniendo en continua agitación. La solución se filtra y se deja enfriar a temperatura ambiente. Dos días después obtuvimos cristales azules aptos para el estudio por difracción de rayos X.

#### MCUCO

Este compuesto fue preparado de forma similar al anterior, pero en este caso se hizo reaccionar el malonato de cobalto(II) con el malonato de cobre(II). Se obtienen cristales rómbicos rojos.

#### MCUNI

Se prepara una solución acuosa de ácido malónico (6mmol, 10 ml) con carbonato de Ni(II) manteniendo en continua agitación y calentando hasta que se disuelva el precipitado de color verde. La solución es filtrada y se le añade acetato de

cobre(II) (2.8 mmol, 20 ml). Se diluye hasta un volumen de 100 ml y se coloca en un baño de vapor hasta que se concentra hasta los 40 ml evaporándose así, el ácido acético. La solución caliente se filtra y se deja cristalizar a temperatura ambiente. Al cabo de unas horas se obtienen cristales verdes aptos para la difracción de rayos X.

### MCUCU

Este compuesto se obtiene a partir de la disolución de cristales de malonato de cobre(II) en una solución acuosa caliente. Al cabo de unas pocas horas se formaron cristales azules.

### MCUZN

Este compuesto se preparó siguiendo la síntesis de los compuestos MCUMN y MCUCO, donde se hace reaccionar malonato de zinc(II) con malonato de cobre(II) para obtener cristales rómbicos azul claro.

A la hora de describir la síntesis llevada a cabo en cada uno de nuestros compuestos se puede apreciar que se parte de los malonatos simples del metal de transición, por ello vamos a especificar cómo son obtenidos:

**Malonato de Cu(II):** A una solución acuosa de ácido malónico (7.5 mmol, 20 ml) se le añade en pequeñas proporciones carbonato de Cu(II) (7.5 mmol). Se deja cristalizar a temperatura ambiente y obtenemos un rendimiento del 68%.

**Malonato de Mn(II):** Acetato de manganeso(II) (5 mmol) es disuelto en 10 ml de agua. La solución es filtrada y se le añade ácido malónico (5 mmol, 10 ml) formando un precipitado. El compuesto se filtra y lava con metanol y es secado con diethyl-éter. El rendimiento del compuesto es del 63%.

**Malonato de Co(II) y Malonato de Zn(II):** Ambos se obtienen de forma similar al malonato de Mn(II) pero usando acetato de Co(II) y de Zn(II), respectivamente. Los rendimientos son de 68% y 72%, respectivamente.

## **2.1.2. Análisis Cuantitativo**

En la siguiente tabla se presentan los valores experimentales y calculados del análisis de los elementos de carbono y hidrógeno en todos los compuestos.

Compuesto	C %		H %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
MCUMN	15.45	15.44	4.31	4.32
MCUCO	15.26	15.31	4.31	4.28
MCUNI	15.27	15.32	4.32	4.28
MCUCU	15.17	15.16	4.18	4.24
MCUZN	15.13	15.10	4.21	3.89

### 2.1.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de los compuestos a estudio.

**Tabla 2.1.a.** Datos cristalográficos para los compuestos MCUMN, MCUCO y MCUNI.

Compuesto	MCUMN	MCUCO	MCUNI
Fórmula	$C_6H_{20}O_{16}Cu_1Mn_1$	$C_6H_{20}O_{16}Cu_1Co_1$	$C_6H_{20}O_{16}Cu_1Ni_1$
Masa Molecular	466.7	470.7	470.48
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P -1	P -1	P -1
Tamaño (mm)	0.33×0.20×0.10	0.53×0.27×0.17	0.67×0.30×0.10
a (Å)	5.316(1)	5.266(1)	5.242(1)
b (Å)	7.505(2)	7.495(1)	7.480(3)
c (Å)	10.365(2)	10.332(2)	10.278(4)
a (°)	107.07(2)	107.14(1)	107.15(3)
b (°)	98.90(2)	98.99(2)	98.77(3)
g (°)	95.48(2)	96.17(1)	96.34(3)
V (Å <sup>3</sup> )	386.18(1)	379.77(1)	375.4(2)
Z	2	2	2
D <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	2.007	2.058	2.081
F(000)	238	240	241
m (mm <sup>-1</sup> )	2.279	2.578	2.758

**Tabla 2.1.b.** Datos cristalográficos para los compuestos MCUCU y MCUZN.

Compuesto	MCUCU	MCUZN
Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> O <sub>16</sub> Cu <sub>1</sub> Zn <sub>1</sub>
Masa Molecular	475.30	477.14
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P -1	P -1
Tamaño	1.00×0.46×0.26	0.53×0.53×0.40
a (Å)	5.241(1)	5.274(2)
b (Å)	7.584(1)	7.504(1)
c (Å)	10.219(1)	10.314(2)
a (°)	106.53(3)	106.92(1)
b (°)	99.52(3)	99.15(2)
g (°)	93.85(3)	95.81(2)
V (Å <sup>3</sup> )	381.22(1)	380.85(2)
Z	2	2
D <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	2.070	2.080
F(000)	242	243
m (mm <sup>-1</sup> )	2.875	3.057

**Tabla 2.2.a.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MCUMN, MCUCO y MCUNI.

Compuesto	MCUMN	MCUCO	MCUNI
Radiación (Å)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Rango de q (°)	3.92-29.96	2.88-29.96	3.99-29.97
Rango de índices	-7,7; -10,0; -13,14	-7,0;-10,10; -14,14	0,7; -10,10;-14,14
Refl. recogidas	2417	2448	2412
Refl. observadas	2258	2224	2191
Nº de parámetros	153	152	152
Corr. de absorción	P-Ψscan	P-Ψscan	P-Ψscan
T mín.	0.391	0.585	0.624
T máx.	0.971	0.910	0.962
S	1.098	1.065	0.999
R (int)	0.029	0.012	0.025
M. de Resolución	Patterson	Patterson	Patterson

<b>Restricciones</b>	ninguna	ninguna	ninguna
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.053 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.139	R = 0.031 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.083	R = 0.047 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.070
<b>R (final I&gt;2s(I))</b>	R = 0.049 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.134	R = 0.029 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.081	R = 0.027 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.063
<b>Coef. extinción</b>	-	-	-
<b>Dr (eÅ<sup>-3</sup>)</b>	1.227/-2.177	0.913/-0.848	0.531/-0.841

**Tabla 2.2.b.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MCUCU y MCUZN.

Compuesto	MCUCU	MCUZN
<b>Radiación (Å)</b>	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)
<b>Temperatura (K)</b>	293(2)	293(2)
<b>Rango de q (°)</b>	2.82-29.96	2.87-29.97
<b>Rango de índices</b>	0,7; -10,10; -14,14	0,7; -10,10; -14,14
<b>Refl. recogidas</b>	2445	2447
<b>Refl. observadas</b>	2222	2223
<b>N° de parámetros</b>	153	153
<b>Corr. de absorción</b>	P-Ψscan	P-Ψscan
<b>T mín.</b>	0.597	0.584
<b>T máx.</b>	0.980	0.955
<b>S</b>	1.119	1.111
<b>R (int)</b>	0.019	0.018
<b>M. de Resolución</b>	Patterson	Patterson
<b>Restricciones</b>	ninguna	ninguna
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.053 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.132	R = 0.025 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.064
<b>R (final I&gt;2s(I))</b>	R = 0.050 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.129	R = 0.021 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.062
<b>Coef. extinción</b>	0.098(1)	0.029(3)
<b>Dr (eÅ<sup>-3</sup>)</b>	2.356/-2.490	0.445/-0.487

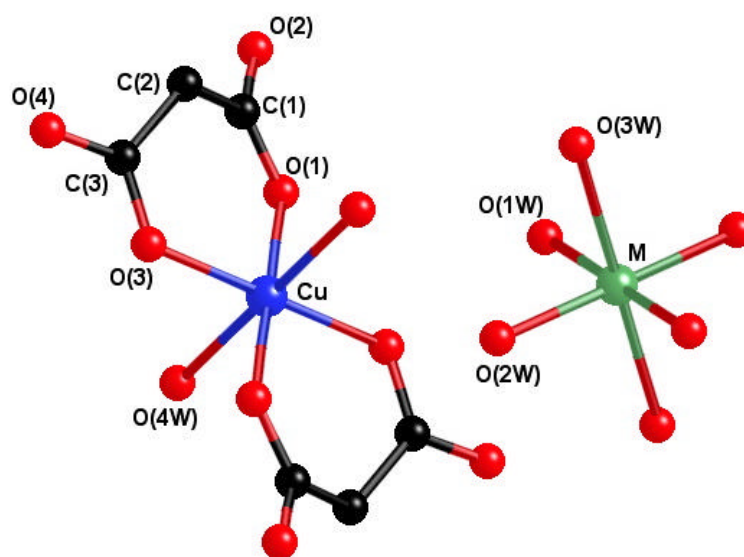
## 2.2. Estudio Estructural

### 2.2.1. Descripción Molecular

#### MCUMN, MCUCO, MCUNI, MCUCU, MCUZN

Al ser nuestros compuestos isoestructurales, vamos a estudiarlos conjuntamente.

La unidad molecular está formada por un catión  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  (M = Mn, Co, Ni, Cu y Zn) rodeado por un anión  $[Cu(H_2O)_2(mal)_2]^{2-}$  (figura 2.1).



**Figura 2.1.** Unidad molecular de  $[M(H_2O)_6][Cu(H_2O)_2(C_3H_2O_4)_2]$  donde  $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$  y  $Zn(II)$ .

En la unidad asimétrica, el centro metálico  $Cu(II)$  está coordinado a un ion malonato y una molécula de agua y el ion  $M(II)$  está unido a tres moléculas de agua. Ambos iones metálicos están situados sobre un centro de simetría completando su coordinación octaédrica.

La coordinación entorno al átomo de  $Cu(II)$  en cada uno de los compuestos es octaédrica donde cuatro oxígenos carboxílicos de dos malonatos quelatos diferentes (pero cristalográficamente equivalentes) forman el plano basal [ $Cu-O(1)$  y  $Cu-O(3)$ ] y las dos moléculas de agua ocupan las posiciones apicales [ $Cu-O(4W)$ ]. El átomo de  $Cu(II)$  se desvía ligeramente del plano basal en la dirección del enlace apical. Las distancias y ángulos de enlace medios entorno al ion metálico  $Cu(II)$  para cada compuesto aparecen en la tabla 2.3. Estos valores de la distancia de enlace  $Cu-O(mal)$  son similares a los encontrados previamente en otros compuestos que contienen malonato de  $Cu(II)$  [Dimitrova *y col.*, 1974; Pajunen y Näsäkkälä, 1977 (a) y (b); Chattopadhyay *y col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b); Rodríguez-Martín *y col.*, 2001]. Todos los ángulos de enlace entorno al ion  $Cu(II)$  están muy próximos al valor ideal de  $90^\circ$ .

**Tabla 2.3.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup>.

Compuesto	Cu-O	Cu-OW	O-Cu-O	O-Cu-OW
MCUMN	1.945(2)	2.480(2)	125.38(1)	88.45(1)
MCUCO	1.947(1)	2.459(2)	125.42(1)	88.63(1)
MCUNI	1.947(1)	2.445(2)	125.42(1)	88.49(1)
MCUCU	1.942(2)	2.480(2)	125.41(1)	88.62(1)
MCUZN	1.950(1)	2.462(1)	125.43(1)	88.50(1)

La distorsión del entorno octaédrico del cobre puede ser estudiada mediante dos parámetros, el factor s/h, el cual describe la compresión o la elongación del prisma (valor ideal 1.22) y el ángulo de torsión  $\phi$  (60° para un octaedro trigonal perfecto) [Stiefel y Brown, 1972], cuyos valores se reflejan en la siguiente tabla.

**Tabla 2.4.** Estudio de la distorsión del poliedro de coordinación del átomo de Cu en cada compuesto.

Compuesto	s (Å)	h (Å)	s/h	f (°)
MCUMN	3.022	2.418	1.25	49.50
MCUCO	3.008	2.421	1.24	49.33
MCUNI	2.997	2.425	1.23	49.26
MCUCU	3.014	2.428	1.24	47.96
MCUZN	3.014	2.424	1.24	49.27

El entorno octaédrico del metal M está formado por seis moléculas de agua, ocupando la posición apical la molécula de agua O(3W). Las distancias M-OW y ángulos de enlace OW-M-OW medios para cada compuesto, que se muestran en la tabla 2.5, son similares a los encontrados en otros compuestos que presentan moléculas catiónicas de fórmula  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  [Ray y col., 1973; Gupta y Agrawal, 1977; Shultz y col., 1978; Cariati y col., 1983; Pech y Pickardt, 1991; Cotton y col., 1993; Salas y col., 1995; Gunderman y col., 1997; Leonard y col., 1999].

**Tabla 2.5.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios para el poliedro de coordinación del metal M<sup>II</sup> donde M = Mn, Co, Ni, Cu y Zn.

Compuesto	M-OW	OW-M-OW
MCUMN	2.170(2)	89.17(1)
MCUCO	2.097(1)	88.39(1)
MCUNI	2.097(1)	89.00(1)
MCUCU	2.118(2)	89.31(1)
MCUZN	2.104(1)	90.56(1)

Los valores de los ángulos de enlace están entorno a los 90°, con lo cual el entorno octaédrico del ion metálico M(II) presenta una cierta distorsión cuantificada usando el modelo, citado anteriormente, de Stiefel y Brown [Stiefel y Brown, 1972] y en la siguiente tabla se expresan los resultados de este estudio.

**Tabla 2.4.** Estudio de la distorsión del poliedro de coordinación del ion metálico M (M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)) en cada compuesto.

Compuesto	s (Å)	h (Å)	s/h	f (°)
MCUMN	3.124	2.411	1.29	53.80
MCUCO	3.005	2.355	1.28	54.74
MCUNI	2.935	2.354	1.25	53.27
MCUZN	3.021	2.354	1.28	53.54

Si observamos estos datos y los comparamos con el estudio del poliedro de coordinación del ion Cu(II), podemos apreciar que la distorsión del octaedro es similar en todos los compuestos, aunque hay una característica común, que la distorsión es mucho mayor en los iones metálicos M(II) que no forman anillos quelatos y que comparten su coordinación con las moléculas de agua.

### 2.2.2. Descripción del Ligando Malonato

En los compuestos bimetalicos que estamos estudiando, el ion malonato se une al ion metálico Cu(II) de manera bidentada, formando un anillo quelato de seis miembros, cuya distancia mínima media entre dos átomos de oxígeno de distintos



grupos carboxilato es 2.821(2) Å. En todas las estructuras, el anillo quelato adopta una conformación de *sobre*, en el cual sólo el grupo metileno se desvía ligeramente del plano del ligando.

Las dimensiones del ion malonato (ver tabla 2.6) en esta conformación están dentro de los valores encontrados en la bibliografía [Lis y Matuszewski 1980 (a) y (b); Chattopadhyay *y col.*, 1993; Saadeh *y col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Calogero *y col.*, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Gil de Muro *y col.*, 1999; Gil de Muro *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b); Rodríguez-Martín *y col.*, 2001].

**Tabla 2.6.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	O-C-C	C-C-C
MCUMN	1.257(3)	1.514(4)	122.10(2)	118.92(2)	119.08(2)
MCUCO	1.259(2)	1.509(2)	122.28(2)	118.82(1)	119.41(2)
MCUNI	1.256(2)	1.510(3)	122.55(2)	118.69(2)	119.69(2)
MCUCU	1.260(2)	1.511(3)	122.17(2)	118.89(2)	119.40(2)
MCUZN	1.261(2)	1.510(2)	122.10(1)	118.92(1)	119.45(1)

El valor del ángulo C(1)-C(2)-C(3) difiere del valor tetraédrico (119.45°), excepto en el compuesto MCUZN, confirmando la sugerencia hecha por Karipides y Reed [Karipides *y col.*, 1977] para los complejos quelatos de seis miembros, de que los planos de los dos grupos carboxilato forman un pequeño ángulo con el plano C-C-C produciendo una abertura del ángulo tetraédrico esperado.

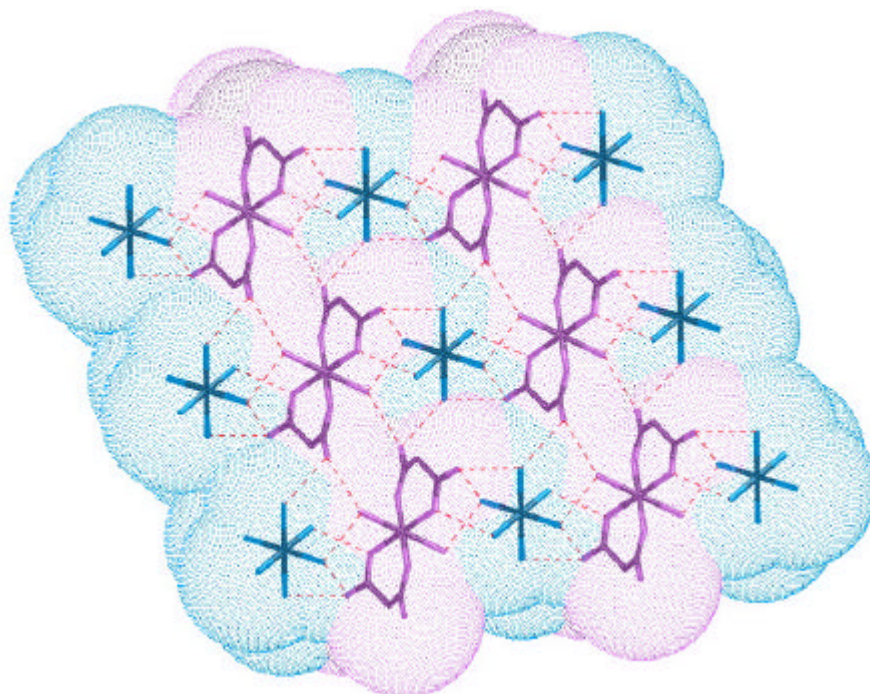
Los ángulos diedros formados entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato son: 149.25(3)° [MCUMN], 150.47(2)° [MCUCO], 150.10(2)° [MCUNI], 151.06(2)° [MCUCU] y 149.77(1)° [MCUZN].

El ángulo diedro entre el plano basal del Cu(II) y los planos de los grupos carboxílicos [O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4)] son: 158.55(2)° y 21.33(2)° en MCUMN, 159.56(1)° y 20.50(1)° en MCUCO, 159.41(2)° y 20.70(2)° en MCUNI, 157.72(2)° y 22.44(2)° en MCUCU y 158.92(1)° y 21.01(1)° en MCUZN.

Todos los átomos de oxígeno del ion malonato están unidos a un centro metálico, excepto el O(2) y O(4) que no están coordinados y son los responsables de la interacción entre los centros metálicos Cu(II) y M(II) a través de enlaces de hidrógeno.

### 2.2.3. Descripción Cristalina

La estructura cristalina de todos los monómeros heterometálicos en estudio es similar, consistiendo en capas alternadas de unidades catiónicas  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  [ $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ] y unidades aniónicas  $[Cu(H_2O)_2(mal)_2]^{2-}$  que se apilan a lo largo del eje  $a$  (figura 2.2).



**Figura 2.2.** Empaquetamiento cristalino de MCUMN, MCUCO, MCUNI, MCUCU y MCUZN a lo largo del eje  $a$ .

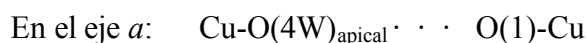
Las capas interactúan entre sí a través de una red compleja de enlaces de hidrógeno donde las moléculas de agua de los cationes actúan como dadores y como aceptores los átomos de oxígeno no coordinados del ion malonato y las moléculas de agua coordinadas. De esta forma, todos los compuestos adquieren un carácter tridimensional, donde los centros metálicos se colocan formando canales unidimensionales. Nosotros atribuimos la remarcada flexibilidad de estos materiales de carácter microporoso a la multitud de enlaces de hidrógeno débiles. Sin embargo, ésta

compleja red de enlaces de hidrógeno y la estructura tridimensional resultante, no son habituales en este tipo de compuestos.

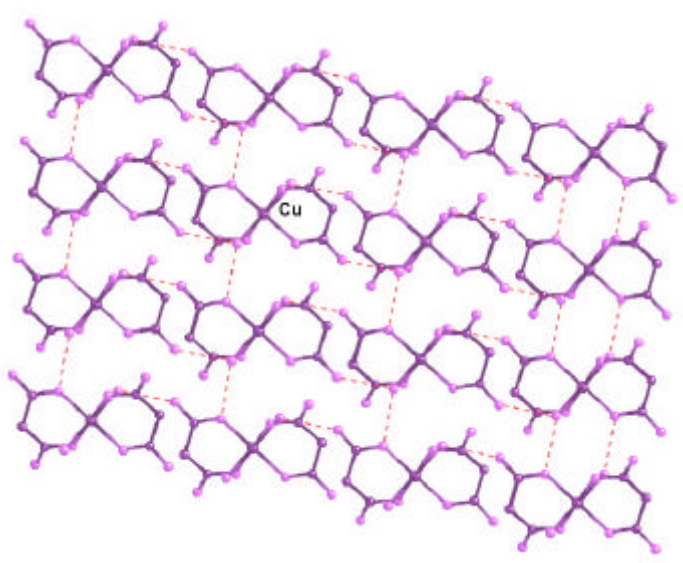
Hay tres tipos diferentes de enlaces de hidrógeno en cada compuesto:

➤ (i) *Envolviendo las unidades aniónicas*  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]^{2-}$  (figura 2.3).

En la red de enlaces de hidrógeno participan la molécula de agua coordinada [O(4W)], el átomo de oxígeno no coordinado [O(4)] y un átomo de oxígeno del grupo carboxilato monodentado  $\text{COO}^-$  [O(1)] (tabla 2.7a):



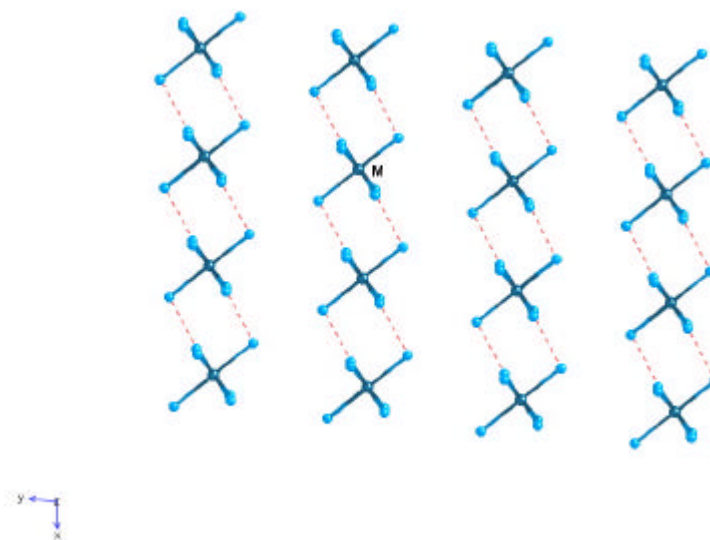
Las unidades aniónicas forman capas perpendiculares al eje  $c$ . La distancia más corta entre los iones metálicos  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$  a través del primer tipo de contacto es igual al parámetro de red  $a$  y a través del segundo tipo es igual a  $b$ .



**Figura 2.3.** Capas bidimensionales de unidades aniónicas  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]^{2-}$  en el plano  $ab$ .

(ii) *Envolviendo las unidades catiónicas*  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (figura 2.4).

Las unidades catiónicas  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  interaccionan a través de enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua (una molécula de agua ecuatorial y otra apical) como se muestra en la tabla 2.7b, dando lugar a cadenas de estas moléculas (figura 2.4) a lo largo del eje  $a$ , de forma que la distancia metal-metal ( $\text{M} \cdots \text{M}$ ) dentro de la cadena es igual al parámetro de red  $a$  y la distancia más corta entre cadenas es igual a  $b$ .

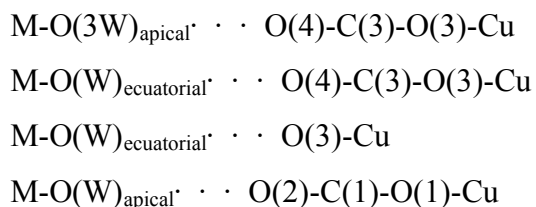


**Figura 2.4.** Cadenas de unidades cationicas  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  a lo largo del eje  $a$ .

**(iii)** *Enlaces de hidrógeno de la red catión-anión* (figura 2.5).

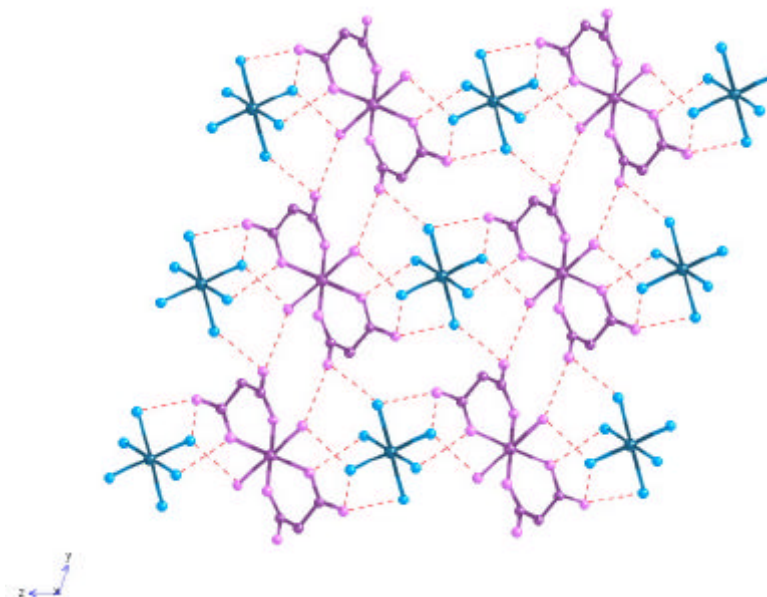
De forma que, en conjunto, a lo largo del eje  $c$ , la disposición cristalina es tal que, las cadenas cationicas y los planos aniónicos se disponen alternativamente, es decir, que si en una capa tenemos cadenas cationicas donde los iones metálicos  $M(II)$  están situados en los vértices de la red, en la siguiente capa formada solo por unidades aniónicas, estas posiciones son ocupadas por los iones metálicos  $Cu(II)$ . La distancia entre capas es igual a la mitad del parámetro de red  $c$  ( $c/2$  Å).

Según el eje  $a$ , la estructura cristalina consiste en capas bidimensionales de unidades cationicas y aniónicas (figura 2.5), que interaccionan entre sí a través de enlaces de hidrógeno (que contribuyen a la estabilidad de la estructura) entre las moléculas de agua coordinadas al ion  $M(II)$  y los oxígenos de los grupos carboxilato  $COO^-$  del ión malonato (tabla 2.7c):



Además, las moléculas de agua coordinadas al  $Cu(II)$  actúan como protones dadores al unirse a las moléculas asociadas a  $M(II)$ . Las seis moléculas de agua coordinadas al ion  $M(II)$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu$  y  $Zn$ ) actúan como elemento de unión entre las capas bidimensionales de  $[Cu(H_2O)_2(mal)_2]^{2-}$  formando la red tridimensional

de enlaces de hidrógeno. La distancia más corta Cu ··· M entre capas es de  $c/2$  Å a lo largo del eje  $c$ .



**Figura 2.5.** Capas bidimensionales de las unidades aniónicas y catiónicas a lo largo del eje  $a$ .

**Tabla 2.7.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) en los enlaces de hidrógeno para los compuestos MCUMN, MCUCO, MCUNI, MCUCU y MCUZN.

(a) Dentro de las capas bidimensionales de unidades aniónicas  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]^{2-}$ .

Compuesto	D-H ··· A	D ··· A	∠D-H ··· A
MCUMN	O(4W)-H(41W) ··· O(1A)	2.782(3)	177.73(5)
	O(4W)-H(42W) ··· O(2B)	2.815(4)	169.63(5)
MCUCO	O(4W)-H(42W) ··· O(1C)	2.770(2)	174.89(4)
	O(4W)-H(41W) ··· O(2B)	2.800(2)	173.53(4)
MCUNI	O(4W)-H(41W) ··· O(1D)	2.771(2)	169.08(4)
	O(4W)-H(42W) ··· O(2B)	2.793(3)	173.65(3)
MCUCU	O(4W)-H(42W) ··· O(1E)	2.765(2)	170.63(6)
	O(4W)-H(41W) ··· O(2B)	2.792(3)	167.23(6)
MCUZN	O(4W)-H(41W) ··· O(1F)	2.772(2)	174.06(4)
	O(4W)-H(42W) ··· O(2B)	2.800(2)	167.00(3)

(A) =  $-x+1, -y, -z+1$ ; (B) =  $x, y+1, z$ ; (C) =  $-x+1, -y, -z$ ; (D) =  $x+1, y, z$ ; (E) =  $-x+1, -y+1, -z$ ; (F) =  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

(b) *Envolviendo las unidades catiónicas  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ .*

Compuesto	D-H · · · A	D · · · A	DD-H · · · A
MCUMN	O(1W)-H(12W) · · · O(3WG)	2.901(3)	165.36(5)
MCUCO	O(1W)-H(12W) · · · O(3WD)	2.947(2)	176.46(3)
MCUNI	O(2W)-H(21W) · · · O(3WH)	2.927(3)	173.78(3)
MCUCU	O(2W)-H(22W) · · · O(3WI)	2.801(3)	177.02(4)
MCUZN	O(2W)-H(21W) · · · O(3WJ)	2.909(2)	172.93(3)

(G) = -x+1, -y, -z+2; (H) = x-1, y, z; (I) = -x+1, -y+1, -z+1; (J) = -x, -y+1, -z.

(c) *Red de enlaces de hidrógeno anión-catión.*

Compuesto	D-H · · · A	D · · · A	DD-H · · · A
MCUMN	O(1W)-H(11W) · · · O(3K)	2.742(4)	158.63(5)
	O(2W)-H(21W) · · · O(4L)	2.689(4)	176.17(2)
	O(3W)-H(31W) · · · O(4K)	2.800(4)	148.58(5)
	O(3W)-H(32W) · · · O(2M)	2.779(3)	162.45(5)
MCUCO	O(1W)-H(12W) · · · O(3N)	2.747(2)	171.37(3)
	O(2W)-H(21W) · · · O(4°)	2.687(2)	174.47(3)
	O(3W)-H(31W) · · · O(4P)	2.786(2)	150.17(3)
	O(3W)-H(32W) · · · O(2Q)	2.773(2)	169.39(4)
MCUNI	O(1W)-H(11W) · · · O(4D)	2.687(3)	171.57(4)
	O(2W)-H(22W) · · · O(3)	2.744(3)	171.83(4)
	O(3W)-H(31W) · · · O(4)	2.770(3)	159.94(4)
	O(3W)-H(32W) · · · O(2Q)	2.780(3)	169.35(4)
MCUCU	O(1W)-H(11W) · · · O(4R)	2.657(3)	175.63(5)
	O(2W)-H(21W) · · · O(3J)	2.758(3)	166.80(5)
	O(3W)-H(31W) · · · O(4J)	2.781(3)	139.11(4)
	O(3W)-H(32W) · · · O(2M)	2.814(3)	170.42(3)
MCUZN	O(1W)-H(12W) · · · O(4J)	2.686(2)	171.04(3)
	O(2W)-H(22W) · · · O(3)	2.746(2)	171.30(3)
	O(3W)-H(31W) · · · O(4)	2.786(2)	148.93(3)
	O(3W)-H(32W) · · · O(2C)	2.788(2)	168.05(3)

(K) = -x, -y, -z+1; (L) = -x-1, -y, -z+1; (M) = x, y+1, z+1; (N) = -x, -y, -z; (O) = -x-1, -y, -z; (P) = x, y, z+1; (Q) = -x, -y-1, -z (R) = -x-1, -y+1, -z.

### 2.3. Estudio Magnético

La dependencia térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar y la temperatura,  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética molar por fórmula) para los compuestos MCUMN, MCUCO, MCUNI, MCUCU y MCUZN, se muestra en las figuras 2.6 y 2.7. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente es 4.78, 2.98, 1.59, 0.80 y 0.40  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  para MCUMN, MCUCO, MCUNI, MCUCU y MCUZN, respectivamente y va decreciendo suavemente a medida que disminuye la temperatura. De acuerdo con la estructura cristalina que presentan estos compuestos, este comportamiento es típico de moléculas paramagnéticas  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]^{2-}$  y  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  magnéticamente aisladas. Estos valores disminuyen ligeramente a medida que bajamos la temperatura excepto para el compuesto MCUCO donde se observa un decrecimiento brusco. El comportamiento magnético de MCUMN, MCUNI, MCUCU y MCUZN es el esperado para compuestos donde coexisten las unidades  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]^{2-}$  y  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con muy débiles interacciones intermoleculares antiferromagnéticas que se establecen a través de los enlaces de hidrógeno, provocando que estos compuestos (excepto el compuesto MCUCO) sigan una ley de Curie-Weiss. El hamiltoniano que describe esta situación se muestra en la siguiente ecuación 2.1 donde hemos añadido a la susceptibilidad, una corrección al campo magnético ( $\theta$ ) para tener en cuenta las interacciones intermoleculares. En el compuesto MCUNI se incluye un término adicional para dar cuenta del desdoblamiento a campo cero ( $D$ ) del ion Ni(II) (ecuación 2.2).

$$\mathbf{H} = g_{\text{Cu}}\beta \mathbf{S}_{\text{Cu}} \mathbf{H} + g_{\text{M}}\beta \mathbf{S}_{\text{M}} \mathbf{H} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{H} = g_{\text{Cu}}\beta \mathbf{S}_{\text{Cu}} \mathbf{H} + g_{\text{M}}\beta \mathbf{S}_{\text{M}} \mathbf{H} + \mathbf{S}_{\text{M}} D \mathbf{S}_{\text{M}} \quad (2.2)$$

Analizaremos los datos magnéticos para cada uno de los compuestos.

#### ➤ MCUZN

El zinc es diamagnético por lo que  $S_{\text{M}} = 0$  entonces toda la susceptibilidad magnética es debida a las interacciones entre las moléculas aniónicas  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]^{2-}$  a través de los enlaces de hidrógeno. El ajuste de los datos experimentales (línea de color rojo de la figura 2.6) da  $g_{\text{Cu}} = 2.032(1)$ ,  $\theta = -0.317(1) \text{ K}$  y  $R = 1.21 \times 10^{-5}$ , donde  $R$  es el factor de acuerdo descrito por:  $R = \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2$ .

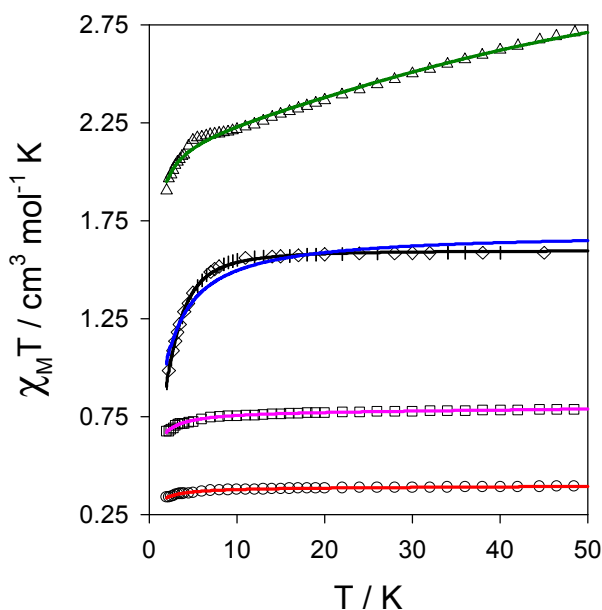
La geometría de la unidad aniónica  $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  permanece prácticamente constante en todos los compuestos, por lo que el valor de  $g_{\text{Cu}}$  se debe mantener invariable en el resto de los cálculos.

#### ➤ MCUCU

Los valores obtenidos en el ajuste para el compuesto MCUCU (línea de color rosa de la figura 2.6) son  $g_{\text{M}} = 2.075(2)$ ,  $\theta = -0.47(1)$  K y  $R = 2.15 \times 10^{-5}$ .

#### ➤ MCUNI

Para este compuesto los datos magnéticos se ajustan usando ambos hamiltonianos (ecuación 2.1 y 2.2) llevando a  $g_{\text{Ni}} = 2.28(1)$ ,  $\theta = -1.31(1)$  K y  $R = 9.92 \times 10^{-4}$  (línea de color azul de la figura 2.6) y  $g_{\text{Ni}} = 2.20(3)$ ,  $|D| = 5.81(4)$   $\text{cm}^{-1}$  y  $R = 2.78 \times 10^{-5}$  (línea de color negro de la figura 2.6).



**Figura 2.6.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para los compuestos MCUCO ( $\Delta$ ), MCUNI ( $\nabla$ ), MCUCU ( $\circ$ ), y MCUZN ( $\diamond$ ).

Aunque se obtienen resultados satisfactorios considerando sólo un desdoblamiento a campo cero  $|D|$ , puede ser que también en el compuesto MCUNI existan las interacciones intermoleculares observadas en los compuestos MCUCU y MCUZN. Los resultados obtenidos pueden ser considerados como los valores límites esperados para  $D$  y  $\theta$ , la situación real será intermedia a estos límites.



### ➤ MCUCO

Una vez la contribución de la unidad  $[\text{Cu}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  ha sido descartada, el valor del producto  $\chi_M T$  para este compuesto continua decreciendo a temperaturas bajas, entre el rango de 2.42 (a temperatura ambiente) a  $1.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (a 2 K). Los compuestos mononucleares que contienen un ion de Co(II) de alto espín en entornos octaédricos, presentan propiedades magnéticas que se desvían sustancialmente de una ley de Curie-Weiss [Kahn, 1993]. En ellos, existe un gran número de factores que influyen en las propiedades magnéticas tales como el acoplamiento espín-órbita, el factor de reducción orbital, el desdoblamiento a campo cero axial, el parámetro de mezcla (término T1 de Figgis) y otros, que interaccionan de forma complicada. Esto normalmente hace más interesante asumir algunas aproximaciones para explorar sus propiedades magnéticas. En una primera aproximación, puede ser considerado al ion Co(II) en una simetría pura  $O_h$  en la cual el término  ${}^4F_1$  se desdobla en los términos  ${}^4T_{1g}$ ,  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^4A_{2g}$ , siendo  ${}^4T_{1g}$  el estado fundamental. Nosotros podemos analizar los datos experimentales usando la aproximación de que tenemos un ion isotrópico de Co(II) en una simetría pura  $O_h$  con acoplamiento espín-órbita. Bajo esta aproximación, el hamiltoniano que debemos considerar se muestra en la siguiente ecuación [Sakiyama y col., 2001]:

$$\mathbf{H} = -(3/2)\kappa\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta[-(3/2)\kappa\mathbf{L} + g\mathbf{eS}] H \quad (2.3)$$

Todos los intentos por ajustar los datos experimentales a este modelo, han fallado, probablemente debido a la distorsión alrededor del entorno octaédrico del Co(II) provocando un desdoblamiento del término  ${}^4T_{1g}$  en los términos  ${}^4E$  y  ${}^4A_2$ , llevando a una situación mucho más complicada.

En una segunda aproximación, si la energía ( $\Delta$ ) entre los términos  ${}^4A$  y  ${}^4E$  es muy larga, sólo los dos dobletes de Kramer procedentes del estado  ${}^4A_2$  están térmicamente poblados. Entonces, la energía de separación ( $D$ ) puede ser considerada como el desdoblamiento a campo cero dentro del estado cuarteto, por lo que el hamiltoniano que describe ésta situación [Kahn, 1993] será:

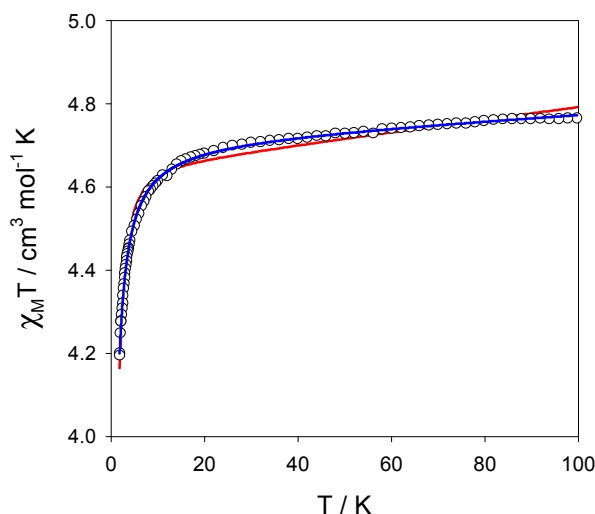
$$\mathbf{H} = D(S_z^2 - 5/4) + \beta S_g H \quad (2.4)$$

Bajo tales aproximaciones y añadiendo la corrección del campo ( $\theta$ ) a la susceptibilidad magnética para tener en cuenta las interacciones intermoleculares, los parámetros de

ajuste (línea de color verde de la figura 2.6) son  $\theta = 0.22$  K,  $g_z = 2.49(1)$ ,  $g_x = 2.30(1)$ ,  $D = -52(1)$  cm<sup>-1</sup> y  $R = 1.55 \times 10^{-5}$ . Como podemos observar en la figura 2.6, la curva teórica se ajusta muy bien a los datos experimentales.

### ➤ MCUMN

Los datos magnéticos experimentales de este compuesto se ajustan usando, también, los dos hamiltonianos propuestos (ecuaciones 2.1 y 2.2), obteniendo  $g_{Mn} = 1.989(1)$ ,  $\theta = -0.22(5)$  K,  $R = 1.21 \times 10^{-6}$  (línea de color azul de la figura 2.7) y  $g_{Mn} = 1.972(1)$ ,  $|D| = -0.83(1)$  cm<sup>-1</sup>,  $R = 1.48 \times 10^{-5}$  (línea de color rojo de la figura 2.7). Para un estado fundamental <sup>6</sup>A<sub>1</sub> del compuesto [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], se espera un valor para  $D$  mucho menor, dando un mejor ajuste el modelo que sólo considera las interacciones intermoleculares. Sin embargo, los valores de  $\theta$  y  $D$  pueden ser considerados como los valores límites a los previamente mencionados.



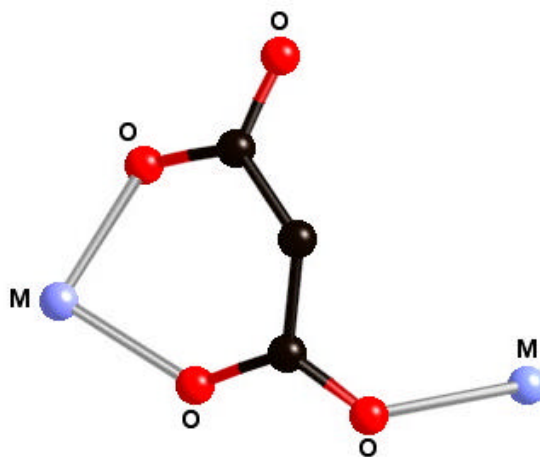
**Figura 2.7.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para el compuesto MCUMN (o). La línea continua corresponde a la curva del mejor ajuste.

En resumen, los cinco compuestos isoestructurales han sido preparados y caracterizados estructuralmente como moléculas aisladas de [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(mal)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> y [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Estos compuestos exhiben complicados y fuertes enlaces de hidrógeno que hemos descrito detalladamente. Sus comportamientos magnéticos están de acuerdo con sus estructuras cristalinas, de forma que, los compuestos MCUMN, MCUCU y MCUZN cumplen una ley de Curie-Weiss y en cambio MCUCO y MCUNI se desvían de ésta ley debido a la distorsión del entorno octaédrico de los iones metálicos Co(II) y

Ni(II), respectivamente. Estos últimos compuestos son buenos ejemplos del comportamiento de iones metálicos M(II) aislados paramagnéticamente en entornos octaédricos distorsionados.

**Bibliografía**

- Calogero, S., Stievano, L., Diamandescu, L., Mihaila-Tarabasam, D., Valle, G., *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3953.
- Cariati, F., Erre, L., Micera, G., Panzanelli, A., *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *80*, 57.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Cotton, F. A., Daniels, L. M., Murillo, C. A., Quesado, J. F., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4861.
- Dimitrova, G. I., Ablov, A. V., Kiosse, G. A., Popovich, G. A., Malinovskii, T. I., Burshtein, I. F., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1974**, 1055.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3360.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3243.
- Gunderman, B. J., Kabell, I. D., Squattrito, P. J., Dubey, S. N., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *258*, 237.
- Gupta, M. P., Agrawal, J. L., *Cryst. Struct. Comm.*, **1977**, *6*, 103.
- Kahn, O. *In Molecular Magnetism*, VCH, **1993**.
- Karipides, A., Ault, J., Reed, A. T., *Inorg. Chem.*, **1977**, *11*, 3034.
- Leonard, M. A., Squattrito, P. J., Dubey, S. N., *Acta Crystallogr.*, **1999**, *C55*, 35.
- Lis, T., Matuszewski, J., (a) *Pol. J. Chem.*, **1980**, *54*, 169, (b) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 996.
- Pajunen, A., Näsäkkälä, E., (a) *Finn. Chem. Lett.*, **1977**, 100, (b) *Finn. Chem. Lett.*, **1977**, 189.
- Pech, P., Pickardt, J., *Acta Crystallogr.*, **1991**, *C47*, 1731.
- Ray, S., Zalkin, A., Templeton, D. H., *Acta Crystallogr.*, **1973**, *B29*, 2741.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *318*, 159.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 202.
- Saadeh, S. M., Trojan, K. L., Kampf, J. W., Hatfield, W. E., Pecoraro, V. L., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3034.
- Sakiyama, H., Ito, R., Kumagai, H., Inove, K., Sakamoto, M., Nishida, Y., Yamasaki, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2027.
- Salas, J. M., Quirós, M., Romero, M. A., Sánchez, M. P., Salas, M. A., Vilaplana, R., *Polyhedron*, **1995**, *14*, 611.
- Shultz, A. J., Underhill, A. E., Williams, J. M., *Inorg. Chem.*, **1978**, *5*, 1313.
- Stiefel, E. I., Brown, G. F., *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 434.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, *C53*, 193.



**PARTE II: *Coordinación Bidentada+Monodentada***

## **CAPÍTULO 3**

En esta parte, incluimos los compuestos homopolimetálicos donde el ion malonato se coordina de forma bidentada y monodentada simultáneamente a los centros metálicos. Además se han añadido otros coligandos o ligandos complementarios que en algunas ocasiones actuarán como puente o como bloqueantes. Hemos intentado comprobar la influencia de estos coligandos sobre la coordinación del ion malonato a los centros metálicos y el acoplamiento magnético entre los centros paramagnéticos.

Existen numerosos estudios de la química del Ni(II) sobre la coordinación plana bis(bidentada) del anión oxalato a dos centros metálicos que llaman la atención [Alcock *y col.*, 1987; Battaglia *y col.*, 1988; Bencini *y col.*, 1990; Castro *y col.*, 1997; Travnicek *y col.*, 1997; Muga *y col.*, 2002], debido a las fuertes correlaciones magneto-estructurales encontradas en los compuestos [Kahn, 1993]. La mayoría de ellos son dímeros y en raras ocasiones se obtienen redes extensas [Decurtins *y col.*, 1996].

El uso de ligandos bloqueantes permite el control de la polimerización y facilita el diseño de compuestos polinucleares. En el caso del Ni(II), las aminas polidentadas se proponen como los ligandos terminales más comunes en los compuestos dinucleares con puente oxalato [Ball y Blake, 1969; Ribas *y col.*, 1988; Battaglia *y col.*, 1990; Escuer *y col.*, 1995; Román *y col.*, 1996]. Uno de estos ligandos es la tris-(aminoetilamina) [tren] que actúa como un ligando tri- o tetradentado y prefiere los entornos metálicos con geometría octaédrica como la del Ni(II). Al analizar los numerosos e importantes resultados obtenidos con el anión oxalato nos planteamos sustituirlo por el ligando malonato, añadiendo así otros modos de coordinación diferentes propios de éste dicarboxilato. Así, en el *Capítulo 3* mostramos dos compuestos homometálicos diméricos de malonato de Ni(II) con el ligando terminal tris-(aminoetilamina), con dos contraiones de diferente volumen el perclorato [(tren)Ni( $\mu$ -mal)Ni(H<sub>2</sub>O)(tren)]· (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>· 3H<sub>2</sub>O y el hexafluoruro de potasio [(tren)Ni( $\mu$ -mal)Ni(H<sub>2</sub>O)(tren)]· (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>· 2H<sub>2</sub>O, con el fin de estudiar la influencia del contraión en la interacción magnética entre los átomos de Ni(II).

Hemos hablado frecuentemente de la versatilidad del ion malonato como ligando, y esto se ilustra en la gran variedad de estructuras cristalinas que contienen malonato de cobre(II) [Hämäläinen y Pajunen, 1973; Kwik *y col.*, 1986; Chattopadhyay *y col.*, 1993; Tosik *y col.*, 1995; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b)]. La adopción de los modos de

coordinación bidentado (a través del fragmento OCCCO) y puente (a través del puente carboxilato OCO) hacen que éste ligando sea apropiado en el diseño de especies de diferente dimensionalidad [Karipides *y col.*, 1977; Ray *y Hathaway*, 1982; Chattopadhyay *y col.*, 1993; Saadeh *y col.*, 1993; Tosik *y col.*, 1995; Suresh *y Bhadbhade*, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Gil de Muro *y col.*, 1999; Gil de Muro *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b); Rodríguez-Martín *y col.*, 2001; Rodríguez-Martín *y col.*, 2001]. La habilidad del puente carboxilato para mediar interacciones significativas ferromagnéticas y antiferromagnéticas [Oldham, 1987; Towle *y col.*, 1988; Levstein *y Calvo*, 1990; Colacio *y col.*, 1990; Sapiña *y col.*, 1992; Colacio *y col.*, 1992; Colacio *y col.*, 1993] entre los iones metálicos paramagnéticos, aumenta el interés del ligando malonato, para diseñar sistemas magnéticos.

La importancia de la química del malonato de Cu(II) radica en su función como precursor en especies neutras homometálicas diméricas [Chattopadhyay *y col.*, 1993; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a)] y trímeros [Ruiz-Pérez *y col.*, 2000] o bimetalicas monodimensionales [Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (b)] y bidimensionales [Gil de Muro *y col.*, 1998], o heterometálicas como observamos en el *Capítulo 2*, además de facilitar la coordinación de ligandos adicionales. La capacidad de coordinación de los ligandos adicionales junto con la posibilidad del carboxilato del malonato para actuar como puente conduce a una gran variedad de mononucleares o sistemas extensos.

El uso de coligandos rígidos y monodentados como el imidazol (Im) o el 2-Metil-imidazol (2-MeIm) dan lugar a cadenas regulares unidimensionales como  $\{[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{mal})]\}_n$  y  $\{[\text{Cu}(2\text{-MeIm})_2(\text{mal})]\}_n$  respectivamente, incluidos en el *Capítulo 4*. Ambos compuestos presentan un débil comportamiento ferromagnético entre los iones Cu(II).

Si por el contrario, utilizamos coligandos flexibles como la 2,4'-bipiridina o la 4,4'-bipiridina, los resultados estructurales y magnéticos son totalmente diferentes, como se muestran en el *Capítulo 5*. En ambos compuestos, obtenemos redes cuadradas bidimensionales, pero con la 2,4'-bpy  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  estas unidades están aisladas debido a que el coligando se coordina como monodentado. En cambio, al usar el ligando *rod-like* bis(monodentado), 4,4'-bpy  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{mal})_2]$  conseguimos coordinar los tetrámeros de malonato de Cu(II).



En el *Capítulo 6*, presentamos dos compuestos homometálicos donde combinamos el ligando malonato con el ligando 2,2'-bipirimidina, continuando así la línea iniciada en el *Capítulo 1*. Una forma de controlar la topología de la red de un polímero de coordinación, es seleccionar correctamente la geometría del entorno metálico, y esto se pone de manifiesto en el *Capítulo 6* con respecto al *Capítulo 1*, donde hemos elegido centros metálicos con entornos octaédricos como el Co(II) y Zn(II). Este factor, favorece la formación de planos bidimensionales  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipym})(\text{mal})_2] \cdot 3/2(\text{EtOH})$  y  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipym})(\text{mal})_2] \cdot 3/2(\text{EtOH})$  donde el ion malonato de forma simultánea actúa de quelato y puente entre los centros metálicos. Además, el ligando bipym, al coordinarse de forma bis-bidentada, actúa como puente entre los centros metálicos influyendo no sólo en la estructura cristalina sino en la interacción magnética entre ellos.

## Bibliografía

- Alcock, N. W., Moore, P., Omar, H. A. A., *Acta Crystallogr.*, **1987**, C43, 2074.
- Ball, P. W., Blake, A. B., *J. Chem. Soc.*, **1969**, 1415.
- Battaglia, L. P., Bianchi, A., Corradi, A. B., García-España, E., Micheloni, M., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4174.
- Bencini, A., Bianchi, A., García-España, E., Jeannin, Y., Julve, M., Marcelino, B. V., Philoche-Levisalles, B. M., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 963.
- Castro, I., Calatayud, M. L., Sletten, J., Lloret, F., Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 811.
- Colacio, E., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4240.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 774.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Kivekäs, R., Moreno, J. M., Romerosa, A., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 115.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Decurtins, S., Schmalte, H. W., Pellaux, R., Schneuwly, P., Hauser, A., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1451.
- Escuer, A., Vicente, R., Sallah El Fallah, M., Jaud, J., *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 232, 151.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Urriaga, M. K., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3360.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3243.
- Hämäläinen, R., Pajunen, A., *Suom Kemistil.*, **1973**, B46, 285.
- Kahn, O., in *Molecular Magnetism*, ed. VCH, New York, **1993**.
- Karipides, A., Ault, J., Reed, T., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3299.
- Kwik, W. L., Ang, K. P., Chan, H. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2519.
- Levstein, P. R., Calvo, R., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1581.
- Muga, I., Vitoria, P., Gutiérrez-Zorrilla, J. M., Luque, A., Guzmán-Miralles, C., Román, P., *Acta Crystallogr.*, **2002**, C58, m81.
- Oldham, C., in *Comprehensive Coordination Chemistry*; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Eds, Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 2, 435.
- Ray, N. J., Hathaway, B. J., *Acta Crystallogr.*, **1982**, B38, 770.
- Ribas, J., Monfort, M., Díaz, C., Xolans, X., *An. Quim.*, **1988**, 84, 186.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 318, 159.
- Rodríguez-Martín, Y., Sanchiz, J., Ruiz-Pérez, C., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 326, 20.
- Román, P., Guzmán-Miralles, C., Luque, A., Beitia, J. I., Cano, J., Lloret, F., Julve, M., Álvarez, S., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3741.

- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 202.
- Saadeh, S. M., Trojan, K. L., Kampf, J. W., Hatfield, W. E., Pecoraro, V. L., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3034.
- Sapiña, F., Escrivá, E., Folgado, J. V., Beltrán, A., Beltrán, D., Fuertes, A., Drillon, M., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3851.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, *C53*, 193.
- Tosik, A., Sieron, L., Bukowska-Strzyzewska, M., *Acta Crystallogr.*, **1995**, *C51*, 1987.
- Towle, D. K., Hoffmann, S. K., Hatfield, W. E., Singh, P., Chaudhuri, P., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 394.
- Travnicek, Z., Smekal, Z., Marek, J., *Z. Kristallogr.*, **1997**, *212*, 123.

En este capítulo describimos la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de dos compuestos diméricos similares de malonato de níquel(II) con un ligando neutro terminal, la tris-(aminoetilamina) (a partir de este momento *tren*) y con dos contraiones diferentes,  $(\text{ClO}_4^-)$  y  $(\text{PF}_6^-)$ . Los dos compuestos que hemos obtenido son los que se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$[(\text{tren})\text{Ni}(\mu\text{-mal})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{tren})] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	MNITREN1
$[(\text{tren})\text{Ni}(\mu\text{-mal})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{tren})] \cdot (\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MNITREN2

Donde mal = ácido malónico, y tren = tris-(aminoetilamina).

### 3.1. Síntesis y Resolución Estructural

#### 3.1.1. Síntesis

##### MNITREN1

Se neutralizan 2 mmol de ácido malónico (208 mg) con 2 mmol de carbonato sódico (212mg) en 10 ml de disolución acuosa. A esta disolución se le añaden 40ml de una suspensión de perclorato de níquel(II) (1.4628 g, 4 mmol). Y a la disolución resultante se le añaden 10 ml de una solución etanólica de tren (0.584 g, 4.2 mmol). La disolución de color violeta intenso es filtrada y se deja cristalizar a temperatura ambiente. Al cabo de una semana aparece un polvo policristalino y tras su recristalización se obtuvieron monocristales aptos para la difracción de rayos-X y medidas magnéticas.

##### MNITREN2

Se neutralizan 2 mmol de ácido malónico (208 mg) con 2 mmol de carbonato sódico (212 mg) en 10 ml de disolución acuosa. A ésta se le añaden 40 ml de otra disolución acuosa de cloruro de níquel(II) (950 mg, 4 mmol). Y a la disolución resultante se le añaden 10 ml de una disolución etanólica de *tren* (0.584 g, 4.2 mmol). Sobre ésta se añade  $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$  (652 mg, 4mmol; el doble de la cantidad teórica necesaria). La disolución de color violeta intenso es filtrada y se deja cristalizar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días aparece un polvo policristalino y tras su recristalización se obtuvieron monocristales aptos para difracción de rayos X en monocristal.

### 3.1.2. Análisis Cuantitativo

En la siguiente tabla se presentan los valores experimentales y calculados del análisis de los elementos de carbono, hidrógeno y nitrógeno para los dos compuestos.

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MNITREN1</b>	23.82	23.28	5.82	5.86	14.72	14.48
<b>MNITREN2</b>	21.38	21.05	5.06	5.18	13.34	13.09

### 3.1.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de los compuestos a estudio.

**Tabla 3.1.** Datos cristalográficos para los compuestos MNITREN1 y MNITREN2.

Compuesto	MNITREN1	MNITREN2
<b>Fórmula</b>	$C_{15}H_{45}N_8O_{15.5}Cl_2Ni_2$	$C_{15}H_{44}N_8O_7F_{12}P_2Ni_2$
<b>Masa Molecular</b>	773.85	855.87
<b>Sistema Cristalino</b>	Triclínico	Ortorrómico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1	$P2_12_12_1$
<b>Tamaño (mm)</b>	0.42×0.30×0.15	0.50×0.42×0.22
<b>a (Å)</b>	7.713(4)	8.944(2)
<b>b (Å)</b>	13.679(2)	14.895(5)
<b>c (Å)</b>	16.241(6)	24.755(4)
<b>a (°)</b>	66.390(2)	90.00
<b>b (°)</b>	82.090(3)	90.00
<b>g (°)</b>	78.140(3)	90.00
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1533.6(1)	3297.8(5)
<b>Z</b>	2	4
<b>D<sub>calc</sub> (gm<sup>-3</sup>)</b>	1.661	1.712
<b>F(000)</b>	804.0	1736.0
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.479	1.353

**Tabla 3.2.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MNITREN1 y MNITREN2.

Compuesto	MNITREN1	MNITREN2
Radiación (Å)	Mo K $\alpha$ (0.71073)	Mo K $\alpha$ (0.71073)
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Rango de q (°)	2.52-29.96	5.04-30.00
Rango de índices	-2,10; -18,19; -22,22	-12,12; -18,20; -34,34
Refl. Recogidas	9642	24521
Refl. Observadas	8908	9096
Nº de parámetros	386	425
Corr. de absorción	no	no
S	1.072	0.944
R (int)	0.010	0.051
M. de resolución	Patterson	Patterson
Restricciones	no	no
R (todas las reflexiones)	R = 0.0664; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1476	R = 0.1084; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1838
R (final I>2S(I))	R = 0.0483; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1363	R = 0.0663; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1647
Coef. Extinción	0.005(10)	-
Parámetro de Flack	-	0.03(2)
Dr (eÅ <sup>-3</sup> )	1.153/ -1.216	0.880/ -0.571

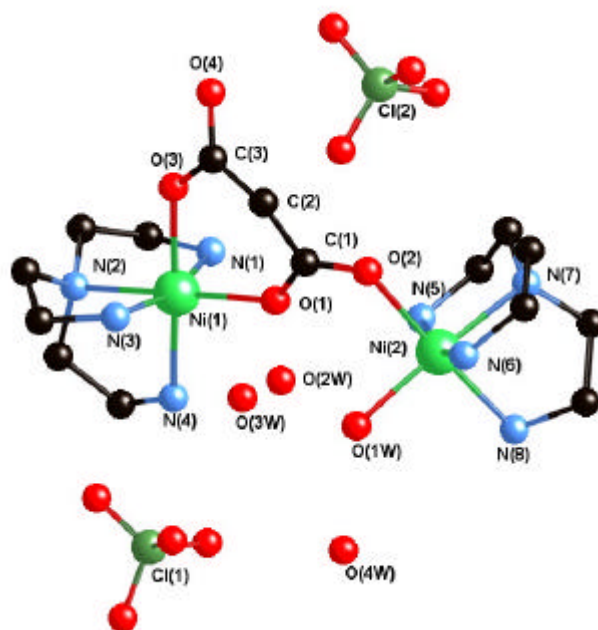
## 3.2. Estudio Estructural

### 3.2.1. Descripción Molecular

#### MNITREN1 y MNITREN2

En los dos compuestos la unidad catiónica es isoestructural, por tanto los describimos conjuntamente.

La unidad molecular consiste en dímeros catiónicos de [(tren)Ni( $\mu$ -mal)Ni(H<sub>2</sub>O)(tren)]<sup>2+</sup> y dos moléculas aniónicas: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> en MNITREN1 (figura 3.1) y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en MNITREN2 (figura 3.2). Las moléculas diméricas están formadas por dos unidades [Ni(tren)] unidas por un ion malonato que actúa de puente. En ambos compuestos, hay moléculas de agua de cristalización, tres [O(2W), O(3W) y O(4W)] en MNITREN1 y dos [O(2W) y O(3W)] en MNITREN2.



**Figura 3.1** Unidad molecular del MNITREN1.

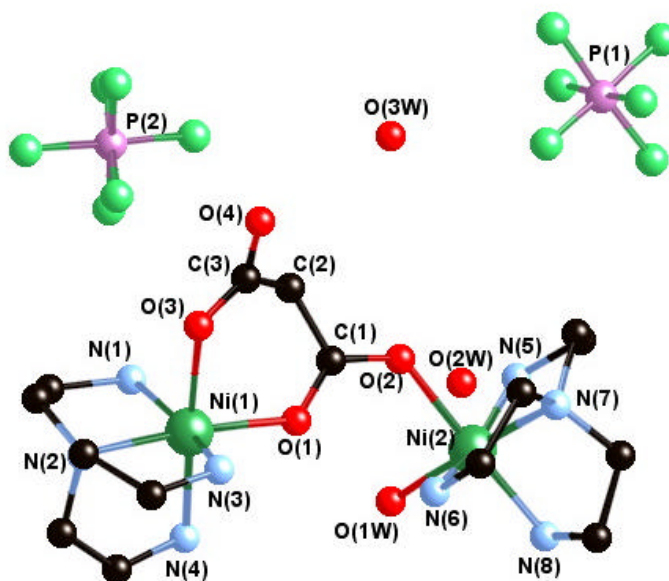
La geometría de los dos átomos de Ni(II) es octaédrica ligeramente distorsionada, siendo este grado de distorsión estudiado mediante dos parámetros, el factor  $s/h$ , el cual describe la compresión o elongación del prisma (valor ideal 1.22) y el ángulo de torsión  $\phi$  ( $60^\circ$  para un octaedro trigonal perfecto) [Stiefel y Brown, 1972] cuyos valores se reflejan en la tabla 3.3. Si observamos estos datos, la distorsión del octaedro de los dos iones metálicos es similar en MNITREN1, en cambio en MNITREN2 la distorsión del entorno del átomo Ni(2) es mayor que la del Ni(1).

**Tabla 3.3.** Estudio de la distorsión del poliedro de coordinación del átomo Ni<sup>II</sup>.

Compuesto		s (Å)	h (Å)	s/h	f (°)
MNITREN1	Ni(1)	2.983	2.302	1.29	57.35
	Ni(2)	3.009	2.349	1.28	57.27
MNITREN2	Ni(1)	2.991	2.335	1.28	55.57
	Ni(2)	2.903	2.488	1.17	50.48

El plano ecuatorial del ion metálico Ni(1) está formado por dos átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato del ion malonato quelato [O(1) y O(3)] y dos átomos de nitrógeno de una molécula de tren [N(2) y N(4)] y las posiciones apicales están

ocupadas por los otros dos átomos de nitrógeno de la misma molécula de tren [N(1) y N(3)].



**Figura 3.2.** Unidad molecular del MNITREN2.

Dos átomos de nitrógeno de la otra molécula de tren [N(7) y N(8)], un átomo de oxígeno carboxílico de uno de los grupos carboxilato del ion malonato [O(2)] y una molécula de agua [O(1W)] forman el plano basal del ion Ni(2) con las posiciones axiales ocupadas por los otros dos átomos de nitrógeno de la tren [N(5) y N(6)]. Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación de los dos iones metálicos para ambos compuestos se muestran en las tablas 3.4 y 3.5.

El valor medio de las distancias de enlace Ni-O(mal) [2.071(2) Å para MNITREN1 y 2.092(4) para MNITREN2] son similares a las encontradas en otros compuestos de Ni(II) con otros ligandos puentes, 2.080(2) Å para  $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_2)(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_2$  [Brezina *y col.*, 1997], 2.109(2) y 2.143(2) para  $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{tren})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2[\text{ClO}_4]$  [Castro *y col.*, 1997]. Las distancias de enlace Ni-N(terminal-tren) varían en el rango 2.080(2)-2.140(3) Å para el MNITREN1 y 2.066(6)-2.137(6) Å para el MNITREN2 y las distancias Ni-N(central-tren) son 2.080(2)-2.100(2) Å y 2.074(6)-2.099(6) Å en ambos compuestos, respectivamente. Estas distancias están de acuerdo con las observadas en otros compuestos de Ni(II) con el ligando tren [Cradwick y Hall, 1970; Duggan y Hendrickson, 1974; Pierpont *y col.*, 1977 (a) y (b); Calatayud *y col.*, 1996; Castro *y col.*, 1997; Masters *y col.*, 1999].



**Tabla 3.4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación de los dos iones metálicos Ni<sup>II</sup> en el compuesto MNITREN1.

Ni(1)-O(1)	2.028(2)	Ni(1)-N(2)	2.100(2)
Ni(1)-O(3)	2.068(2)	Ni(1)-N(3)	2.110(3)
Ni(1)-N(1)	2.140(3)	Ni(1)-N(4)	2.090(3)
O(1)-Ni(1)-O(3)	88.95(1)	O(3)-Ni(1)-N(4)	176.30(1)
O(1)-Ni(1)-N(1)	99.23(1)	N(1)-Ni(1)-N(2)	83.02(1)
O(1)-Ni(1)-N(2)	177.21(1)	N(1)-Ni(1)-N(3)	163.68(1)
O(1)-Ni(1)-N(3)	94.83(1)	N(1)-Ni(1)-N(4)	93.45(1)
O(1)-Ni(1)-N(4)	94.39(1)	N(2)-Ni(1)-N(3)	83.21(1)
O(3)-Ni(1)-N(1)	87.54(1)	N(2)-Ni(1)-N(4)	83.79(1)
O(3)-Ni(1)-N(2)	92.81(1)	N(3)-Ni(1)-N(4)	93.72(1)
O(3)-Ni(1)-N(3)	84.43(1)	Ni(1)-O(1)-C(1)	128.08(2)
Ni(2)-O(2)	2.118(2)	Ni(2)-N(6)	2.118(3)
Ni(2)-O(1W)	2.085(2)	Ni(2)-N(7)	2.080(2)
Ni(2)-N(5)	2.100(2)	Ni(2)-N(8)	2.107(3)
O(2)-Ni(2)-O(1W)	89.76(1)	O(1W)-Ni(2)-N(8)	92.82(1)
O(2)-Ni(2)-N(5)	87.66(1)	N(5)-Ni(2)-N(6)	163.86(1)
O(2)-Ni(2)-N(6)	83.12(1)	N(5)-Ni(2)-N(7)	84.36(1)
O(2)-Ni(2)-N(7)	93.67(1)	N(5)-Ni(2)-N(8)	94.08(1)
O(2)-Ni(2)-N(8)	176.68(1)	N(6)-Ni(2)-N(7)	83.05(1)
O(1W)-Ni(2)-N(5)	97.20(1)	N(6)-Ni(2)-N(8)	94.53(1)
O(1W)-Ni(2)-N(6)	95.98(1)	N(7)-Ni(2)-N(8)	83.70(1)
O(1W)-Ni(2)-N(7)	176.29(1)	Ni(2)-O(2)-C(1)	126.52(1)

En el compuesto MNITREN1, los iones metálicos se desvían del plano basal en 0.033(4) [Ni(1)] y 0.031(3) Å [Ni(2)] hacia las posiciones apicales N(1) [Ni(1)] y N(5) [Ni(2)], para el compuesto MNITREN2, el desplazamiento es 0.048(7) [Ni(1)] y 0.006(8) Å [Ni(2)] hacia las posiciones axiales N(3) [Ni(1)] y N(6) [Ni(2)].

**Tabla 3.5.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación de los dos iones metálicos Ni<sup>II</sup> en el compuesto MNITREN2.

Ni(1)-O(1)	2.049(4)	Ni(1)-N(2)	2.099(6)
Ni(1)-O(3)	2.107(4)	Ni(1)-N(3)	2.137(6)
Ni(1)-N(1)	2.121(6)	Ni(1)-N(4)	2.089(5)
O(1)-Ni(1)-O(3)	87.57(2)	O(3)-Ni(1)-N(4)	176.77(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	94.20(2)	N(1)-Ni(1)-N(2)	83.30(3)
O(1)-Ni(1)-N(2)	173.45(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	162.04(3)
O(1)-Ni(1)-N(3)	101.13(2)	N(1)-Ni(1)-N(4)	93.76(2)
O(1)-Ni(1)-N(4)	90.16(2)	N(2)-Ni(1)-N(3)	82.29(3)
O(3)-Ni(1)-N(1)	84.10(2)	N(2)-Ni(1)-N(4)	83.93(3)
O(3)-Ni(1)-N(2)	98.19(2)	N(3)-Ni(1)-N(4)	95.33(3)
O(3)-Ni(1)-N(3)	87.39(2)	Ni(1)-O(1)-C(1)	127.72(5)
Ni(2)-O(2)	2.121(4)	Ni(2)-N(6)	2.091(6)
Ni(2)-O(1W)	2.098(5)	Ni(2)-N(7)	2.074(5)
Ni(2)-N(5)	2.108(5)	Ni(2)-N(8)	2.066(6)
O(2)-Ni(2)-O(1W)	88.28(2)	O(1W)-Ni(2)-N(8)	91.28(3)
O(2)-Ni(2)-N(5)	88.54(2)	N(5)-Ni(2)-N(6)	161.60(2)
O(2)-Ni(2)-N(6)	80.51(2)	N(5)-Ni(2)-N(7)	82.85(3)
O(2)-Ni(2)-N(7)	95.16(2)	N(5)-Ni(2)-N(8)	94.22(3)
O(2)-Ni(2)-N(8)	177.24(3)	N(6)-Ni(2)-N(7)	83.46(3)
O(1W)-Ni(2)-N(5)	94.74(2)	N(6)-Ni(2)-N(8)	96.88(3)
O(1W)-Ni(2)-N(6)	99.63(3)	N(7)-Ni(2)-N(8)	85.41(3)
O(1W)-Ni(2)-N(7)	175.73(2)	Ni(2)-O(2)-C(1)	127.73(5)

### 3.2.2. Descripción del Ligando Malonato

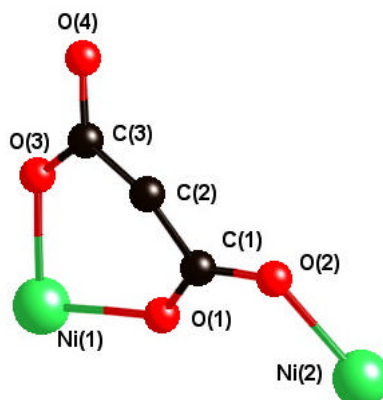
#### MNITREN1 y MNITREN2

El comportamiento del ion malonato es similar en los dos compuestos, por eso lo describimos conjuntamente.

Cada grupo malonato adopta simultáneamente, los modos de coordinación bidentado [a través de O(1) y O(3) al Ni(1)] y monodentado [a través de O(2) al Ni(2)], como se muestra en la figura 3.3.

El grupo malonato forma un anillo quelato en conformación de *bote* con  $\phi_2 = 57.52(3)^\circ$  y  $QT = 0.4922(3) \text{ \AA}$  para MNITREN1 y  $\phi = 59.79(6)^\circ$  y  $QT = 0.5903(7) \text{ \AA}$  para MNITREN2 [Cremer y Pople, 1975]. La distancia mínima entre átomos de oxígeno

de diferentes grupos carboxilato es 2.870(3) Å para el MNITREN1 y 2.876(7) Å, para el MNITREN2.



**Figura 3.3.** Conformación del ion malonato en los compuestos MNITREN1 y MNITREN2.

Las dimensiones del ion malonato se presentan en la tabla 3.6 y están de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía [Lis y Matuszewski, 1980 (a) y (b); Chattopadhyay *y col.*, 1993; Saadeh *y col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Calogero *y col.*, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Gil de Muro *y col.*, 1999; Gil de Muro *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b); Rodríguez-Martín *y col.*, 2001].

**Tabla 3.6.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MNITREN1	1.257(4)	1.518(3)	122.84(3)	118.55(2)	118.28(2)
MNITREN2	1.256(8)	1.511(10)	124.26(6)	117.86(6)	115.22(6)

El ángulo diedro formado por los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es 33.97(3)° para el MNITREN1 y 51.82(7)° para el MNITREN2. El puente carboxilato O(1)-C(1)-O(2) adopta la conformación *anti-syn*. En el compuesto MNITREN1, los átomos metálicos se desvían ligeramente del plano del grupo carboxilato puente en 0.015(4) [Ni(1)] y 0.024(4) Å [Ni(2)] (es decir, que ambos iones Ni(II) están en el plano definido por el grupo carboxilato O(1)-C(1)-O(2)) y en MNITREN2, 0.309(7) [Ni(1)] y 0.039(8) Å [Ni(2)], respectivamente.

El valor del ángulo diedro formado por el plano del puente carboxilato y el plano ecuatorial del Ni(1) es 21.10(3) y 26.71(5)° y con el plano basal del Ni(2) 42.97(1) y 42.20(4)° para el MNITREN1 y MNITREN2, respectivamente. El ángulo diedro sustentado por los planos basales de los iones metálicos unidos por el grupo carboxilato es 36.43(6) y 42.67(1)° [Ni(1) y Ni(2)] para los dos compuestos, respectivamente.

### 3.2.3. Descripción del Ligando *tren*

El ligando *tren* se une a los átomos de Ni(II) de forma tetradentada a través de sus cuatro átomos de nitrógeno. En los dos compuestos, las moléculas de *tren* presentan una cierta distorsión, sobre todo en el MNITREN2, debido al desorden térmico principalmente provocado por los enlaces de hidrógeno que se establecen entre los átomos de carbono y nitrógeno del ligando terminal y los átomos de cloro o flúor de los contraiones.

Las dimensiones de las moléculas de *tren* están dentro del rango encontrado en otros compuestos con éste ligando [Pierpont *y col.*, 1977 (a) y (b); Willet, 1987; Colpas *y col.*, 1990; Marzotto *y col.*, 1993; Castro *y col.*, 1997; Ohba *y col.*, 1997]. Las distancias y ángulos de enlace entre los nitrógenos centrales [N(2) y N(7)] y los átomos de carbono de las moléculas de *tren* reflejan una distorsionada geometría tetraédrica, siendo los ángulos de enlace apicales N(1)-Ni(1)-N(3) y N(5)-Ni(2)-N(6) de 163.67(1) y 163.86(1)° en el compuesto MNITREN1 y 162.04(3) y 161.60(2)° en MNITREN2, respectivamente.

### 3.2.4. Descripción Cristalina

#### MNITREN1 y MNITREN2

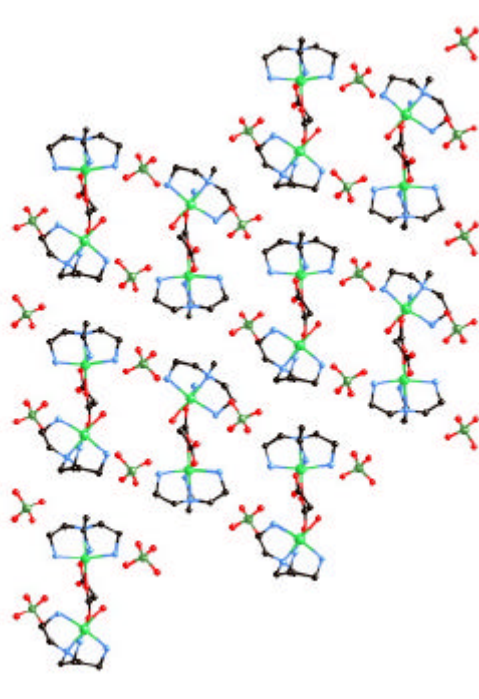
La estructura cristalina bidimensional consiste en unidades diméricas catiónicas [(*tren*)Ni( $\mu$ -mal)Ni(H<sub>2</sub>O)(*tren*)]<sup>2+</sup> y moléculas aniónicas no coordinadas, [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> en el compuesto MNITREN1 y [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> en el MNITREN2.

Estas unidades se apilan a lo largo del plano *ab* (figura 3.4 y figura 3.5) interaccionando entre sí a través de una red extensa de enlaces de hidrógeno entre el átomo de oxígeno carboxílico no coordinado del ion malonato y los átomos de nitrógeno de la *tren* de moléculas vecinas. En el compuesto MNITREN1, estos

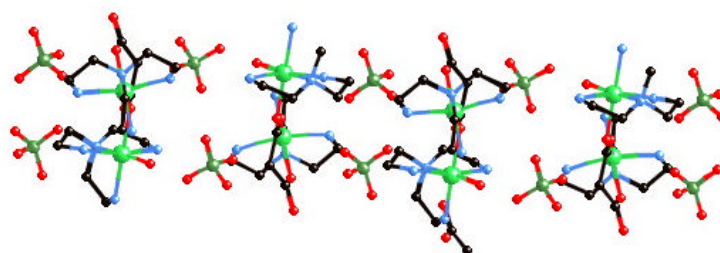
contactos se establecen entre los átomos O(4) y N(4) [3.141(4) Å y 156.21(2)° para N(4) ··· O(4A) y N(4)-H(4A) ··· O(4A) respectivamente, donde (A) =  $x-1, y, z$ ] y en el compuesto MNITREN2 entre O(4) y N(5) [3.096(8) Å y 120.54(4)° para N(5) ··· O(4B) y N(5)-H(5A) ··· O(4B) respectivamente, donde (B) =  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$  ].

En los dos compuestos, se establecen abundantes y débiles interacciones entre los oxígenos de las dos moléculas de perclorato y hexafluoruro y los átomos de nitrógeno de la amina [N ··· O(perclorato o hexafluoruro) > 3.02 Å en MNITREN1 (> 3.3 Å en MNITREN2) ] o los átomos de carbono de la tren [C ··· O(perclorato o hexafluoruro) > 3.4 Å en MNITREN1 (> 3.2 Å en MNITREN2) ], además de interacciones intermoleculares entre los átomos de la tren y las moléculas de agua de cristalización, que ayudan a la estabilidad de la estructura.

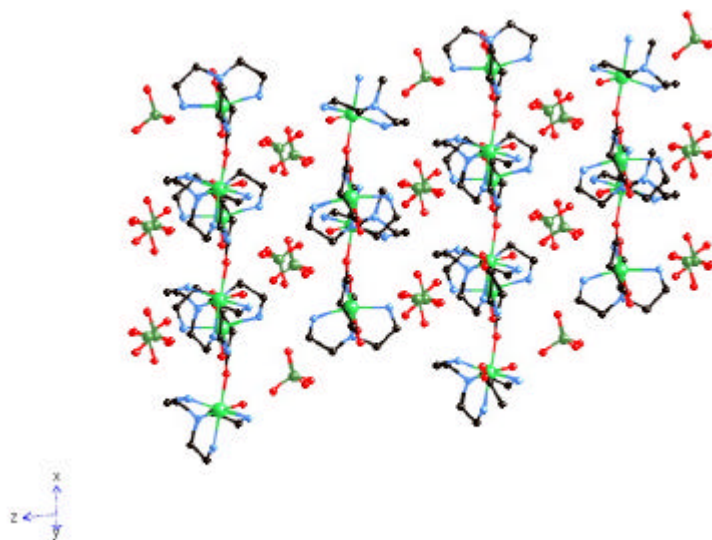
La distancia metal-metal intramolecular a través del puente carboxilato [O(1)-C(1)-O(2)] es de 5.247(1) y 5.311(2) Å para los compuestos MNITREN1 y MNITREN2, respectivamente, siendo ligeramente más pequeñas que las distancias Ni ··· Ni a través de otros grupos carboxilato puente como el oxalato 5.413(1) Å para [Ni<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(tren)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [Castro *y col.*, 1997] o el escuarato 5.224(1) Å [Ni<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(tren)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [Castro *y col.*, 1997].



(a)

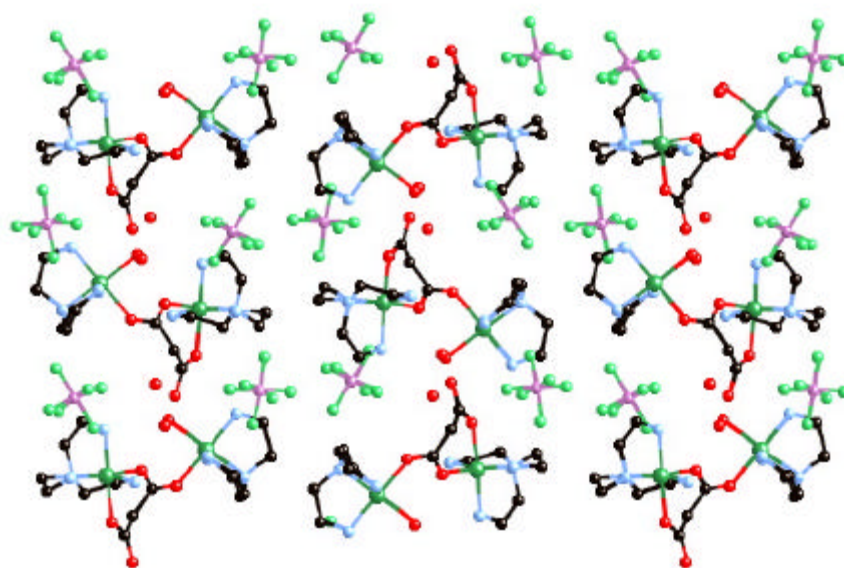


(b)

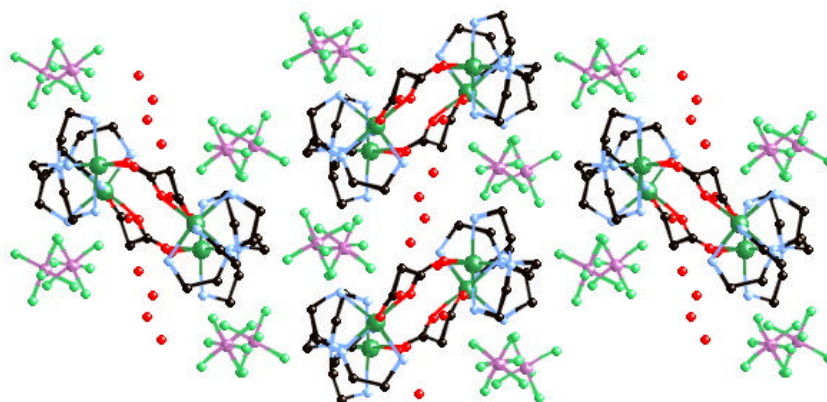


(c)

**Figura 3.4.** Comportamiento cristalino bidimensional para MNITREN1: (a) a lo largo del eje  $a$ ; (b) a lo largo del eje  $b$ ; (c) proyección en el plano [110].



(a)



(b)

**Figura 3.5.** Estructura cristalina en capas bidimensionales para el MNITREN2: (a) a lo largo del eje  $a$ ; (b) según el eje  $b$ .

La distancia Ni  $\cdots$  Ni más corta intermolecular en el compuesto MNITREN2 [6.398(2) Å para Ni(1)  $\cdots$  Ni(2I) donde (I) =  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ] es algo menor que la encontrada en el compuesto MNITREN1 [7.698 Å para Ni(1)  $\cdots$  Ni(2II) donde (II) =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ].

### 3.3. Estudio Magnético

Las propiedades magnéticas de los compuestos MNITREN1 y MNITREN2 se muestran en la figura 3.6 en la forma del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura [ $\chi_M T$ ] frente a  $T$ .

Tanto para el compuesto MNITREN1 como para el MNITREN2 los valores de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente se corresponden con el esperado para dos iones Ni(II) magnéticamente aislados [De Munno *y col.*, 1993; Calatayud *y col.*, 1996; Román *y col.*, 1996]. Sin embargo se observa que al bajar la temperatura los compuestos se comportan de forma diferente.

En el caso del compuesto MNITREN2  $\chi_M T$  aumenta ligeramente, alcanzando un máximo a  $T = 6$  K y luego desciende rápidamente. Este comportamiento es el característico de un dímero de Ni(II) en el que se verifica una débil interacción ferromagnética presentando a muy bajas temperaturas un desdoblamiento a campo cero o interacciones antiferromagnéticas entre las moléculas diméricas. Para el ajuste de los datos magnéticos de dímeros de Ni(II) existen varias ecuaciones con distintas

aproximaciones dependiendo del tipo de interacción y de la intensidad de ésta. Si las interacciones son fuertemente antiferromagnéticas se puede despreciar el efecto de un posible desdoblamiento a campo cero pues su contribución no es apreciable en la mayoría de los casos. En este caso podemos aplicar la siguiente ecuación [De Munno y col., 1993].

$$\chi_{MT} = \frac{2N\mathbf{b}^2 g^2}{k} \left[ \frac{\exp(J/kT) + 5\exp(3J/kT)}{1 + 3\exp(J/kT) + 5\exp(3J/kT)} \right] \quad (3.1)$$

Sin embargo, en el caso de que las interacciones sean débiles tanto en el caso de que sean ferromagnéticas como antiferromagnéticas nos vemos obligados a intentar ajustar los datos a la siguiente ecuación que considera el efecto de un desdoblamiento a campo cero para poder explicar el comportamiento de los datos magnéticos a bajas temperaturas [Ginsberg y col., 1972; De Munno y col., 1993]

$$\chi_M = \frac{2N\mathbf{b}^2 g^2}{3\mathbf{a}} \left( \frac{F_1}{kT} + \frac{2F_2}{D} + \frac{6a^2 F_3}{3J - \Delta} + \frac{6b^2 F_4}{3J + \Delta} \right) \quad (3.2)$$

Donde

$$F_1 = 1 + \exp(2x) + 4 \exp(2x+y)$$

$$F_2 = -1 + 2 \exp(2x+y) + \exp(y) - 2 \exp(2x)$$

$$F_3 = \exp(2x) - \exp((x/2) + z)$$

$$F_4 = \exp(2x) - \exp((x/2) - z)$$

$$\alpha = 2 + \exp(y) + \exp((x/2) - z) + \exp((x/2) + z) + 2 \exp(2x) + 2 \exp(2x+y)$$

$$x = J/kT$$

$$y = \Delta/kT$$

$$z = \Delta / kT$$

$$\Delta = [(3J+D)^2 - 8JD]^{1/2}$$

$$a = (9J - D + 3\Delta) / [(9J - D + 3\Delta)^2 + 8D^2]^{1/2}$$

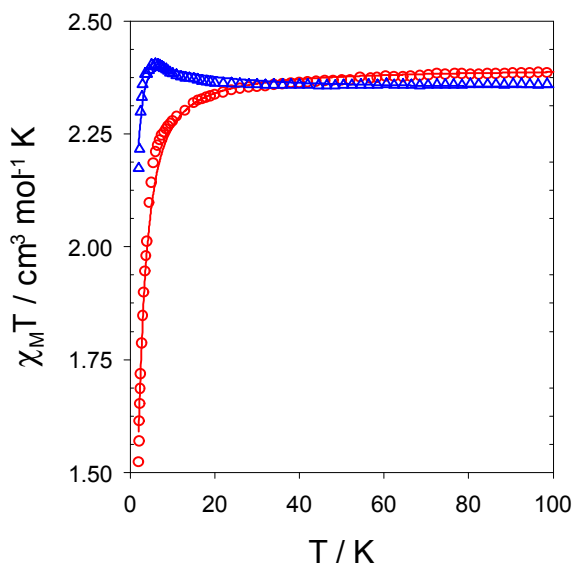
y

$$b = 2D[2/(9J - D + 3\Delta)^2 + 8D^2]^{1/2}.$$

El ajuste de los datos magnéticos del compuesto MNITREN2 nos da el siguiente resultado  $g = 2.164(1)$   $J = 0.19(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 3.28(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $R = 8.7 \times 10^{-4}$ . En la figura 3.6 se ha representado como línea continua el resultado del ajuste y aunque no se observan claramente se producen ciertas desviaciones a baja temperatura. El motivo de estas desviaciones es que esta ecuación está desarrollada para dos iones níquel equivalentes en los que  $g$  y  $D$  sean iguales. En nuestros compuestos los dos iones Ni(II),



si bien tienen entornos no muy diferentes, no son equivalentes y por este motivo se produce una desviación del valor ajustado con respecto del experimental.

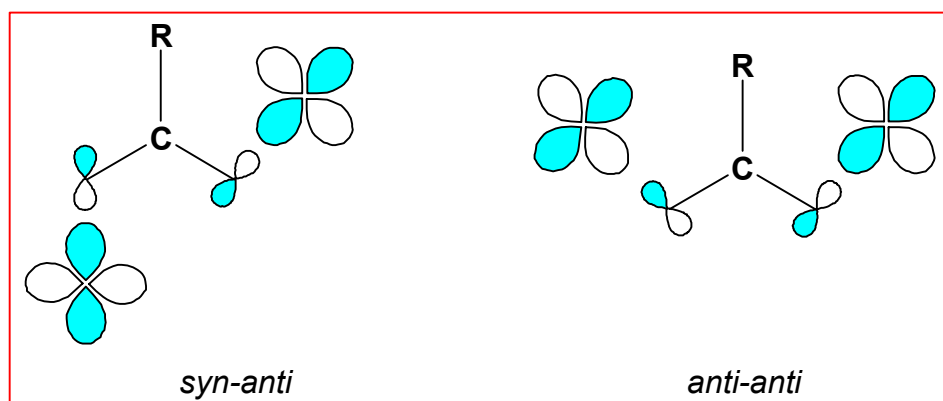


**Figura 3.6.** Variación del producto  $\chi_M T$  frente a  $T$  para los compuestos MNITREN1 (o) y MNITREN2 ( $\Delta$ ). Las líneas continuas son valores calculados a partir del ajuste con la ecuación 3.2.

En el caso del compuesto MNITREN1 el producto  $\chi_M T$  desciende progresivamente a medida que bajamos la temperatura, lo que es indicativo de la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Ni(II) a través del puente carboxilato. Aplicando la misma ecuación que en el caso anterior obtenemos que  $g = 2.175(3)$ ,  $J = -0.20(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 4.6(4) \text{ cm}^{-1}$  y  $R = 1.0 \times 10^{-4}$ . También se han representado los datos ajustados como línea continua y se observa una menor desviación que en el caso anterior.

En los dos compuestos, los valores del desdoblamiento a campo cero y  $g$  están en concordancia con los valores que normalmente se encuentran en el caso de iones Ni(II). Así podemos encontrar valores de  $D$  entre 3 y  $10 \text{ cm}^{-1}$  en el caso de dímeros y del orden de  $20 \text{ cm}^{-1}$  para cadenas [Ginsberg y col., 1972; De Munno y col., 1993; Calatayud y col., 1996; Román y col., 1996]. Los valores encontrados para  $J$  en los dos casos son indicativos de débiles interacciones. Este aspecto ya ha sido previamente comentado y se debe a la configuración *anti-syn* del puente carboxilato que une los iones Ni(II) ya que la eficacia del grupo carboxilato es drásticamente reducida con respecto a otros compuestos en los que los iones Ni(II) están unidos a través del modo *anti-anti* (esquema 3.I). Lo que resulta sorprendente es que en un caso la interacción sea

ferromagnética y en el otro sea antiferromagnética. El motivo de este diferente comportamiento se puede explicar en base a factores estructurales. En el caso del compuesto MNITREN1 el puente *anti-syn* conecta los dos iones Ni(II) pero la interacción es débil debido al escaso solapamiento entre los orbitales magnéticos de los iones. Sin embargo, los iones Ni(II) están muy poco desplazados del plano del puente carboxylato (Ni(1) 0.015 Å y Ni(2) 0.024 Å) por lo tanto aun siendo muy bajo el solapamiento está muy próximo al máximo que se puede alcanzar con esta configuración del puente, ya que la desviación de la planaridad del esqueleto NiCOCNi influye en la transmisión de la interacción magnética. Cuando todos los átomos están en el mismo plano dan un acoplamiento antiferromagnético como ocurre en MNITREN1. En cambio, cuando algunos de los átomos se desvían de la planaridad hay una importante reducción del solapamiento que acusa una importante disminución de la contribución antiferromagnética y la ferromagnética puede llegar a dominar. Esto es lo que ocurre en MNITREN2 donde los átomos de Ni(II) están desplazados del plano del puente carboxylato OCO [0.309 Å para el Ni(1) y 0.039 Å para el Ni(2)] provocando que la débil contribución antiferromagnética sea superada por la ferromagnética, provocando que el comportamiento total sea ferromagnético débil.



Esquema 3.I.

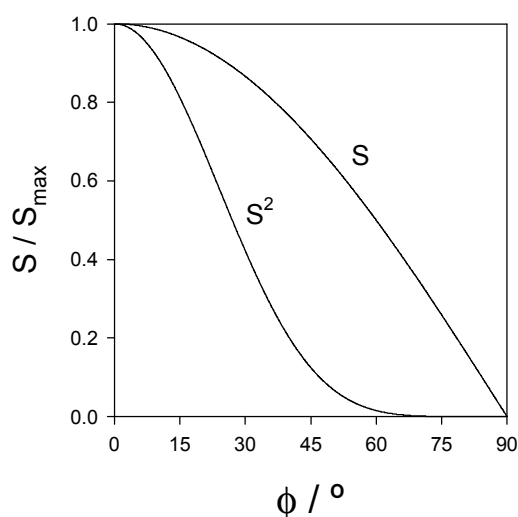
Según el modelo de Kahn [Kahn, 1993] la interacción magnética es el resultado de dos contribuciones una antiferromagnética y otra ferromagnética.

$$J = J_{AF} + J_F$$

La primera de ellas depende en gran medida del cuadrado del solapamiento entre los orbitales magnéticos y en estos compuestos, en los que la configuración del puente es *anti-syn*, está muy disminuido. Una reducción adicional del solapamiento (por el

desplazamiento fuera del plano del grupo carboxylato de alguno de los iones paramagnéticos) y por tanto del antiferromagnetismo puede dar como resultado que sea el término ferromagnético el que predomine, y esto es lo que creemos que ocurre en el compuesto MNITREN2.

En la figura 3.7 se muestra la variación del solapamiento ( $S$ ) y  $S^2$  entre un orbital  $p_x$  y un  $d_{x^2-y^2}$ , claramente se observa que pequeñas desviaciones del plano tienen una gran repercusión en el valor del cuadrado del solapamiento [Ribas Gispert, 2000]. Existen estudios muy detallados para dímeros de Cu(II) unidos por puentes hidroxilo y azido en los que se verifica una gran dependencia de  $J$  con el ángulo de enlace y en ellos se explica la naturaleza de la interacción en base a los mismos argumentos que los que aquí indicamos [Kahn, 1993]. No existen estudios similares para el caso del puente carboxylato y caso de disponer de más datos sería interesante llevarlos a cabo.



**Figura 3.7.** Variación del solapamiento ( $S$ ) y cuadrado del solapamiento ( $S^2$ ) entre orbitales  $p_x$  y  $d_{x^2-y^2}$ .

**Bibliografía**

- Brezina, F., Smékal, Z., Trávníček, Z., Sindelár, Z., Pastorek, R., Marek, J., *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1331.
- Calogero, S., Stievano, L., Diamandescu, L., Mihaila-Tarabasam, D., Valle, G., *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3953.
- Calatayud, M. L., Castro, I., Sletten, J., Cano, J., Lloret, F., Faus, J., Julve M., Seitz, G., Mann, K., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2858.
- Castro, I., Calatayud, M. L., Sletten, J., Lloret, F., Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 811.
- Colpas, G. J., Kumar, M., Day, R. O., Maroney, M. J., *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4779.
- Cradwick, P. D., Hall, D., *Acta Crystallogr.*, **1970**, *B26*, 1384.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *19*, 1354.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- De Munro, G., Julve, M., Lloret, F., Derory A., *J. Chem. Soc. Trans.* **1993**, 1179. (y sus referencias)
- Duggan, D. M., Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 2056.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3243.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Urriaga, M. K., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3360.
- Ginsberg, A.P., Martín, R.L., Brookes, R.W., Sherwood, R.C., *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2884.
- Kahn, O. "Molecular Magnetism". VCH Publishers, Inc., **1993**.
- Lis, T., Matuszewski, J., (a) *Pol. J. Chem.*, **1980**, *54*, 169; (b) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 996.
- Marzotto, A., Clemente, D. A., Valle, G., *Acta Crystallogr.*, **1993**, *C49*, 1252.
- Master, V. M., Bernhardt, P. V., Gahan, L. R., Moubaraki, B., Murray, K. S.; Berry, K. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2323.
- Ohba, M., Fukita, N., Okawa, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1733.
- Pierpont, C. G., Francesconi, L. C., Hendrickson, D. N., (a) *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1977; (b) *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2367.
- Ribas Gispert, J., "Química de Coordinación" Ediciones Omega, S.A. y EUB, Barcelona, **2000**.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *318*, 159.
- Roman, P., Guzmán-Mirallas, C., Luque, A., Beitia, J. I., Cano, J., Lloret, F., Julve, M., Alvarez, S., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3741.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 202.

Saadeh, S. M., Trojan, K. L., Kampf, J. W., Hatfield, W. E., Pecoraro, V. L., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3034.

Stiefel, E. I., Brown, G. F., *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 434.

Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, *C53*, 193.

Willet, R. D., *Acta Crystallogr.*, **1987**, *C43*, 1494.

## **CAPÍTULO 4**

En este capítulo se describe la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de dos compuestos de malonato de Cu(II), a los que hemos añadido dos ligandos rígidos terminales de la misma familia, el imidazol y el 2-metil-imidazol dando lugar a cadenas regulares. Los dos compuestos obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$\{\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{mal})\}_n$	MCUIM
$\{\text{Cu}(2\text{-MeIm})_2(\text{mal})\}_n$	MCUMEIM

Donde mal = ácido malónico, Im = imidazol y 2-MeIm = 2-metil-imidazol.

## 4.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 4.1.1. Síntesis

#### MCUIM

Una suspensión acuosa del ligando imidazol (5 mmol, 5 ml) fue añadida a una solución caliente de sulfato de cobre(II) pentahidratado (2.5 mmol, 20 ml). A ésta solución de color azul, se le añade malonato potásico en continua agitación (preparado en una relación estequiométrica de ácido malónico y carbonato potásico) disuelto en una mínima cantidad de agua (2.5 mmol, 5 ml). Cristales con forma de prisma de color azul púrpura, fueron obtenidos al cabo de una semana por lenta evaporación a temperatura ambiente.

#### MCUMEIM

Este compuesto fue preparado de forma análoga al anterior, pero usando el ligando 2-metil-imidazol en lugar del imidazol. Igualmente, se obtienen cristales de color azul púrpura, al cabo de una semana.

### 4.1.2. Análisis Cuantitativo

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

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MCUIM</b>	35.68	35.82	3.22	3.31	18.30	18.57
<b>MCUMEIM</b>	40.12	40.05	4.14	4.24	16.80	16.99

### 4.1.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de los compuestos a estudio.

**Tabla 4.1.** Datos cristalográficos para los compuestos MCUIM y MCUMEIM.

Compuesto	MCUIM	MCUMEIM
<b>Fórmula</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>
<b>Masa Molecular</b>	301.75	329.80
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Ortorrómico
<b>Grupo Espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<b>Tamaño (mm)</b>	0.45×0.30×0.20	0.60×0.13×0.10
<b>a (Å)</b>	7.791(2)	7.036(2)
<b>b (Å)</b>	7.634(2)	8.230(2)
<b>c (Å)</b>	19.364(4)	22.932(3)
<b>b (°)</b>	98.42(3)	90.00(1)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1139.3(5)	1327.9(5)
<b>Z</b>	4	4
<b>D<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</b>	1.759	1.650
<b>F(000)</b>	612	676
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.930	1.664



**Tabla 4.2.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MCUIM y MCUMEIM.

Compuesto	MCUIM	MCUMEIM
Radiación (Å)	Mo K $\alpha$ (0.71073)	Mo K $\alpha$ (0.71073)
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Rango de q (°)	2.70-29.96	2.63-29.97
Rango de índices	-10,3; -10,0; -26,27	-3,9; -4,11; 0,32
Refl. Recogidas	3308	2230
Refl. Observadas	2491	1810
N° de parámetros	205	186
Corr. de absorción	no	no
S	1.154	1.062
R (int)	0.011	0.003
M. de resolución	Patterson	Patterson
Restricciones	no	2
R (todas las reflexiones)	R = 0.069; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.117	R = 0.071; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.116
R (final I>2s(I))	R = 0.041; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.105	R = 0.041; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.105
Coef. Extinción	0.007(1)	-
Dr (eÅ <sup>-3</sup> )	0.855/ -1.053	0.718/ -0.675

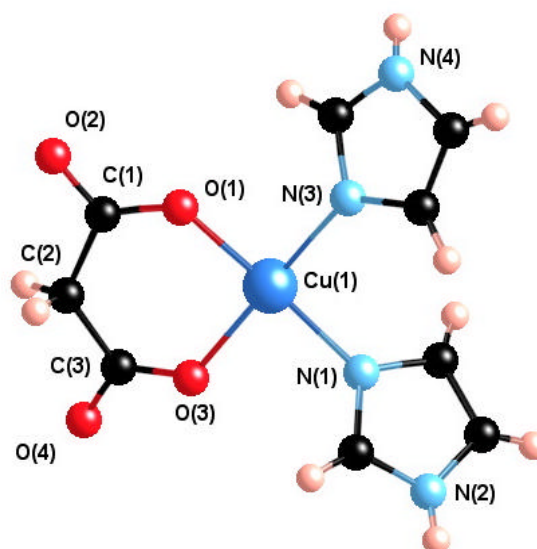
## 4.2. Estudio Estructural

### 4.2.1. Descripción Molecular

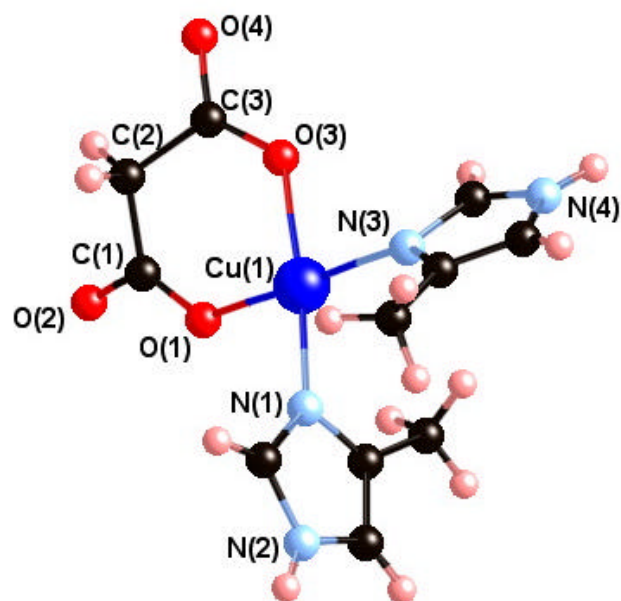
El comportamiento de los dos compuestos es similar, por ello, tanto la estructura molecular como la cristalina, las trataremos conjuntamente.

#### MCUIM y MCUMEIM

La unidad asimétrica está formada por un ion Cu(II) unido a un ion malonato quelato y dos moléculas del ligando rígido, imidazol en el compuesto MCUIM (figura 4.1a) y 2-metil-imidazol en el MCUMEIM (figura 4.1b).

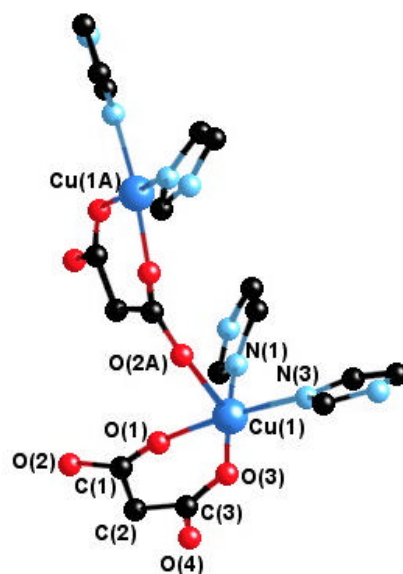


**Figura 4.1a.** Unidad asimétrica del compuesto MCUIM.

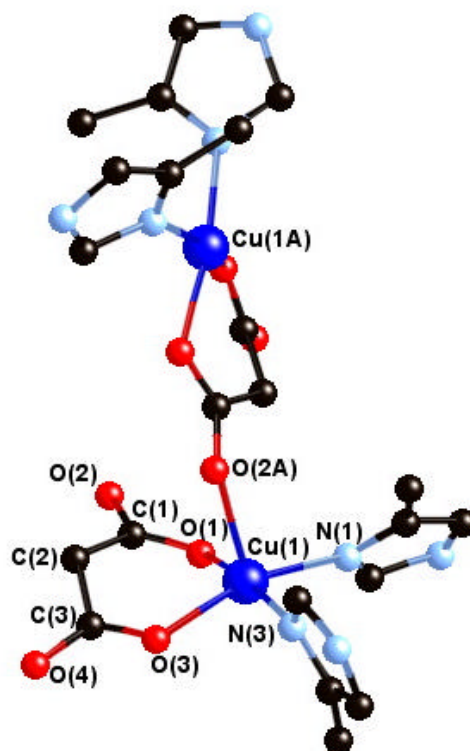


**Figura 4.1b.** Unidad asimétrica del compuesto MCUMEIM.

El ion metálico tiene una pentacoordinación que se completa con un átomo de oxígeno de otro malonato que hace de puente entre dos átomos metálicos (figura 4.2a y figura 4.2b).



**Figura 4.2a.** Estructura molecular del compuesto MCUIM.



**Figura 4.2b.** Estructura molecular del compuesto MCUMEIM.

La geometría de coordinación  $\text{CuN}_2\text{O}_3$  del ion metálico es una pirámide cuadrada distorsionada. Esta distorsión es mucho más pequeña en el primer compuesto (MCUIM), como lo indica el valor del factor  $\tau$  [Addison y *col.*, 1984] de 0.02 frente a 0.18 para MCUMEIM. Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del Cu(II) se muestran en las tablas siguientes:

**Tabla 4.3.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup> en MCUIM.

Cu(1)-O(1)	1.962(2)	Cu(1)-N(1)	1.999(2)
Cu(1)-O(2A)	2.394(2)	Cu(1)-N(3)	1.981(2)
Cu(1)-O(3)	1.932(2)		
O(1)-Cu(1)-O(2A)	92.47(1)	O(2A)-Cu(1)-N(3)	98.23(1)
O(1)-Cu(1)-O(3)	92.20(1)	O(3)-Cu(1)-N(1)	87.29(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	172.95(1)	O(3)-Cu(1)-N(3)	173.92(1)
O(1)-Cu(1)-N(3)	87.22(1)	N(1)-Cu(1)-N(3)	92.54(1)
O(2A)-Cu(1)-O(3)	87.84(1)	Cu(1)-O(1)-C(1)	125.70(2)
O(2A)-Cu(1)-N(1)	94.54(1)	Cu(1)-O(2A)-C(1A)	133.11(2)

(A) =  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ .**Tabla 4.4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup> en MCUMEIM.

Cu(1)-O(1)	1.992(4)	Cu(1)-N(1)	1.992(4)
Cu(1)-O(2A)	2.270(4)	Cu(1)-N(3)	2.024(4)
Cu(1)-O(3)	1.973(4)		
O(1)-Cu(1)-O(2A)	90.20(1)	O(2A)-Cu(1)-N(3)	99.07(1)
O(1)-Cu(1)-O(3)	89.59(1)	O(3)-Cu(1)-N(1)	86.97(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	170.86(2)	O(3)-Cu(1)-N(3)	160.11(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)	89.36(1)	N(1)-Cu(1)-N(3)	90.99(2)
O(2A)-Cu(1)-O(3)	100.80(1)	Cu(1)-O(1)-C(1)	123.80(3)
O(2A)-Cu(1)-N(1)	98.76(1)	Cu(1)-O(2A)-C(1A)	131.90(3)

(A) =  $x-1/2, -y+1/2, -z+2$ .

El plano basal está formado por dos átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato [O(1) y O(3)] del ion malonato quelato y dos átomos de nitrógeno [N(1) y N(3)] de los dos grupos monodentados de imidazol (MCUIM) o de los 2-metilimidazoles (MCUMEIM) y la posición apical está ocupada por un átomo de oxígeno carboxílico de otro ion malonato [O(2A) donde (A) =  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$  para el MCUIM y (A) =  $x-1/2, -y+1/2, -z+2$  para el MCUMEIM]. El ion metálico se desplaza del plano ecuatorial hacia la posición apical en 0.113(4) y 0.243(5) Å para el compuesto con Im y 2-MeIm, respectivamente.

El valor medio de la distancia Cu-O(carboxilato) en los dos compuestos [1.947(2) y 1.967(3) Å, para el MCUIM y MCUMEIM, respectivamente] es similar a

las encontradas en otros compuestos con malonatos de cobre [Hämäläinen y Pajunen, 1973; Kwik y col., 1986; Chattopadhyay y col., 1993; Tosik y col., 1995; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro y col., 1998; Ruiz-Pérez y col., 2000; Ruiz-Pérez y col., 2000; Rodríguez-Martín y col., 2001]. Las distancias de enlace Cu-N(Im) o Cu-N(2-MeIm) [1.990(2) y 2.008(4) Å, respectivamente] son mayores que las distancias de enlace Cu-O(mal), pero están de acuerdo con las encontradas en otros compuestos de malonato de Cu(II) con estos ligandos [Akhtar y col., 1968; Prout y col., 1971; Fransson y Lundberg, 1973; McFadden y col., 1976; Boukari y col., 1982; Julve y col., 1984; Geiser y col., 1987; Kwik y col., 1986; Lu y col., 1996; Xiong y col., 2001]. Una comparación entre las similares esferas de coordinación de los compuestos MCUIM y MCUMEIM, revela que las distancias y ángulos de enlace son ligeramente mayores en el segundo compuesto.

## 4.2.2. Descripción del Ligando Malonato

### MCUIM y MCUMEIM

En ambos compuestos, el ion malonato presenta la misma conformación mostrada en la figura 4.3, donde cada grupo malonato adopta simultáneamente un modo de coordinación bidentado [a través de O(1) y O(3) hacia el Cu(1)] y monodentada [a través de O(2) hacia Cu(1B) donde (B) =  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$  para MCUIM y (B) =  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$  para MCUMEIM]. La distancia mínima entre átomos de oxígeno de diferentes grupos carboxilato es 2.806(3) y 2.772(5) Å, para el MCUIM y MCUMEIM, respectivamente.

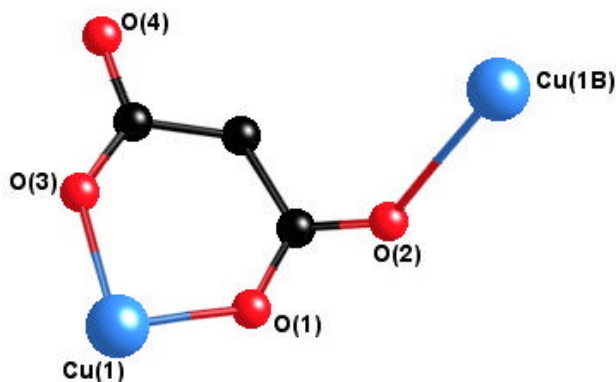


Figura 4.3. Conformación del ion malonato.

Las dimensiones del ion malonato de esta conformación se presentan en la tabla siguiente y están de acuerdo con los valores encontrados en otros malonatos de Cu(II) citados anteriormente.

**Tabla 4.5.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MCUIM	1.249(3)	1.495(4)	123.05(2)	118.45(2)	122.60(3)
MCUMEIM	1.256(6)	1.518(6)	122.55(5)	118.70(4)	118.60(4)

El anillo quelato adopta una conformación de *sobre* en ambos compuestos,  $\phi = 79.62(1)^\circ$  y  $QT = 0.230(2)$  Å para MCUIM y  $\phi = 11.87(4)^\circ$  y  $QT = 0.586(4)$  para MCUMEIM [Cremer y Pople, 1975].

El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es  $17.58(2)$  y  $27.86(5)^\circ$  para los compuestos MCUIM y MCUMEIM, respectivamente. Los ángulos diedros entre el plano ecuatorial del metal y los planos de los grupos carboxilato son  $20.87(1)$  y  $3.56(2)^\circ$  en el compuesto con Im y  $22.96(4)$  y  $25.68(5)^\circ$  para el que contiene 2-MeIm, respectivamente. El puente carboxilato O(1)-C(1)-O(2) adopta la conformación *anti-anti*. El átomo metálico se desvía del plano de este grupo carboxílico puente en  $0.836(4)$  Å [ $0.501(6)$  Å] para el Cu(1) en el MCUIM [para el MCUMEIM] y  $0.804(4)$  Å [ $0.633(6)$  Å] para el Cu(1B) en el MCUIM donde (B) =  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$  [en el MCUMEIM donde (B) =  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$ ]. Los valores del ángulo diedro entre el plano basal del Cu(1B) y el plano del grupo carboxílico puente son  $74.13(1)^\circ$  y  $74.07(4)^\circ$  para el MCUIM y MCUMEIM, respectivamente.

### 4.2.3. Descripción del Ligando Imidazol

Los grupos Im se unen al átomo de Cu(II) de forma monodentada a través de los átomos de nitrógeno N(1) y N(3). Estos grupos son prácticamente planos, siendo la desviación más larga al plano de  $0.052(3)$  Å para el C(7). El ángulo diedro entre los dos ligandos imidazol es  $52.31(1)^\circ$ . Los ángulos diedros entre el plano ecuatorial del Cu(1) y los planos medios de los imidazoles son  $28.20(1)$  y  $38.97(1)^\circ$ . Las distancias medias de enlace en el anillo C-N [ $1.345(4)$  Å] y C-C [ $1.344(4)$  Å] están de acuerdo con las

encontradas en otros compuestos con este ligando [Morehouse *y col.*, 1980; Antolini *y col.*, 1982; Clegg *y col.*, 1984].

#### 4.2.4. Descripción del Ligando 2-Metil-Imidazol

Al igual que en el compuesto MCUIM, los dos grupos 2-metil-imidazol se unen al ion metálico de forma monodentada y son prácticamente planos. Los dos anillos imidazol de este compuesto son también planos, siendo la desviación más corta al plano de 0.012(7) Å y la desviación para los carbonos metilos de 0.05(8) Å para el C(10) y 0.06(9) Å para el C(11). Los valores del ángulo diedro entre el plano ecuatorial del Cu(1) y los planos medios de los dos 2-MeIm son 82.4(1) y 81.88(1)°. El valor medio de las distancias de enlace dentro del anillo C-N [1.350(7) Å], C-C [1.321(6) Å] y C(Im)-C(metil) [1.488(8) Å] son similares a los encontrados en otros compuestos con este ligando [Julve *y col.*, 1984; Bencini *y col.*, 1985; Geiser *y col.*, 1987]. El valor del ángulo diedro entre los planos medios de los dos ligandos 2-MeIm es 74.88(2)°.

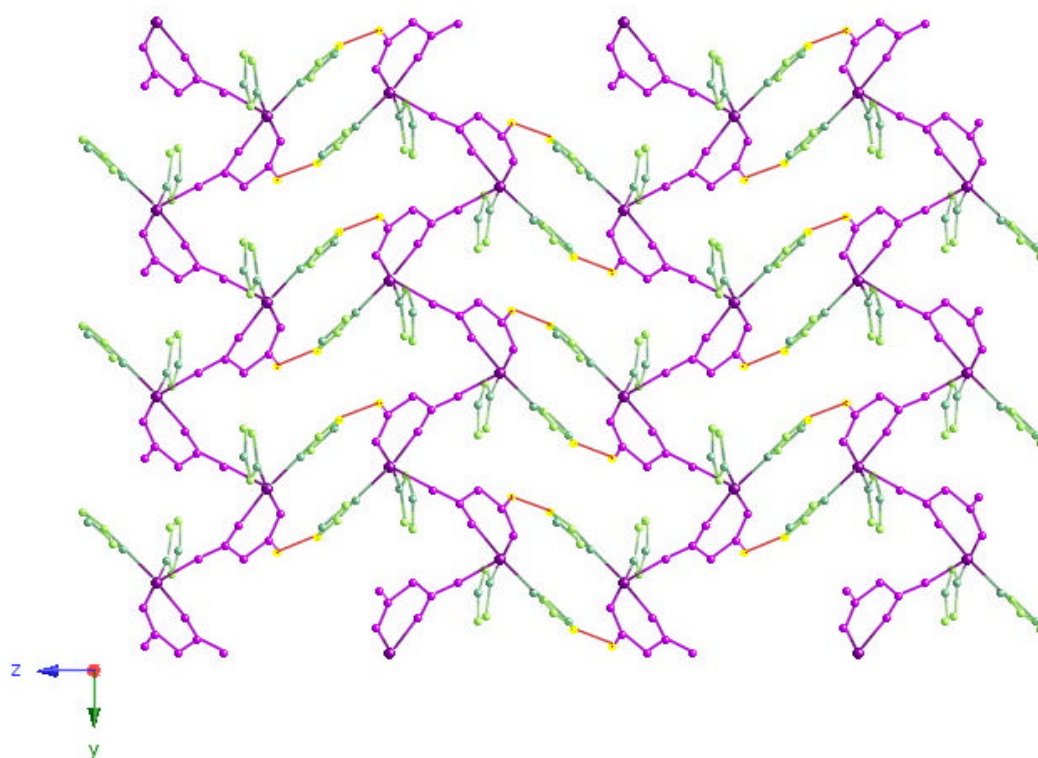
#### 4.2.5. Descripción Cristalina

##### MCUIM y MCUMEIM

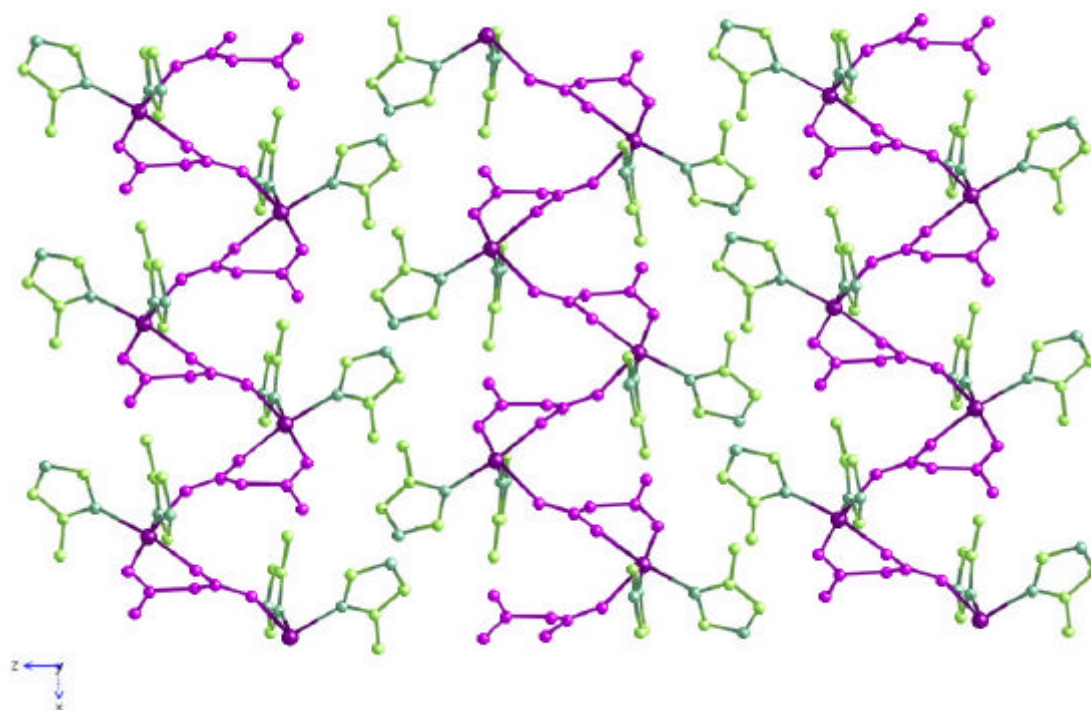
La estructura cristalina de ambos compuestos consiste en cadenas regulares en forma de *zig-zag* donde las entidades neutras [Cu(Im)<sub>2</sub>(mal)] (figura 4.2a) y [Cu(2-MeIm)<sub>2</sub>(mal)] (figura 4.2b), actúan como ligandos monodentados, las cuales están unidas a través de un puente carboxilato de un ion malonato en conformación *anti-anti*.

En el compuesto con grupos Im, las cadenas crecen a lo largo del eje *a* (figura 4.4) y a lo largo del eje *b* (figura 4.5) para el compuesto con 2-MeIm.

Las cadenas en el compuesto MCUIM se conectan a través de enlaces de hidrógeno (figura 4.4) entre el nitrógeno no coordinado [N(2)] del grupo imidazol y el átomo de oxígeno no coordinado [O(4)] del ion malonato [2.683(4) Å para N(2) ··· O(4C) donde (C) = -x+2, -y+2, -z]. En el compuesto MCUMEIM, los enlaces de hidrógeno (figura 4.6) que conectan las cadenas se establecen entre el nitrógeno no coordinado [N(4)] de un grupo 2-metil-imidazol y un átomo coordinado de oxígeno [O(2)] [3.185(7) Å para N(4) ··· O(2D); (D) = -x+1/2, -y-1/2, -z+2].



**Figura 4.4.** Proyección según el eje  $a$  de las cadenas en MCUIM y los enlaces de hidrógeno que se establecen entre cadenas (líneas discontinuas). Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.



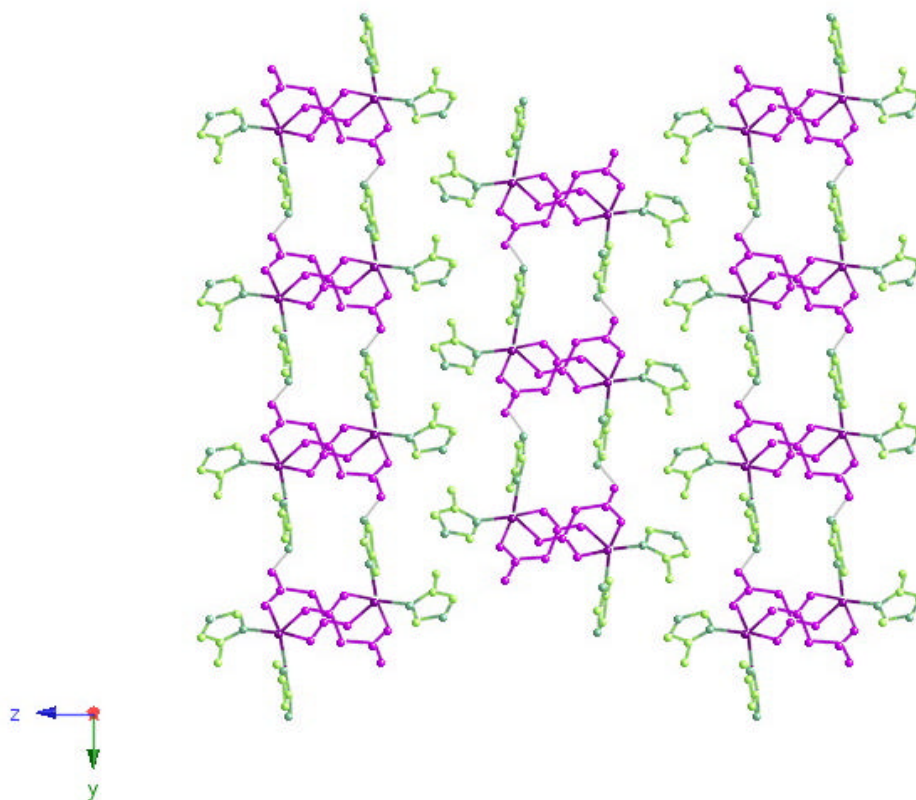
**Figura 4.5.** Proyección de las cadenas y el empaquetamiento de los ligandos 2-MeIm en forma de columna para el compuesto MCUMEIM.



Además en los dos compuestos se establecen, contactos C-H(Im o 2-MeIm) ··· O(mal) dentro de cada cadena que contribuyen a la estabilización de las estructuras cristalinas.

La distancia Cu ··· Cu, dentro de una cadena, a través del puente carboxilato [O(1)-C(1)-O(2)] [6.036(2) y 6.099(2) Å para el MCUIM y MCUMEIM, respectivamente] es mucho más pequeña que la distancia metal-metal más corta entre cadenas [7.791(2) y 8.231(3) Å, para cada uno de los compuestos, respectivamente].

Los ligandos Im y 2-MeIm (figura 4.4 y figura 4.6) de las cadenas se colocan paralelas formando columnas, cuya separación entre los anillos es de 5.205(1) Å para el compuesto MCUIM y 5.405(1) Å para MCUMEIM.



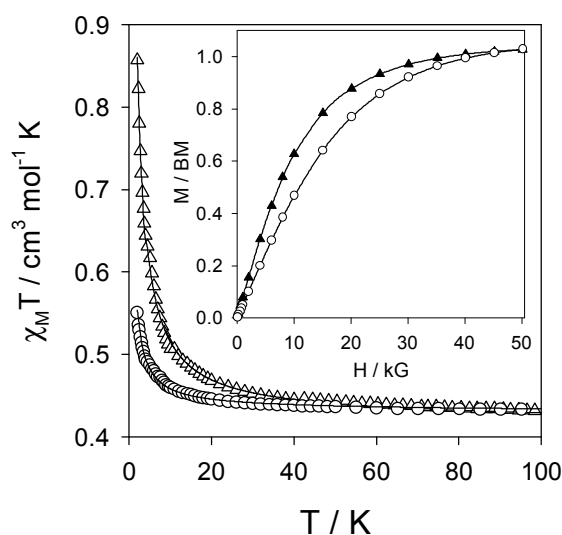
**Figura 4.6.** Proyección de la estructura cristalina de MCUMEIM a lo largo del eje *a* mostrando los enlaces de hidrógeno entre las cadenas (línea discontinua). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

### 4.3. Estudio Magnético

#### MCUIM y MCUMEIM

La dependencia térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar y la temperatura  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética molar por cada ion Cu(II)), para los dos compuestos se muestran en la figura 4.7. Los valores de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente son 0.41 (para el MCUIM) y 0.42  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  (para el MCUMEIM), valores éstos que son los esperados para un doblete de espín magnéticamente aislado. Estos valores aumentan continuamente al bajar la temperatura y crecen rápidamente por debajo de los 30 K alcanzando unos valores de 0.85 y 0.55  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  para los compuestos MCUIM y MCUMEIM, respectivamente.

La morfología de las curvas revela la presencia de importantes acoplamientos ferromagnéticos entre los iones de Cu(II), siendo la interacción magnética más intensa en el compuesto con grupos Im. La forma de la curva de magnetización a 2.0 K (figura 4.7) y el valor de la saturación, que es alcanzado aproximadamente en el máximo de campo magnético disponible, están de acuerdo con la presencia de acoplamientos ferromagnéticos en los dos compuestos.



**Figura 4.7.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para los compuestos MCUIM ( $\Delta$ ) y MCUMEIM (o). La línea continua corresponde al ajuste a través de la ecuación 4.1. La curva interna muestra la magnetización a 2.0 K.

Como las estructuras cristalinas de los compuestos consisten en cadenas regulares en las que los iones Cu(II) están unidos por puentes carboxilato del ion

malonato en la conformación *anti-anti*, por ello, nosotros hemos analizado sus propiedades magnéticas mediante la expresión numérica propuesta por Baker y Rushbrooke [Baker y *col.*, 1964], para una cadena uniforme ferromagnética de iones Cu

$$\chi_M = (N\beta^2 g^2 / 4kT) (A/B)^{2/3} \quad (4.1)$$

con:

$$A = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5 \quad (4.2)$$

$$B = 1.0 + 2.7979916y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4 \quad (4.3)$$

$$y = J/2KT.$$

Donde  $J$  es el parámetro de acoplamiento magnético dentro de una cadena y los otros símbolos tienen sus significados habituales.

El mejor ajuste realizado, usando un análisis de regresión no lineal da  $J = 1.64(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.12(1)$  y  $R = 5.7 \times 10^{-5}$  para el MCUIM y  $J = 0.39(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.15(1)$  y  $R = 1.5 \times 10^{-5}$  para el MCUMEIM, donde  $R$  es el factor de acuerdo definido por:  $R = \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calc}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$ .

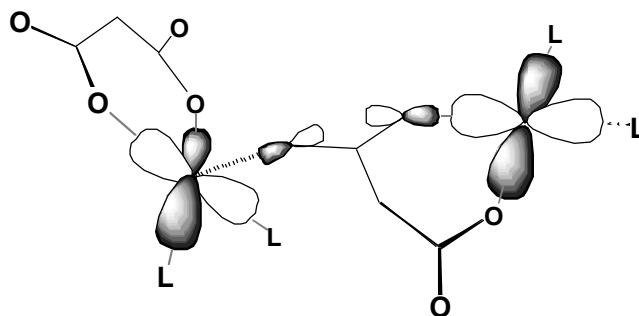
Si analizamos estos resultados magneto-estructurales debemos resaltar dos factores:

- (i) la débil magnitud y naturaleza ferromagnética del acoplamiento magnético dentro de la cadena
- (ii) el mayor acoplamiento magnético en el compuesto con los grupos Im.

El primer aspecto se justifica porque ese débil acoplamiento observado está de acuerdo con el camino de canje fuera del plano a través del grupo carboxilato puente en conformación *anti-anti* que está presente en ambos compuestos. El orbital magnético ( $d_{x^2-y^2}$ ) de cada ion Cu(II) se encuentra principalmente situado en el plano ecuatorial ya que está definido por los cuatro enlaces ecuatoriales Cu-N y Cu-O (esquema 4.I).

En la posición axial se espera una débil intensidad de espín, porque alguna mezcla del carácter  $d_{z^2}$  conduce a una distorsión del entorno metálico trigonal. El pequeño solapamiento entre los orbitales magnéticos de iones Cu(II) vecinos a través del camino de canje fuera del plano, el cual conecta el enlace ecuatorial Cu(1)-O(1) con uno axial Cu(1B)-O(2) [siendo el esqueleto Cu(1)-O(1)-C(1)-O(2)-Cu(1B)], reduce la contribución antiferromagnética, la cual es proporcional al cuadrado del solapamiento

entre los orbitales magnéticos en el modelo orbital de Kahn [Kahn, 1993]. En este modelo, el acoplamiento para un dímero de cobre(II) ( $J$ ) es la suma de dos términos de signos opuestos, uno antiferromagnético ( $J_{AF}$ ) y el otro ferromagnético ( $J_F$ ). Cuando el término  $J_{AF}$  es muy pequeño, el término  $J_F$  llega a ser dominante, hecho éste que sucede en nuestros compuestos.



**Esquema 4.I.**

Que el acoplamiento ferromagnético sea mayor en el compuesto MCUIM puede ser justificado en términos de que es más bajo el carácter bipiramidal trigonal del entorno del Cu(II) [ $\tau = 0.02$  en MCUIM y  $0.18$  en MCUMEIM]. Esto causa una relativa mayor participación de la contribución  $d_{z^2}$  en el orbital magnético para el compuesto con grupos 2-MeIm y entonces, un solapamiento algo mayor entre los orbitales magnéticos debería existir en este compuesto. El término  $J_{AF}$  está reforzado en el compuesto MCUMEIM con respecto al MCUIM y consecuentemente, el total acoplamiento magnético es menos ferromagnético en el compuesto con los grupos 2-metil-imidazol.

**Bibliografía**

- Addison, A., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., Verschoor, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- Akhtar, F., Goodgame, D. M. L., Goodgame, M., Rayner-Canham, G. W., Shapski, A. C., *Chem. Comm.*, **1968**, 1389.
- Antolini, L., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C., Saladini, M., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2263.
- Baker, G. A., Rushbrooke, G. S., Gilbert, H. E., *Phys. Rev.*, **1964**, *135*, A1272.
- Bencini, A., Gatteschi, D., Zanchini, C., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 700.
- Boukari, P., Busnot, A., Busnot, F., Leclaire, A., Bernard, M. A., *Acta Crystallogr.*, **1982**, *B38*, 2458.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Clegg, W., Acott, S. R., Garner, C. D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2581.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *19*, 1354.
- Fransson, G., Lundberg, B. S., *Acta Chem. Scand.*, **1973**, *27*, 3523.
- Geiser, U., Ramakrishna, B. L., Willet, R. D., Hulsbergen, F. B., Reedijk, J., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3750.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3243.
- Hämäläinen, R., Pajunen, A., *Suom Kemistil.*, **1973**, *B46*, 285.
- Julve, M., Verdaguer, M., Gleizes, A., Philoche-Levisalles, M., Kahn, O., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3808.
- Kahn, O., in *Molecular Magnetism*, ed. VCH, New York, **1993**, y las referencias que allí aparecen.
- Kwik, W. L., Ang, K. P., Chan, H. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2519.
- Li, J., Zhang, Y. G., Chen, J. H., Rui, L., Wang, Q. M., Wu, X. T., *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1117.
- Lu, Q., Reibenspies, J. H., Martell, A. E., Motekaitis, R. J., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2630.
- McFadden, D. L., McPhail, A. T., Garner, C. D., Mabbs, F. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 47.
- Morehouse, S. M., Polychronopoulou, A., Williams, G. J. B., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3558.
- Prout, C. K., Allison, G. B., Rossotti, F. J. C., *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3331.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *318*, 159.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, *C53*, 193.
- Tosik, A., Sieron, L., Bukowska-Strzyzewska, M., *Acta Crystallogr.*, **1995**, *C51*, 1987.
- Xiong, Y., Tong, M., An, T., Karlsson, H. T., *Acta Crystallogr.*, **2001**, *C57*, 1358.

## **CAPÍTULO 5**

En este capítulo, continuando con nuestra búsqueda magneto-estructural de compuestos homopolimetálicos con puente malonato, describimos la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de dos compuestos de malonato de cobre con dos ligandos flexibles la 2,4'-bipiridina y la 4,4'-bipiridina, el primero actúa como grupo terminal y el segundo como puente, dando lugar a redes bidimensionales cuadradas. Los dos compuestos que hemos obtenido son los que se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})(\text{mal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MCU2,4'-BPY
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{mal})_2]$	MCU4,4'-BPY

Donde mal = ácido malónico, 2,4'-bpy = 2,4'-bipiridina y 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridina.

## 5.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 5.1.1. Síntesis

#### MCU2,4'BPY

Los pequeños cristales cúbicos azules de este compuesto se obtuvieron por difusión lenta en un tubo en H. Inicialmente, se añaden 0.40 g de ácido malónico (2 mmol) a una suspensión acuosa (30 ml) de carbonato de cobre(II) (0.221 g, 1 mmol) manteniendo en continua agitación y calentamiento por debajo de los 50°C. La solución azul claro de malonato de Cu(II) (2 mmol) es filtrada y se deja enfriar hasta temperatura ambiente, luego se coloca en una de las ramas del tubo en H. En la otra rama, se coloca una solución agua:etanol (50:50) de 2,4'-bipiridina (10 ml, 0.10 g, 1 mmol). Al cabo de tres semanas se recogen los cristales aptos para nuestros estudios.

#### MCU4,4'BPY

Una solución acuosa de malonato de Cu(II) [Chattopadhyay y *col.*, 1993] con 4,4'-bipiridina en una relación molar 2:1 da lugar a este compuesto como un sólido azul policristalino. La insolubilidad de este compuesto en agua excluye la obtención de cristales para la difracción de rayos X por este procedimiento directo. Sin embargo, e igualmente que en el compuesto anterior, pequeños cristales cúbicos azul oscuro se obtuvieron por difusión lenta en un tubo en H donde una rama contenía malonato de

Cu(II) [Chattopadhyay y col., 1993] y en la otra una solución agua:etanol (50:50) de 4,4'-bpy. Al cabo de una semana se recogieron los cristales aptos para el estudio por difracción de rayos X.

### 5.1.2. Análisis Cuantitativo

En la siguiente tabla se presentan los valores experimentales y calculados del análisis de los elementos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en los dos compuestos.

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MCU2,4'-BPY</b>	36.46	36.85	7.08	7.45	4.30	4.29
<b>MCU4,4'-BPY</b>	36.46	36.70	3.15	3.06	5.48	5.35

### 5.2.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de los compuestos a estudio.

**Tabla 5.1.** Datos cristalográficos para los compuestos MCU2,4'-BPY y MCU4,4'-BPY.

Compuesto	MCU2,4'-BPY	MCU4,4'-BPY
<b>Fórmula</b>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cu <sub>1</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub>
<b>Masa Molecular</b>	375.82	523.4
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	I-42d	P42c
<b>Tamaño (mm)</b>	0.47x0.21x0.20	0.53x0.20x0.17
<b>a (Å)</b>	32.760(5)	16.331(3)
<b>b (Å)</b>	32.760(5)	16.331(3)
<b>c (Å)</b>	7.609(1)	7.560(1)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	8166.70(2)	2016.3(6)
<b>Z</b>	16	4
<b>D<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</b>	1.222	1.724
<b>F(000)</b>	3088.0	1056.0



<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.098	2.166
----------------------------	-------	-------

**Tabla 5.2.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MCU2,4'-BPY y MCU4,4'-BPY.

Compuesto	MCU2,4'-BPY	MCU4,4'-BPY
<b>Radiación (Å)</b>	Nonius Kappa CCD Mo K <sub>α</sub> (0.71073)	Enraf-Nonius MACH3 Mo K <sub>α</sub> (0.71073)
<b>Temperatura (K)</b>	293(2)	293(2)
<b>Rango de q (°)</b>	2.49-30.00	2.50-30.00
<b>Rango de índices</b>	-42,26;-46,9;-5,10	-22,0; -22,0; 0,10
<b>Refl. Recogidas</b>	15121	3259
<b>Refl. Observadas</b>	5936	1671
<b>Nº de parámetros</b>	209	161
<b>Corr. de absorción</b>	no	P-Ψscan
<b>T mín.</b>	-	0.653
<b>T máx.</b>	-	0.967
<b>S</b>	0.962	1.031
<b>R (int)</b>	0.105	0.784
<b>M. de resolución</b>	Patterson	Patterson
<b>Restricciones</b>	no	no
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R = 0.1820; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.2641	R = 0.2506; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1513
<b>R (final I&gt;2s(I))</b>	R = 0.0907; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.2255	R = 0.052; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1306
<b>Coef. Extinción</b>	0.004(6)	0.003(1)
<b>Parámetro de Flack</b>	-	0.08(5)
<b>Dr (eÅ<sup>-3</sup>)</b>	1.109/ -0.955	0.901/ -0.670

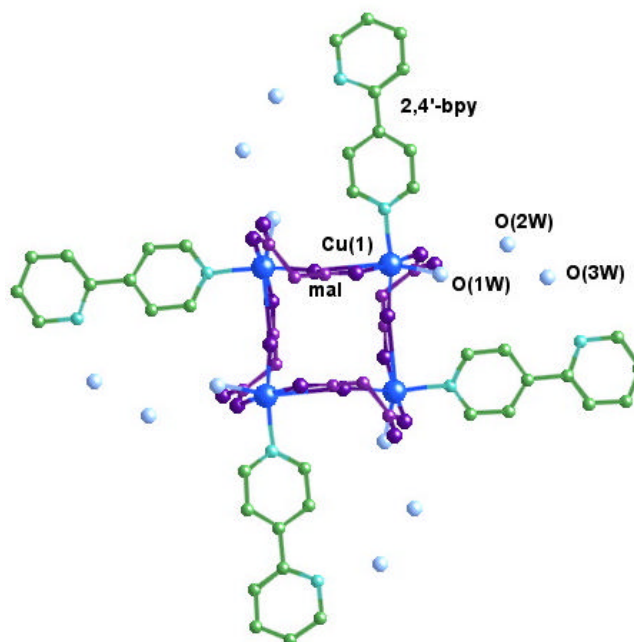
## 5.2. Estudio Estructural

### 5.2.1. Descripción Molecular

#### MCU2,4'-BPY

La estructura molecular está formada por pequeños cuadrados (figura 5.1) con los átomos de Cu(II) en cada esquina y un ion malonato en cada lado, respectivamente.

Cada uno de los átomos de cobre de esta unidad tetranuclear, está unido a un ligando terminal monodentado, 2,4'-bipiridina. Además, hay dos moléculas de agua de cristalización que se colocan fuera del tetrámero. Las dimensiones de ésta cavidad son  $4.670(1) \times 4.670(1)$  Å, siendo los ángulos formados por los lados  $[90.70(2)^\circ]$ , prácticamente iguales a los  $90^\circ$  de un cuadrado.



**Figura 5.1.** Entidad molecular tetramérica del MCU2,4'-BPY.

Cada átomo de Cu(II) presenta un entorno piramidal cuadrado ligeramente distorsionado, cuyo valor del parámetro geométrico  $\tau$  es de 0.15 [Addison y Rao, 1984]. El plano basal está formado por dos átomos de oxígeno carboxílicos del ion malonato quelato [O(1) y O(3)], un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato de otro ion malonato [O(2A) donde (A) = y, -x+2, -z] y un átomo de nitrógeno [N(1)] de una molécula de 2,4'-bpy, donde la posición apical está ocupada por una molécula de agua [O(1W)]. Las distancias y ángulos de enlace del entorno metálico se muestran en la tabla 5.3.

El valor medio de la distancia de enlace Cu-O(mal) [ $1.963(5)$  Å] está dentro del rango observado para otros compuestos que contienen malonato de Cu(II) [Hämäläinen y Pajunen, 1973; Kwik y col., 1986; Colacio y col., 1990; Colacio y col., 1992; Chattopadhyay y col., 1993; Tosik y col., 1995; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro y col., 1998; Gil de Muro y col., 1999; Ruiz-Pérez y col., 2000 (a) y (b)]. Las distancias

de enlace Cu-N(2,4'-bpy) [2.022(6) Å] son un poco más largas que las Cu-O(mal) y que las encontradas en otro compuesto de Cu(II) con ligando 2,4'-bpy, 2.013(10) Å para [Cu(2,2'-bpy)(2,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [Carlucci *y col.*, 2000]. Además, son más cortas que las observadas para otros iones metálicos: Mn-N(2,4'-bpy), 2.256(8) Å (para el compuesto MMN2,4'-BPY, *ver capítulo 9*), Co-N(2,4'-bpy), 2.153(2) Å para [Co(2,4'-bipy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] [Wang *y col.*, 1999].

**Tabla 5.3.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup>

Cu(1)-O(1)	1.963(5)	Cu(1)-O(1W)	2.204(6)
Cu(1)-O(2A)	1.986(5)	Cu(1)-N(1)	2.022(6)
Cu(1)-O(3)	1.939(5)		
O(1)-Cu(1)-O(2A)	90.66(2)	O(2A)-Cu(1)-N(1)	91.18(2)
O(1)-Cu(1)-O(3)	88.93(2)	O(3)-Cu(1)-O(1W)	93.25(2)
O(1)-Cu(1)-O(1W)	92.74(2)	O(3)-Cu(1)-N(1)	88.07(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)	166.10(2)	O(1W)-Cu(1)-N(1)	100.98(2)
O(2A)-Cu(1)-O(3)	175.14(2)	Cu(1)-O(1)-C(1)	122.07(4)
O(2A)-Cu(1)-O(1W)	91.61(2)	Cu(1)-O(2A)-C(1A)	111.44(4)

(A) = y, -x+2, -z.

El átomo de cobre está desplazado 0.161(7) Å del plano basal hacia la posición apical. Los planos ecuatoriales de dos iones metálicos vecinos unidos a través del ion malonato forman un ángulo diedro de 70.99(1)°.

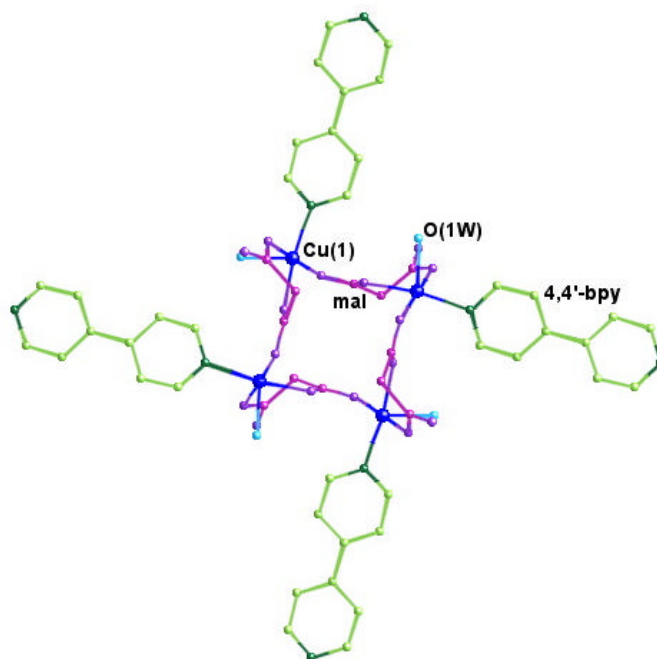
### MCU4,4'-BPY

La estructura molecular está formada por pequeños cuadrados planos con los iones Cu(II) como cationes y malonatos aniónicos en cada esquina y lados, respectivamente (figura 5.2).

Cada átomo de cobre de ésta unidad tetranuclear está unido a otro a través de un ligando 4,4'-bpy bis-monodentada formando un largo cuadrado en el cual cada lado está constituido por un grupo malonato y una molécula de 4,4'-bpy (figura 5.3).

De esta manera, se crean capas alternadas con cavidades de dos tamaños cuyas dimensiones son 15.784(1)×15.784(1) Å y 4.644(1)×4.644(1) Å, respectivamente y no hay moléculas de solución en ellas, además los ángulos formados por los lados de estas cavidades [89.90(2) y 90.10(2)°, respectivamente] son prácticamente iguales al ángulo

de 90° de un cuadrado. Las dimensiones de la cavidad pequeña son menores a las encontradas en el compuesto MCU2,4'-BPY, cuya estructura es similar a ésta, con la diferencia que en este caso, hemos conseguido unir los tetrámeros aislados del compuesto con 2,4'-bpy, mediante el ligando puente bis-monodentado 4,4'-bipiridina.

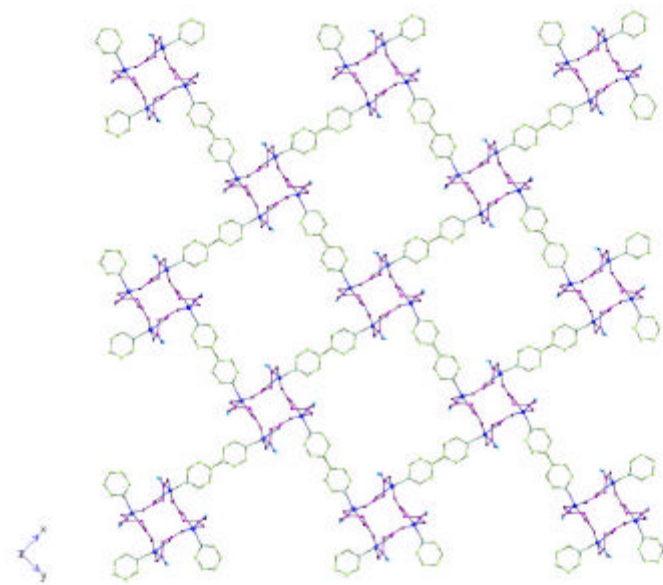


**Figura 5.2.** Entidad molecular tetramérica par MCU4,4'-BPY.

Cada átomo de cobre(II) exhibe un entorno piramidal cuadrado ligeramente distorsionado, cuyo valor del parámetro geométrico  $\tau$  es de 0.14 [Addison y Rao, 1984]. Dos átomos de oxígeno carboxílicos de dos grupos carboxilato del ion malonato quelato [O(1) y O(3)], un átomo de oxígeno de otro ion malonato [O(2A) donde (A) =  $-x+1, y, -z$ ] y un átomo de nitrógeno [N(1)] de una molécula de 4,4'-bpy forman el plano basal donde la posición apical está ocupada por una molécula de agua [O(1W)].

Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del metal se muestran en la tabla 5.4. El valor medio de las distancias de enlace del Cu al malonato [1.954(6) Å] está de acuerdo con los valores del compuesto MCU2,4'-BPY y dentro del rango observado para otros compuestos que contienen malonato de Cu(II), citados anteriormente. Las distancias de enlace Cu-N(4,4'bpy) también están de acuerdo con artículos de compuestos de Cu(II) con la 4,4'-bipiridina como puente [Julve y col., 1987; Slangen y col., 1993; Tong y col., 1998], pero menores que las observadas para

compuestos con Co(II) [2.206(4) Å] con una fórmula molecular similar a la de nuestro compuesto [Co<sub>2</sub>(mal)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [Lightfoot y Snedden, 1999].



**Figura 5.3.** Vista de los dos tipos de cavidades que se forman en MCU4,4'-BPY.

**Tabla 5.4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup>

Cu(1)-O(1)	1.984(5)	Cu(1)-O(1W)	2.225(6)
Cu(1)-O(2A)	1.957(6)	Cu(1)-N(1)	2.043(6)
Cu(1)-O(3)	1.922(6)		
O(1)-Cu(1)-O(2A)	89.30(2)	O(2A)-Cu(1)-N(1)	92.78(3)
O(1)-Cu(1)-O(3)	89.87(2)	O(3)-Cu(1)-O(1W)	91.97(3)
O(1)-Cu(1)-O(1W)	90.53(2)	O(3)-Cu(1)-N(1)	87.20(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	167.56(2)	O(1W)-Cu(1)-N(1)	101.64(2)
O(2A)-Cu(1)-O(3)	175.96(3)	Cu(1)-O(1)-C(1)	121.30(5)
O(2A)-Cu(1)-O(1W)	91.99(3)	Cu(1)-O(2A)-C(1A)	109.91(5)

(A) = -x+1, y, -z.

El átomo de cobre está desplazado 0.1419(1) Å del plano basal medio hacia la posición apical. El ángulo diedro entre los planos ecuatoriales de los átomos de cobre vecinos dentro de la cavidad donde el malonato actúa de puente es 72.72(1)°.

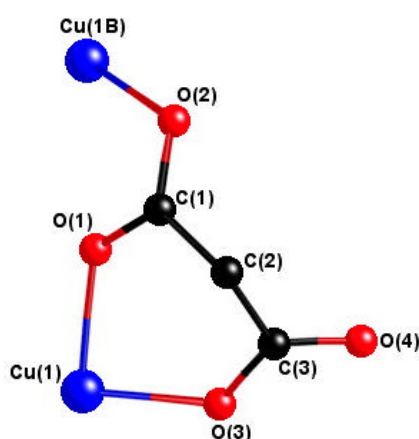
## 5.2.2. Descripción del Ligando Malonato

### MCU2,4'-BPY y MCU4,4'-BPY

El comportamiento del ion malonato es similar en los dos compuestos, por eso lo describimos conjuntamente.

Cada grupo malonato adopta simultáneamente, los modos de coordinación bidentado [a través de O(1) y O(3) al Cu(1)] y monodentado [a través de O(2) al Cu(1B)], como se muestra en la siguiente figura 5.4.

El ion malonato forma un anillo quelato de conformación de *bote* con  $\phi = 0.22(5)^\circ$  y  $QT = 0.7798(7) \text{ \AA}$  para MCU2,4'-BPY y  $\phi = 4.89(5)^\circ$  y  $QT = 0.7888(1) \text{ \AA}$  para MCU4,4'-BPY [Cremer y Pople, 1975]. La distancia mínima entre átomos de oxígeno de diferentes grupos carboxilato es  $2.734(7)$  y  $2.759(8) \text{ \AA}$ , para ambos compuestos.



Para el MCU2,4'-BPY: (B) =  $-y+2, x, -z$ .

Para el MCU4,4'-BPY: (B) =  $-y+1, x, -z$ .

**Figura 5.4.** Conformación del ion malonato en ambos compuestos.

Las dimensiones del ion malonato se presentan en la tabla 5.5 y están de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía [Chattopadhyay y *col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro y *col.*, 1998; Ruiz-Pérez y *col.*, 2000; Ruiz-Pérez y *col.*, 2000; Ruiz-Pérez y *col.*, 2000 (a) y (b)].

**Tabla 5.5.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MCU2,4'-BPY	1.256(9)	1.510(11)	122.57(7)	118.68(6)	109.07(6)
MCU4,4'-BPY	1.250(2)	1.526(1)	122.41(3)	118.75(1)	106.80(1)

El valor del ángulo sustentado por el malonato bidentado al átomo de Cu(II) es 88.93(2) y 89.87(2)°, para MCU2,4'-BPY y MCU4,4'-BPY, respectivamente. El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es 59.07(8)° [MCU2,4'-BPY] y 114.33(7)° [MCU4,4'-BPY]. El puente carboxilato O(1)-C(1)-O(2) adopta la conformación *anti-syn*. El átomo metálico se desvía del plano de éste grupo carboxílico puente en 0.193(7) Å para el Cu(1) y 0.096(7) Å para el Cu(1B), donde (B) = -y+2, x, -z para el compuesto con la 2,4'-bpy y 0.1552(8) Å para el Cu(1) y 0.089(8) Å para el Cu(1B), donde (B) = -y+1, x, -z, en el compuesto con la 4,4'-bpy. El valor del ángulo diedro del plano ecuatorial del Cu(1) y el del puente carboxilato es de 42.19(5)° y 138.3(5)°, para MCU2,4'-BPY y MCU4,4'-BPY, respectivamente. El ángulo diedro formado entre los planos basales de los dos iones metálicos unidos por el grupo carboxilato puente [Cu(1) y Cu(1B)] es de 70.82(1)° y 72.94(2)°, para los dos compuestos respectivamente.

### 5.2.3. Descripción del Ligando 2,4'-Bipiridina

El ligando 2,4'-bipiridina se une al átomo de Cu(II) de forma monodentada a través del átomo de nitrógeno N(1) del grupo 4-piridil, en cambio el nitrógeno del grupo 2-piridil [N(2)] no se coordina. La molécula presenta una cierta distorsión debido al desorden térmico que presenta la estructura. Las dimensiones de la molécula están de acuerdo con los valores encontrados en otros compuestos con este ligando [Tong y col., 1998; Tong y col., 1998; Wang y col., 1999; Carlucci y col., 2000]. La distancia carbono-carbono entre los anillos es de 1.480(11) Å. Los dos anillos piridínicos de la 2,4'-bpy no son coplanarios formando un ángulo diedro de 29.28(3)°.

### 5.2.4. Descripción del Ligando 4,4'-Bipiridina

El ligando 4,4'-bpy en MCU4,4'-BPY está bis-monodentado a los átomos de Cu(II), actuando como puente entre ellos, contribuyendo así a la formación de la

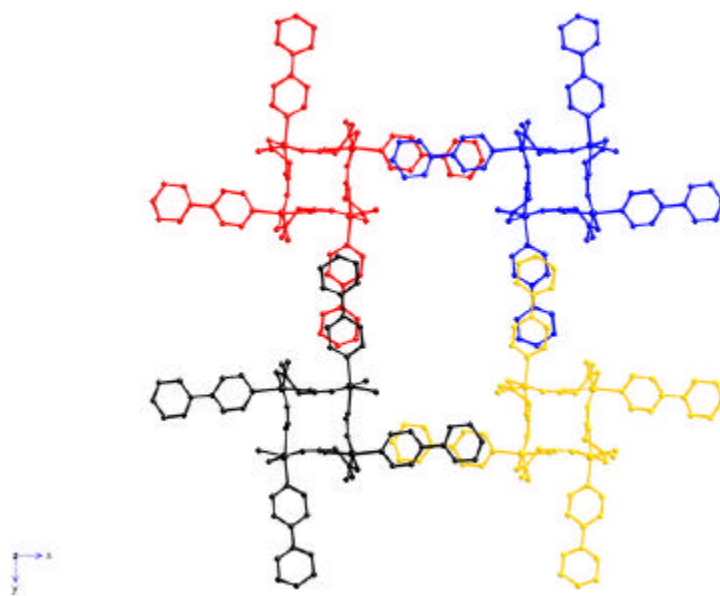
estructura en redes cuadradas bidimensionales. La distancia carbono-carbono entre anillos piridínicos es de 1.484(1) Å. Los anillos piridínicos son planos pero la 4,4'-bpy se desvía algo de la planaridad [el ángulo diedro entre los dos anillos piridínicos es de 18.02(4)°]. El valor del ángulo diedro entre los planos ecuatoriales de los iones Cu(II) unidos a través de la 4,4'-bpy es 16.62(2)°.

### 5.2.5. Descripción Cristalina

#### MCU2,4'-BPY

La estructura cristalina consiste en redes cuadradas bidimensionales aisladas, donde los átomos de Cu(II) están unidos por iones malonato. En este caso, las unidades tetraméricas no se unen debido a que el grupo 2,4'-bpy actúa como ligando terminal.

Las capas se apilan paralelamente, unas sobre otras, a lo largo del eje tetragonal *c* (figura 5.5) con una separación entre capas de 3.888(4) Å (coincidiendo con la separación entre las moléculas de 2,4'-bpy de diferentes capas), provocando débiles interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las 2,4'-bipiridinas.



**Figura 5.5.** Empaquetamiento del compuesto MCU2,4'-BPY a lo largo del eje *c*, donde se aprecian las unidades tetraméricas.

Si observamos la figura 5.5, las moléculas de 2,4'-bpy de dos capas diferentes se alternan de forma que sustentan un ángulo de 10.90(12)°. Además, la estructura cristalina de éste compuesto, pone de manifiesto como los tetrámeros aislados de



malonatos de Cu(II) con la 2,4'-bipiridina se colocan en el plano creando canales rectangulares, en cuyo interior se colocan las moléculas de agua de cristalización [O(2W) y O(3W)].

Las unidades bidimensionales interaccionan entre sí a través de una red compleja de enlaces débiles de hidrógeno del tipo C-H ··· O(mal) y C-H ··· OW entre los átomos de carbono de la 2,4'-bpy, los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato del ion malonato y las moléculas de agua de cristalización. Además, se establecen enlaces de hidrógeno entre el nitrógeno de la 2,4'-bpy no coordinado [N(2)] y una molécula de agua de cristalización [O(3W)] [2.433 Å para O(3W) ··· N(2)].

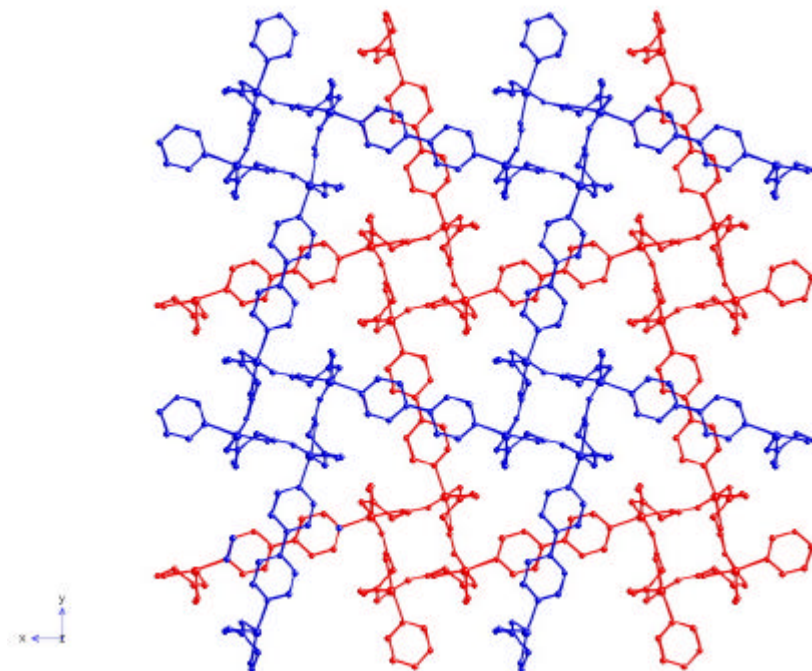
La distancia Cu ··· Cu a través del puente carboxilato [O(1)-C(1)-O(2)] es de 4.670(1) Å, más corta que la encontrada en los compuestos MCUIM y MCUMEIM [6.036(2) y 6.099(2) Å, respectivamente] (*ver capítulo 4*) y entre diferentes capas es de 7.609(2) Å.

### MCU4,4'-BPY

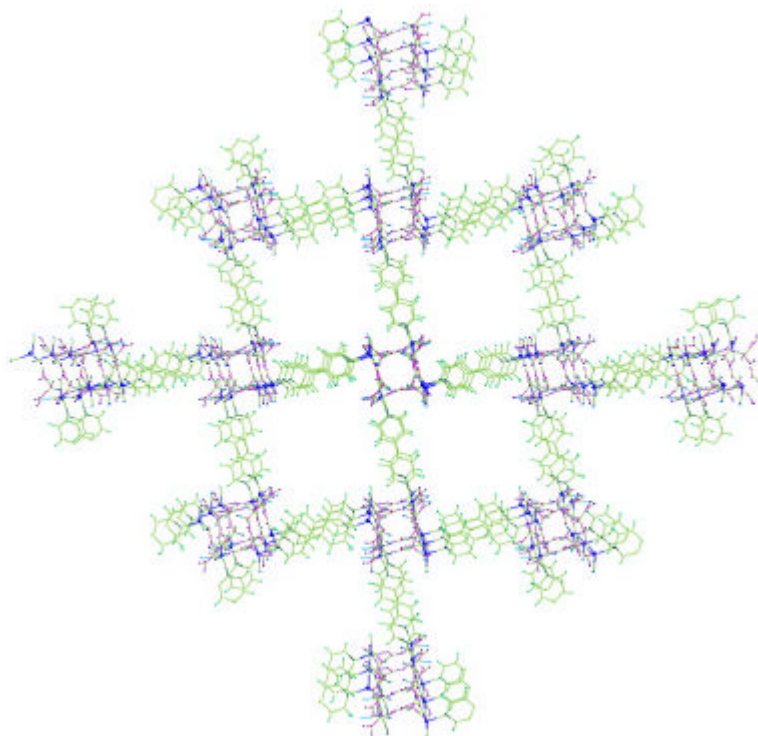
La estructura cristalina consiste en redes cuadradas bidimensionales, donde cada capa está formada por cavidades largas con un grupo malonato y un ligando 4,4'-bpy de lado y cavidades pequeñas tetranucleares de Cu(II) unidos por iones malonatos. Las capas se apilan paralelamente pero de una forma ordenada unas sobre otras a lo largo del eje tetragonal *c* con una separación entre capas de 3.850(4) Å y un ángulo de 56.3(2)° indicando interacciones débiles  $\pi$ - $\pi$  entre las 4,4'-bipiridinas (figura 5.6). Los enlaces de hidrógeno envuelven a las moléculas de agua coordinadas y a dos oxígenos del malonato [2.783(9) Å y 3.014(8) Å para O(1W) ··· O(4C) y O(1W) ··· O(2A), respectivamente; (C) = *x*, -*y*+1, -*z*] contribuyendo a la estabilización de la estructura cristalina.

Las pequeñas unidades tetranucleares encajan exactamente en las cavidades largas de la 4,4'-bpy de la capa adyacente. Las capas apiladas paralelamente unas sobre otras están lateralmente desplazadas [separación 7.56(3) Å] tal que los átomos de cobre de la primera capa vista desde el plano horizontal, están verticalmente situados sobre los de las capas tercera, quinta, séptima, etc (figura 5.7). Es decir, que en las capas impares las redes cuadradas están situadas paralelamente unas sobre de otras.

La distancia Cu···Cu a través del puente carboxilato [O(1)-C(1)-O(2)] 4.644(1) Å es mucho más corta que la distancia a través de la 4,4'-bpy puente [11.142(2) Å para Cu(1)···Cu(1C); (C) = x, -y+1, -z] y más corta que la encontrada en el compuesto MCU2,4'-BPY [4.670(1) Å]. Este último valor es similar a otros observados en previos compuestos de Cu(II) con puente 4,4'-bipiridina [Li y col., 1997; Wang y col., 1999]. La distancia más corta entre iones de Cu(II) de diferentes capas es de 6.743(2) Å.



**Figura 5.6.** Empaquetamiento cristalino en redes bidimensionales de MCU4,4'-BPY a lo largo del eje *c*.

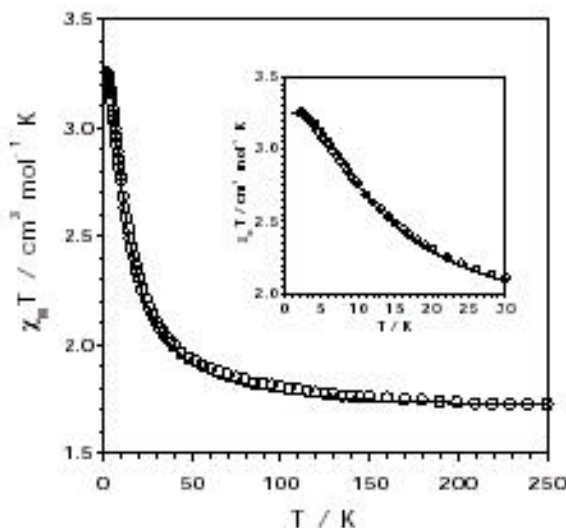


**Figura 5.7.** Empaquetamiento a lo largo del eje  $c$  donde sólo se aprecian las capas impares (1ª, 3ª, 5ª, ...) para mostrar los dos tipos de cavidades cuadradas.

### 5.3. Estudio Magnético

#### MCU2,4'-BPY

La dependencia térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar y la temperatura,  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética de cuatro iones Cu(II)) se muestra en la figura 5.8. A una temperatura de 290 K,  $\chi_M T$  es  $1.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , un valor el cual está algo por encima del esperado para cuatro dobletes de espín magnéticamente aislados [ $1.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  con  $g = 2.10$ ]. La curva de  $\chi_M T$  aumenta continuamente a medida que la temperatura disminuye, alcanzando la meseta a los 3 K [ $\chi_M T$  es  $3.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ], éste comportamiento ferromagnético es el esperado para un cuadrado de cuatro dobletes de espín magnéticamente aislado.



**Figura 5.8.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para MCU2,4'-BPY. La curva interior muestra la dependencia térmica del  $\chi_M T$  en la región de baja temperatura. La línea continua muestra el ajuste teórico correspondiente a un tetrámero de Cu(II) magnéticamente aislado.

De acuerdo con su estructura, como los tetrámeros están magnéticamente aislados, podemos tratar de ajustar el comportamiento magnético a través de la expresión teórica para un cuadrado de cuatro dobletes de espín magnéticamente aislado

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) W / Z \quad (5.1)$$

donde

$$W = 2 + \exp(-J/kT) + 5 \exp(J/kT) \quad (5.2)$$

y

$$Z = 7 + \exp(-2J/kT) + 3 \exp(-J/kT) + 5 \exp(J/kT) \quad (5.3)$$

$N$ ,  $\beta$  y  $T$  tienen sus significados habituales,  $J$  es el parámetro de acoplamiento isotrópico de espín a través del malonato puente en el cuadrado pequeño (ecuación 5.4) y  $g$  es el factor de Landé.

$$H = -J [S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_4] \quad (5.4)$$

El desdoblamiento a campo cero ( $D$ ) dentro del estado quinteto fundamental de espín de cuatro dobletes ferromagnéticamente acoplados  $S_i = 1/2$  no fue introducido, por lo que la presencia de la meseta está indicando que las interacciones intermoleculares y/o el desdoblamiento a campo cero están ausentes en este compuesto. Ajustando los datos por mínimos cuadrados a la ecuación 5.1 obtenemos  $J = 12.3(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.08(1)$  y  $R =$

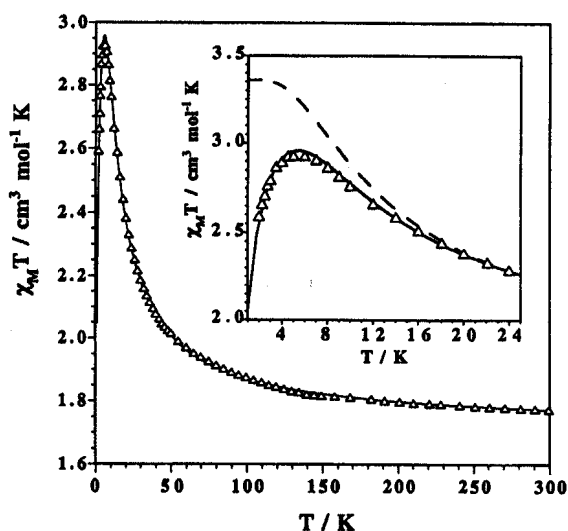
$6.0 \times 10^{-5}$  donde R es el factor de acuerdo definido como  $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calc}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$ .

La curva experimental coincide con la teórica en todo el rango de temperatura.

### MCU4,4'-BPY

La dependencia térmica del producto de la susceptibilidad magnética molar y la temperatura,  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética de cuatro iones Cu(II)) se muestra en la figura 5.9. El valor de  $\chi_M T$  a 290 K es  $1.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , que al igual que en el caso anterior, está por encima del calculado para cuatro dobletes de espín magnéticamente aislados [ $1.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  con  $g = 2.10$ ]. Este valor incrementa continuamente, alcanzando un máximo de  $2.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 5.5 K y luego decrece hasta la temperatura más baja [ $\chi_M T$  a 1.9 K es  $2.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ]. Esta curva es como la esperada para un acoplamiento ferromagnético dominante con débiles interacciones antiferromagnéticas y/o efectos de desdoblamiento a campo cero en el rango de bajas temperaturas el cual daría cuenta del descenso de  $\chi_M T$  a  $T < 5.5 \text{ K}$ .

Teniendo en cuenta artículos previos sobre compuestos de Cu(II) con puente carboxilato donde éste exhibe una conformación *anti-syn* y el esqueleto Cu-O-C-O-Cu se desvía de la planaridad revelan que el comportamiento es ferromagnético [Towle y col., 1988; Colacio y col., 1990; Colacio y col., 1992; Colacio y col., 1993; Ruiz-Pérez y col., 2000 (a) y (b)]. En un primer intento, de acuerdo con su estructura, nosotros tratamos de ajustar el comportamiento magnético de nuestro compuesto con un modelo similar al utilizado en el compuesto MCU2,4'-BPY a través de la expresión teórica para un cuadrado de cuatro dobletes de espín magnéticamente aislados (ecuación 5.1).



**Figura 5.9.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para MCU4,4'-BPY: ( $\Delta$ ) datos experimentales y la línea continua el ajuste teórico usando la ecuación 5.1. La curva interna muestra la dependencia térmica en una región baja de temperatura donde la línea discontinua corresponde al comportamiento magnético de un tetrámero de Cu(II) magnéticamente aislado.

El desdoblamiento a campo cero ( $D$ ) dentro del estado de espín quinteto fundamental del acoplamiento ferromagnético de cuatro dobletes de espín  $S_i = 1/2$  fue introducido en la ecuación para tener en cuenta el descenso de  $\chi_M T$  en el rango de bajas temperaturas. El ajuste de los datos por mínimos cuadrados a la ecuación 5.1 da  $J = 12.8(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.14(1)$ ,  $|D| = 0.38(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $R = 6.0 \times 10^{-5}$ . Prácticamente el mismo valor de  $J$ , con una calidad comparable del ajuste, fue obtenido cuando se tuvieron en cuenta interacciones intermoleculares ( $q$ ) en lugar de desdoblamientos a campo cero ( $D$ ), en tratamientos previos. Los parámetros del mejor ajuste en este caso son:  $J = 12.6(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.14(1)$ ,  $q = 0.69(1) \text{ K}$  y  $R = 2.0 \times 10^{-5}$ . La curva calculada de  $\chi_M T$  frente a  $T$  se ajusta bien a los datos experimentales en todo el rango de temperatura en ambas aproximaciones. Sin embargo, puede ser usada una tercera aproximación para describir el comportamiento magnético de nuestro compuesto. La línea discontinua de la figura 5.9 muestra el comportamiento predicho de un acoplamiento ferromagnético de una unidad tetranuclear de cobre(II) con  $J = 12.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.14$  y  $D = q = 0$ . Bajo estas condiciones, la meseta correspondiente a la población del quinteto de espín de energía más baja podría ser alcanzado a  $T < 8.0 \text{ K}$ . Como se muestra en el recuadro interior de la figura 5.9, los datos experimentales de  $\chi_M T$  se ajustan perfectamente a la curva

calculada de  $\chi_M T$  para la unidad tetranuclear magnéticamente aislada a  $T \geq 20$  K. Por debajo de los 20 K, las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas débiles y/o el desdoblamiento a campo cero dentro del estado fundamental del quinteto de espín causan el descenso de  $\chi_M T$  y justifican el máximo a 5.5 K. Dado que las interacciones magnéticas intermoleculares sólo influyen a los valores de  $\chi_M T$  para  $T < 20$  K, su valor puede ser mucho más pequeño que el intramolecular ( $J$  aproximadamente  $12.7 \text{ cm}^{-1}$ ). Además, el valor del espín de la unidad tetranuclear de Cu(II) a  $T < 20$  K es lo suficientemente largo ( $S \geq 1.8$ ) para ser considerado como un espín clásico. Este es un punto clave, porque en este caso, el comportamiento magnético de éste compuesto podría ser descrito como una capa cuadrada de unidades tetranucleares de Cu(II) (denotado por  $P$ ) los cuales están acoplados antiferromagnéticamente a través de la 4,4'-bpy puente, las esquinas y los lados de cada cuadrado, dentro de cada capa, están definidos por  $P$  y 4,4'-bpy, respectivamente (ver esquema 5.I). El valor del espín de cada  $P$  ( $S_p$ ) depende de  $J/kT$  (donde  $J$  es el acoplamiento ferromagnético en la unidad  $P$ ) y está dado por la ecuación:

$$S_p (S_p+1) = 6 W/Z \quad (5.5)$$

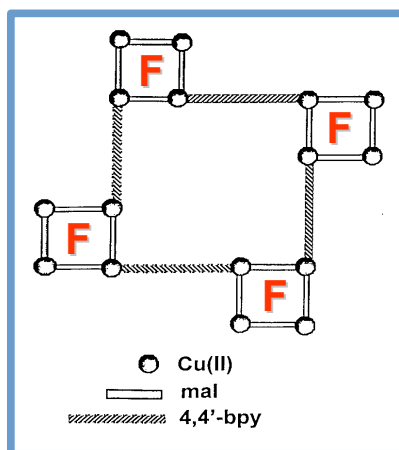
con  $W$  y  $Z$  definidos por la ecuación 5.2 y 5.3. La susceptibilidad magnética por unidad  $P$  para la capa cuadrada a través del modelo del espín clásico de Curély [Curély, 1995; Curély, 1998] está definida por las ecuaciones 5.6 y 5.7:

$$\chi_M = [(2N\beta^2 g_p^2 S_p (S_p+1))/3kT] [(1+u)/(1-u)]^2 \quad (5.6)$$

$$\text{con} \quad u = \coth [j_{\text{eff}} S_p (S_p+1)/kT] - kT/ S_p (S_p+1) \quad (5.7)$$

$g_p$  (ecuación 5.6) y  $g_p$  (ecuación 5.7) son el factor de Landé en  $P$  y la interacción magnética efectiva entre las unidades  $P$  a través de la 4,4'-bipiridina puente, respectivamente. Sustituyendo  $S_p(S_p + 1)$  de la ecuación 5.5 en la ecuación 5.6 y 5.7 llegamos a la expresión de  $\chi_M$  dependiendo de los parámetros  $J$ ,  $j_{\text{eff}}$  y  $g_p$ . El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales, usando esta expresión, dá  $J = 12.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j_{\text{eff}} = -0.052(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_p = 2.14(1)$  y  $R = 4.8 \times 10^{-5}$ . Los valores de  $J$  y  $g_p$  son similares a los encontrados en los modelos precedentes y la calidad del ajuste es prácticamente similar. El valor de  $j_{\text{eff}}$  obtenido en la última aproximación confirma que la interacción a través de la 4,4'-bpy son más débiles de acuerdo con la larga separación Cu-Cu (más de  $11.1 \text{ \AA}$ ), pero no es despreciable. La realidad, es que este modelo corresponde a una

aproximación perturbacional, el comportamiento magnético está marcado por la dominante interacción  $J$  dentro de las unidades  $P$  tetranucleares que está ligeramente perturbada por las interacciones magnéticas débiles a través de la 4,4'-bpy ( $j_{\text{eff}}$ ). También, éste modelo es apropiado cuando el cociente  $j_{\text{eff}}/J$  es muy pequeño como en este caso ( $j_{\text{eff}}/J$  es aproximadamente  $4 \times 10^{-3}$ ) [Lloret y col., 1992; Lloret y col., 1993; Lloret y col., 1994; Thompson y col., 1997].



Esquema 5.I

En resumen, el comportamiento magnético de este compuesto revela la importante o significativa interacción ferromagnética (aproximadamente de  $12 \text{ cm}^{-1}$ ) a través del puente malonato en conformación *anti-syn* dominante desde la temperatura ambiente a los 20 K. La ausencia de enlaces entre las unidades tetranucleares en MCU2,4'-BPY, mantienen los tetrámeros aislados dando lugar a la meseta en la curva del producto  $\chi_{\text{M}}T$  frente a la  $T$ , esto remarca la ausencia de desdoblamiento a campo cero confirmando que el descenso del producto  $\chi_{\text{M}}T$  por debajo de los 5.5 K, en el compuesto MCU4,4'-BPY es debido a las interacciones antiferromagnéticas débiles a través de las moléculas de 4,4'-bpy.



**Bibliografía**

- Addison, A. W., Rao, T. N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- Carlucci, L., Gianfranco, C., Gramaccioli, A., Proserpio, D. M., Rizzato, S., *Cryst. Eng. Comm.*, **2000**, 29, 1.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Colacio, E., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4240.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 774.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Kivekäs, R., Moreno, J. M., Romerosa, A., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 115.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 19, 1354.
- Curély, J., (a) *Europhys. Lett.*, **1995**, 32, 529; (b) *Physica B*, **1998**, 245, 263.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3243.
- Hämäläinen, R., Pajunen, A., *Suom. Kemistl.*, **1973**, B46, 285.
- Julve, M., Verdaguer, M., Faus, J., Tinti, F., Moratal, J. M., Monge, A., Gutiérrez-Puebla, E., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3520.
- Kwik, W. L., Ang, K. P., Chan, S. O., Chebolu, V., Koch, S. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2519.
- Li, J., Zeng, H., Chen, J., Wang, Q., Wu, X., *Chem. Commun.*, **1997**, 1213.
- Lightfoot, P., Snedden, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3549.
- Lloret, F., Julve, M., Ruiz, R., Journaux, Y., Nakatani, K., Kahn, O., Sletten, J., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 27.
- Lloret, F., Ruiz, R., Cervera, B., Castro, I., Julve, M., Faus, J., Real, J. A., Sapiña, F., Journaux, Y., Colin, J. C., Verdaguer, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2615.
- Lloret, F., Ruiz, R., Julve, M., Faus, J., Journaux, Y., Castro, I., Verdaguer, M., *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1150.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 202.
- Slangen, P. M., van Koningsbruggen, P. J., Haasnoot, J. G., Jansen, J., Gorter, S., Reedijk, J., Kooijman, H., Smeets, W. J. J., Spek, A. L., *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 212, 289.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 193.
- Thompson, L. K., Tandon, S. S., Lloret, F., Julve, M., Cano, J., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3301.
- Tong, M. L., Chen, X. M., Yu, X. L., Mak, T. C. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 5.

Tong, M. L., Ye, B. I., Cai, J. W., Chen, X. M., Ng, S. W., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2645.

Tosik, A., Sieron, L., Bukowska-Strzyewska, M., *Acta Crystallogr.*, **1995**, *C51*, 1987.

Towle, D. K., Hoffmann, S. K., Hatfield, W. E., Singh, P., Chaudhuri, P., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 394.

Wang, Z., Xiong, R. G., Naggar, E., Foxman, B. M., Lin, W., *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *288*, 215.

## **CAPÍTULO 6**

En este capítulo se describe la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de los malonatos de cobalto y zinc, donde hemos añadido un segundo ligando, la 2,2'-bipirimidina (a partir de este momento bipym), que en esta ocasión actúa como ligando puente dando lugar a capas homometálicas. Los dos compuestos que hemos obtenido son los que se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipym})(\text{mal})_2] \cdot 3/2(\text{EtOH})$	MCOBIPYM
$[\text{Zn}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipym})(\text{mal})_2] \cdot 3/2(\text{EtOH})$	MZNBIPYM

Donde mal = ácido malónico y bipym = 2,2'-bipirimidina.

## 6.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 6.1.1. Síntesis

#### MCOBIPYM

Preparamos una solución acuosa (60 ml) de malonato de Co(II)  $[\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  [capítulo 1, tesis doctoral: *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, María Hernández Molina, 1999] Le añadimos una solución agua (50:50) de bipym (10 ml, 0.158 g, 1 mmol) en continua agitación y calentamiento por debajo de los 60° C. La disolución de color naranja se deja evaporar a temperatura ambiente y después de varios días, se obtienen monocristales aptos para nuestro estudio.

#### MZNBIPYM

A una solución acuosa de carbonato de Zn(II) hidratado (15 ml, 0.228 g, 1 mmol) se le añade, en continua agitación y calentando a una temperatura entorno a los 60° C, una de 0.208 g de ácido malónico (2 mmol), resultando una disolución transparente, estable a temperatura ambiente. A esta disolución y agitando continuamente se le añaden 0.158 g de bipym (1 mmol) disueltos en 10 ml de agua/etanol (50:50). El pH final es de 3. Se obtuvieron cristales transparentes por evaporación lenta a temperatura ambiente.

### 6.1.2. Análisis Cuantitativo

En la tabla siguiente se presentan los valores experimentales y calculados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos compuestos.

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MCOBIPYM</b>	35.29	35.54	4.18	4.30	9.21	10.00
<b>MZNBIPYM</b>	34.58	34.80	3.85	4.00	9.02	10.00

### 6.1.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de ambos compuestos.

**Tabla 6.1.** Datos cristalográficos para los compuestos MCOBIPYM Y MZNBIPYM.

Compuesto	MCOBIPYM	MZNBIPYM
<b>Fórmula</b>	$C_{17}H_{23}N_4O_{11.5}Co_2$	$C_{17}H_{23}N_4O_{11.5}Zn_2$
<b>Masa Molecular</b>	585.1	597.9
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<b>Tamaño (mm)</b>	0.36×0.15×0.15	0.42×0.21×0.15
<b>a (Å)</b>	11.564(2)	11.552(2)
<b>b (Å)</b>	6.477(1)	6.537(1)
<b>c (Å)</b>	13.488(3)	13.444(3)
<b>b (°)</b>	95.04(3)	95.49(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1006.4(3)	1010.5(3)
<b>Z</b>	4	4
<b>D<sub>calc</sub> (gcm<sup>-3</sup>)</b>	1.73	2.041
<b>F(000)</b>	624.0	636.0
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.73	2.46

**Tabla 6.2.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MCOBIPYM Y MZNBIPYM.

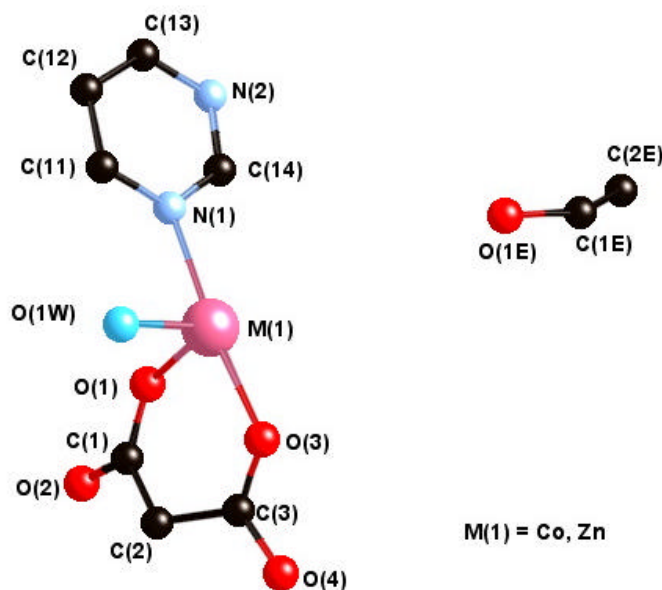
Compuesto	MCOBIPYM	MZNBIPYM
Radiación (Å)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Rango de q (°)	2.23-27.49	2.22-27.56
Rango de índices	-14,14;-8,8;-17,12	-15,14;-8,7;-17,14
Refl. Recogidas	6198	6238
Refl. Independientes	2304	2322
Nº de parámetros	178	178
Corr. de absorción	Ninguna	P-Ψscan
T mín.	-	0.731
T máx.	-	0.975
S	1.066	0.965
R (int)	0.039	0.063
M. de resolución	Paterson	Paterson
Restricciones	2	2
R (todas las reflexiones)	R = 0.056; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.128	R = 0.054; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.099
R (final I>2σ(I))	R = 0.045; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.126	R = 0.041; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.097
Coef. Extinción	0.003(2)	0.002(1)
Dr (eÅ <sup>-3</sup> )	0.778/ -1.019	0.632/ -0.636

## 6.2. Estudio Estructural

### 6.2.1. Descripción Molecular

Los dos compuestos homometálicos son isoestructurales, por lo que pasamos a describirlos conjuntamente, llamando M al metal (M = Co(II), Zn(II)).

La unidad asimétrica está formada por un ion metálico M(II) unido a un malonato quelato, un anillo pirimidínico de una molécula de bipym (puente entre dos iones metálicos) que se genera por simetría (-x+2, -y, -z) y una molécula de agua. Además hay una molécula de etanol de cristalización no coordinada (figura 6.1).



**Figura 6.1** Unidad asimétrica en MCOBIPYM y MZNBIPYM.

Cada uno de los iones metálicos presenta una coordinación octaédrica,  $MN_2O_4$ , que se completa por simetría con un átomo de oxígeno de otro malonato que hace de puente entre dos átomos metálicos, de forma que la unidad molecular es  $[M_2(H_2O)_2(bipym)(mal)_2] \cdot 3/4(EtOH)$ .

Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del metal se muestran en las tablas siguientes:

**Tabla 6.3.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal  $Co^{II}$ .

Co(1)-O(1)	2.021(3)	Co(1)-O(1W)	2.097(3)
Co(1)-O(3)	2.066(3)	Co(1)-N(1)	2.158(3)
Co(1)-O(4A)	2.111(3)	Co(1)-N(2B)	2.155(3)
O(1)-Co(1)-O(3)	86.46(1)	O(4A)-Co(1)-O(1W)	91.63(1)
O(1)-Co(1)-O(4A)	168.86(1)	O(4A)-Co(1)-N(1)	95.65(1)
O(1)-Co(1)-O(1W)	95.64(1)	O(4A)-Co(1)-N(2B)	83.64(1)
O(1)-Co(1)-N(1)	92.83(1)	O(1W)-Co(1)-N(1)	89.65(1)
O(1)-Co(1)-N(2B)	91.25(1)	O(1W)-Co(1)-N(2B)	165.37(1)
O(3)-Co(1)-O(4A)	84.15(1)	N(1)-Co(1)-N(2B)	77.11(1)
O(3)-Co(1)-O(1W)	98.16(1)	Co(1)-O(3)-C(3)	129.81(2)
O(3)-Co(1)-N(1)	172.19(1)	Co(1C)-O(4)-C(3)	127.11(2)
O(3)-Co(1)-N(2B)	95.12(1)		

(A) =  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ , (B) =  $-x+2, -y, -z$ , (C) =  $-x+3/2, y, -z+1/2$ .

**Tabla 6.4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Zn<sup>II</sup>.

Zn(1)-O(1)	2.018(3)	Zn(1)-O(1W)	2.073(3)
Zn(1)-O(3)	2.067(3)	Zn(1)-N(1)	2.201(3)
Zn(1)-O(4A)	2.144(3)	Zn(1)-N(2B)	2.187(3)
O(1)-Zn(1)-O(3)	87.36(1)	O(4A)-Zn(1)-O(1W)	90.58(1)
O(1)-Zn(1)-O(4A)	169.30(1)	O(4A)-Zn(1)-N(1)	82.61(1)
O(1)-Zn(1)-O(1W)	96.83(1)	O(4A)-Zn(1)-N(2B)	94.73(1)
O(1)-Zn(1)-N(1)	92.32(1)	O(1W)-Zn(1)-N(1)	162.58(1)
O(1)-Zn(1)-N(2B)	93.16(1)	O(1W)-Zn(1)-N(2B)	88.72(1)
O(3)-Zn(1)-O(4A)	83.53(1)	N(1)-Zn(1)-N(2B)	75.97(1)
O(3)-Zn(1)-O(1W)	102.02(1)	Zn(1)-O(3)-C(3)	129.71(2)
O(3)-Zn(1)-N(1)	93.16(1)	Zn(1C)-O(4)-C(3)	126.61(3)
O(3)-Zn(1)-N(2B)	169.12(1)		

(A) =  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ , (B) =  $-x+2, -y, -z$ , (C) =  $-x+3/2, y, -z+1/2$ .

En la esfera de coordinación del M, el plano basal lo forman dos átomos de oxígeno carboxílicos de dos grupos carboxilato del ion malonato quelato [O(1) y O(3)], un átomo de oxígeno carboxílico de otro ion malonato [O(4A) donde (A) =  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ] y un átomo de nitrógeno de la molécula de la bipym bisbidentada [N(1) en MCOBIPYM y N(2B) en MZNBIPYM donde (B) =  $-x+2, -y, -z$ ]. Las posiciones apicales están ocupadas por otro átomo de nitrógeno de la misma bipym [N(2B) en MCOBIPYM y N(1) en MZNBIPYM] y una molécula de agua [O(1W)]. En ambos compuestos el ion metálico está desplazado del plano ecuatorial, 0.131(5) Å para el Co(II) y 0.156(5) Å para el Zn(II), en la dirección del enlace apical [M-O(1W)].

El valor medio de la distancia Co-O(carboxilato) 2.074(3) Å es superior a las encontradas en otros compuestos de cobalto con malonato: 1.896 Å [Butler y Snow, 1976 (a) y (b)]; 1.925 Å [Toriumi y *col.*, 1977] y 1.901 Å [Bernal y *col.*, 1996]. En el caso del zinc [2.076(3) Å] es similar a las encontradas en la literatura cuando el malonato actúa como bidentado (2.029 Å) [Walter-Lévy y *col.*, 1973; Ray y Hathaway, 1982; Kiosse y *col.*, 1989].

Las distancias de enlace Co-N(bipym) [valor medio 2.157(3) Å] son mucho más largas que las Co-O y están de acuerdo con las observadas para otros compuestos de Co(II) con bipym como ligando puente: 2.15 Å [Co(hfa)<sub>4</sub>(bipym)] [Brewer y Sinn, 1985]; 2.16 Å [Co<sub>2</sub>(bipym)(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2.17 Å [Co<sub>2</sub>(bipym)(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>· 2H<sub>2</sub>O



[Julve y col., 1993]; 2.14 Å [Co<sub>2</sub>(bipym)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O y 2.15 Å [Co<sub>2</sub>(bipym)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]· 12H<sub>2</sub>O [De Munno y col., 1998]. Para el zinc, las distancias de enlace Zn-N(bipym) [valor medio 2.194(3) Å] son mucho más largas que las Zn-O(carboxilato) y comparable a la encontrada [2.198(2) Å] en otro compuesto de Zn(II) con la bipym como puente [De Munno y Julve, 1994]. Pero estas distancias M-N(bipym) son más cortas que las observadas para compuestos con otros iones metálicos: Mn-N(bipym), 2.35 Å para [Mn(bipym)(NCO)<sub>2</sub>] [De Munno y col., 1997], Ni-N(bipym), 2.09 Å para [Ni<sub>2</sub>(bipym)(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [De Munno y col., 1993] y Fe-N(bipym), 2.35 Å para [Fe(bipym)(NCS)<sub>2</sub>] [De Munno y col., 1996]. Si las comparamos con las distancias Cu-N del compuesto MCUBIPYM2 (ver capítulo 1) [2.036(2) Å], éstas son notablemente mayores, de acuerdo con la disminución del radio iónico en la serie Cr>Mn>Fe>Co>Ni>Cu<Zn.

El estudio de la distorsión del octaedro de coordinación se basa en el modelo de Stiefel y Brown [Stiefel y Brown, 1972], según el cual un octaedro puede expresarse en función del ángulo de torsión  $\phi$  (60° para un octaedro trigonal perfecto) y el cociente s/h que describe la compresión o la elongación del prisma (valor ideal 1.22). Los valores de este (tabla 6.5) indican una clara distorsión de ambos octaedros de coordinación.

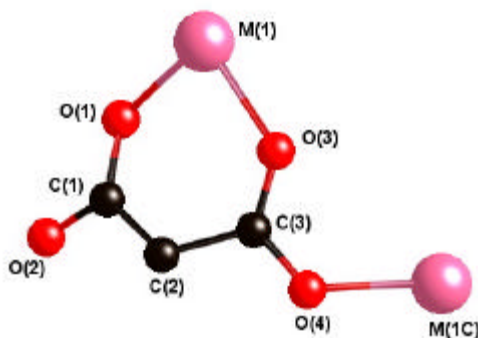
**Tabla 6.5.** Estudio de la distorsión del poliedro de coordinación del metal M<sup>II</sup>.

Compuesto	s (Å)	h (Å)	s/h	f (°)
MCOBIPYM	2.94	2.47	1.20	58.82
MZNBIPYM	3.02	2.39	1.26	58.13

## 6.2.2. Descripción del Ligando Malonato

### MCOBIPYM y MZNBIPYM

En los dos compuestos, el ion malonato presenta la conformación indicada en la figura 6.2. En esta conformación, un átomo de oxígeno de cada grupo carboxilato se coordina al ion metálico formando un anillo quelato de seis miembros. Un segundo átomo de oxígeno de uno de los grupos carboxilato coordina a otro ion metálico. La distancia mínima entre átomos de oxígeno de diferentes grupos carboxilato es 2.801(4) Å en MCOBIPYM y 2.822(4) Å en MZNBIPYM.



**Figura 6.2.** Conformación del ligando malonato en MCOBIPYM y MZNBIPYM.

La geometría del ion malonato en esta conformación se presentan en la tabla 6.6 y está de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía [Chattopadhyay y *col.*, 1993; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro y *col.*, 1998; Gil de Muro y *col.*, 1999; Gil de Muro y *col.*, 2000; Ruiz-Pérez y *col.*, 2000; Ruiz-Pérez y *col.*, 2000; Ruiz-Pérez y *col.*, 2000 (a) y (b); Rodríguez-Martín y *col.*, 2001].

**Tabla 6.6.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MCOBIPYM	1.260(5)	1.515(6)	122.34(3)	118.81(3)	118.84(3)
MZNBIPYM	1.263(5)	1.519(6)	122.15(4)	120.25(3)	119.44(3)

El anillo quelato adopta una conformación de *bote* en ambos compuestos:  $\phi = 52.99(4)^\circ$  y  $QT = 0.443(3)$  Å en MCOBIPYM y  $\phi = 56.37(5)^\circ$  y  $QT = 0.4346(4)$  Å en MZNBIPYM [Cremer y Pople, 1975].

El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es  $28.73(4)^\circ$  y  $28.70(5)^\circ$  para MCOBIPYM y MZNBIPYM, respectivamente. Los ángulos diedros entre el plano basal del metal y los planos de los grupos carboxílicos son  $15.94(2)^\circ$  y  $19.04(3)^\circ$  para el Co(1) y  $13.97(3)^\circ$  y  $18.66(3)^\circ$  para el Zn(1), respectivamente. El puente carboxilato O(3)-C(3)-O(4) adopta la conformación *anti-syn*. El átomo metálico se desvía del plano de éste grupo carboxílico puente en  $0.139(5)$  Å [ $0.096(5)$  Å] para Co(1) [Zn(1)] y  $0.614(5)$  Å [ $0.588(5)$  Å] para Co(1C) [Zn(1C)] donde (C) =  $-x+3/2$ ,  $y$ ,  $-z+1/2$ . Los valores del ángulo diedro entre el plano basal del Co(1) [Zn(1)] y Co(1C) [Zn(1C)] y el plano del

grupo carboxílico puente son  $19.04(3)^\circ$  [ $18.66(3)^\circ$ ] y  $76.90(2)^\circ$  [ $76.63(2)^\circ$ ], respectivamente.

### 6.2.3. Descripción del Ligando Bipirimidina

El ligando bipirimidina actúa como ligando bis-bidentado, contribuyendo así a la formación de capas. Cada uno de los ligandos bipirimidina forma un anillo quelato de cinco miembros en conformación de *sobre* [ $\phi = 41.26(5)^\circ$  en MCOBIPYM y  $\phi = 134.46(4)^\circ$  en MZNBIPYM] [Cremer y Pople, 1975].

El parámetro de *bite* (que se define como  $d_2/d_1$  donde  $d_2$  es la distancia  $N \cdots N$  y  $d_1 = M-N$ ) es 1.25 en MCOBIPYM y 1.23 en MZNBIPYM manifestando, en ambos casos, que el ligando bipym forma un quelato estable. La distancia carbono-carbono [C(14)-C(14B)] entre anillos es  $1.476(4) \text{ \AA}$  en MCOBIPYM, un poco más corta que en MZNBIPYM  $1.500(6) \text{ \AA}$ , pero significativamente más larga que la observada en el dímero de malonato de Cu(II) con la bipym como puente, MCUBIPYM2, [ $1.479(3) \text{ \AA}$ ] (*ver capítulo 1*).

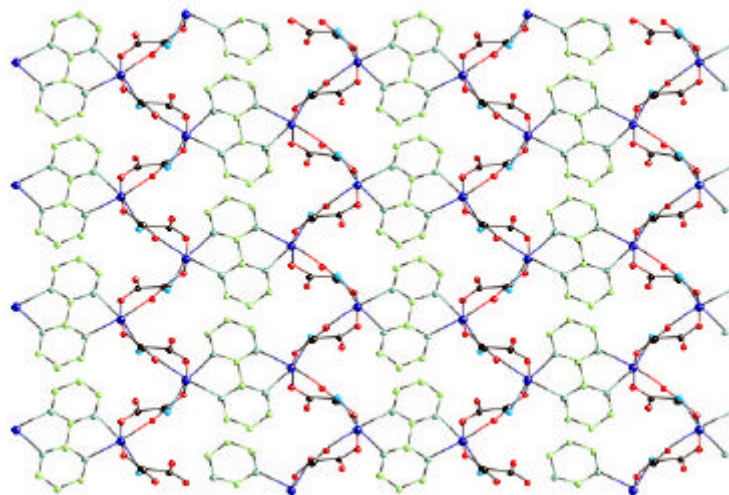
La bipym es plana en ambos compuestos y el ion metálico se desplaza  $0.099(4) \text{ \AA}$  para el Co(1) y  $0.105(4) \text{ \AA}$  para el Zn(1), fuera de este plano. El plano de la bipirimidina no es coplanario con el plano basal del ion metálico, formando un ángulo diedro de  $83.41(1)^\circ$  y  $82.08(1)^\circ$  en MCOBIPYM y MZNBIPYM, respectivamente, por lo que prácticamente ambos son perpendiculares. El valor del ángulo *bite* de la bipym es de  $77.11(1)^\circ$  para el Co(1) y  $75.97(1)^\circ$  para el Zn(1), siendo éste uno de los valores que influyen en la distorsión de la simetría octaédrica del entorno metálico. El ángulo diedro entre los planos medios de moléculas de bipym vecinas es  $63.8(1)^\circ$ , en ambos compuestos.

### 6.2.4. Descripción Cristalina

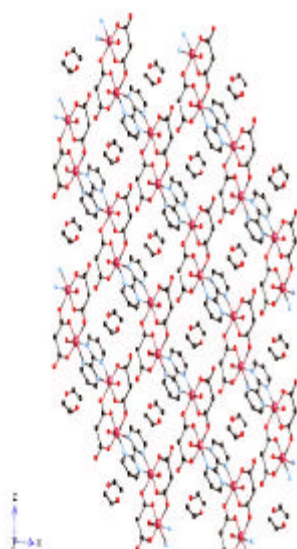
#### MCOBIPYM y MZNBIPYM

La estructura cristalina consiste en capas neutras formadas por átomos metálicos unidos por el ligando malonato a través de puentes carboxilato *anti-syn* y el ligando bisbidentado bipym, tal como se observa en la figura 6.3. Una proyección de la estructura en capas según el eje *b* (figura 6.4) muestra la existencia de cavidades en

cuyo interior se alojan las moléculas de etanol, siendo las dimensiones aproximadas de estas cavidades  $5.743(1) \times 9.347(2)$  Å en MCOBIPYM y  $5.831(2) \times 9.331(2)$  Å en MZNBIPYM.



**Figura 6.3.** Vista de una de las capas en MCOBIPYM y MZNBIPYM.



**Figura 6.4.** Proyección según el eje *b*. Vista del apilamiento de las capas y de las cavidades en las que se colocan las moléculas de etanol.

Los capas apiladas se conectan a través de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno carboxílico no coordinado [O(2)] del ion malonato y la molécula de agua coordinada [O(1W)]. En la tabla siguiente se encuentran las distancias de enlace de hidrógeno:

**Tabla 6.7.** Enlaces de hidrógeno en los compuestos MCOBIPYM y MZNBIPYM.

Compuesto	D · · · A (Å)	D-H · · · A (°)
MCOBIPYM	O(1W) · · · O(2D) 2.646(4)	O(1W)-H(12W) · · · O(2D) 113.14(4)
MZNBIPYM	O(1W) · · · O(2D) 2.647(4)	O(1W)-H(12W) · · · O(2D) 172.67(2)

(D) = -x+1, -y, -z

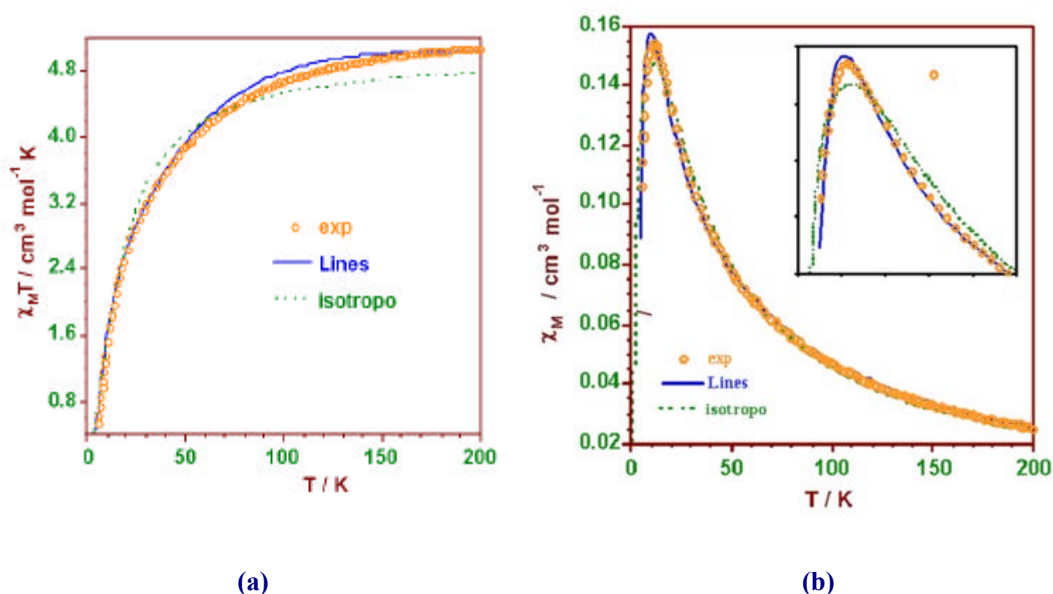
La distancia intramolecular M · · · M a través del puente carboxilato [O(3)-C(3)-O(4)] es 5.280(1) y 5.300(1) Å y a través de la bipym es 5.743(1) y 5.831(2) Å en MCOBIPYM y MZNBIPYM, respectivamente. Estas distancias son comparables a otras distancias metal-metal en los compuestos de Co(II) y Zn(II) con la bipym como ligando puente y mayor que la encontrada en el compuesto MCUBIPYM2 [Cu · · · Cu = 5.445 Å] (ver capítulo 1).

La distancia mínima entre bupirimidinas, cuando los planos se apilan es de 6.477(2) Å en MCOBIPYM y 6.537(1) Å en MZNBIPYM, coincidiendo ambas respectivamente, con la distancia entre los iones metálicos apilados [Co(1) · · · Co(1E) y Zn(1) · · · Zn(1E), (E) = x-1/2, -y-1/2, z+1/2]. La distancia más corta entre iones metálicos entre diferentes planos es Co · · · Co 7.188(1) Å y Zn · · · Zn 7.046(1) Å.

### 6.3. Estudio Magnético

#### MCOBIPYM

En las figuras 6.5 se dan los valores experimentales del producto  $c_M T$  y  $c_M$  en función de la temperatura, respectivamente, donde  $c_M$  es la susceptibilidad magnética molar por dos iones Co(II). El valor de  $c_M T$  a temperatura ambiente es de 5.0  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , que corresponde a 2.5  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  por ion Co(II) ( $\mu_{\text{eff}} = 4.47 \text{ MB}$ ) e indica la existencia de una importante contribución orbital ( $\mu_{\text{eff}} = 3.87 \text{ MB}$  para el caso de espín sólo con  $g = 2$ ). Los valores de  $c_M T$  disminuyen continuamente con la temperatura y tienden a cero a  $T = 0$ . La curva de susceptibilidad,  $c_M$ , presenta un máximo a  $T = 11 \text{ K}$  (figura 6.5.(a)) indicando claramente la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los iones Co(II). Tal como se indica en la estructura, cada ion Co(II) se encuentra unido a otros tres a través del puente bipym y carboxilato en conformación *anti-syn*, formando así un plano de simetría hexagonal (*honey comb*) tal como se indica en la figura 6.6.

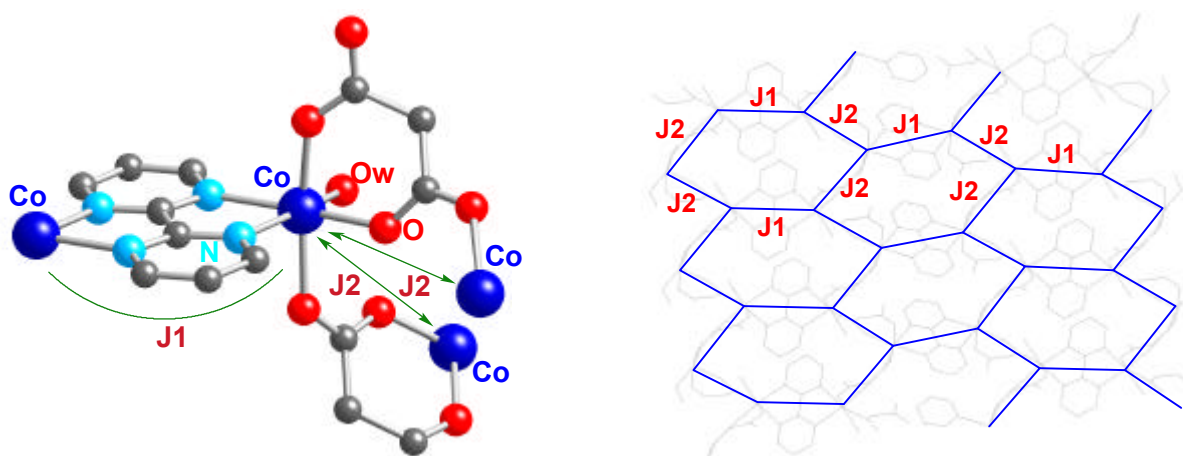


**Figura 6.5.** (a) Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$ . (b) Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética.

Hasta la fecha no se ha presentado ninguna ley teórica capaz de reproducir las propiedades magnéticas de un plano hexagonal con interacciones magnéticas alternadas para espines  $S = 3/2$ . No obstante, es bien conocido que el ligando puente bipym permite fuertes interacciones antiferromagnéticas entre los iones metálicos paramagnéticos coordinados ( $J_1$  en la figura 6.6), mientras que el puente carboxilato en conformación *anti-syn* ofrece débiles interacciones magnéticas, que pueden ser tanto ferro como antiferromagnéticas ( $J_2$  en figura 6.6). Ello permite simplificar el problema asumiendo que  $J_1 \gg J_2$ . En este sentido, podemos considerar que las propiedades magnéticas responden a un dímero de Co(II) mediante puente bipym ( $J_1$ ) y las interacciones magnéticas a través del puente carboxilato se tienen en cuenta introduciendo un parámetro de Weiss ( $\theta$ ) en la forma de  $T/(T-\theta)$ . Este parámetro está relacionado con  $J_2$  según la ecuación:

$$\theta = z (J_2) S(S+1)/3k \quad (6.1)$$

Donde  $z$  es el número de vecinos que interaccionan (en nuestro caso  $z = 2$ ),  $S = 3/2$  y  $k$  es la constante de Boltzman.



**Figura 6.6.** Esquema de los caminos de canje que se establecen en MCOBIPYM

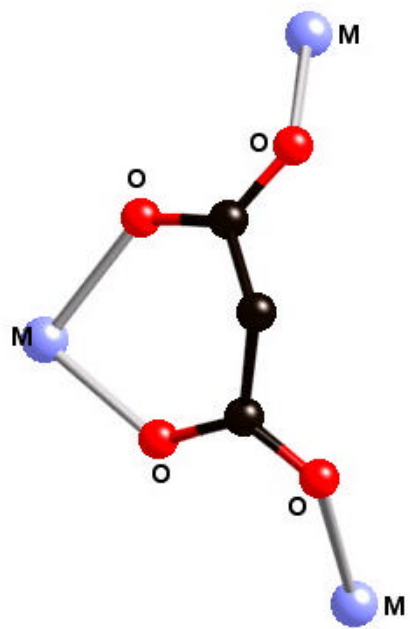
En el apéndice B2 se discuten las diferentes leyes para describir las propiedades magnéticas de dímeros de Co(II). En primer lugar se intentó ajustar a la ecuación B.2.2 (ver *apéndice B2*) que describe la interacción isotrópica entre espines  $S = 3/2$ . El mejor ajuste corresponde a los parámetros  $J = -5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 3.3$  y  $\theta = -0.4 \text{ K}$  con  $R = 2 \times 10^{-3}$ . En la figura 6.5 se representa mediante línea discontinua (línea de color verde) el comportamiento teórico con los anteriores parámetros. Como puede observarse el ajuste es bastante malo, debido a que la distorsión del octaedro no es lo suficientemente grande como para anular la contribución orbital.

La utilización de la ecuación de Lines (ecuaciones 1-16 del apartado B.2.1 del *apéndice B2*) permite reproducir bastante bien las propiedades magnéticas (línea continua de color azul en la figura 6.5). Los valores así obtenidos son:  $\lambda = -109$ ,  $x = 0.61$ ,  $J = -4.0 \text{ cm}^{-1}$  y  $\theta = -0.25 \text{ K}$  ( $R = 1 \times 10^{-4}$ ). Estos valores son razonables, en este sentido, se han determinado valores de  $J$  comprendidos entre  $-4$  y  $-6 \text{ cm}^{-1}$  para dímeros de Co(II) por puente bipym. A partir de la ecuación 6.1 se obtiene un valor de  $J_2 = -0.14 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor es razonable y refuerza la hipótesis de partida.

**Bibliografía**

- Bernal, I., Jiwen, C., Jordan, W. T., *J. Coord. Chem.*, **1996**, 37, 283.
- Brewer, G., Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4580.
- Butler, K. R., Snow, M. R., (a) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 251, (b) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 259.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 19, 1354.
- De Munno, G., Julve, M., *Acta Crystallogr.*, **1994**, C50, 1034.
- De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Devory, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1179.
- De Munno, G., Julve, M., Real, J. A., Lloret, F., Scopellitti, R., *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 81.
- De Munno, G., Poerio, T., Julve, M., Lloret, F., Viau, G., *New. J. Chem.*, **1998**, 299.
- De Munno, G., Poerio, T., Julve, M., Lloret, F., Viau, G., Caneshi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 601.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Urtiaga, M. K., Arriortua, M. I., Rojo, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3360.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3243.
- Hernández-Molina, M., *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, **1999**.
- Julve, M., Verdaguer, M., De Munno, G., Real, J. A., Bruno, G., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 795.
- Kiosse, G. A., Filippova, I. G., Leont'ev, A. Y., Popovich, G. A., Malinovskii, T. I., Yablokov, Y. V., Gerbelev, N. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1989**, 304, 607.
- Ray, N. J., Hathaway, B. J., *Acta Crystallogr.*, **1982**, B38, 770.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 318, 159.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Lorenzo-Luis, P., Lloret, F., Cano, J., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3845.
- Ruiz-Pérez, C., Hernández-Molina, M., Sanchiz, J., López, T., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 245.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 202.
- Stiefel, E. I., Brown, G. F., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 434.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 193.
- Toriumi, K., Sato, S., Saito, Y., *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, 1378.
- Walter-Lévy, M., Perrotey, J., Visser, J. W., *Bull. Soc. Chim.*, **1973**, 9, 2596.





**PARTE III: *Coordinación Bidentada+Bis(Monodentada)***

En esta última parte, mostramos compuestos homometálicos y heterometálicos donde el ion malonato se coordina de forma bidentada y bis(monodentada) simultáneamente a los centros metálicos. Una vez más, confirmaremos como la variación del esqueleto del ligando malonato influirá en la topología de la red del polímero de coordinación, además de la geometría del entorno metálico, la presencia de coligandos o contraiones de coordinación, el estado de oxidación del metal o el radio molar ligando-metal.

Dentro de la química del malonato de Cu(II) y para completar nuestro estudio al respecto, en el *Capítulo 7* presentamos un compuesto tridimensional  $[\text{Cu}_4(\text{pyz})_2(\text{mal})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  donde hemos conseguido aumentar la dimensionalidad de los compuestos (de 2D a 3D) presentes en el *Capítulo 5* sin perder la estructura de redes cuadradas, al sustituir los coligandos 2,4'-bipiridina y la 4,4'-bipiridina por un ligando rígido bis-monodentado, la pirazina, que actúa como puente entre las cavidades tetranucleares de malonato de Cu(II), provocando además el aumento ligeramente del acoplamiento ferromagnético, entre los centros paramagnéticos.

Pero no sólo nos interesan las opciones estructurales y magnéticas del malonato de Cu(II), sino también las del resto de iones metálicos divalentes de la primera serie de transición como ya hemos mostrado en los *Capítulos 3 y 6*. Existe un extenso estudio de las propiedades magnéticas en compuestos homonucleares de diferentes iones metálicos paramagnéticos [Glerup y col., 1995]. Esto nos ha conducido a obtener compuestos de estas características que conforman los *Capítulos 8 y 9* de esta memoria.

Nuestro grupo ha obtenido una serie de compuestos homonucleares de malonatos de diferentes metales de transición como el Mn(II), Co(II), Cu(II) [Ruiz-Pérez y col., 2000] y Zn(II) incluidos todos ellos en la tesis doctoral de la Dra. María Hernández Molina [*Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, 1999]. Pero para completar esta familia, en el *Capítulo 8* mostramos el malonato de Ni(II),  $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ , isoestructural a los malonatos de Co(II) y Zn(II) y con un comportamiento marcadamente ferromagnético.

En la misma línea, el *Capítulo 9* muestra dos compuestos de malonato de Mn(II) con dos ligandos flexibles, la 2,4'-bipiridina,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})(\text{mal})]_n$ , y la 4,4'-

bipiridina,  $\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{mal})_2]\}$ , para verificar la influencia de los coligandos en la dimensionalidad de la estructura y en el canje entre los centros paramagnéticos.

La química de compuestos heteronucleares con ligandos puente carboxilato ha sido investigada exhaustivamente con la ayuda de una gran variedad de técnicas físicas como la espectroscopía electrónica, medidas de susceptibilidad magnética y la espectroscopía EPR [Insausti, *y col.*, 1994]. El interés por parte de la comunidad científica [Gired, *y col.*, 1981; Kahn, 1985] no sólo es por las propiedades físicas y químicas que puedan aportar sino por poder proporcionar fenómenos magnéticos como el orden magnético o el ferrimagnetismo difícilmente vistos en homometálicos. Por lo tanto, uno de los principales retos de nuestro grupo ha sido el diseño, síntesis y caracterización estructural y magnética de complejos heterometálicos, para ello hemos tomado como referencia los compuestos homometálicos de malonato de metales de transición Mn(II), Co(II), Zn(II) [tesis doctoral: *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, María Hernández Molina, 1999] y Ni(II) [ver *Capítulo 8*]. En el *Capítulo 10*, se presentan los resultados obtenidos, una familia de compuestos bidimensionales heterometálicos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})_2]$ ,  $[\text{CoMn}]$  y  $[\text{NiMn}]$  con propiedades magnéticas muy interesantes.

## **Bibliografía**

- Gired, J. J., Journaux, Y., Kahn, O., *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 82, 534.
- Glerup, J., Goodson, P. A., Hodgson, D. J., Michelsen, K., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6255.
- Hernández-Molina, M., *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, **1999**.
- Insausti, M., Pizarro, J. L., Lezama, L., Cortés, R., Bocanegra, E. H., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 707.
- Kahn, O., *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **1985**, 24, 834.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1363.

## **CAPÍTULO 7**

En este capítulo, describimos la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de un compuesto de malonato de cobre con un ligando rígido la pirazina, que actúa como ligando puente, dando lugar a una red tridimensional homometálica  $[\text{Cu}_4(\text{pyz})_2(\text{mal})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  donde mal = ácido malónico y pyz = pirazina. Para éste compuesto utilizaremos el código de referencia MCUPYZ.

## 7.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 7.1.1. Síntesis

Se añaden 0.208 g de ácido malónico (2mmol) a una suspensión acuosa (30 ml) de carbonato de cobre(II) (0.221 g, 1 mmol) manteniendo en continua agitación y calentamiento por debajo de los 50° C. La solución se filtra y se deja enfriar hasta los 34° C, para añadirle otra de pirazina (5 ml, 0.080 g, 1 mmol). La disolución azul claro resultante se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de un tiempo se obtienen cristales cúbicos azules aptos para el estudio por difracción de rayos X.

### 7.1.2. Análisis Cuantitativo

En la siguiente tabla se presentan los valores experimentales y calculados del análisis de los elementos de carbono, hidrógeno y nitrógeno para este compuesto.

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MCUPYZ</b>	26.65	26.85	2.55	2.70	6.77	6.26

### 7.1.3. Análisis Cristalográfico

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento del compuesto a estudio.

**Tabla 7.1.** Datos cristalográficos para el compuesto MCUPYZ.

Compuesto	MCUPYZ
Fórmula	$C_{10}H_{12}N_2O_{10}Cu_2$
Masa Molecular	447.3
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P-42 <sub>1</sub> c
Tamaño (mm)	0.36×0.26×0.10
a (Å)	12.590(2)
b (Å)	12.590(2)
c (Å)	9.188(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1456.4(5)
Z	4
D <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	2.040
F(000)	896.0
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.979

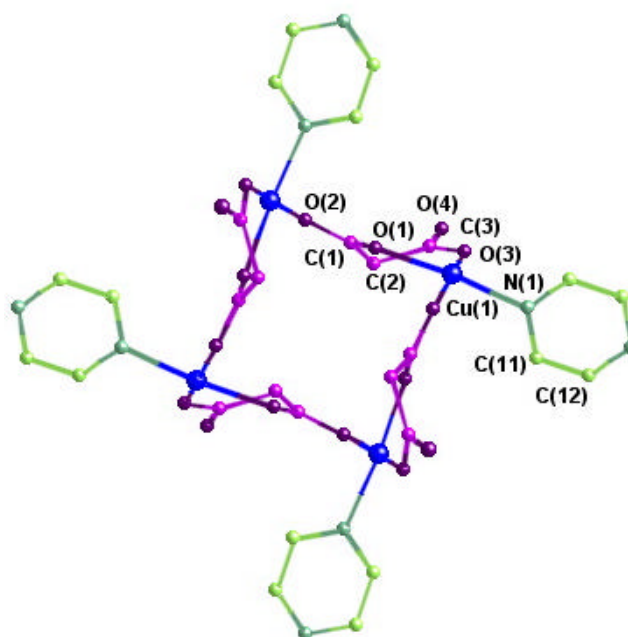
**Tabla 7.2.** Datos de registro y de refinamiento para el compuesto MCUPYZ.

Compuesto	MCUPYZ
Radiación (Å)	Mo K $\alpha$ (0.71073)
Rango de q (°)	2.29-29.97
Rango de índices	-17,0; -17,0; 0,12
Refl. Recogidas	2352
Refl. Observadas	1212
N° de parámetros	126
Corr. de absorción	P- $\Psi$ scan
T mín.	0.816
T máx.	0.967
S	0.637
R (int)	0.018
M. de resolución	Patterson
Restricciones	2
R (todas las reflexiones)	R = 0.037; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.090
R (final I>2S(I))	R = 0.027; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.079
Coef. Extinción	0.007(1)
Parámetro de Flack	-0.04(3)
Dr (eÅ <sup>-3</sup> )	0.820/ -0.517

## 7.2. Estudio Estructural

### 7.2.1. Descripción Molecular

La estructura molecular está formada por cavidades cuadradas (figura 7.1) con un átomo de cobre en cada esquina y un anión malonato en cada lado.



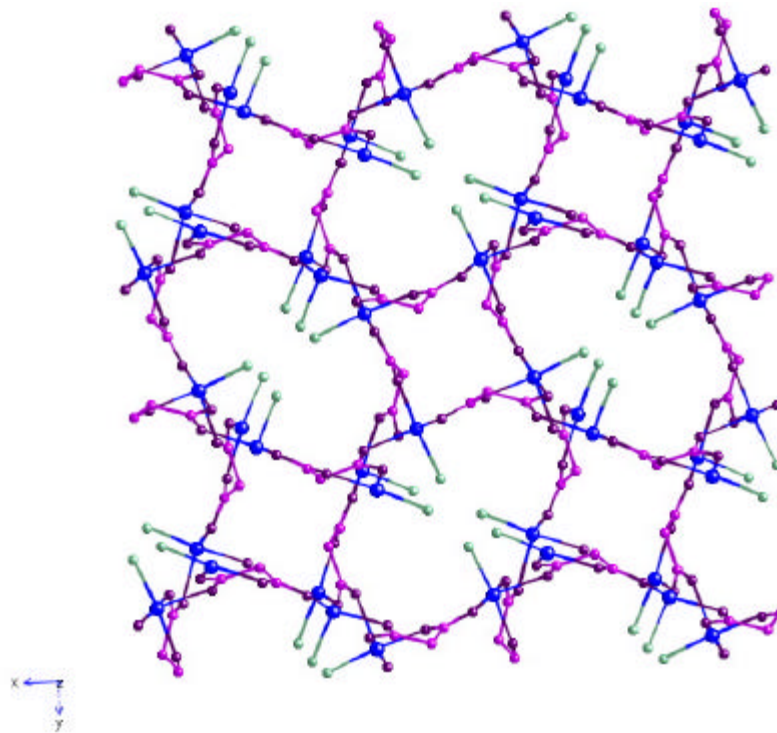
**Figura 7.1.** Unidad molecular tetramérica del compuesto MCUPYZ.

Cada átomo de cobre de esta unidad tetranuclear, está unida a otra a través de un ligando pirazina bis-monodentada formando una cavidad grande cuyos lados están constituidos por un grupo malonato y una molécula de pirazina creando capas bidimensionales de redes cuadradas (figura 7.2). Los ángulos de las esquinas de ambas cavidades (I y II) son  $89.40(2)^\circ$  y  $89.90(3)^\circ$ , respectivamente, muy próximos al valor ideal de una red cuadrada. Las dimensiones de estas cavidades son  $11.670(1) \times 11.670(1) \text{ \AA}$  y  $4.842(1) \times 4.842(1) \text{ \AA}$ , respectivamente; valores menores a los encontrados en MCU4,4'-BPY [ $15.784(1) \times 15.784(1) \text{ \AA}$  y  $4.644(1) \times 4.644(1) \text{ \AA}$ ] (descrito en el capítulo 5).

Cada ion malonato usa sus cuatro oxígenos para coordinarse a los átomos de cobre. Dentro de una capa, el malonato adopta simultáneamente los modos de coordinación bidentada [a través de O(1) y O(3) al Cu(1)] y monodentado [a través de



O(2) al Cu(1D); (D) =  $-y+1, x, -z$ ] y el cuarto oxígeno carboxílico se une a un átomo de cobre de una capa vecina, dando lugar a la estructura tridimensional.



**Figura 7.2.** Cada una de las capas bidimensionales que constituyen las redes cuadradas a lo largo del eje  $c$ .

Cada átomo de cobre presenta una coordinación piramidal cuadrada casi perfecta, siendo el valor del parámetro geométrico  $\tau$  de sólo 0.06 [Addison y Rao, 1984]. Dos átomos de oxígeno carboxílicos [O(1) y O(3)] de un malonato quelato, un átomo de oxígeno carboxílico [O(2A); donde (A) =  $y, -x+1/2, -z$ ] de otro malonato y un átomo de nitrógeno [N(1)] de una molécula de pirazina forman el plano basal, donde la posición apical está ocupada por un átomo de oxígeno carboxílico [O(4B) a 2.250(3) Å; (B) =  $y+1/2, x-1/2, z-1/2$ ] de otro ion malonato diferente. Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del metal se muestran en la tabla 7.3.

El valor medio de la distancia de enlace Cu-O(mal) [1.947(3) Å] es ligeramente inferior a los obtenidos en los compuestos MCU2,4'-BPY [1.963(5) Å] y MCU4,4'-BPY [1.954(6) Å] (capítulo 5) y de acuerdo con los encontrados en otros compuestos de malonato de cobre (II) [Hämäläinen y Pajunen, 1973; Kwik y col., 1986; Colacio y col.,

1990; Colacio *y col.*, 1992; Chattopadhyay *y col.*, 1993; Tosik *y col.*, 1995; Suresh y Bhadbhade, 1997; Gil de Muro *y col.*, 1998; Gil de Muro *y col.*, 1999; Ruiz-Pérez *y col.*, 2000 (a) y (b)]. La distancia Cu-N(py<sub>z</sub>) está de acuerdo con otros artículos con el mismo ion metálico con puente pirazina [Kitagawa *y col.*, 1992; Begley *y col.*, 1996; Tong *y col.*, 1998; Goher y Mautner, 1998; Goher y Mautner, 1999].

**Table 7.3.** Distancias (Å) y ángulos(°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Cu<sup>II</sup>.

Cu(1)-O(1)	1.965(3)	Cu(1)-O(4B)	2.250(3)
Cu(1)-O(2A)	1.955(3)	Cu(1)-N(1)	2.038(3)
Cu(1)-O(3)	1.930(3)		
O(1)-Cu(1)-O(2A)	87.54(1)	O(3)-Cu(1)-O(4B)	88.91(1)
O(1)-Cu(1)-O(3)	91.96(1)	O(3)-Cu(1)-N(1)	87.84(1)
O(1)-Cu(1)-O(4B)	90.10(1)	O(4B)-Cu(1)-N(1)	94.62(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	175.26(1)	Cu(1)-O(1)-C(1)	123.60(3)
O(2A)-Cu(1)-O(3)	171.26(1)	Cu(1)-O(2A)-C(1A)	118.00(3)
O(2A)-Cu(1)-O(4B)	99.82(1)	Cu(1)-O(4B)-C(3B)	127.80(3)
O(2A)-Cu(1)-N(1)	91.94(1)		

(A) =  $y, -x+1/2, -z$ , (B) =  $y+1/2, x-1/2, z-1/2$ .

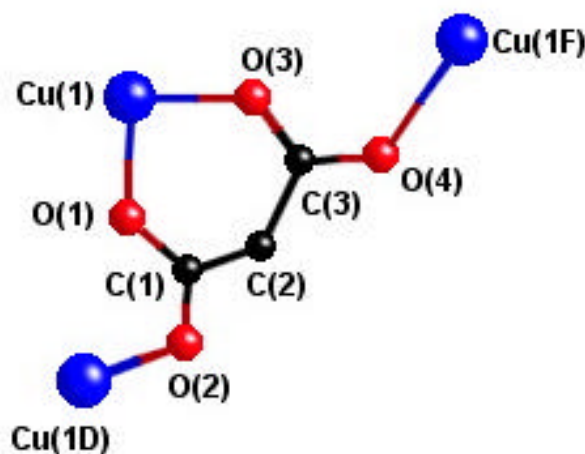
El átomo de cobre se desvía 0.1201(4) Å del plano basal medio hacia la posición apical. El ángulo diedro entre los planos ecuatoriales de átomos vecinos de cobre dentro de una misma capa separados por el ion malonato es de 79.86(1)°, mientras que entre los átomos de Cu de diferentes capas unidos por el puente carboxilato O(3)-C(3)-O(4) es de 68.32(1)°.

### 7.2.2. Descripción del Ligando Malonato

El ion malonato en este compuesto, como ya hemos explicado en la descripción molecular, presenta la conformación mostrada en la figura 7.3, donde los cuatro átomos de oxígeno carboxílicos se enlazan a un átomo de Cu(II), actuando como ligando bidentado y bis-monodentado, simultáneamente.

La distancia mínima entre átomos de oxígeno de diferentes grupos carboxilato es 2.801(4) Å. La geometría del ion malonato en esta conformación se presenta en la tabla 7.4 y está de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía ya citada de otros

compuestos de malonato de Cu(II). El anillo quelato adopta una conformación de *bote* con  $\phi = 119.0(3)^\circ$  y  $QT = 0.5749(4) \text{ \AA}$  [Cremer y Pople, 1975].



**Figura 7.3.** Conformación del ion malonato. (D) =  $y, -x+1/2, -z$ ; (F) =  $y+1/2, x-1/2, z+1/2$ .

El valor del ángulo sustentado por el malonato bidentado al átomo de cobre es de  $91.96(1)^\circ$ . El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es  $44.46(4)^\circ$ . Estos puentes carboxilato adoptan la conformación *anti-syn*. El valor del ángulo diedro entre el plano ecuatorial de Cu(1) y los de los puentes carboxilato son  $32.17(3)$  y  $30.12(4)^\circ$ , respectivamente.

**Tabla 7.4.** Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MCUPYZ	1.257(5)	1.514(5)	122.45(4)	118.77(4)	114.0(3)

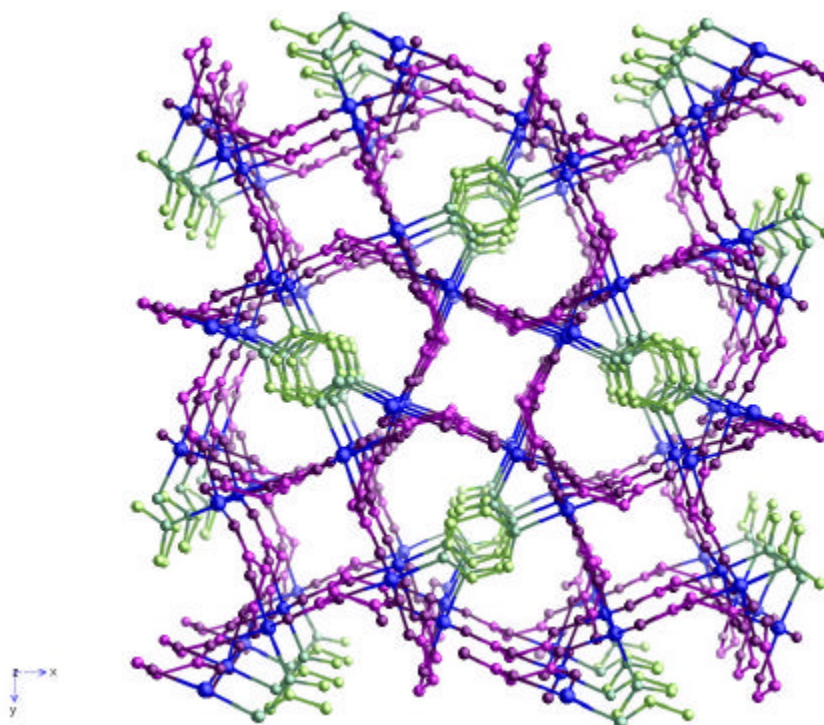
### 7.2.3. Descripción del Ligando Pirazina

El ligando pirazina se comporta en este compuesto, como puente entre dos unidades cuadradas tetranucleares. El anillo de pyz es prácticamente plano ya que sus átomos no se desvían de la planaridad. El átomo de Cu(II) se desvía del plano de la pyz en  $0.028(5) \text{ \AA}$ . Las dimensiones de la pirazina están dentro del rango encontrado en otros compuestos con este ligando [Real y col., 1991; Begley y col., 1996; Kawata y col., 1998; Goher y Mautner, 1998; Goher y Mautner, 1999].

El ángulo diedro entre el plano ecuatorial del ion metálico y el plano de la pyz es de  $65.19(5)^\circ$  y entre los planos ecuatoriales de los iones cobre unidos [Cu(1) y Cu(1C) donde (C) =  $-x+1, -y, -z$ ] a través del puente pirazina es  $49.62(1)^\circ$ .

#### 7.2.4. Descripción Cristalina

La estructura cristalina consiste en un ordenamiento tridimensional de redes cuadradas de iones cobre(II) unidos por los ligandos malonato y pirazina (figura 7.4).

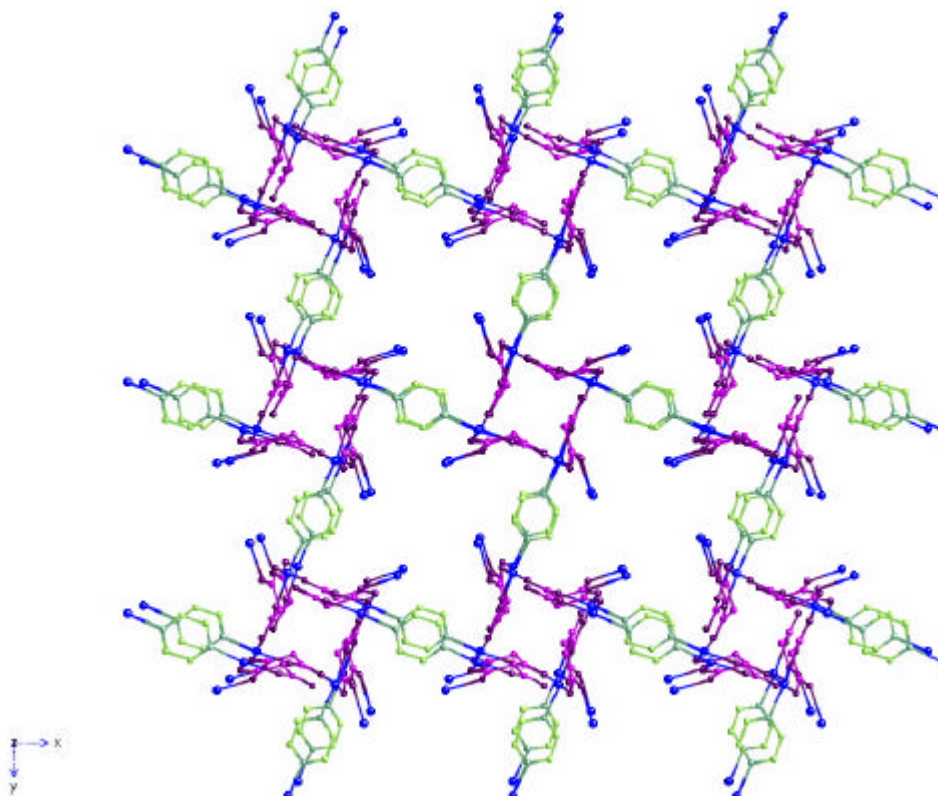


**Figura 7.4.** Empaquetamiento tridimensional del MCUPYZ, donde las cavidades cuadradas se apilan a lo largo del eje  $c$  mostrando las posibles interacciones  $\pi \cdots \pi$  entre las moléculas de pirazina.

Cada capa está formada por cavidades pequeñas tetranucleares de Cu(II) e iones malonato, las cuales se unen mediante alternados grupos de pirazina bis-monodentada y malonatos quelato/monodentado dando lugar a las cavidades largas. Estas capas están interconectadas por puentes carboxilato generando el carácter tridimensional de la estructura.

Las capas al igual que en la estructura MCU4,4'-BPY (ver capítulo 5) se apilan paralelamente de forma ordenada a lo largo del eje tetragonal  $c$  (las capas exhiben la secuencia ABABAB) con una separación entre capas AB de  $4.594(1) \text{ \AA}$  y un ángulo de

rotación de  $44.6(1)^\circ$ . Las unidades tetranucleares pequeñas se fijan exactamente dentro de la cavidad larga de la capa siguiente. Si observamos desde el plano horizontal los átomos de cobre de la cavidad pequeña están situados verticalmente sobre los de la capa tercera, quinta, séptima, etc (figura 7.5) similar al comportamiento estructural mostrado para el compuesto MCU4,4'-BPY (ver la figura 5.7 del capítulo 5).



**Figura 7.5.** Vista de dos capas impares vecinas a lo largo del eje  $c$  para mostrar el apilamiento de las redes cuadradas.

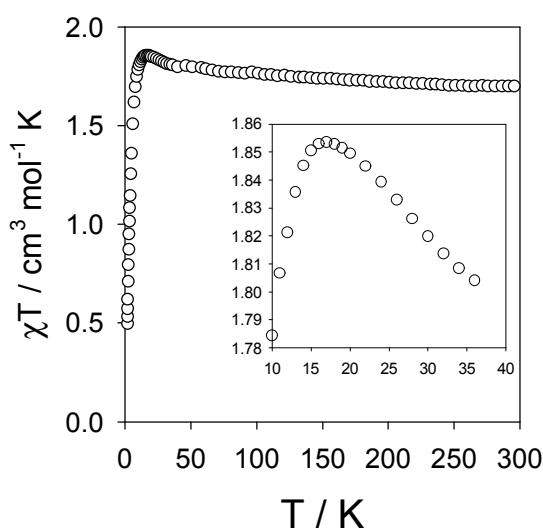
Las moléculas de agua no coordinadas [O(1W)] son atrapadas en el interior de las cavidades tetranucleares, estableciendo enlaces de hidrógeno con los oxígenos del malonato [2.825(6) y 3.168(5) Å para O(1W)  $\cdots$  O(4) y O(1W)  $\cdots$  O(3E), respectivamente; (E) =  $y+1/2, -x-1/2, z+1/2$ ] contribuyendo a la estabilización de la estructura cristalina.

Las distancias Cu  $\cdots$  Cu dentro de una capa a través del puente carboxilato [O(1)-C(1)-O(2)] es 4.842(1) Å [para Cu(1)  $\cdots$  Cu(1A)] y 5.276(1) Å entre iones cobre(II) de dos capas unidos a través del puente O(3)-C(3)-O(4) [Cu(1)  $\cdots$  Cu(1F) donde (F) =  $y+1/2, x-1/2, z+1/2$ ], éstos valores son ligeramente mayores que los encontrados en MCU2,4'-BPY [4.670(1) Å] y MCU4,4'-BPY [4.644(1) Å] (ver capítulo 5) y mucho más

pequeños que a través de puente pirazina [6.843(2) Å para el Cu(1) ··· Cu(1C); (C) = -x+1, -y, -z]. Éste último valor es similar a otros observados en previos compuestos de Cu(II) con puente pirazina [Kitagawa y col., 1992; Kuwagai y col., 1998; Goher y Mautner, 1998; Goher y Mautner, 1999].

### 7.3. Estudio Magnético

La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , (siendo  $\chi_M$  la susceptibilidad de cuatro iones Cu(II)) y del producto  $\chi_M T$  se muestran en la figura siguiente.

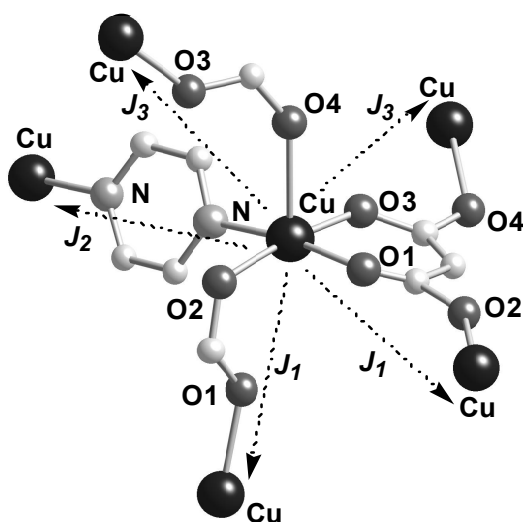


**Figura 7.6.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto, la curva interior muestra claramente el comportamiento en la región de baja temperatura.

A una temperatura de 290 K,  $\chi_M T$  es  $1.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , un valor el cual es el esperado para cuatro dobletes de espín magnéticamente aislados [ $1.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  con  $g = 2.10$ ]. Al incrementar la temperatura,  $\chi_M T$  sigue aumentando hasta alcanzar un máximo de  $1.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 17 K y a temperaturas bajas decrece rápidamente [ $\chi_M T$  a 1.9 K es  $0.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ]. Un máximo de susceptibilidad es observado a 3.3 K. La curva de  $\chi_M$  frente a  $T$  exhibe un comportamiento esperado para un caso donde las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas coexisten.

Si tenemos en cuenta la estructura de nuestro compuesto, revela la existencia de tres caminos de canje entre los iones Cu(II), como se muestra en el esquema 7.I: dos en

la capa (puente malonato dentro de la cavidad pequeña  $J_1$  y puente pirazina  $J_2$ ), los cuales envuelven las posiciones ecuatoriales de los átomos de cobre y el tercero que conecta los átomos metálicos de diferentes capas (puente carboxilato uniendo una posición ecuatorial de un cobre con una axial de otro cobre,  $J_3$ ). Desafortunadamente, no hay ningún modelo teórico que nos permita ajustar las propiedades magnéticas de un compuesto tridimensional con tres acoplamientos magnéticos. Sin embargo, los valores de estas tres interacciones magnéticas pueden ser estimados mediante datos teóricos usando la bibliografía disponible. La estructura de la cavidad tetranuclear pequeña, como ya hemos indicado, es similar a la observada en los compuestos MCU2,4'-BPY  $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  y MCU4,4'-BPY  $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})]$  (ver capítulo 5). Un acoplamiento ferromagnético de aproximadamente  $12 \text{ cm}^{-1}$  fue encontrado para el acoplamiento magnético a través del malonato y consecuentemente, éste valor puede ser también atribuido a  $J_1$  (ver esquema 7.I).

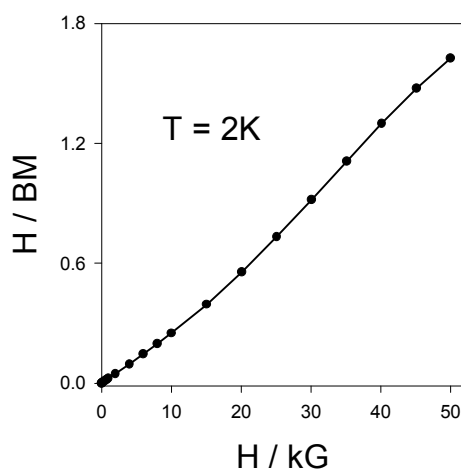


**Esquema 7.I.** Posibles caminos de canje del entorno metálico.

El otro camino de canje a través del ion malonato  $J_3$  puede ser determinado cualitativamente si observamos previos estudios magneto-estructurales de compuestos malonato de cobre(II) con el mismo tipo de puente revelan que el acoplamiento magnético es también ferromagnético y varía entre  $1$  y  $3 \text{ cm}^{-1}$  [Ruiz-Pérez y col., 2000 (a)]. Un acoplamiento ferromagnético de este orden será asumido para el camino de canje  $J_3$ . El mayor valor de  $J_1$  respecto al de  $J_3$  se justifica teniendo en cuenta que el

primero conecta las posiciones ecuatoriales y el segundo alterna posición ecuatorial y axial.

Finalmente, estudios magneto-estructurales de compuestos de Cu(II) con puente pirazina revelan la existencia de débiles acoplamientos antiferromagnéticos entre los iones metálicos a través de éste puente (los valores de  $J$  están en el rango de  $-2$  a  $-5$   $\text{cm}^{-1}$ ) [Richardson *y col.*, 1976; Haynes *y col.*, 1988; Real *y col.*, 1991; Cano *y col.*, 1996; Lande y Turnbull, 1999]. En este caso,  $J_2$  podría ser negativo y responsable del máximo observado en la susceptibilidad magnética,  $\chi_M$ . La presencia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas en nuestro compuesto está además confirmado con estudios de magnetización (curva de la magnetización  $M$  frente al campo magnético  $H$ , figura 7.7).



**Figura 7.7.** Curva de la magnetización  $M$  frente al campo a  $T = 2\text{K}$ .

La curva a 2 K tiene una forma sinoidal, indicando un comportamiento pseudo-metamagnético,  $M$  disminuye suavemente a campos bajos, mostrando una inflexión alrededor de 1.5 T y disminuye rápidamente a campos altos. La saturación esperada alrededor de 4 MB no es alcanzada a altos campos aplicados. El papel de éste campo crítico sería alcanzar el ordenamiento de los momentos magnéticos y frenar las interacciones antiferromagnéticas, pero como éste no ha sido alcanzado esto confirma la existencia de esas interacciones que se oponen a las ferromagnéticas. Entonces, un valor de aproximadamente  $-2$   $\text{cm}^{-1}$  puede ser esperado para  $J_2$ , de acuerdo con otros valores encontrados en algunos artículos de iones Cu(II) con puente pirazina, citados anteriormente.



En resumen, en este compuesto se demuestra que la combinación de dos simples ligandos (el malonato y la pirazina) da lugar a una estructura tridimensional con la coexistencia de dos interacciones ferromagnéticas (a través de un puente carboxilato del malonato) y una antiferromagnética (a través de la pirazina). Este compuesto ilustra la posibilidad de la polimerización del acoplamiento ferromagnético  $\text{Cu}_4(\text{mal})_4$  de la unidad cuadrada en las tres direcciones.

**Bibliografía**

- Addison, A. W., Rao, T. N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- Begley, M. J., Hubberstey, P., Stroud, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2323.
- Cano, J., Alemany, P., Alvarez, S., Verdaguer, M., Ruiz, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**.
- Chattopadhyay, D., Chattopadhyay, S. K., Lowe, P. R., Schawalbe, C. H., Mazumber, S. K., Rana, A., Ghosh, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 913.
- Colacio, E., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4240.
- Colacio, E., Domínguez-Vera, J. M., Costes, J. P., Kivekäs, R., Laurent, J. P., Ruiz, J., Sundberg, M., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 774.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 19, 1354.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 935.
- Gil de Muro, I., Mautner, F. A., Insausti, M., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3243.
- Goher, M. A. S., Mautner, F. A., (a) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1923; (b) *Polyhedron*, **1998**, 18, 1805.
- Hämäläinen, R., Pajunen, A., *Suom. Kemistl.*, **1973**, B46, 285.
- Haynes, J. S., Retting, S. J., Sams, J. R., Trotter, J., Thompson, R. C., *Inorg. Chem.*, **1988**, 37, 1237.
- Kawata, S., Kitagawa, S. H., Iwabudu, S., Katada, M., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 267, 143.
- Kitagawa, S., Munakata, M., Tanimura, T., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1714.
- Kugawai, H., Iwabudu, S., Katada, M., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 267, 143.
- Kwik, W. L., Ang, K. P., Chan, S. O., Chebolu, V., Koch, S. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2519.
- Lande, C. P., Turnbull, M. M., *Mol. Crystallogr. and Liq. Crystallogr.*, **1999**, 335, 193.
- Real, J. A., De Munno, G., Muñoz, M. C., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2701.
- Richardson, W., Richardson, W., Hatfield, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 835.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., (a) *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1363; (b) *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 202.
- Suresh, E., Bhadbhade, M. H., *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 193.
- Tong, M. L., Chen, X. M., Yu, X. L., Mak, T. C. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 5.
- Tosik, A., Sieron, L., Bukowska-Strzyzewska, M., *Acta Crystallogr.*, **1995**, C51, 1987.

## **CAPÍTULO 8**

No siempre es posible el crecimiento de cristales moleculares para la obtención de información estructural a partir de las técnicas cristalográficas de monocristal. En este caso el método del polvo cristalino es el único que proporciona información para la caracterización de estos materiales. En este capítulo se describe la preparación, caracterización y propiedades magnéticas del malonato de níquel(II). Para éste compuesto utilizaremos el código de referencia MNI.

### **8.1. Difracción en muestras policristalinas**

Los datos de difracción de polvo usando fuentes convencionales de rayos X fueron diseñados independientemente por Debye y Scherrer (1916) en Alemania y por Hull (1917) en Estados Unidos. Durante la primera mitad del siglo quedaron bien establecidas aplicaciones tradicionales como la identificación de muestras, la determinación de celdas unidad y el análisis de imperfecciones estructurales. A partir de 1970 hay un drástico crecimiento del interés por este tipo de técnica, debido a la introducción por Rietveld en 1967 de su poderoso método para el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de polvo. Este método ha sido usado extensamente hasta nuestros días, inicialmente utilizando neutrones y ahora incluso con fuentes convencionales de rayos X. Su importancia radica en poder extraer información estructural tridimensional a partir de información unidimensional.

Los datos de polvo han sido utilizados para la identificación de materiales desconocidos o mezclas de fase desde 1930, tarea imposible con monocristales aislados. La identificación se realiza por comparación de los datos experimentales con los estándar que se encuentran almacenados en las bases de datos. Esta técnica ha mejorado sustancialmente desde la revolución y desarrollo de medios de almacenamiento magnético en la pasada década y gracias a la introducción de algoritmos de búsqueda rápida y aproximación. Algunas veces, la identificación de fases precede a un análisis cuantitativo de compuestos presentes en una muestra policristalina y la difracción de polvo es sólo una aproximación posible del analista para su propósito.

Los métodos de difracción en polvo no involucran meramente datos estructurales, tal como ocurre en la difracción de monocristales, sino que están basados en la modelización de los patrones de difracción, pudiendo extraerse parámetros como la posición, anchura, forma, etc. que se definen en las reflexiones individuales. Estos

parámetros son habituales en muchas de las aplicaciones de difracción de polvo y son la base de los nuevos procedimientos para caracterizar propiedades microestructurales de los materiales. Posteriores avances se han basado en estas modelizaciones y la difracción de polvo es ahora una de las técnicas más ampliamente utilizadas por científicos que trabajan con materiales cristalinos, estudiando tanto su estructura como la microestructura. El principal avance, en este sentido, ha sido la reconstrucción tridimensional de propiedades anisotrópicas de los policristales.

## 8.2. Estudio Estructural

### 8.2.1. Procedimiento de determinación y afinamiento de la estructura cristalina

Se obtuvo el difractograma de rayos X de polvo del compuesto de malonato de níquel (figura 8.1) usando un difractómetro Philips XPert, con radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , en modo *step-scan* en el rango  $5^\circ$ - $100^\circ$  con paso  $0.02^\circ$  y empleando 10 seg por paso. Para comprobar la estabilidad de la medida la muestra fue desmontada y recargada.

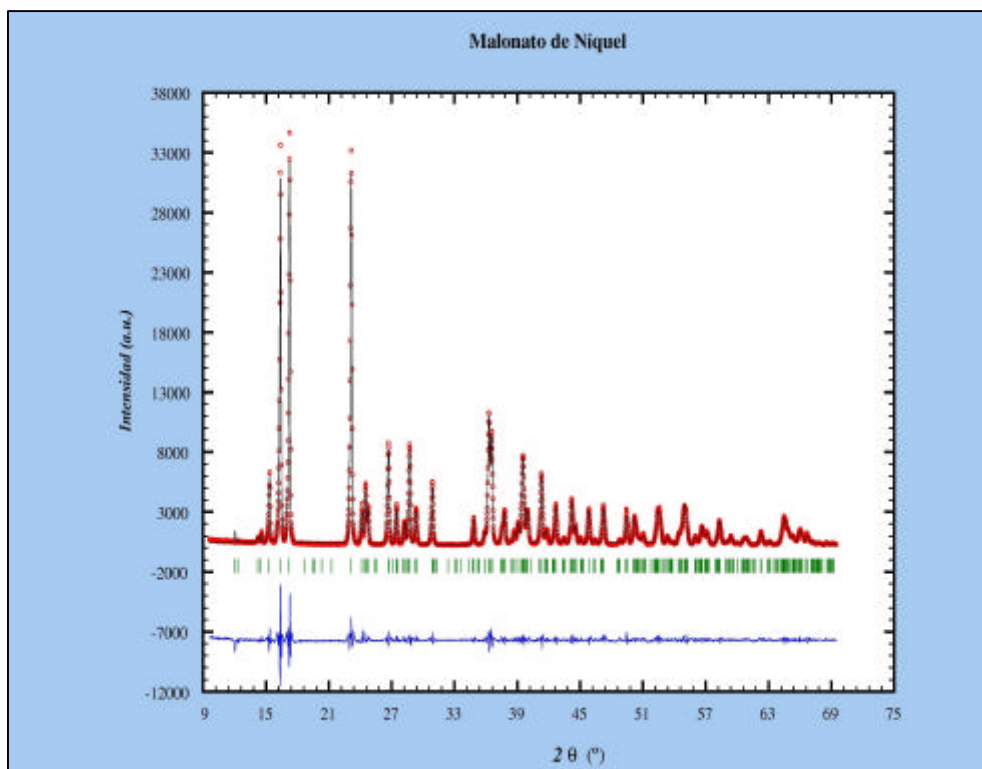


Figura 8.1. Difractograma de rayos X del compuesto MNI.

Una vez molida la muestra, en un mortero de ágata, se carga en el portamuestras intentando minimizar los efectos de la orientación preferente. Un conjunto de alrededor de 36 picos se usó como entrada del programa de indexación DICVOL91 [Boultif y Louer, 1991] obteniendo una aproximación para la celdilla del compuesto (método de prueba y error). Los parámetros de celdilla encontrados se refinaron por mínimos cuadrados, utilizando el programa de refinamiento Fullprof (J.Rodríguez-Carvajal (L.L.B.) basado en el original propuesto por Wiles), [Wiles y Young, 1981; Wiles y Young, 1982] hasta la convergencia de los resultados. Los resultados obtenidos se recogen en las siguientes tablas:

**Tabla 8.1.** Datos cristalográficos para el compuesto MNI.

Compuesto	MNI
Sistema Cristalino	Monoclínico
a (Å)	10.882(6)
b (Å)	7.368(4)
c (Å)	7.217(4)
$\beta$ (°)	94.575(3)
V (Å <sup>3</sup> )	576.87(5)

**Tabla 8.2.** Tabla de indexación de índices para MNI.

h	k	l	2q	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	d <sub>hkl</sub>
0	1	0	12.001	138.2	139.3	7.368403
0	0	1	12.293	29.6	29.9	7.194068
-1	0	1	14.208	69.1	69.7	6.228654
1	1	0	14.521	128.8	129.9	6.095243
1	0	1	15.3	932.5	940.6	5.786621
2	0	0	16.329	5298.6	5344.4	5.4239
0	1	1	17.213	5670.8	5719.7	5.147504
-2	1	1	23.114	6111.3	6164.2	3.844902
0	2	0	24.137	519.7	524.2	3.684201
2	1	1	24.492	894.5	902.2	3.625481
0	0	2	24.731	575.3	580.3	3.597034
-3	0	1	26.673	1507.7	1520.7	3.339436
1	0	2	26.703	162	163.3	3.335666
3	1	0	27.454	617.4	622.8	3.24613
-1	1	2	28.214	362.9	365.9	3.160447
-2	0	2	28.64	163.8	165.2	3.114327

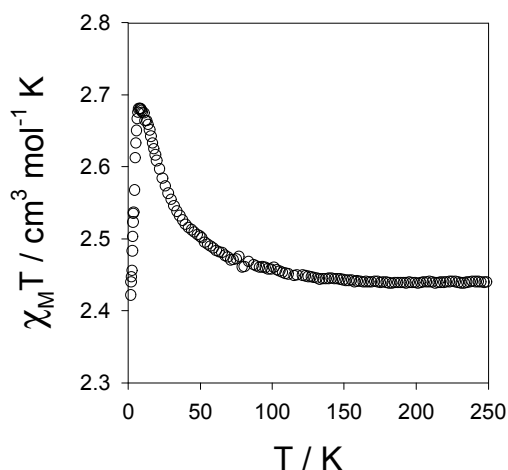
1	2	1	28.702	1564	1577.5	3.107779
2	2	0	29.281	331.9	334.7	3.047621
1	1	2	29.368	367.5	370.6	3.038789
2	0	2	30.881	1048.9	1058	2.893311
0	2	2	34.83	489.2	493.5	2.573752
-3	1	2	35.883	187.4	189	2.500601
-3	2	1	36.278	2223.7	2243.6	2.474268
-4	1	1	36.529	1872.5	1888.7	2.457873
-2	2	2	37.794	459.7	463.6	2.378413
0	3	1	38.707	189.6	191.2	2.324399
1	0	3	39.08	354.7	357.8	2.303096
-1	3	1	39.404	130.9	132.2	2.284905
0	1	3	39.487	840.2	847.4	2.280302
2	2	2	39.574	1053.7	1062.8	2.275489
-4	0	2	39.974	657.9	663.7	2.253588
4	2	0	41.304	1425	1437.3	2.184042
-2	1	3	41.756	145.1	146.2	2.161472
2	3	1	42.679	749.7	756.2	2.116818

### 8.3. Estudio Magnético

En la figura 8.2 se describe el comportamiento magnético del compuesto MNI. A temperatura ambiente, el valor del producto  $\chi_M T$  es  $2.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  por dos iones de Ni(II) lo que corresponde a iones con  $S = 1$  en interacción con valores de  $g = 2.0$ . Al bajar la temperatura el valor de  $\chi_M T$  aumenta hasta un valor de  $2.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a una temperatura de 8 K, por debajo de esta temperatura la curva decrece bruscamente. El incremento de los valores de  $\chi_M T$  con la temperatura pone de manifiesto la existencia en el compuesto de acoplamiento ferromagnético que pueden ser atribuidos a interacciones entre los iones metálicos a través de puentes carboxilato en conformación *anti-syn*.

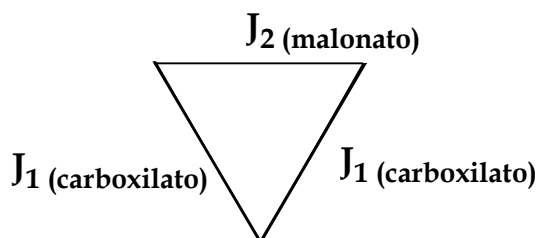
El comportamiento de la curva por debajo de los 8 K, en principio, se puede atribuir a varias situaciones:

1. interacciones antiferromagnéticas en el plano a través del esqueleto del malonato.
2. interacciones antiferromagnéticas interplanares
3. desdoblamiento campo cero de los iones Ni(II).



**Figura 8.2.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para el compuesto MNI.

La ausencia de leyes teóricas capaces de describir planos ferromagnéticos de espines  $S = 1$  imposibilita un análisis cuantitativo de nuestros datos experimentales. Es interesante comparar nuestros resultados con los estudios realizados sobre los compuestos  $\{[\text{Cu}(\text{mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_n$  [Ruiz-Pérez y col., 2000] estudiados en nuestro grupo. En estos se puso de manifiesto la existencia de interacciones ferromagnéticas ( $J = 4.59\text{cm}^{-1}$ ) en el puente carboxilato *anti-syn* y antiferromagnética a través del esqueleto del malonato ( $J = -4.17\text{cm}^{-1}$ ). En este caso los compuestos presentaban una estructura en cadena con una topología cómo se indica en el esquema 8.I, donde las propiedades magnéticas del compuesto presentaban una forma similar al nuestro, un aumento de  $\chi_M T$  para una posterior disminución a una cierta temperatura. Dada esta similitud, nosotros sugerimos que las interacciones de canje operativas en nuestro compuesto serían análogas a las de los compuestos de Cu(II) citados anteriormente, pudiendo representarlas también por el mismo esquema 8.I.



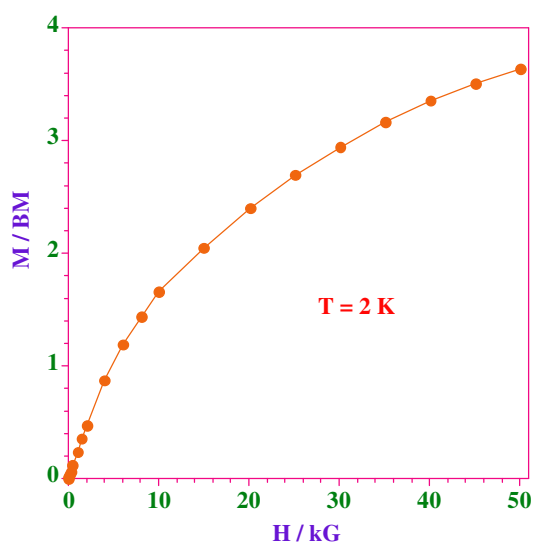
$J_1$ : interacción ferromagnética a través del puente carboxilato O-C-O.

$J_2$ : interacción antiferromagnética a través del esqueleto del malonato.

**Esquema 8.I.** Topología de los posibles caminos de canje utilizada en la descripción de MNI.



Este esquema de interacción permite explicar las propiedades magnéticas de nuestro compuesto, sin embargo, no se pueden excluir las interacciones interplanares, así como los efectos del desdoblamiento a campo cero. Estos efectos, aunque pequeños, provocarían también una disminución del valor del producto  $\chi_M T$ , si la distancia entre planos es mayor de 5 Å y no hay muchos puentes de hidrógeno. En nuestro caso dado que la separación entre planos es del orden de 5.5 Å cabe esperar que las interacciones interplanares sean muy débiles atribuyendo por tanto la disminución de  $\chi_M T$  a las interacciones antiferromagnéticas a través del esqueleto del malonato.



**Figura 8.3.** Curva de la magnetización  $M$  frente al campo a  $T = 2K$ .

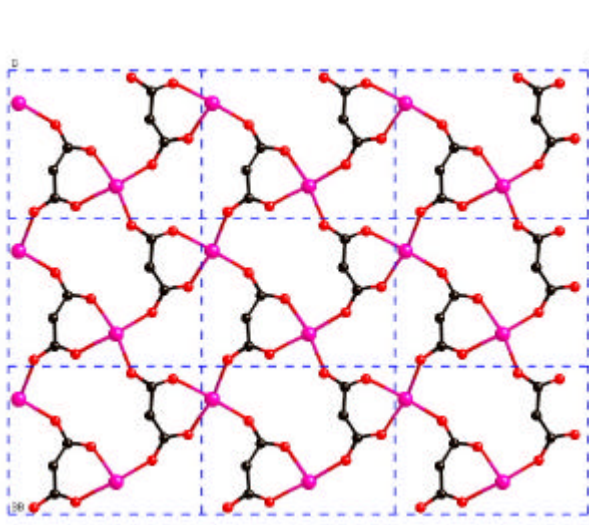
En la figura 8.3 se muestra la curva de la magnetización donde se aprecia la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los iones  $Ni(II)$ , ya que a 5 Teslas y 2 K todavía no se ha alcanzado la saturación del compuesto. El valor máximo de  $M$  es de 3.5 magnetones de Bohr (al ser  $g > 2$ ) descartándose el desdoblamiento a campo cero.

**Bibliografía**

- Boultif, A., Louer, D., Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Cryst.*, **1991**, *24*, 987.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363.
- Wiles, D.B., Young, R.A., *J. Applied Cryst.*, (a) **1981**, *14*, 149; (b) **1982**, *15*, 430.

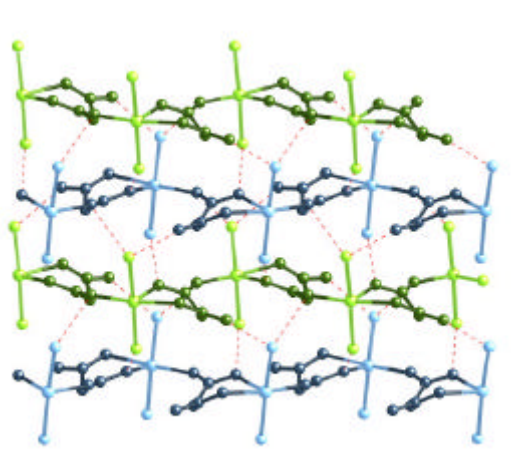
## **CAPÍTULO 9**

Nuestro grupo obtuvo el malonato de Mn(II),  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})]_n$ , [Tesis Doctoral: *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, Dra. María Hernández Molina, 1999] cuya estructura consiste en capas paralelas al plano *bc*, formadas por átomos de manganeso unidos por puentes carboxilato (figura 9.1) de conformaciones *anti-anti* y *anti-syn*. Dentro de una misma capa las distancias Mn · · · Mn son de 5.790(4) Å y 6.319(4) Å y entre capas de 5.380(6) Å.



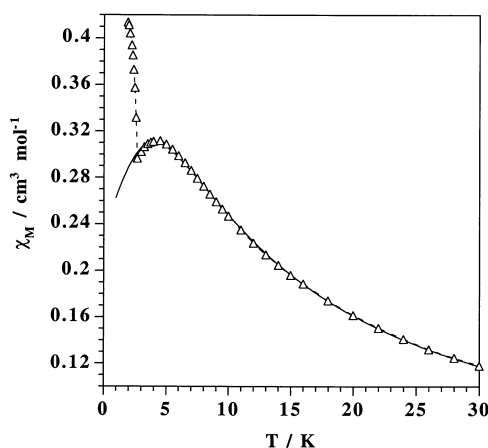
**Figura 9.1.** Planos bidimensionales del MNMALPL.

Las unidades bidimensionales interactúan entre sí mediante enlaces de hidrógeno, entre las moléculas de agua coordinadas y los cuatro átomos de oxígeno del ion malonato, confiriéndole a la estructura un carácter tridimensional (figura 9.2).



**Figura 9.2.** Esquema de los enlaces de hidrógeno del MNMALPL.

Las propiedades magnéticas (figura 9.3) de este compuesto se describen teniendo en cuenta su estructura cristalina, donde los iones Mn(II) están conectados por puentes carboxilato en conformaciones *anti-anti* y *anti-syn*. Aunque ambas conformaciones son conocidas por transmitir el canje magnético entre iones paramagnéticos, la conformación *anti-syn* ofrece interacciones mucho más débiles que la *anti-anti*, por lo que desde un punto de vista magnético, éste compuesto se describió como una cadena regular de iones Mn(II) interaccionando antiferromagnéticamente a través de puentes carboxilato en conformación *anti-anti*.



**Figura 9.3.** Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar  $\chi_M$  para el MNMALPL.

Una vez conseguido el máximo en la curva de susceptibilidad por debajo de 2.75 K sufre un brusco crecimiento. Este aumento de los valores de  $\chi_M$  no puede atribuirse a las típicas impurezas paramagnéticas, sino a una posible aproximación a la temperatura de orden de una estructura de *spin canting* por debajo de los 2.75 K, debida al canje antisimétrico entre los iones paramagnéticos, es decir, a la inexistencia de elementos de simetría entre ellos.

Teniendo en cuenta éste comportamiento magnético, nos fijamos como objetivo de nuestra investigación el potenciar el canje entre los planos de malonato de Mn para estudiar la evolución del *spin canting* en ellos. Para ello, intentamos sustituir las moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos por ligandos polipiridínicos (como la 2,4'-bipiridina (2,4'-bpy) y la 4,4'-bipiridina, (4,4'-bpy)) siguiendo la misma síntesis que para el malonato de Mn.

Los objetivos del estudio son los siguientes:

- Aislar los planos de iones metálicos usando la 2,4'-bipiridina potenciando así el canje antisimétrico (es decir, mantener el grupo espacial no centrosimétrico) sin perder el comportamiento de estructura de *spin canting*.
- Establecer el canje entre los planos a través de un ligando puente como la 4,4'-bipiridina.

Por tanto, en este capítulo describimos la preparación, caracterización y propiedades magnéticas de dos compuestos de malonato de manganeso con dos ligandos flexibles, la 2,4'-bpy y la 4,4'-bpy, dando lugar el primero a un compuesto bidimensional y el segundo a una red tridimensional. Los compuestos sintetizados son los siguientes:

Compuesto	Código
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(2,4'\text{-bpy})(\text{mal})]_n$	MMN2,4'-BPY
$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{mal})_2]_n$	MMN4,4'-BPY
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})]$	MNMALPL

Donde mal = ácido malónico, 2,4'-bpy = 2,4'-bipiridina y 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridina.

Hemos incluido el compuesto de malonato de Mn previamente estudiado en la tesis antes citada, como compuesto de referencia en el estudio magneto-estructural realizado.

## 9.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 9.1.1. Síntesis

#### MMN2,4'-BPY

Pequeños cristales transparentes se obtuvieron por difusión lenta en un tubo en H donde una rama contenía malonato de Mn, preparado a partir de una reacción acuosa de acetato de Mn(II) (2.5 mmol, 0.610 g) y ácido malónico (2.5 mmol, 0.260 g), y en la otra rama una solución agua:etanol (50:50) de 2,4'-bpy (2.5 mmol, 0.435 g). Al cabo de unas semanas obtuvimos cristales aptos para el estudio de difracción de rayos X.

**MMN4,4'-BPY**

En primer lugar, se prepara el malonato de manganeso policristalino (MNMALPL)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})]$ , haciendo reaccionar una disolución acuosa (15 ml) de acetato de Mn(II) (8 mmol, 2.06 g) con otra de ácido malónico (10 ml, 8 mmol, 832 mg) en un baño de vapor durante 20 minutos. Al cabo de los cuales se forma un precipitado blanco que se filtra, se lava con dos porciones de 5 ml de agua, etanol y finalmente éter. 350 mg de malonato de manganeso (2mmol) se disuelven en 40 ml de agua a 60°C bajo agitación en una placa calefactora. Una vez disuelto el malonato de manganeso se filtra y se deja enfriar a temperatura ambiente y se le añade una disolución (5 ml) de 4,4'-bipy en etanol (340 mg, 2 mmol). La disolución se deja cristalizar a temperatura ambiente y al cabo de tres semanas aparecen cristales laminares de nuestro compuesto, aptos para el estudio mediante la técnica de rayos X en monocristal.

**9.1.2. Análisis Cuantitativo**

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

Compuesto	C %		H %		N %	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
<b>MMN2,4'-BPY</b>	47.46	47.15	3.27	3.65	11.56	8.46
<b>MMN4,4'-BPY</b>	36.76	37.96	3.14	3.19	6.26	5.53

**9.1.3. Análisis Cristalográfico**

Las tablas siguientes recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de los compuestos a estudio.

**Tabla 9.1.** Datos cristalográficos para los compuestos MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY.

Compuesto	MMN2,4'-BPY	MMN4,4'-BPY
<b>Fórmula</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{Mn}_1$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Mn}_2$
<b>Masa Molecular</b>	331.2	506.2
<b>Sistema Cristalino</b>	Ortorrómbico	Monoclínico

Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> cn	P2 <sub>1</sub> /n
Tamaño (mm)	0.26×0.26×0.21	0.30×0.25×0.10
a (Å)	7.254(1)	7.291(5)
b (Å)	7.727(1)	18.454(5)
c (Å)	24.413(1)	7.532(5)
b (°)	90.00(1)	91.68(5)
V (Å <sup>3</sup> )	1368.39(3)	1012.98(1)
Z	4	4
D <sub>calc</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.598	1.659
F(000)	668.0	512.0
m (mm <sup>-1</sup> )	0.987	1.302

**Tabla 9.2.** Datos de registro y de refinamiento para los compuestos MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY.

Compuesto	MMN2,4'-BPY	MMN4,4'-BPY
Radiación (Å)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)	Mo K <sub>α</sub> (0.71073)
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Rango de q (°)	2.76-29.96	2.92-29.96
Rango de índices	-10,2; -10,4; -34,7	-10,0; -25,0; -10,10
Refl. Recogidas	2177	3144
Refl. Observadas	2133	2942
Nº de parámetros	122	114
Corr. de absorción	no	no
S	1.313	1.032
R (int)	0.005	0.030
M. de resolución	Patterson	Patterson
Restricciones	1	2
R (todas las reflexiones)	R = 0.164; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.330	R = 0.115; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.169
R (final I>2s(I))	R = 0.095; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.279	R = 0.056; wR(F <sup>2</sup> ) = 0.146
Parámetro de Flack	-0.14(9)	-
Dr (eÅ <sup>-3</sup> )	2.158/ -1.203	0.993/ -0.917

Como podemos observar en la tabla anterior, los datos de refinamiento para el compuesto MMN2,4'-BPY no son buenos, debido a la mala calidad de los cristales



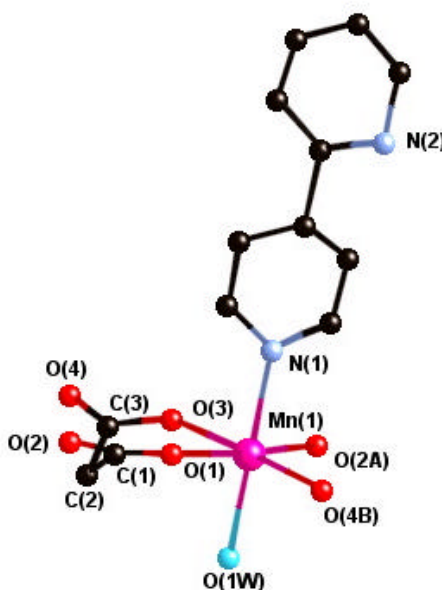
obtenidos, provocando una inestabilidad y un desorden térmico sobre todo de la molécula de 2,4'-bpy. Por ello, hemos obligado a los dos anillos piridínicos del ligando a vibrar simultáneamente, para mejorar el refinamiento.

## 9.2. Estudio Estructural

### 9.2.1. Descripción Molecular

#### MMN2,4'-BPY

La unidad asimétrica la forman un átomo de manganeso(II), un ion malonato, una molécula de agua coordinada y una molécula de 2,4'-bipiridina (figura 9.4). Cada átomo de Mn(II) exhibe un entorno octaédrico ligeramente distorsionado cuyos parámetros de distorsión son  $\phi = 57.37^\circ$  y  $s/h = 1.24$  (para un octaedro perfecto  $\phi = 60^\circ$  y  $s/h = 1.22$ ) [Stiefel y Brown, 1972].



**Figura 9.4.** Unidad asimétrica en MMN2,4'-BPY.

Dos átomos de oxígeno carboxílicos de dos grupos carboxilato del ion malonato quelato [O(1) y O(3)] y dos átomos de oxígeno de otros dos iones malonatos diferentes [O(2A) y O(4B) donde (A) =  $x-1/2, y-1/2, -z+3/2$  y (B) =  $x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ], forman el plano basal donde las posiciones apicales están ocupadas por una molécula de agua [O(1W)] y un átomo de nitrógeno [N(1)] de la molécula de 2,4'-bpy. Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del metal se muestran en la tabla 9.3.

El valor de las distancias de enlace Mn-O(malonato) [2.175(10) Å] está de acuerdo con los encontrados en la estructura MNMALPL y son claramente mayores a las observadas en otros compuestos de Mn(II) con malonato [Lis y col., 1977; Lis y Matuszewski, 1979; Lis y Matuszewski, 1980 (a) y (b)]. La distancia Mn-N(2,4'-bpy) [2.256(8) Å] es más larga que las Mn-O(mal) y más corta que las encontradas en otros compuestos de Mn(II) con ligandos 4-piridil: 2.263(3) Å [Tong y col., 1999] y 2.292 Å [Shi y col., 2000]. Y también, más larga que las observadas para otros iones metálicos: Co-N(2,4'-bipy), 2.153(2) Å para [Co(2,4'-bipy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] [Wang y col., 1999], Cu-N(2,4'-bipy), 2.022(6) Å para MCU2,4'-BPY (ver capítulo 5) y 2.013(10) Å para [Cu(2,2'-bipy)(2,4'-bipy)(H<sub>2</sub>O)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] [Carlucci y col., 2000]. Los cuatro átomos de oxígeno del ion malonato se unen a iones metálicos Mn(II) dando lugar a una estructura de capas bidimensionales. El átomo de manganeso se desvía 0.031(1) Å del plano basal medio hacia la posición apical ocupada por la molécula de agua [O(1W)].

**Tabla 9.3.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Mn<sup>II</sup>

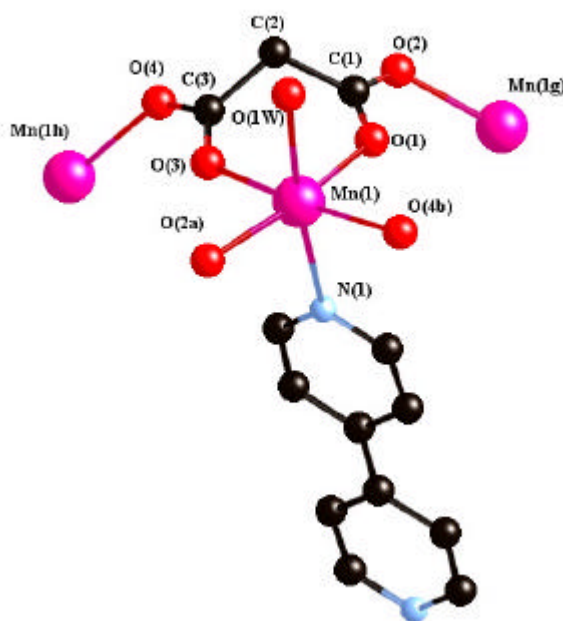
Mn(1)-O(1)	2.149(11)	Mn(1)-O(4B)	2.145(11)
Mn(1)-O(2A)	2.190(10)	Mn(1)-O(1W)	2.247(6)
Mn(1)-O(3)	2.216(10)	Mn(1)-N(1)	2.256(8)
O(1)-Mn(1)-O(2A)	170.94(4)	O(3)-Mn(1)-O(1W)	92.22(4)
O(1)-Mn(1)-O(3)	83.43(3)	O(3)-Mn(1)-N(1)	88.57(7)
O(1)-Mn(1)-O(4B)	93.20(4)	O(4B)-Mn(1)-O(1W)	88.90(5)
O(1)-Mn(1)-O(1W)	91.84(4)	O(4B)-Mn(1)-N(1)	90.33(7)
O(1)-Mn(1)-O(N1)	88.67(7)	O(1W)-Mn(1)-N(1)	179.10(4)
O(2A)-Mn(1)-O(3)	87.78(4)	Mn(1)-O(1)-C(1)	131.79(11)
O(2A)-Mn(1)-O(4B)	95.56(3)	Mn(1)-O(2A)-C(1A)	130.47(9)
O(2A)-Mn(1)-O(1W)	90.68(4)	Mn(1)-O(3)-C(3)	121.64(8)
O(2A)-Mn(1)-N(1)	88.93(7)	Mn(1)-O(4B)-C(3B)	132.07(9)
O(3)-Mn(1)-O(4B)	176.47(4)		

(A) =  $x-1/2, y-1/2, -z+3/2$ , (B) =  $x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ .

### MMN4,4'-BPY

La unidad asimétrica la forman un átomo de manganeso(II), un ion malonato, una molécula de agua coordinada y un anillo piridínico de una molécula de 4,4'-bipiridina (figura 9.5). Al igual que en el compuesto anterior cada átomo de Mn(II)

exhibe un entorno octaédrico ligeramente distorsionado cuyos parámetros de distorsión son  $\phi = 58.59^\circ$  y  $s/h = 1.18$  (para un octaedro perfecto  $\phi = 60^\circ$  y  $s/h = 1.22$ ) [Stiefel y Brown, 1972]. Esta coordinación octaédrica se completa con dos átomos de oxígeno de dos iones malonatos diferentes. El plano ecuatorial está formado por dos átomos de oxígeno carboxílicos de dos grupos carboxilato del ion malonato quelato [O(1) y O(3)] y dos átomos de oxígeno de dos iones malonatos diferentes [O(2A) y O(4B) donde (A) =  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$  y (B) =  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ]. Las posiciones apicales están ocupadas por una molécula de agua [O(1W)] y un átomo de nitrógeno [N(1)] de la 4,4'-bpy. Las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del metal se recogen en la tabla 9.4.



**Figura 9.5.** Unidad asimétrica del compuesto MMN4,4'-BPY.

**Tabla 9.4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el poliedro de coordinación del metal Mn<sup>II</sup>.

Mn(1)-O(1)	2.167(3)	Mn(1)-O(4B)	2.168(3)
Mn(1)-O(2A)	2.164(3)	Mn(1)-O(1W)	2.235(2)
Mn(1)-O(3)	2.171(3)	Mn(1)-N(1)	2.276(2)
O(1)-Mn(1)-O(2A)	168.35(1)	O(3)-Mn(1)-O(1W)	92.12(1)
O(1)-Mn(1)-O(3)	82.90(1)	O(3)-Mn(1)-N(1)	93.11(1)
O(1)-Mn(1)-O(4B)	89.29(1)	O(4B)-Mn(1)-O(1W)	88.04(1)
O(1)-Mn(1)-O(1W)	90.19(1)	O(4B)-Mn(1)-N(1)	86.21(1)
O(1)-Mn(1)-O(N1)	86.33(1)	O(1W)-Mn(1)-N(1)	173.32(1)
O(2A)-Mn(1)-O(3)	85.75(1)	Mn(1)-O(1)-C(1)	129.59(3)
O(2A)-Mn(1)-O(4B)	102.04(1)	Mn(1)-O(2A)-C(1A)	127.94(3)
O(2A)-Mn(1)-O(1W)	92.87(1)	Mn(1)-O(3)-C(3)	129.36(3)
O(2A)-Mn(1)-N(1)	91.67(1)	Mn(1)-O(4B)-C(3B)	132.52(3)
O(3)-Mn(1)-O(4B)	172.19(1)		

(A) =  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ , (B) =  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

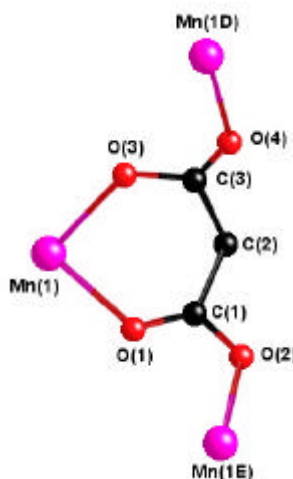
El valor medio de la distancia de enlace Mn-O(mal) [2.167(3) Å] está de acuerdo con los encontrados en los compuestos MNMALPL y MMN2,4'-BPY y al igual que en el compuesto anterior son mayores que el rango observado para otros compuestos que contienen malonato de Mn(II) ya citados anteriormente. Las distancias de enlace Mn-N(4,4'-bpy) [2.275(2) Å] son ligeramente mayores a las distancias Mn-O(mal) y están dentro del rango observado para otros compuestos de manganeso con la 4,4'-bipiridina como ligando puente [Tong *y col.*, 1999; Shi *y col.*, 2000]. El átomo de Mn(II) se desvía en 0.028(6) Å del plano basal hacia la posición apical ocupada por la molécula de agua [O(1W)]. Cada ion malonato usa sus cuatro oxígenos para coordinarse a los átomos de manganeso formando capas. La molécula de 4,4'-bipiridina actúa como ligando bis-monodentado entre los iones metálicos, uniendo las capas y dándole carácter tridimensional a la estructura.

## 9.2.2. Descripción del Ligando Malonato

### MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY

Como el ligando malonato se comporta de forma similar en los dos compuestos [MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY] por eso, los describimos conjuntamente. Cada grupo malonato adopta simultáneamente los modos de coordinación bidentado [a través

de O(1) y O(3) al Mn(1)] y bis-monodentado [a través de O(2) y O(4)] como se muestra en la figura 9.6. El ion malonato forma un anillo quelato de conformación de *bote* con  $\phi = 125.28(9)^\circ$  y  $QT = 0.6920(8) \text{ \AA}$  en MMN2,4'-BPY y  $\phi = 119.42(4)^\circ$  y  $QT = 0.6146(4) \text{ \AA}$  en MMN4,4'-BPY [Cremer y Pople, 1975]. La distancia mínima entre átomos de oxígeno de diferentes grupos malonato es  $2.905(15) \text{ \AA}$  y  $2.872(4) \text{ \AA}$  para ambos compuestos.



MMN2,4'-BPY: (D) =  $x-1/2, y+1/2, -z+3/2$  y (E) =  $x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ .

MMN4,4'-BPY: (D) =  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$  y (E) =  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

**Figura 9.6.** Conformación del ion malonato en MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY.

La geometría del ion malonato se recoge en la tabla 9.5 y está de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía.

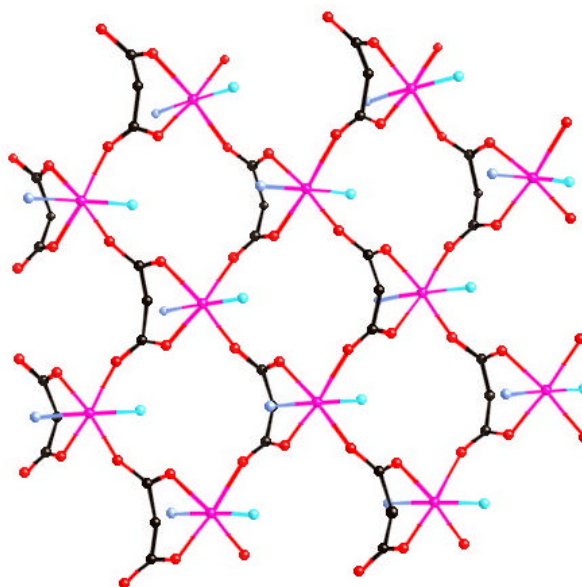
**Tabla 9.5.** Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace medios del ion malonato.

Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	C-C-O	C-C-C
MMN2,4'-BPY	1.265(16)	1.510(22)	122.86(11)	118.02(10)	111.22(14)
MMN4,4'-BPY	1.257(5)	1.523(5)	124.34(4)	117.82(4)	112.71(3)

El valor del ángulo sustentado por el malonato bidentado al átomo de Mn(II) es  $83.43(3)^\circ$  y  $82.90(1)^\circ$ , en MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY, respectivamente. El ángulo diedro formado entre los planos definidos por los grupos carboxílicos O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4) del ion malonato es  $62.67(15)^\circ$  en MMN2,4'-BPY y  $53.59(4)^\circ$  en MMN4,4'-BPY. El valor del ángulo diedro entre el plano ecuatorial de Mn(1) y los

puentes carboxilato son  $40.26(1)^\circ$  y  $25.05(10)^\circ$  en MMN2,4'-BPY y  $29.09(3)^\circ$  y  $26.71(3)^\circ$  en MMN4,4'-BPY, respectivamente.

Los puentes carboxilato sólo adoptan la conformación *anti-syn* (figura 9.7), a diferencia de las conformaciones *anti-anti* y *anti-syn* que presentaba el compuesto MNMALPL (ver figura 9.1).



**Figura 9.7.** Conformación *anti-syn* de los puentes carboxilatos (O-C-O).

### 9.2.3. Descripción del Ligando 2,4'-Bipiridina

El ligando 2,4'-bipiridina se une a los átomos de Mn(II) de forma monodentada a través del átomo de nitrógeno N(1) del grupo 4-piridil, en cambio el átomo de nitrógeno [N(2)] del grupo 2-piridil no está coordinado. La molécula presenta una gran distorsión debido al desorden térmico. La distancia carbono-carbono entre los anillos es de  $1.549(19)$  Å. Los anillos piridínicos de la 2,4'-bpy no son coplanarios formando un ángulo diedro de  $27.72(9)^\circ$ . Las dimensiones de la molécula están de acuerdo con los valores encontrados en otros compuestos con este ligando [Tong y *col.*, 1998; Tong y *col.*, 1998; Wang y *col.*, 1999; Carlucci y *col.*, 2000].

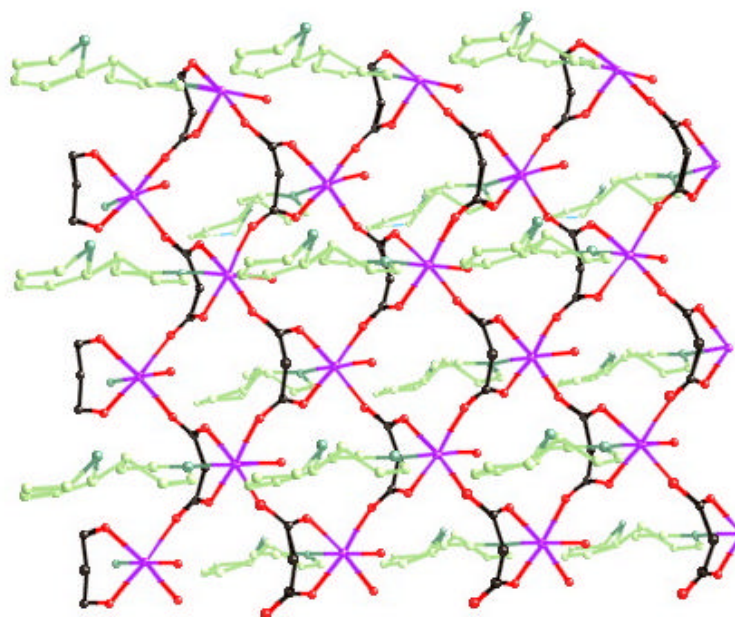
### 9.2.4. Descripción del Ligando 4,4'-Bipiridina

El ligando 4,4'-bipiridina se enlaza de forma bis-monodentada a los átomos de Mn(II), actuando como puente entre ellos contribuyendo a la formación de la estructura tridimensional, uniendo los planos bidimensionales de malonato de manganeso  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})]_n$ . La distancia C-C [C(15)-C(15C) donde (C) = -x-1, -y, -z] entre los anillos es de 1.492(3) Å. Los anillos piridínicos son coplanarios al igual que la molécula de 4,4'-bpy. Los planos ecuatoriales de los iones Mn(II) unidos a través de la 4,4'-bpy son coplanarios debido a la simetría del sistema.

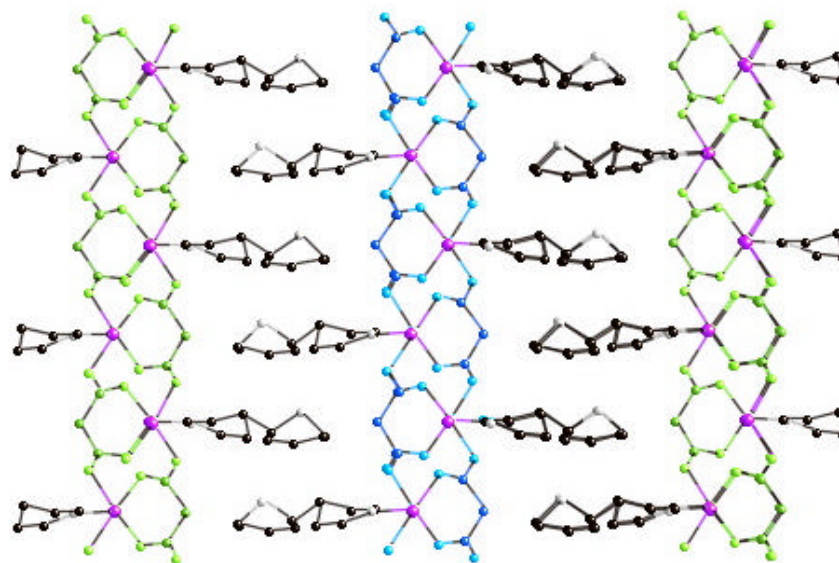
### 9.2.5. Descripción Cristalina

#### MMN2,4'-BPY

La estructura cristalina consiste en capas formadas por átomos de manganeso unidos por puentes carboxilato en conformación *anti-syn* y moléculas de 2,4'-bpy monodentadas, como se muestran en la figura 9.8. Como podemos observar éste comportamiento estructural es similar al encontrado en el compuesto MNMALPL. Las capas bidimensionales se apilan de forma paralela al plano *bc*.

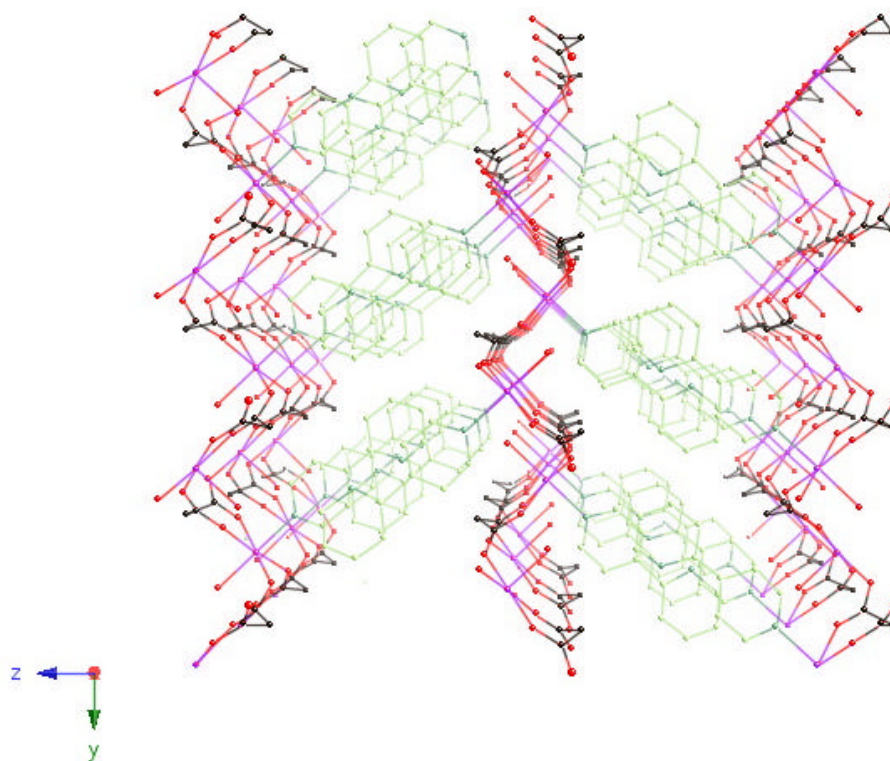


(a)



(b)

**Figura 9.8.** Estructura de los planos bidimensionales para el compuesto MMN2,4'-BPY: (a) a lo largo del eje *c* y (b) del eje *b*.



**Figura 9.9.** Capas bidimensionales en MMN2,4'-BPY paralelas al plano *bc*.



Si observamos la figura anterior, vemos como se alternan las moléculas de 2,4'-bpy de dos capas diferentes, de forma que la distancia entre ellas dentro de una misma capa es de 7.254(10) Å y entre capas 4.232(11) Å formando un ángulo de 10.3(12)°.

Las unidades bidimensionales interaccionan entre sí a través de una red compleja (por ello no se muestran en una figura) de enlaces débiles de hidrógeno del tipo C-H ··· O que se establecen entre los átomos de carbono de la 2,4'-bipy y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato del ion malonato [3.302(23), 3.379(24) y 3.112(17) Å para C(11)···O(1), C(11)···O(3) y C(12)···O(2A), donde (A) =  $x-1/2, y-1/2, -z+3/2$ ]. Además, se establecen enlaces de hidrógeno del tipo OW-H ··· O(mal) entre la molécula de agua y los cuatro átomos de oxígeno carboxílicos del ion malonato (ver tabla 9.6).

**Tabla 9.6.** Enlaces de hidrógeno en MMN2,4'-BPY.

D···A	D···A (Å)
O(1W)···O(1A)	2.786(17)
O(1W)···O(2A)	3.156(14)
O(1W)···O(3B)	2.610(17)
O(1W)···O(4B)	3.077(14)

(A) =  $x-1/2, y-1/2, -z+3/2$ , (B) =  $x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ .

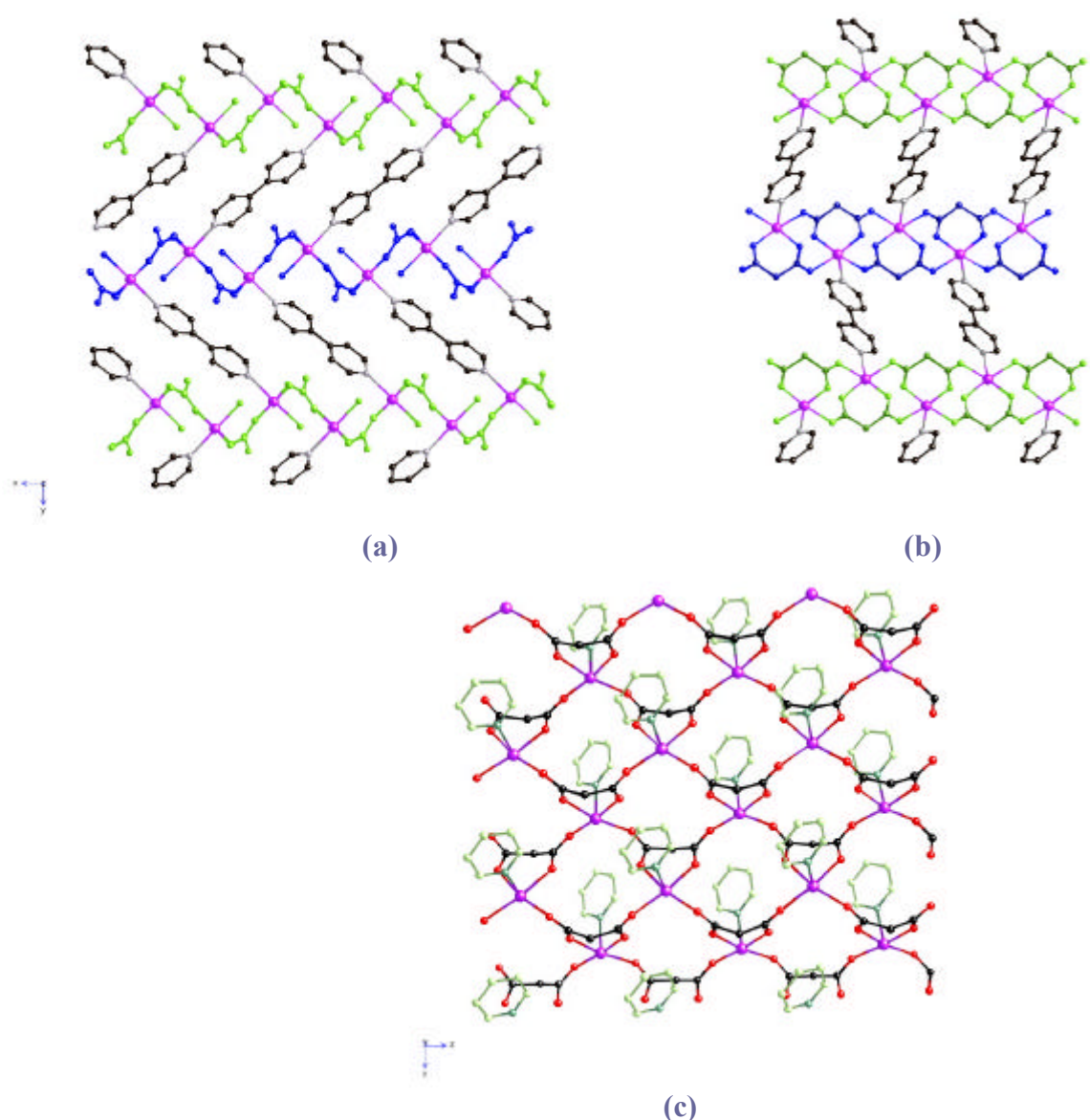
Dentro de una capa, la distancia Mn···Mn a través de los puentes carboxilato *anti-syn* es de 5.514(10) Å [Mn(1)···Mn(1A) y Mn(1)···Mn(1B)], ésta es menor a la encontrada en el compuesto MNMALPL [5.790(4) Å y 6.319(4) Å] y mayor a la observada en otro compuesto de malonato de Mn(II) con una coordinación similar a la de nuestro compuesto: 5.215 Å para {[Mn<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Mn(malonate)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> [Wei y *col.*, 1996]. Entre capas, la distancia mínima entre los átomos de manganeso es de 13.204(10) Å, valor mucho mayor que el encontrado en el caso del MNMALPL [5.380(6) Å]. Por lo que hemos conseguido aislar prácticamente un plano con respecto a otro impidiendo incluso la existencia de enlaces de hidrógeno entre ellos.

### MMN4,4'-BPY

La estructura cristalina consiste en un ordenamiento tridimensional de capas de iones manganeso unidos por ligandos malonato cuyos puentes carboxilato presentan la

conformación *anti-syn* y moléculas de 4,4'-bpy bis-monodentada que unen las citadas capas, como se muestra en la figura 9.10.

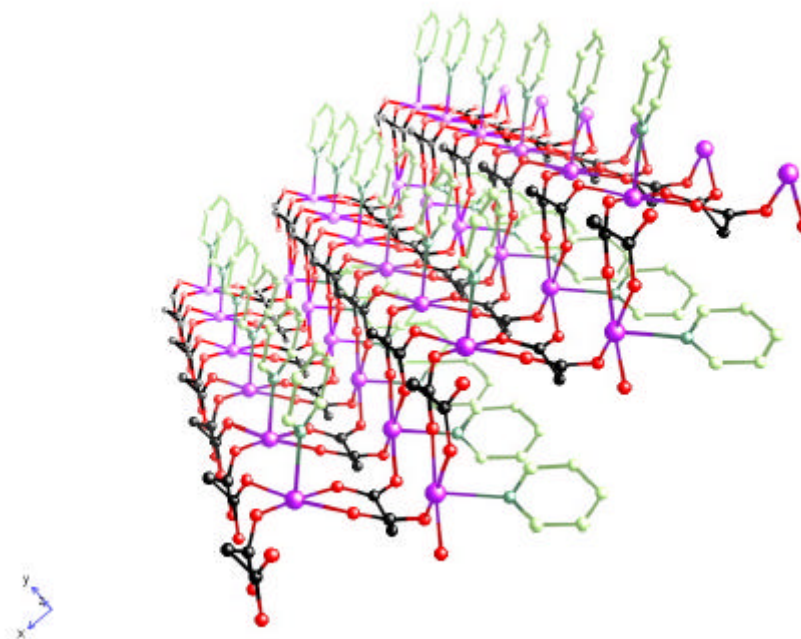
Las unidades bidimensionales interactúan entre sí a través de una compleja red de enlaces de hidrógeno del tipo OW-H $\cdots$ O(mal), en los cuales intervienen la molécula de agua con sus dos hidrógenos y los cuatro átomos de oxígeno carboxílicos del ion malonato [2.707(4) Å, 3.188(4) Å, 2.720(4) Å y 3.060(4) Å para O(1W) $\cdots$ O(1A), O(1W) $\cdots$ O(2A), O(1W) $\cdots$ O(3B) y O(1W) $\cdots$ O(4B), respectivamente, donde (A)= $x+1/2$ ,  $-y+1/2$ ,  $z+1/2$  y (B) =  $x+1/2$ ,  $-y+1/2$ ,  $z-1/2$ ].



**Figura 9.10.** Ordenamiento tridimensional del compuesto MMN4,4'-BPY mostrando las capas paralelas unidas a través de las moléculas de 4,4'-bpy: **(a)** a lo largo del eje  $a$ , **(b)** a lo largo del eje  $c$ . **(c)** Vista de una de las capas en donde sólo representamos una de las piridinas del ligando 4,4'-bpy.

Las capas se apilan a lo largo del eje *a* de tal forma que crean grandes cavidades de dimensión aproximada  $10.973(4) \times 11.632(2)$  Å. Igualmente las moléculas de la 4,4'-bipiridina se apilan, siendo la distancia mínima entre ellas de  $7.291(8)$  Å, demasiado larga para existir un acoplamiento  $\pi$ - $\pi$ . Las distancias Mn  $\cdots$  Mn a través de los puentes carboxilato [O(1)-C(1)-O(2) y O(3)-C(3)-O(4)] son de  $5.413(4)$  y  $5.560(3)$  Å, respectivamente, son ligeramente más pequeñas que las encontradas en los compuestos MNMALPL y MMN2,4'-BPY y mucho más cortas que la distancia manganeso-manganeso a través de la 4,4'-bpy puente [ $11.632(6)$  Å para Mn(1)  $\cdots$  Mn(1C) donde (C) =  $-x-1, -y, -z$ ]. Este último valor es similar a otros observados en compuestos de Mn(II) con puente 4,4'-bipiridina como  $11.732$  Å para  $\{[\text{Mn}(\text{maleate})(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})] \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$  [Shi y col., 2000]. Pero estas distancias son mayores que las encontradas para compuestos con otros iones metálicos y el mismo ligando puente:  $11.402$  Å para  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(4,4'\text{-bpy})]$  [Zheng y col., 1999],  $11.436(2)$  Å para  $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{SiF}_6]$  [Gable y col., 1990] y  $11.142(2)$  Å para  $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})]$  [Rodríguez-Martín y col., 2001].

Por tanto, con el ligando puente 4,4'-bipiridina hemos conseguido unir los planos bidimensionales y potenciar el canje entre ellos.



**Figura 9.11.** Ordenamiento tridimensional en MMN4,4'-BPY.

## CONCLUSIONES ESTRUCTURALES

Desde el punto de vista estructural hemos alcanzado los objetivos planteados:

- Al usar el ligando 2,4'-bipiridina hemos conseguido mantener el canje antisimétrico, ya que el compuesto ha cristalizado en un grupo espacial no centrosimétrico ( $P2_1cn$ ), aislando así los planos bidimensionales.
- Hemos unido los planos bidimensionales mediante el ligando puente 4,4'-bipiridina, obteniendo una estructura tridimensional, aunque el grupo espacial ahora es centrosimétrico.

### 9.3. Estudio Magnético

Desde el punto de vista estructural existen algunas diferencias importantes para explicar el comportamiento magnético en MMN2,4'-BPY, MMN4,4'-BPY y MNMALPL. La primera de ellas es que el grupo espacial en MNMALPL y MMN2,4'-BPY es no centrosimétrico, mientras que es centrosimétrico en MMN4,4'-BPY y la segunda es la existencia de sólo una conformación para los puentes carboxilato, la *anti-syn*.

La aparición de un centro de simetría, tras la introducción del ligando (4,4'-bpy) imposibilita la existencia de canje antisimétrico por lo que no podemos esperar la aparición de un orden magnético a baja temperatura análogo al observado para el MNMALPL. La ausencia de centro de simetría en este compuesto impide la cancelación perfecta o total de los espines y nos lleva a la situación de canje antisimétrico y al *spin canting*. El carácter centrosimétrico del MMN4,4'-BPY permite la anulación perfecta o completa de los espines y hace que las curvas de susceptibilidad por debajo de 2 K tiendan a cero.

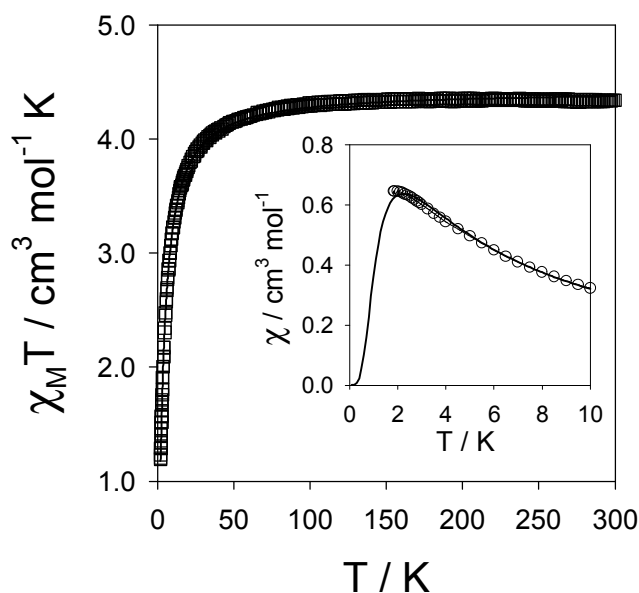
Por otro lado, aunque el MMN2,4'-BPY es no centrosimétrico el único camino de intercambio entre los iones Mn(II) es a través de puentes carboxilato en conformación *anti-syn*, lo que imprime un carácter *simétrico* a los caminos de canje respecto de cada uno de los iones Mn(II) impidiendo la posibilidad de un canje antisimétrico.

Una vez asumida la imposibilidad de la existencia de canje antisimétrico para los dos compuestos MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY, tratamos de explicar el comportamiento magnético de cada uno de ellos.

### MMN2,4'-BPY

La dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar  $\chi_M$  ( $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética por ion Mn(II)) y del producto  $\chi_M T$  se muestran en la figura 9.12. A temperatura ambiente el valor del producto  $\chi_M T$  es de  $4.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  próximo al esperado para un sextuplete de espín magnéticamente aislado ( $g = 2.00$  y  $\chi_M T = 4.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Al disminuir la temperatura, continua disminuyendo el producto  $\chi_M T$  hasta alcanzar un valor de  $1.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.

Este comportamiento es indicativo de la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas. La curva de la susceptibilidad magnética molar no muestra ningún máximo en el rango de temperatura estudiado, aunque podría ser alcanzado alrededor de los 2 K.



**Figura 9.12.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  en MMN2,4'-BPY: ( $\square$ ) datos experimentales y la línea continua el ajuste teórico. La curva interna muestra la dependencia térmica de la  $\chi_M$  en una región de baja temperatura: (o) datos experimentales y la línea continua los datos calculados.

Dado que la estructura de nuestro compuesto MMN2,4'-BPY son planos cuadrados aislados de iones Mn(II), unidos a través de puente carboxilato en conformación *anti-syn*, el comportamiento magnético puede ser analizado a través de la expresión de Lines [Lines, 1970] para un plano cuadrado antiferromagnético de quintupletes de espín ( $S = 5/2$ ), basado en el hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \sum_{nm} -JS_1S_2 \quad (9.1)$$

El sistema tiene solución analítica y da origen a una ecuación del siguiente tipo para el valor de susceptibilidad.

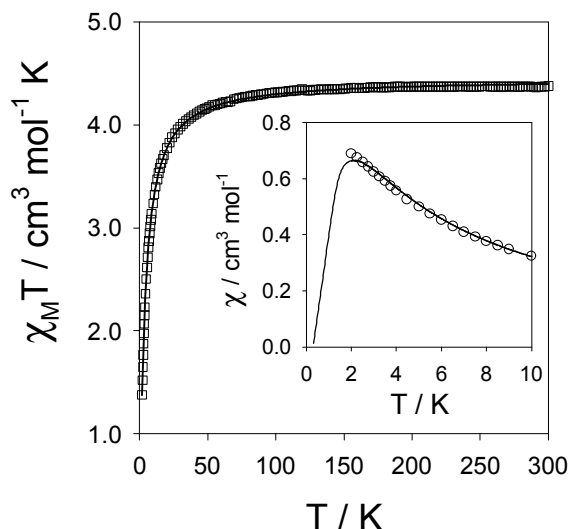
$$\frac{N g^2 \beta^2}{\chi |J|} = 3\theta + \left( \sum C_n / \theta^{n-1} \right) \quad (9.2)$$

Donde  $\theta = kT / |J|S(S+1)$ ,  $C_1 = 4$ ,  $C_2 = 1.448$ ,  $C_3 = 0.228$ ,  $C_4 = 0.262$ ,  $C_5 = 0.119$ ,  $C_6 = 0.017$  y  $N$ ,  $g$  y  $\beta$  tienen sus significados habituales. Los parámetros del mejor ajuste en este caso son:  $J = -0.190$  (1)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.007$ (1), y  $R = 2.0 \times 10^{-5}$  donde  $R$  es el factor de acuerdo definido como  $\sum[(\chi_M T)_{\text{obs}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \sum[(\chi_M T)_{\text{obs}}]^2$ . Estos valores teóricos se ajustan a los experimentales como se muestra en la figura 9.12 (línea continua).

### MMN4,4'-BPY

Este compuesto exhibe un comportamiento magnético similar al del compuesto anterior, como se muestra en la figura 9.13. A temperatura ambiente el valor del producto  $\chi_M T$  es de  $4.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  decreciendo al disminuir la temperatura.

Aunque el compuesto tiene una estructura tridimensional formada por planos de malonatos de Mn(II) unidos por las moléculas de 4,4'-bpy, el acoplamiento magnético a través de estas es muy débil (la separación Mn · · · Mn a través de la 4,4'-bpy es de más de 11 Å) e insignificante comparado a las interacciones magnéticas a través del puente carboxilato *anti-syn* [Rodríguez-Martín y col., 2001] y consecuentemente, podemos usar el modelo empleado en MMN2,4'-BPY para analizar el comportamiento magnético en MMN4,4'-BPY.



**Figura 9.13.** Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  en MMN4,4'-BPY: ( $\square$ ) datos experimentales y la línea continua el ajuste teórico. La curva interna muestra la dependencia térmica de la  $\chi_M$  en una región de baja temperatura: (o) datos experimentales y la línea continua los datos calculados.

Los parámetros para el mejor ajuste son:  $J = -0.188 (1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.013(1)$ , y  $R = 3.0 \times 10^{-7}$ . Estos valores teóricos se muestran en la figura 9.13 (línea continua) ajustándose muy bien a los datos experimentales y como era de esperar similares a los del compuesto MMN2,4'-BPY al presentar el mismo tipo de puente carboxilato.

Existen bastantes estudios magneto-estructurales de compuestos polinucleares de iones Mn(II) unidos por uno, dos o tres carboxilatos. En todos los casos se observa una débil interacción antiferromagnética cuya intensidad depende del número de puentes entre los iones Mn(II). Así se pueden encontrar valores de  $J$  de  $-0.19$  a  $-0.30 \text{ cm}^{-1}$  cuando hay un único grupo carboxylato [Chen y col., 1995; Tangoulis y col., 1996]; de entre  $-0.9$  a  $-1.7 \text{ cm}^{-1}$  cuando hay dos [Chen y col., 1995; Tangoulis y col., 1996] y de  $-3.5$  a  $-4.4 \text{ cm}^{-1}$  cuando hay tres [Chen y col., 1995; Tangoulis y col., 1996]. En nuestro caso, los iones Mn(II) se unen entre sí mediante un único puente carboxylato (*anti-syn*), de tal manera que los valores de  $J$  obtenidos están en pleno acuerdo con los previamente establecidos. La separación Mn  $\cdots$  Mn entre capas [ $13.204(10) \text{ \AA}$  y  $11.632(6) \text{ \AA}$  en MMN2,4'-BPY y MMN4,4'-BPY, respectivamente] hace que la interacción entre capas se descarte, obteniendo un buen ejemplo de dos sistemas antiferromagnéticos bidimensionales de espín  $S = 5/2$ .

**Bibliografía**

- Carlucci, L., Gianfranco, C., Gramaccioli, A., Proserpio, D. M., Rizzato, S., *Cryst. Eng. Comm.*, **2000**, 29, 1.
- Cremer, D., Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 19, 1354.
- Chen, X. M., Tong, Y. X., Xu, Z. Y., Malk, T. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 4001.
- Gable, R. W., Hoskins, B. F., Robson, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1677.
- Hernández-Molina, M., *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, **1999**.
- Lines, M. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **1970**, 31, 101.
- Lis, T., Matuszewski, J., (a) *Pol. J. Chem.*, **1980**, 54, 169, (b) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 996.
- Lis, T., Matuszewski, J., *Acta Crystallogr.*, **1979**, B35, 2212.
- Lis, T., Matuszewski, J., Jezowska-Trzebiatowska, B., *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, 1943.
- Rodríguez-Martín, Y., Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 318, 159.
- Shi, Z., Zhang, L., Gao, S., Yang, G., Hua, J. Gao, L., Feng, S., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1990.
- Stiefel, E. I., Brown, G. F., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 434.
- Tangoulis, V., Psomas, G., Dendrinou-Samara, C., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Kessissoglou, D.M., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7655 y las referencias que contiene.
- Tong, M. L., Chen, X. M., Ye, B. H., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5278.
- Tong, M. L., Lee, H. K., Huang, R. B., Mak, T. C. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3657.
- Tong, M. L., Ye, B. H., Cai, J. W., Chen, X. M., Ng, S. W., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2645.
- Wang, Z., Xiong, R. G., Naggar, E., Foxman, B. M., Lin, W., *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 288, 215.
- Wei, Y. G., Zhang, S. H., Shao, M. C., Liu, Q., Tang, Y. Q., *Polyhedron*, **1996**, 23, 4303.
- Zheng, L. M., Fang, X., Lii, K. H., Song, H. H., Xin, X. Q., Fun, H. K., Chinnakali, K., Razak, I. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2311.



## **CAPÍTULO 10**

El diseño de imanes de base molecular se ha convertido en uno de los mayores retos en el área del magnetismo molecular. El enorme interés por estos materiales moleculares en relación con sus análogos los imanes convencionales, basados en estructuras iónicas como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , reside fundamentalmente en sus propiedades magneto-ópticas. Así por ejemplo, un imán que posea un espectro electrónico con bandas de absorción discretas puede modificar su transparencia o refringencia de forma dramática en función de la temperatura o del campo magnético aplicado, lo que le confiere una aplicación práctica potencial en el campo de la electrónica molecular.

Para ello, la estrategia inmediata consiste en la consecución de una interacción ferromagnética entre los centros metálicos vecinos. El concepto de ortogonalidad estricta entre orbitales magnéticos de diferente simetría permite el diseño de complejos acoplados ferromagnéticamente, como el complejo tetranuclear  $\text{Ni}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}$  con puente oxalato que posee un estado fundamental de espín  $S = 9/2$ . La extensión de esta aproximación a escala del retículo cristalino se ha conseguido con el compuesto  $(\text{Nbu}^n)_4\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3$ , donde la interacción entre los iones níquel(II) y cromo(III) es de naturaleza ferromagnética. Este compuesto bidimensional se ordena ferromagnéticamente por debajo de la temperatura crítica de 14 K. Una estrategia alternativa en el diseño de sistemas moleculares con una elevada multiplicidad de espín en su estado fundamental proviene del concepto de estructura irregular de espín, tal como ilustra el complejo trinuclear  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  con un estado fundamental  $S = 9/2$  [Ruiz-Pérez *y col.*, 2000]. Esta aproximación hace uso de una interacción antiferromagnética entre espines de diferente magnitud de manera que el resultado neto es un espín no nulo.

Dado que la transición a un orden ferromagnético es en último término un fenómeno tridimensional (o bajo ciertas condiciones, bidimensional), una manera obvia de aumentar la temperatura crítica es la de diseñar directamente edificios tridimensionales. Como paso previo a esto hemos sintetizado y caracterizado estructural y magnéticamente los compuestos bidimensionales de malonatos de metales de transición (Co, Zn y Mn), [tesis doctoral Dra. María Hernández Molina, 1999] y en el *capítulo 8* hemos descrito el malonato de Ni (MNI) que muestra un comportamiento ferromagnético.

Puesto que el malonato de Ni presenta una estructura donde existe un átomo de Ni(II) quelado por dos malonatos, mientras el otro Ni(II) está coordinado de forma monodentada a los oxígenos del carboxilato y teniendo en cuenta que el orden preferencial de ocupación de la posición quelada sigue el orden  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} \approx \text{Zn}$  es posible, en principio, la preparación de compuestos heterometálicos donde la posición quelada esté ocupada por el ion metálico más estable dejando la posición no quelada al menos estable. A este respecto, es interesante recordar la isoestructuralidad de todos los compuestos homometálicos a excepción del Mn(II). En este sentido hemos preparado los siguientes compuestos:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$ , donde de forma abreviada  $\text{M}[\text{M}']$ , indicando el M' dentro del corchete la posición quelada: CO[NI], ZN[NI], ZN[CO], NIMN y COMN, cuya síntesis, caracterización estructural y magnética se describen en este capítulo. Los cinco compuestos que hemos obtenido son los que se recogen en la siguiente tabla.

Compuesto	Código
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	CO[NI]
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	ZN[NI]
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]$	ZN[CO]
[NiMn]	NIMN
[CoMn]	COMN

Donde mal = ácido malónico.

Los compuestos heterometálicos CO[NI], ZN[NI] y ZN[CO] de los que hemos obtenido monocristales son isoestructurales entre sí y a su vez con los homometálicos de Co(II), Zn(II) [Tesis Doctoral Dra María Hernández-Molina, 1999] y Ni(II) (ver *Capítulo 8*). Sin embargo, los de NIMN y COMN no son isoestructurales a los anteriores y tampoco con la estructura del malonato de manganeso MNMALPL (ver el *Capítulo 9*), por eso utilizamos diferente nomenclatura. El análisis químico de los compuestos obtenidos pone de manifiesto la existencia de la relación estequiométrica 1:1 de M:M' y la microscopía electrónica indica una muy buena homogeneidad del sólido, sugiriendo con ello que los compuestos obtenidos no eran mezclas.

En el caso hipotético de que se tratase de un producto único, existen varias posibilidades compatibles tanto con el análisis químico, con el análisis por microsonda

de rayos X, como con el carácter isoestructural observado para los compuestos CO[NI], ZN[NI] y ZN[CO]:

- a) Que estuvieran formados por planos diferentes homometálicos alternos de los iones M y M'.
- b) Un solo tipo de plano donde se alternaran regularmente M y M', M' en la posición quelada y M en la no quelada (es decir, verdaderos planos bimetálicos alternados).
- c) Una disolución sólida sin preferencia ocupacional entre los iones metálicos M y M'.

Será el estudio estructural de los compuestos y de sus propiedades magnéticas lo que nos ayude a decidir cual de las alternativas es la válida.

## 10.1. Síntesis y Resolución Estructural

### 10.1.1. Síntesis

Todos los compuestos de este capítulo se obtienen de forma general mediante el desplazamiento de las cantidades estequiométricas de los acetatos correspondientes con ácido malónico.

#### ZN[CO]

Se prepara una disolución acuosa de acetato de Co(II) (1 mmol, 249 mg) y de acetato de Zn(II) (1 mmol, 219 mg). Sobre ésta, se añade ácido malónico (2 mmol, 208 mg). La disolución resultante se concentra a 25 ml en un baño de vapor para eliminar el ácido acético. Una vez filtrada la disolución se deja cristalizar a temperatura ambiente, obteniéndose monocristales aptos para difracción de monocristal.

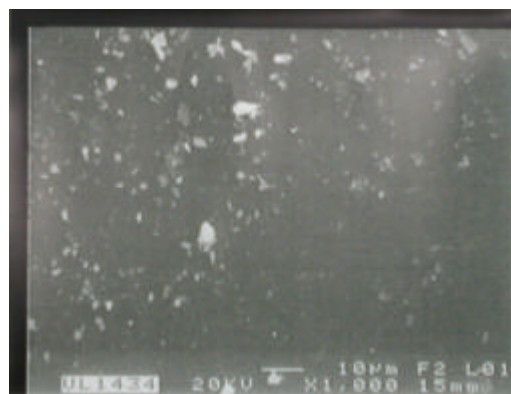
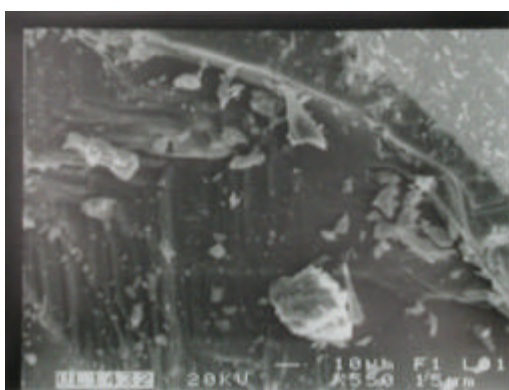
El resto de los bimetálicos se obtienen de manera análoga a partir de los acetatos correspondientes, obteniendo muestras monocristalinas (CO[NI] y ZN[NI]) y policristalinas (NIMN y COMN).

### 10.1.2. Microsonda de Rayos X

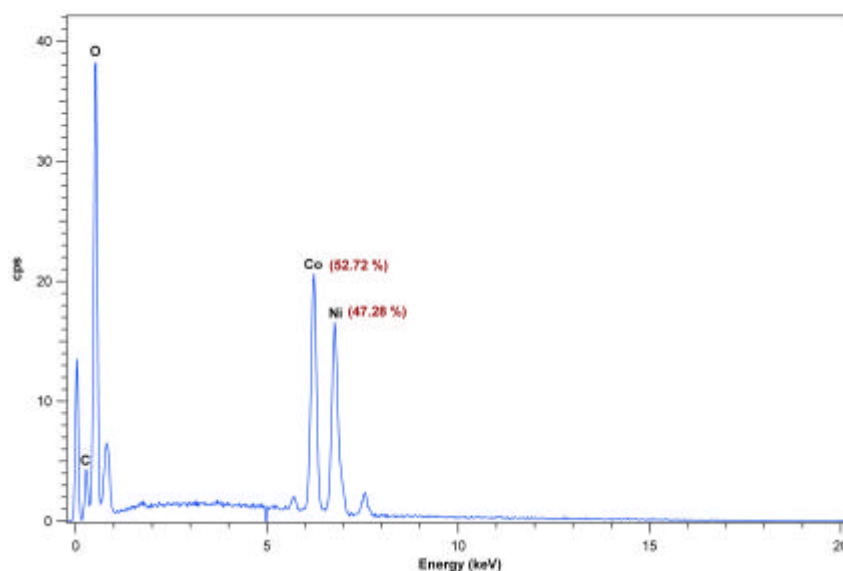
Con el fin de analizar cuantitativamente la composición en cada uno de los metales de los compuestos monocristalinos se realizaron análisis mediante la técnica del microanálisis con la Microsonda de Rayos X [Servicios Generales de Apoyo a la Investigación, ULL]. Obteniendo los resultados que se muestran a continuación.

#### CO[NI]

#### Fotografías SEM de la muestra

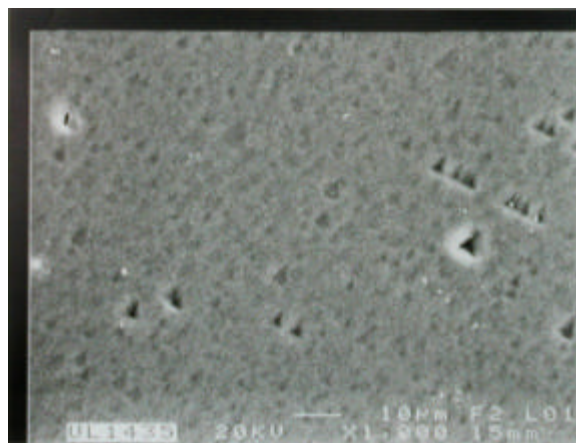


#### Resultados del análisis

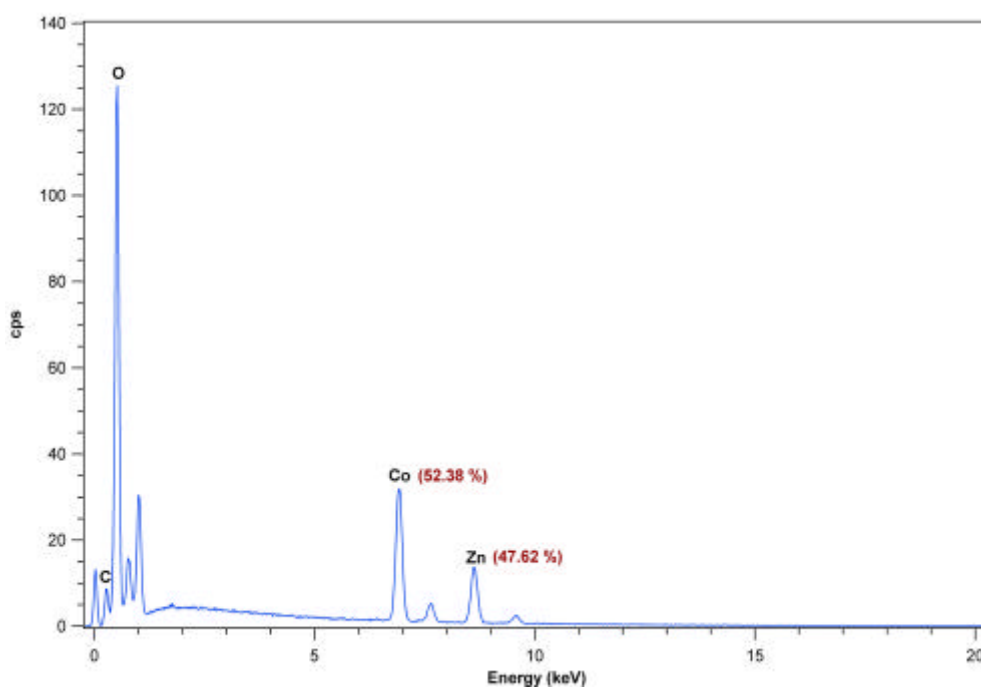


ZN[CO]

**Fotografía SEM de la muestra**

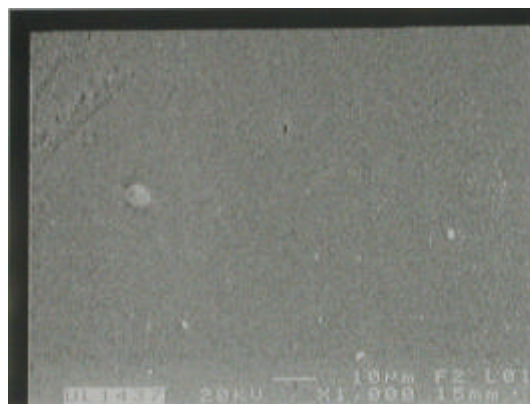
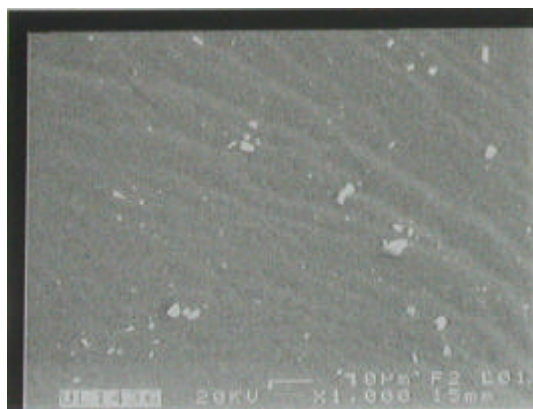


**Resultados del análisis**

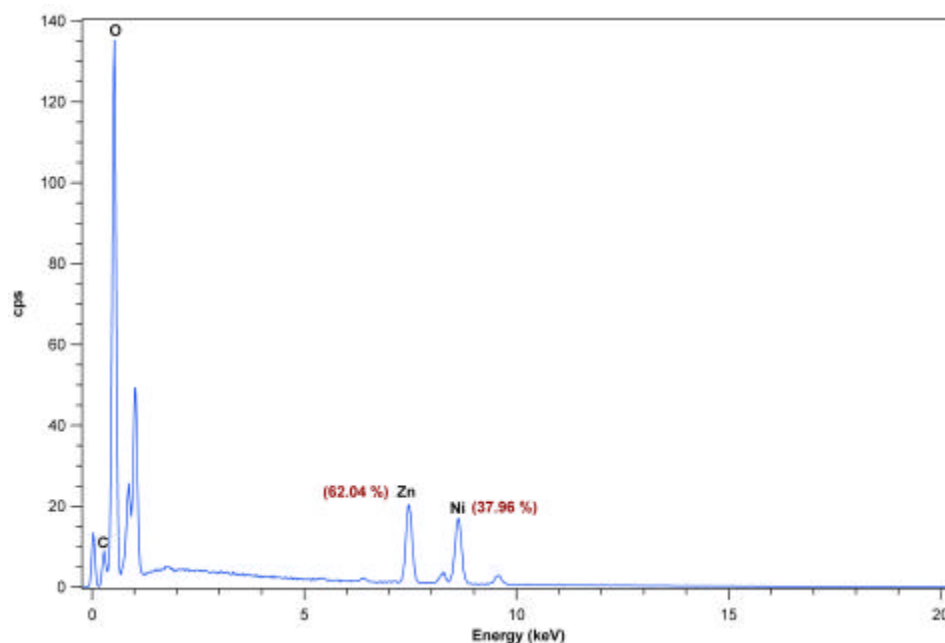


## ZN[NI]

### Fotografías SEM de la muestra



### Resultados del análisis



### 10.1.3. Análisis Cristalográfico

#### 10.1.3.1. Difracción de rayos X en muestras policristalinas: NIMN y COMN

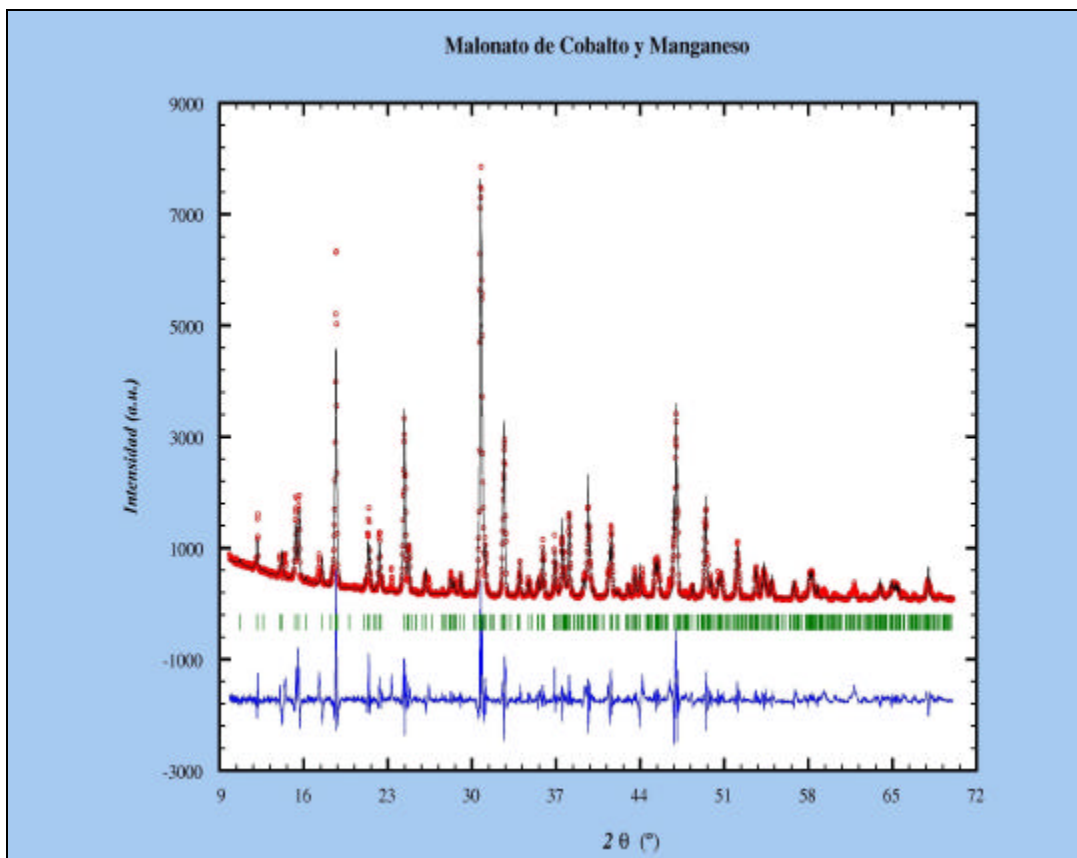
Se obtuvieron difractogramas de rayos X de polvo del CO[NI], ZN[NI], ZN[CO], NIMN y COMN usando un difractómetro Philips Xpert, con radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , en

modo *step-scan* en el rango  $5^{\circ}$ - $100^{\circ}$  con paso  $0.02^{\circ}$  y empleando 10 seg por paso. Para comprobar la estabilidad de la medida las muestras fueron desmontadas y recargadas.

Las muestras una vez molidas en un mortero de ágata, se cargaron en el portamuestras intentando minimizar los efectos de la orientación preferente. Un conjunto de alrededor de 20 picos se usó como entrada del programa de indexación DICVOL91 [Boultif y Louer, 1991] (método de prueba y error). Las celdillas encontradas se refinaron por mínimos cuadrados, con el programa de refinamiento FULLPROF [Wiles y Young, 1981; Wiles y Young, 1982], hasta la convergencia final de los resultados.

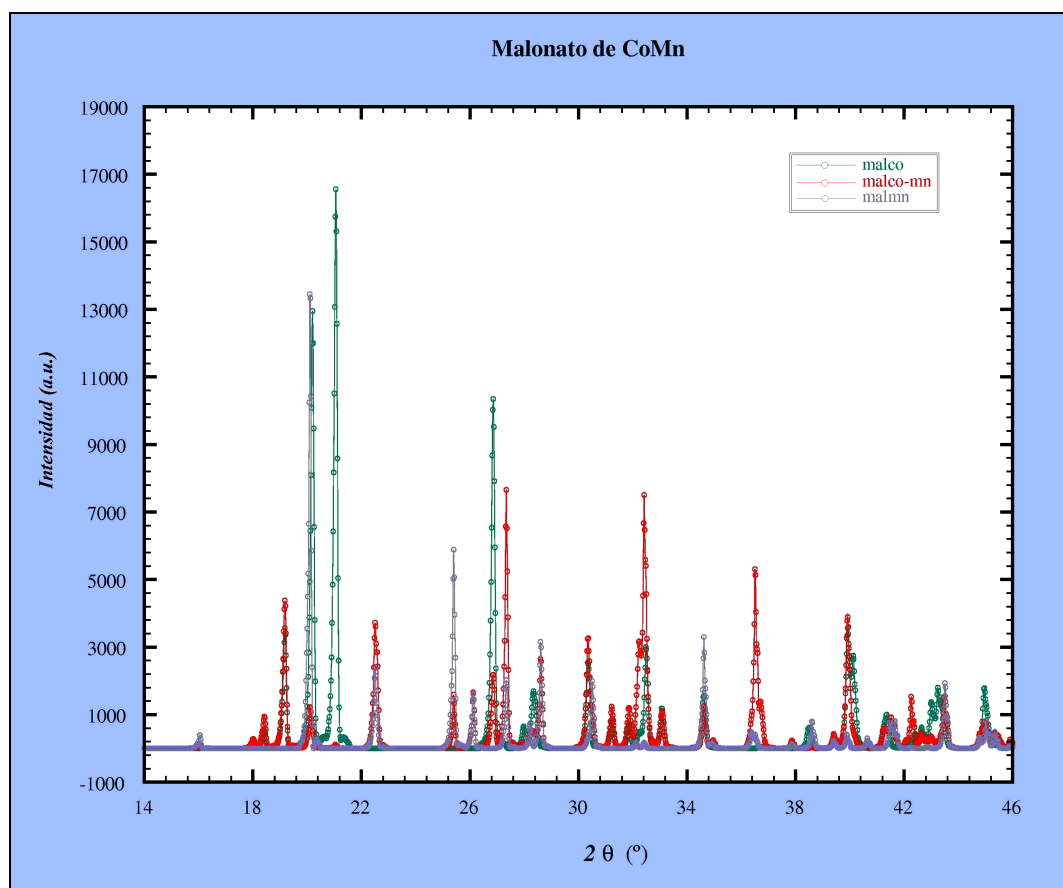
Los resultados obtenidos para cada uno de los difractogramas fueron los siguientes:

### COMN



**Figura 10.1.** Difractograma para la muestra policristalina COMN.





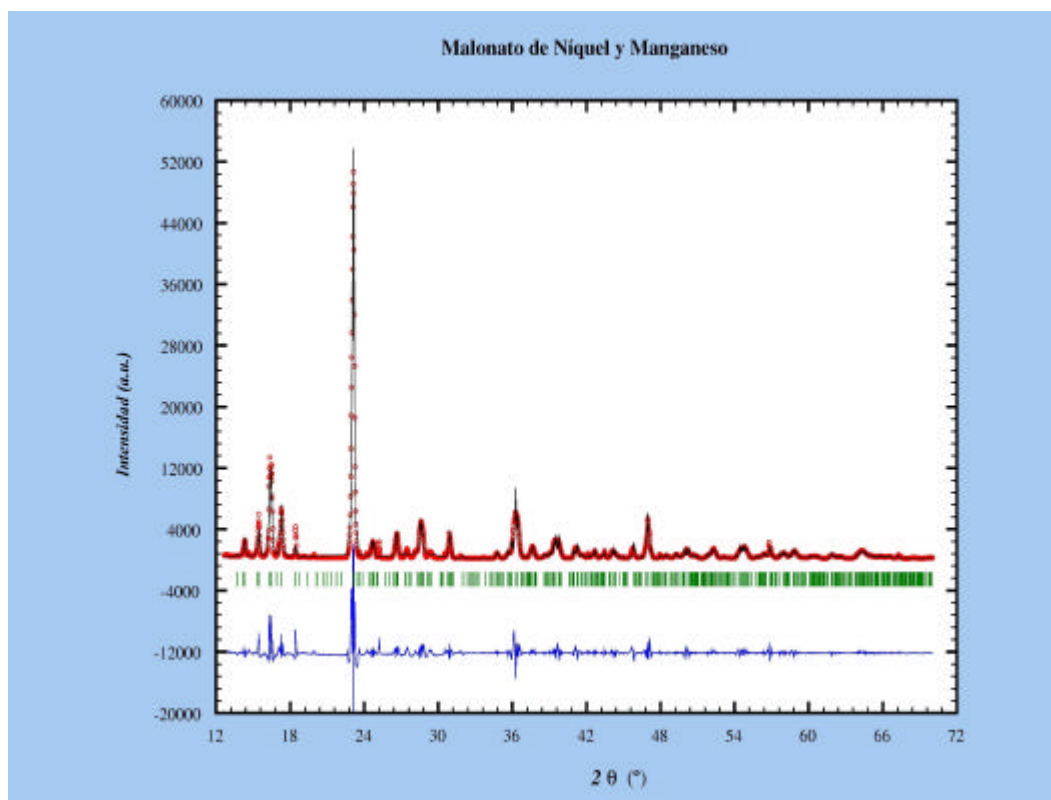
**Figura 10.2.** Comparación entre los difractogramas de las muestras policristalinas del malonato de Co(II)  $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]\}_n$  y el malonato de Mn(II)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})]_n$  con el COMN. Simulación de CoMal, MnMal y comparación con MnCoMal.

**Tabla 10.1.** Datos cristalográficos en COMN.

Compuesto	COMN
Sistema Cristalino	Monoclínico
a (Å)	12.675(5)
b (Å)	7.302(3)
c (Å)	9.657(3)
b (°)	99.78(3)
V (Å <sup>3</sup> )	880.86(6)

**Tabla 10.2.** Tabla de indexación de índices en COMN.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>2q</b>	<b>I<sub>calc</sub></b>	<b>I<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>
-1	0	1	10.678	13.2	14.4	8.278547
0	1	0	12.11	93.1	102.2	7.302414
1	0	1	12.605	4.4	4.8	7.016856
1	1	0	14.037	20.7	22.7	6.304054
2	0	0	14.17	75	82.7	6.24511
0	1	1	15.281	167.9	184.7	5.793472
-2	0	1	15.58	228.7	251.5	5.683121
-1	1	1	16.172	11.9	13	5.476345
1	1	1	17.514	90.3	99.4	5.059607
0	0	2	18.632	619	681.8	4.758517
2	1	0	18.681	200.8	220.4	4.746167
1	0	2	21.061	8.1	8.9	4.214803
3	0	0	21.324	123.5	136	4.163407
-2	0	2	21.45	103.2	113.7	4.139274
0	1	2	22.281	147.1	161.9	3.986765
-1	1	2	22.404	36.7	40.3	3.96505
0	2	0	24.359	88.3	97.9	3.651207
1	1	2	24.364	450.9	495.8	3.650396
-2	1	2	24.704	3.6	4	3.600998
3	0	1	24.735	133.6	147	3.59653
0	1	3	30.703	1099.9	1210.1	2.909644
3	0	2	30.821	614.6	676.2	2.898732
-2	2	2	32.678	503	554.4	2.738172
0	2	3	37.527	198.3	218.2	2.394719
3	2	2	39.669	299.6	330.1	2.270257
-1	3	3	46.814	238.3	262.2	1.939014
-1	0	5	47.015	500.8	551.4	1.9312
0	1	5	49.444	258.3	284.3	1.841866

**NIMN**

**Figura 10.3.** Difractograma para la muestra policristalina NIMN.

**Tabla 10.3.** Datos cristalográficos en NIMN.

Compuesto	NIMN
Sistema Cristalino	Monoclínico
a (Å)	12.639(5)
b (Å)	7.537(3)
c (Å)	10.942(5)
b (°)	97.84(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1032.71(8)

**Tabla 10.4.** Tabla de indexación de índices en NIMN.

h	k	l	2q	I <sub>cale</sub>	I <sub>obs</sub>	d <sub>hkl</sub>
1	1	0	13.702	55.6	61.4	6.457468
2	0	0	14.135	3.1	3.5	6.2608
0	1	1	14.301	515.5	569	6.188274
-1	1	1	15.458	654.4	723.2	5.727664

0	0	2	16.341	1373.2	1517.3	5.420158
1	1	1	16.452	1768.7	1953.7	5.383797
2	0	1	17.281	1292.7	1427.4	5.127217
2	1	0	18.408	301.6	333.7	4.815978
2	0	2	23.104	10844	11992.3	3.846523
0	0	3	24.617	303.1	334.7	3.613439
-3	1	1	24.764	305.8	337.9	3.592397
1	0	3	26.57	351.5	388.7	3.352143
3	1	1	26.653	411.1	453.3	3.341848
4	0	0	28.49	379.8	419.6	3.1304
-4	0	1	28.558	406.9	449.2	3.123165
3	0	2	28.696	530.2	586.7	3.108426
4	1	0	30.906	644.5	711.1	2.890964
-2	2	3	35.945	354.5	392.7	2.496422
-2	1	4	36.261	1494.2	1651.9	2.475381
1	3	0	36.446	886.8	981.6	2.463252
-5	1	2	39.346	224.6	249.5	2.288144
0	3	2	39.503	479.7	530.5	2.279386
-1	3	2	39.755	459.7	507	2.26554
0	2	4	40.987	174.3	192.6	2.200222
-1	0	5	41.246	291	321.4	2.186996
-3	3	2	44.129	202.9	223.8	2.050587
-5	0	4	45.822	351.3	388.3	1.978657
5	0	3	46.833	266.1	293.8	1.938289
6	1	1	46.982	964.8	1066.1	1.932485
4	0	4	47.221	186.4	205.8	1.923261
-1	0	6	49.97	205.4	227.1	1.823695
-2	3	4	50.267	230.8	255.8	1.813612
7	1	1	54.448	233.8	259	1.683836
-6	0	5	56.867	264.9	293.4	1.6178

### 10.1.3.2. Difracción de rayos X en muestras monocristalinas: CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[CO].

Las tablas 10.5 y 10.6 recogen los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento para los compuestos presentados en esta sección.

**Tabla 10.5.** Datos físicos y cristalográficos para los compuestos CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[CO].

Compuesto	CO[Ni]	ZN[Ni]	ZN[CO]
<b>Fórmula</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Zn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Zn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub>
<b>Masa molecular</b>	196.9	200.12	200.23
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	I 2/m	C 2/m	C 2/m
<b>a (Å)</b>	7.276(5)	12.6130(10)	12.670(5)
<b>b (Å)</b>	7.398(5)	7.4020(15)	7.406(4)
<b>c (Å)</b>	10.924(5)	7.2520(7)	7.301(4)
<b>b (°)</b>	94.770(5)	119.953(9)	119.82(2)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	586.0(6)	586.63(14)	594.4(5)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>D<sub>calc</sub> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	2.232	2.266	2.238
<b>F(000)</b>	398	404	402
<b>m (mm<sup>-1</sup>)</b>	3.088	3.715	3.478

**Tabla 10.6.** Datos de registro y refinamiento para los compuestos CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[CO].

Compuesto	CO[Ni]	ZN[Ni]	ZN[CO]
<b>Radiación (Å)</b>	0.71069	0.71069	0.71069
<b>Temperatura (K)</b>	293(2)	293(2)	293(2)
<b>Rango de q (°)</b>	3.24-29.96	3.24-29.92	3.22-29.93
<b>Rango de índices</b>	0,10;-10,0;-15,15	-17,0;0,10;-8,10	-17,0;0,10;-8,10
<b>Refl. recogidas</b>	921	918	929
<b>Refl. independientes</b>	786	771	831

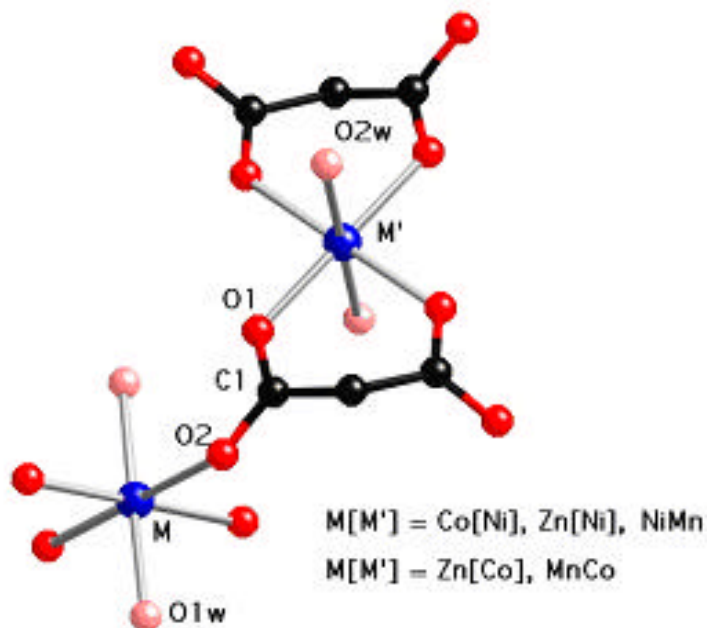
<b>N<sup>a</sup> de parámetros</b>	69	69	69
<b>Corr. de absorción</b>	P- $\Psi$ scan	P- $\Psi$ scan	P- $\Psi$ scan
<b>T mín.</b>	0.770	0.695	0.605
<b>T máx.</b>	0.981	0.976	0.975
<b>S</b>	2.573	0.920	0.835
<b>R(int)</b>	0.0617	0.156	0.0102
<b>M. de Resolución</b>	Métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier		
<b>Restricciones</b>	ninguna	ninguna	ninguna
<b>R (todas las reflexiones)</b>	R <sub>1</sub> = 0.0621 wR <sup>2</sup> = 0.1873	R <sub>1</sub> = 0.0345 wR <sup>2</sup> = 0.0970	R <sub>1</sub> = 0.0437 wR <sup>2</sup> = 0.1578
<b>R final [I&gt;2s(I)]</b>	R = 0.0550 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1857	R = 0.0249 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.0876	R = 0.0389 wR(F <sup>2</sup> ) = 0.1468
<b>Coef. de extinción</b>	0.0025(36)	0.084(22)	0.0162(44)
<b>Dr (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.57/ -1.56	0.78/ -0.82	0.62/ -1.69

## 10.2. Estudio Estructural

### 10.2.1. Descripción Molecular

#### Compuestos Monocristalinos CO[Ni], Zn[Ni] y Zn[Co]

Los tres compuestos son isoestructurales, por lo que los describimos conjuntamente. La estructura consiste en un polímero bidimensional en el que dos iones metálicos no equivalentes (M y M') presentan coordinaciones octaédricas diferentes (figura 10.4). En la esfera de coordinación del metal M [Co(II), Zn(II)] el plano ecuatorial lo forman cuatro átomos de oxígeno carboxílicos, O(2), procedente de cuatro iones malonato diferentes y las posiciones apicales las ocupan dos moléculas de agua equivalentes, O(1W). En la del metal M' [Ni(II), Co(II)] dos malonatos equivalentes definen el plano medio, a través de la formación de anillos quelatos de seis miembros, con las apicales ocupadas de nuevo por dos moléculas de agua equivalentes O(2W). Las distancias de enlace de los diferentes iones metálicos para ambos compuestos se encuentran en la tabla 10.7.



**Figura 10.4.** Entorno metálico de los iones M y M' en CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[Co].

**Tabla 10.7.** Poliedros de coordinación de los átomos metálicos (Å) y (°).

Poliedro de coordinación del CO[Ni]			
Co-O(1W)	2.070(5)	Ni-O(2W)	2.091(6)
O(2)-Co-O(1W)	86.12(14)	O(1A)-Ni-O(2W)	92.3(2)
O(2A)-Co-O(1W)	93.88(14)	O(1)-Ni-O(1A)	90.0(2)
O(2)-Co-O(2A)	86.6(2)	O(1)-Ni-O(2W)	87.7(2)
(A) = -x, y, -z.			
Poliedro de coordinación del ZN[Ni]			
Zn-O(2)	2.118(2)	Ni-O(1)	2.031(2)
Zn-O(1W)	2.061(3)	Ni-O(2W)	2.111(3)
O(2)-Zn-O(1W)	93.79(7)	O(1B)-Ni-O(2W)	92.36(8)
O(2B)-Zn-O(1W)	86.21(7)	O1-Ni-O(2W)	87.64(8)
O(2)-Zn-O(2B)	87.32(10)	O1-Ni-O(1B)	89.57(10)
(B) = x, -y, z.			

Poliedro de coordinación del ZN[CO]			
Zn-O(2)	2.049(3)	Co-O(1)	2.128(3)
Zn-O(1W)	2.133(4)	Co-O(2W)	2.079(4)
O(1)-Zn-O(1C)	90.37(15)	O(1C)-Co-O(2W)	86.28(11)
		O(1)-Co-O(1C)	92.9(2)
		O(1)-Co-O(2W)	93.72(11)

(C) = 1-x, y, 1-z.

Las distancias Co-O (mal) son similares a las encontradas (valor medio 1.904 Å) en otros malonatos de cobalto 1.896 Å [Butler y Snow, 1976 (a) y (b)]; 1.925 Å [Toriumi y *col.*, 1977] y 1.901 Å [Bernal y *col.*, 1996]. También en el caso del zinc son similares a las encontradas en el  $Zn_2(mal)_2 \cdot 4H_2O$ , 2.025 Å [Ray Hathaway, 1982]. La distancia media Zn-O(mal) encontrada en la literatura cuando el malonato quela al ion metálico es 2.029 Å [Ray y Hathaway, 1982; Kiosse y *col.*, 1989]. La distorsión con respecto a un octaedro perfecto [Stiefel y Brown, 1972] puede expresarse, también en función del ángulo  $\phi$  ( $60^\circ$  para un octaedro trigonal perfecto) y por el cociente s/h que describe la compresión o la elongación del prisma (valor ideal 1.22). Los valores encontrados en CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[CO] son los siguientes.

**Tabla 10.8.** Estudio de la distorsión del poliedro de coordinación del ion metálico M y M'.

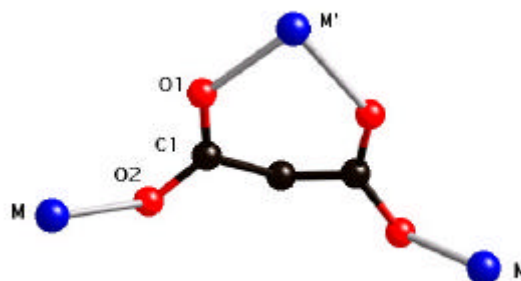
Compuesto	CO[Ni]		ZN[Ni]		ZN[CO]	
	Co	Ni	Zn	Ni	Zn	Co
f (°)	62.01	52.82	49.02	57.09	55.27	57.16
s/h	1.29	1.15	1.15	1.22	1.22	1.22

### 10.2.2. Descripción del Ligando Malonato

En los compuestos bimetalicos que estamos estudiando el ion malonato presenta una conformación bidentada-bis(monodentada) uniéndose al ion metálico Ni(II) o Co(II) formando un anillo quelato de seis miembros, cuya distancia mínima media entre dos átomos de oxígeno de distintos grupos carboxilato es 2.881(2) Å en CO[Ni], 2.884(6) Å en ZN[Ni] y 2.888(2) Å en ZN[CO]. En todas las estructuras, el anillo quelato adopta



una conformación de *sobre*, en el cual sólo el grupo metileno se desvía ligeramente del plano del ligando.



**Figura 10.5.** Conformación del ion malonato en CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[CO].

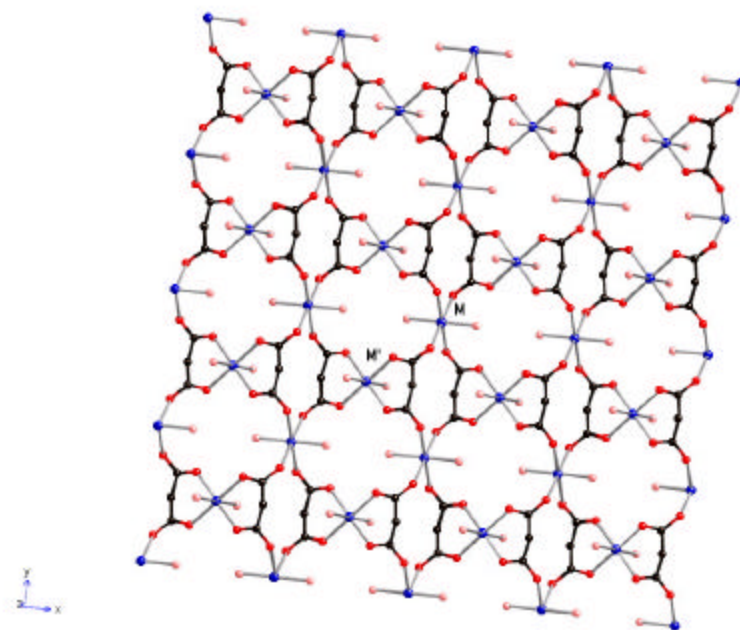
La geometría del ion malonato en esta conformación está dentro de la normalidad. El valor del ángulo C(1)-C(2)-C(3) difiere del valor tetraédrico ( $109.47^\circ$ ), confirmando la sugerencia hecha por Karipides y Reed [Karipides y *col.*, 1977] para los complejos quelatos de seis miembros, de que los planos de los dos grupos carboxilato forman un pequeño ángulo con el plano C-C-C y produciendo una abertura del ángulo tetraédrico esperado.

**Tabla 10.9.** Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace medios del ion malonato.

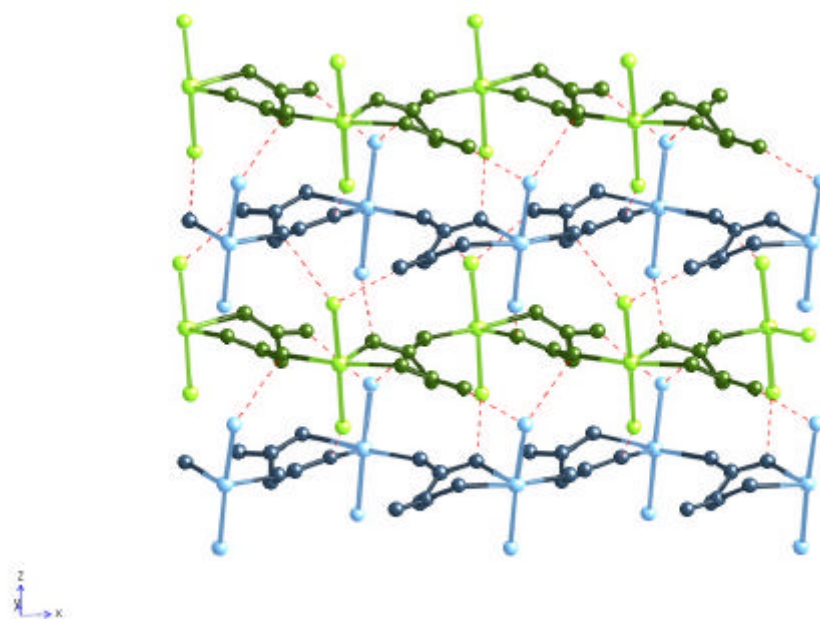
Compuesto	C-O	C-C	O-C-O	O-C-C	C-C-C
CO[Ni]	1.262(5)	1.525(6)	123.3(4)	118.3(4)	115.31(2)
ZN[Ni]	1.259(3)	1.5157(2)	122.9(2)	118.5(2)	115.73(1)
ZN[CO]	1.257(4)	1.518(4)	123.2(3)	118.4(3)	115.8(4)

### 10.2.3. Descripción cristalina

Su estructura cristalina consiste en capas formadas por átomos metálicos unidos por iones malonato (figura 10.6). Las diferentes unidades bidimensionales se apilan a lo largo del eje *c*.



(a)



(b)

**Figura 10.6.** (a) Vista según el eje  $c$  de los planos bimetalícos.

(b) Enlaces de hidrógeno entre los planos bimetalícos en CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[Co].

Las capas están conectadas a través de enlaces de hidrógeno (tabla 10.10) entre la molécula de agua y dos átomos de oxígeno de carboxilatos equivalentes. La distancia  $M \cdots M'$  a través del puente carboxilato (O1-C1-O2) son 5.188(2) Å en CO[Ni], 5.181(6) Å en ZN[Ni] y 5.200(2) Å en ZN[Co].

**Tabla 10.10.** Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno en CO[Ni], ZN[Ni] y ZN[CO].

Compuesto	D-H ··· A	D ··· A	∠D-H ··· A
CO[Ni]	O(1W)-H(11W) ··· O(1D)	2.687(1)	164.76(3)
	O(2W)-H(21W) ··· O(2E)	2.871(1)	150.38(3)
ZN[Ni]	O(1W)-H(11W) ··· O(1D)	2.688(1)	158.09(1)
	O(2W)-H(21W) ··· O(2F)	2.871(1)	133.85(1)
ZN[CO]	O(1W) ··· O(1G)	2.877(11)	
	O(1W) ··· O(2B)	2.695(12)	

(B) =  $x, -y, z$ ; (D) =  $-x, y, 1-z$ ; (E) =  $x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ; (F) =  $-x+1/2, -y+1/2, -z$ ; (G) =  $x+1/2, y-1/2, z$ .

### 10.3. Estudio Magnético

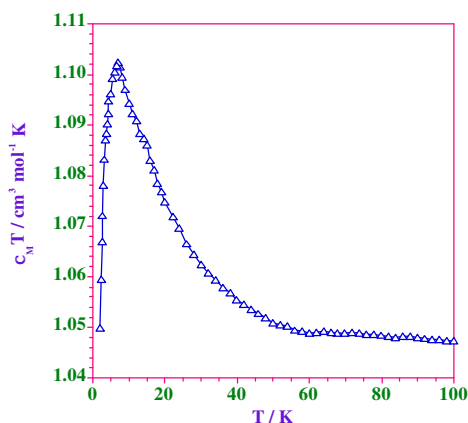
#### ZN[Ni]

Como hemos visto en el *Capítulo 8* las propiedades magnéticas del malonato de Ni (MNI) se podían describir mediante una interacción ferromagnética a través del puente carboxilato y antiferromagnética a través del esqueleto del malonato. Ello explicaba el incremento del producto de  $\chi_M T$  al bajar la temperatura, así como el máximo observado a 8K.

En la figura 10.7 se indica el comportamiento magnético en ZN[Ni], observándose una similitud con el compuesto MNI (*ver figura 8.2 del capítulo 8*), si bien el aumento de la curva es más rápido en el ZN[Ni] aunque el máximo se alcanza a la misma temperatura. A temperatura ambiente el valor de  $\chi_M T$  es aproximadamente de  $1.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , este valor es ligeramente más bajo que el esperado para un ion Ni(II) hexacoordinado ( $\chi_M T \approx 1.1-1.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), lo que puede indicar un exceso de Zn(II) respecto a la cantidad estequiométrica de acuerdo con los datos del análisis estructural con la microsonda de rayos X dados al principio de este capítulo (daba exceso de Zn(II) respecto de Ni(II)).

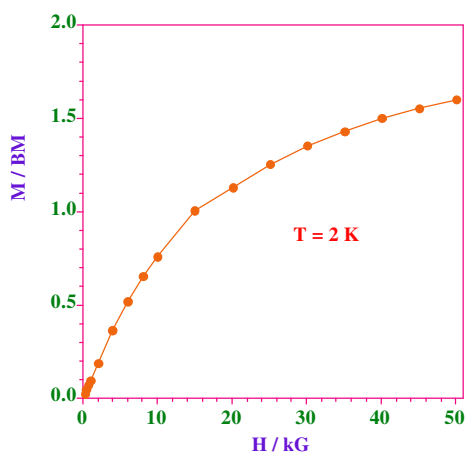
Para entender las propiedades magnéticas de este compuesto hemos de suponer que no todo el níquel se encuentra en las posiciones queladas sino que existen iones Ni(II) unidos por puentes carboxilato de forma similar al compuesto MNI (*ver capítulo 8*). Estos fragmentos de Ni(II) unidos a puentes carboxilato que interaccionan

ferromagnéticamente, frente al canje antiferromagnético a través del esqueleto del malonato, explicarían las propiedades magnéticas encontradas.

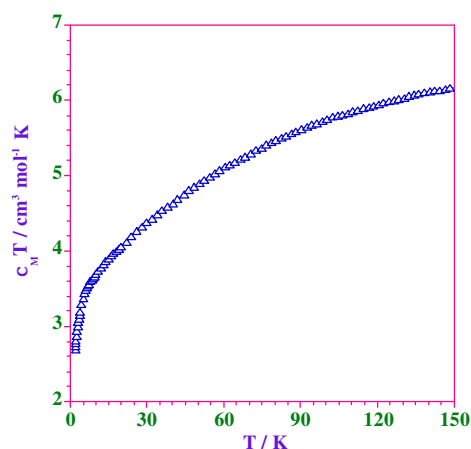


**Figura 10.7.** Comportamiento magnético en ZN[Ni].

Por el contrario, si todo el Ni(II) ocupara las posiciones queladas y los iones Zn(II) las restantes (no queladas) las interacciones magnéticas entre los iones paramagnéticos de Ni(II) deberían ser básicamente nulas o antiferromagnéticas débiles, ya que estos iones estarían transmitiendo a través de iones diamagnéticos de Zn(II). Estos fragmentos de iones Ni(II) unidos a través de puentes carboxilato no deben de implicar a muchos iones Ni(II), ya que la curva  $\chi_M T$  incrementa mucho menos que la correspondiente al compuesto MNI. Finalmente al estudiar la imanación (figura 10.8) se observa que la curva empieza a saturar por debajo de los 2 magnetones de Bohr de acuerdo con el defecto de iones Ni(II) en la estructura indicado anteriormente. Si sólo hubiera iones Ni(II) la curva llegaría a un valor de 2 magnetones de Bohr.

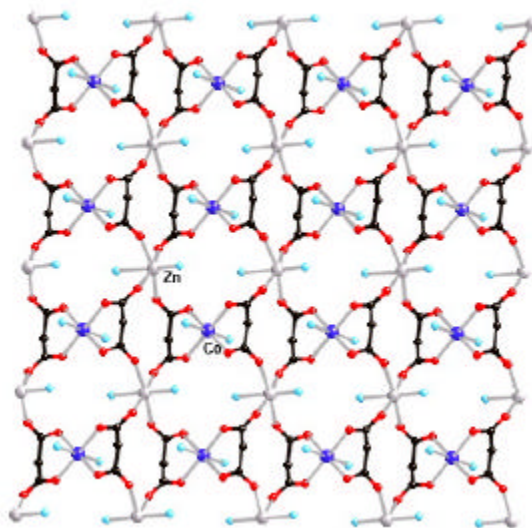


**Figura 10.8.** Curva de imanación a T=2K en ZN[Ni].

ZN[CO]

**Figura 10.9.** Comportamiento magnético en ZN[CO].

En la figura anterior se muestra el comportamiento magnético del compuesto, suponiendo una distribución regular y alternada de iones Co(II) y Zn(II) en la red. Los iones Co(II) están aislados magnéticamente como puede observarse en la figura 10.10.

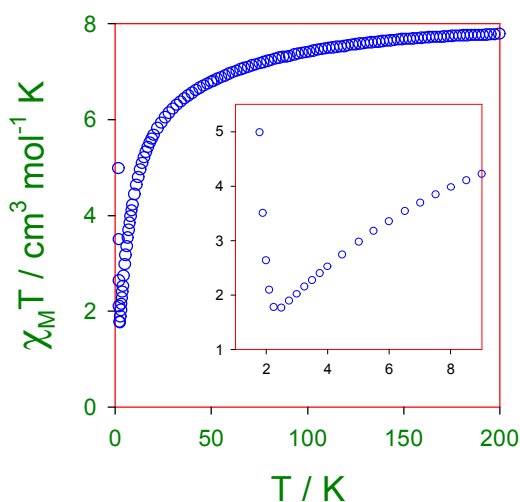


**Figura 10.10.** Planos bidimensionales para el compuesto ZN[CO].

En este sentido hemos interpretado las propiedades magnéticas considerando que tenemos iones de Co(II) de alto espín de entorno octaédrico, es decir, monómeros de Co(II). En el *apéndice B* de esta memoria se describen las propiedades magnéticas de un ion Co(II) magnéticamente rodeado de ligandos. La aplicación de la ecuación normal del

monómero nos reproduce los datos experimentales para un  $\lambda = -170 \text{ cm}^{-1}$  y  $x = -400 \text{ cm}^{-1}$  (factor de reducción orbital) hasta aproximadamente unos 6-7 K. Por debajo de esta temperatura, los datos experimentales caen más rápidamente que los teóricos, ello indica la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los iones de Co(II). La naturaleza de estas interacciones es atribuida a las débiles interacciones entre átomos de cobalto a través del puente carboxilato mostrado en el esquema anterior (figura 10.10), así como a interacciones  $\text{Co} \cdots \text{Co}$  a través de puente carboxilato que podrían estar presentes debido al desorden en la distribución alternada de Co(II) y Zn(II). Como conclusión, se puede decir que el plano de  $\text{ZN}[\text{CO}]$  debe estar bastante ordenado ya que los iones Co(II) están aislados unos de otros.

### COMN

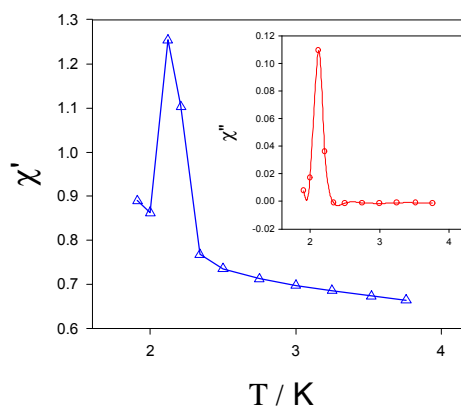


**Figura 10.11.** Comportamiento magnético en COMN.

En la figura 10.11 se muestra el comportamiento del producto  $\chi_M T$  (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética molar) frente a la temperatura. Se puede observar que a temperatura ambiente el producto  $\chi_M T$  alcanza un valor de  $7.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , lo que corresponde a un ion Mn(II) y un ion Co(II) magnéticamente aislados ( $\chi_M T_{\text{Co}} \approx 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y  $\chi_M T_{\text{Mn}} \approx 4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). A medida que bajamos la temperatura el valor de  $\chi_M T$  disminuye rápidamente hasta un valor de  $1.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a una temperatura de 2.4 K. Por debajo de esta temperatura,  $\chi_M T$  aumenta bruscamente, hasta un valor de  $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 1.7 K. La presencia de un mínimo en la curva indica un comportamiento ferrimagnético en el plano. En principio, este comportamiento correspondería a una estructura ordenada de iones Co(II) ( $S = 3/2$ ) y Mn(II) ( $S = 5/2$ ) que interaccionan

antiferromagnéticamente con la consecuente no compensación de espines (comportamiento ferrimagnético).

La figura 10.12 recoge el comportamiento de la susceptibilidad magnética molar en presencia de un campo magnético alterno (susceptibilidad AC), en donde aparece un pico de la susceptibilidad real (lo que equivale al campo homogéneo) a 2.16 K acompañada de una señal fuera de fase (en el recuadro interno de la figura 10.12) por debajo de 2.3 K. Ello indica claramente la existencia de un orden magnético por debajo de la temperatura de 2.3 K y que correspondería a un ordenamiento ferrimagnético. Sin embargo, el valor de  $\chi_{MT}$  a la temperatura más baja estudiada de 1.7 K tan sólo es de  $5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , sugiriendo que el número de iones de Co(II) y Mn(II) correlacionados es muy pequeño, lo cual entra en contradicción con el orden magnético observado en donde es típico encontrar largas correlaciones (miles de átomos correlacionados), ello en principio sugiere que no debe existir una alternancia regular de estos iones en el sólido, es decir, algunos iones Mn(II) reemplazan a los Co(II) en sus posiciones queladas. En este sentido, ya no todos los iones Mn(II) ( $S = 5/2$ ) se encontrarían paralelos entre sí y antiparalelos a los espines de los iones Co(II) ( $S = 3/2$ ). Desgraciadamente no hemos conseguido monocristales para estudiar la ocupación como en el caso anterior.



**Figura 10.12.** Susceptibilidad magnética molar en presencia de un campo magnético alterno.

El estudio de la imanación frente al campo aplicado de este compuesto está de acuerdo con el desorden indicado. En la figura 10.13 (M frente a H/G) se ve como la imanación incrementa linealmente con el campo aplicado. No se observa saturación e incluso hasta el campo máximo aplicado de 5 T. Sin embargo, un análisis detallado de la imanación a campos aplicados pequeños pone de manifiesto una saturación de 0.04MB (200 emus) tal y como indica la presencia de un ciclo de histéresis con un campo coercitivo de 5 Gauss.

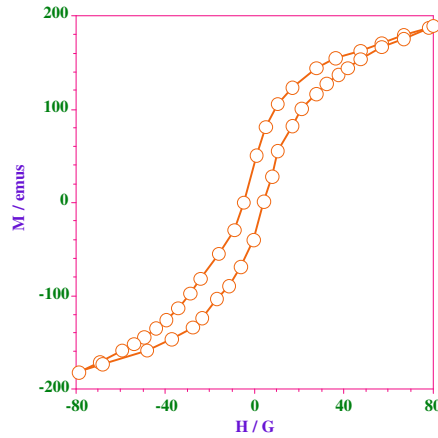


Figura 10.13. Curva de imanación en COMN.

CO[Ni] y NIMN

En estos dos compuestos si hubiera una alternancia regular de los iones M y M' deberíamos encontrar una curva de  $\chi_M T$  con un mínimo debido a la no compensación de los momentos magnéticos, es decir, un plano ferrimagnético similar al observado en el COMN descrito previamente.

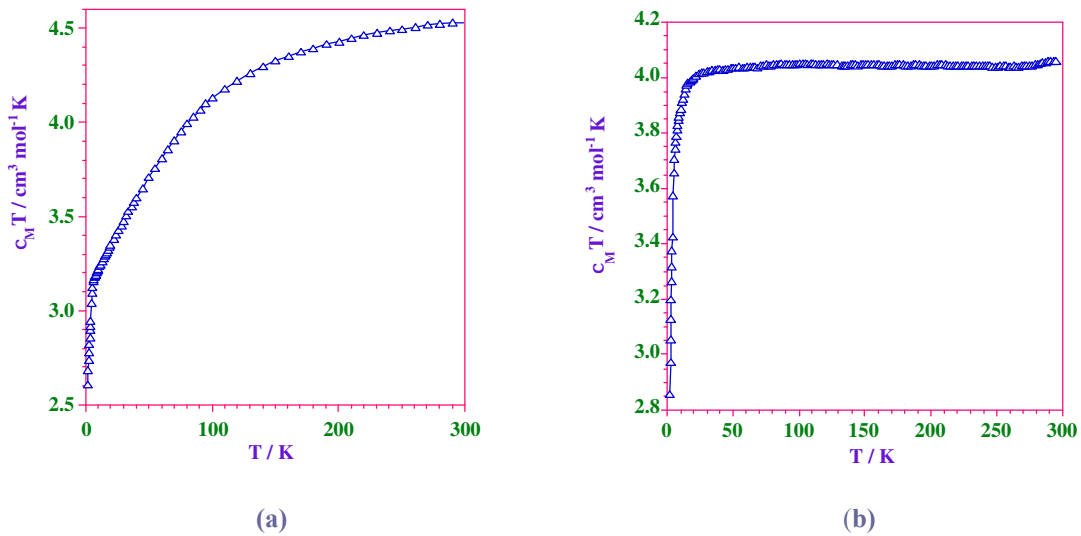


Figura 10.14. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  en (a) CO[Ni] y (b) NIMN.

Sin embargo, en la figura 10.14 observamos que los valores de  $\chi_M T$  disminuyen constantemente sin observar un mínimo. Dos causas pueden explicar este fenómeno:



- a) Que el plano esté desordenado en cuanto a la disposición de los iones M y M'. En tal caso se establecerían interacciones Mn · · · Mn ó Ni · · · Ni,... evitando la formación de un plano ferrimagnético.
- b) Que el plano esté ordenado como en el caso del COMN pero que las interacciones a través del puente carboxilato en su conformación *anti-syn* sean ligeramente más débiles que las observadas en ese compuesto COMN. Observémos que el mínimo de la curva  $\chi_M T$  para el compuesto ferrimagnético COMN aparece a una temperatura de orden de 2.5 K. Si las interacciones en los compuestos Ni[M'] (M' = Co, Mn) fueran ligeramente más débiles, el mínimo aparecería a temperaturas por debajo de 2 K, las cuales serían inaccesibles en el SQUID con que han sido medidos.

Nosotros nos inclinamos por que la opción b) es la más probable. En un futuro se bajará la temperatura para tratar de encontrar ese mínimo.

**Bibliografía**

- Bernal, I., Jiwen, C., Jordan, W. T., *J. Coord. Chem.*, **1996**, 37, 283.
- Boulitif, A., Louer, D., Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Cryst.*, **1991**, 24, 987.
- Butler, K. R., Snow, M. R., (a) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 251, (b) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 259.
- Hernández-Molina, M., *Magnetismo Molecular: Correlaciones Magneto-Estructurales en Malonato Complejos de Metales de Transición y Tierras Raras*, **1999**.
- Karipides, A., Ault, J., Reed, A. T., *Inorg. Chem.*, **1977**, 11, 3034.
- Kiosse, G. A., Filippova, I. G., Leont'ev, A. Y., Popovich, G. A., Malinovskii, T. I., Yablokov, Y. V., Gerbelev, N. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1989**, 304, 607.
- Ray, N. J., Hathaway, B. J., *Acta Crystallogr.*, **1982**, B38, 770.
- Stiefel, E. I., Brown, G. F., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 434.
- Toriumi, K., Sato, S., Saito, Y., *Acta Crystallogr.*, **1977**, B33, 1378.
- Wiles, D.B., Young, R.A., *J. Applied Cryst.*, (a) **1981**, 14, 149; (b) **1982**, 15, 430.
- Ruiz-Pérez, C., Sanchiz, J., Hernández-Molina, M., Lloret, F., Julve, M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 202.

## **CONCLUSIONES**

*“El ion malonato no se comporta como otros ligandos carboxilatos”*

Con nuestro trabajo hemos intentado demostrar que el ion malonato es una buena elección como ligando para el estudio de las relaciones existentes entre la estructura y las propiedades magnéticas, debido a su gran flexibilidad y capacidad de coordinación a los metales de transición. De esta forma, hemos conseguido preveer mecanismos que gobiernen la dimensionalidad de la estructura y el comportamiento magnético de las mismas. Y todo esto, gracias al estudio llevado a cabo de los diferentes modos de coordinación del ion malonato a los centros metálicos.

Podemos afirmar que, en la química del ion malonato dominan mayoritariamente, los modos de coordinación *bidentado-monodentado* y *bidentado-bis(monodentado)*, favoreciendo en nuestros compuestos las interacciones ferromagnéticas frente a las antiferromagnéticas entre los centros paramagnéticos, a través de puente carboxilato (O-C-O). Además, lo más importante en este dicarboxílico es que el solapamiento entre los centros paramagnéticos no depende únicamente del tipo de conformación del grupo carboxilato puente (*syn-syn*, *anti-anti* y *anti-syn*) como era de suponer, sino de las posiciones que ocupan en el entorno metálico los oxígenos carboxílicos del puente, basales [M-O(basal)-C-O(basal)-M'] o axiales [M-O(basal)-C-O(axial)-M'], con respecto a los iones metálicos que coordinan.

En el modo de coordinación *bidentado* (*Parte I*) el malonato ocupa las posiciones ecuatoriales de la esfera de coordinación de los iones metálicos, favoreciendo que el resto sean ocupadas por moléculas de agua (*Capítulo 2*) o por ligandos complementarios que dependiendo de su tamaño pueden mantener unidas o aisladas (*Capítulo 1*) las moléculas, controlando así la dimensionalidad y las propiedades magnéticas de estos compuestos.

En los modos de coordinación *bidentado-monodentado* (*Parte II*) y *bidentado-bis(monodentado)* (*Parte III*), su forma bidentada es un agente muy fuerte debido al efecto quelato al ion metálico y normalmente los oxígenos carboxílicos ocupan posiciones ecuatoriales con distancias de enlace M-O pequeñas. Por el contrario, en la forma monodentada los oxígenos carboxílicos pueden ocupar posiciones basales o axiales, siendo más frecuentes las basales, provocando distancias de enlace M'-O más largas e interacciones más débiles entre los centros metálicos. El ion metálico del anillo quelato normalmente se desvía poco del plano del grupo carboxilato puente, en cambio

el otro ion metálico presenta considerables desviaciones respecto a ese plano, reduciendo notablemente el solapamiento entre los orbitales magnéticos de esos centros paramagnéticos. Esto provoca que las interacciones supuestas antiferromagnéticas se reduzcan hasta un límite tal que puedan convertirse en ferromagnéticas.

Observando los compuestos obtenidos dentro de la química del malonato de Cu(II), podemos afirmar que mayoritariamente se produce acoplamiento de carácter ferromagnético entre los centros paramagnéticos a través de puente carboxilato con sus oxígenos en posiciones ecuatoriales de la esfera de coordinación de los iones metálicos. Pero si modificamos las condiciones del entorno metálico piramidal cuadrado (por ejemplo, eligiendo el ligando complementario adecuado), provocaremos que las distancias de enlace M'-O sean lo suficientemente largas para que uno de los oxígenos del puente carboxilato sea apical, obteniendo entonces interacciones ferromagnéticas debido al acoplamiento de orbitales de diferentes simetrías. La magnitud del acoplamiento ferromagnético entre los centros paramagnéticos es mayor en el puente carboxilato del tipo [M-O(basal)-C-O(basal)-M'] que en [M-O(basal)-C-O(axial)-M'], esto sucede en los compuestos de los *Capítulos 4 y 7*.

Dentro de nuestras conclusiones y de la química del malonato de Cu(II) son de especial mención los compuestos homopolimetálicos de los *Capítulos 5* [MCU2,4'-BPY y MCU4,4'-BPY] y *7* [MCUPYZ] de esta memoria, donde podemos comprobar que la combinación de ligandos simples como la 2,4'-bipiridina, la 4,4'-bipiridina o la pirazina y el malonato de Cu(II) dan anillos tetraméricos [Cu<sub>4</sub>(mal<sub>4</sub>)L<sub>4</sub>] que dependiendo como se conecten, obtenemos estructuras bidimensionales o tridimensionales con la coexistencia de interacciones ferromagnéticas (a través del carboxilato puente del malonato) y antiferromagnéticas (a través de la 4,4'-bpy y pyz). Los tres compuestos son claros ejemplos de la correlación magneto-estructural ya que, sus propiedades están dominadas por el comportamiento magnético del tetrámero, aislados en el MCU2,4'-BPY y conectados de diferentes formas en MCU4,4'-BPY y MCUPYZ. Además, el compuesto tridimensional MCUPYZ ilustra la posibilidad de la polimerización en las tres direcciones del acoplamiento ferromagnético del tetrámero [Cu<sub>4</sub>(mal<sub>4</sub>)], indicando que el intercambio de la pirazina por otro ligando podría permitir el orden magnético.

En el resto de compuestos homometálicos donde hemos usado iones metálicos diferentes al Cu(II) como el Mn(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) comprobamos la influencia de la geometría de coordinación del ion metálico (octaédrica, en todos los casos), el estado de oxidación del metal, el radio molar ligando-metal, la presencia de ligandos complementarios o contraiones de coordinación y por supuesto, la variación del modo de coordinación del ligando malonato sobre la topología de la red del polímero de coordinación y en el canje entre los centros paramagnéticos.

También, nos parece importante resaltar nuestro pequeño granito de arena aportado al estudio de compuestos heteronucleares con la presentación en el *Capítulo 10* de una familia de compuestos bidimensionales heterometálicos {ZN[NI], ZN[CO], CO[NI], COMN Y NIMN} presentando algunos de ellos comportamiento ferrimagnético entre los centros paramagnéticos.

Como conclusión final, de nuestro estudio, podemos confirmar que el malonato es un ligando dicarboxílico muy versátil que podría generar redes de alta dimensionalidad acoplado ferromagnéticamente centros paramagnéticos, en un porcentaje más alto que otros ligandos dicarboxílicos. Este ligando por sí solo no puede proporcionar orden tridimensional, pero combinado con otros ligandos, pueden ser obtenidas redes tridimensionales.

Nosotros como trabajo futuro, seguimos en la búsqueda de ligandos complementarios aptos para que al combinarlos con el ion malonato sean capaces de acoplar los portadores de espín ferromagnéticamente en las dimensiones restantes, con el fin de obtener orden magnético.

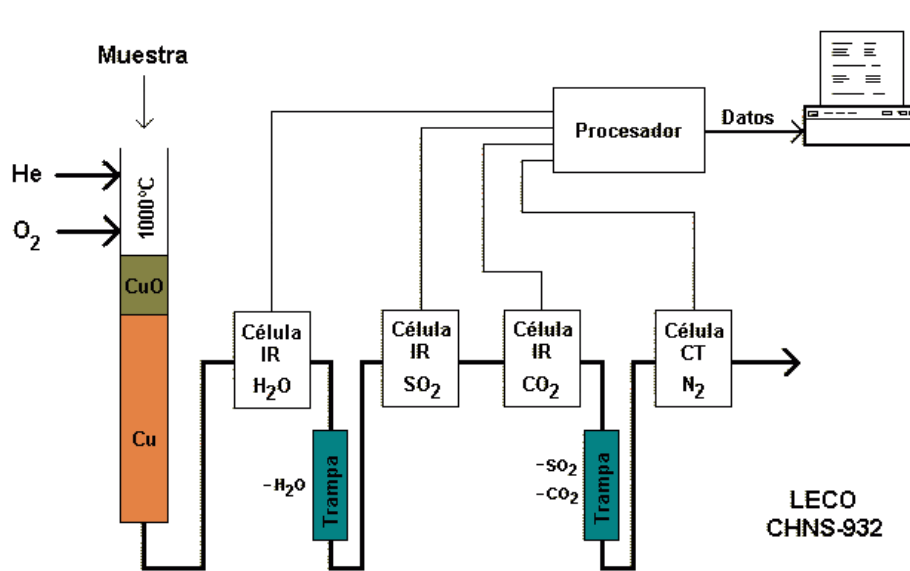
## **APÉNDICES**

## **PARTE I: INSTRUMENTACIÓN**



## ➤ Análisis Elemental

Con esta técnica se realizan análisis cuantitativos de muestras sólidas, líquidas, viscosas y filtros para obtener el contenido de **C**, **N**, **H**, **S** y **O** (carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno) medido en porcentaje respecto al peso. La técnica de análisis está totalmente automatizada, y se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas ( $T=950-1100^{\circ}\text{C}$ , atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos antes mencionados en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ ). Estos gases, después de ser separados con distintas técnicas según el equipo utilizado, son medidos y cuantificados por un sistema basado en microprocesador.



**Figura 1 .** Esquema de los componentes típicos de la instrumentación empleada en la técnica.

El equipo para el análisis de C, H y N basa su funcionamiento en la combustión de la muestra previamente pesada y empaquetada en un contenedor de estaño/aluminio, a una temperatura de  $925-1000^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de oxígeno puro. Los gases obtenidos, son arrastrados por un flujo de helio y filtrados a través de una serie de agentes químicos para eliminar los halógenos, el azufre y el fósforo. A continuación pasan por un filtro de cobre granulado calentado a  $650^{\circ}$  para eliminar el oxígeno sobrante y reducir los óxidos de nitrógeno a  $\text{N}_2$ , y por otro de óxido de cobre para convertir el  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$ . Finalmente los gases obtenidos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) son controlados en condiciones precisas de temperatura, presión y volumen, y separados por una columna cromatográfica a cuya salida se sitúa un catarrómetro que traduce el caudal de los gases en una corriente

eléctrica proporcional. Estas corrientes, una vez procesadas junto al peso de la muestra y a las constantes internas del equipo, son las que indican los porcentajes de cada elemento en la muestra. La desviación típica es menor del 0.3% absoluto. Este equipo también analiza azufre (midiendo el SO<sub>2</sub>). Otra diferencia es que no usa una columna cromatográfica para separar los gases, sino que utiliza una serie de trampas que los van reteniendo por adsorción. Además, este equipo utiliza sensores de infrarrojos para medir el CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y un catarómetro para medir el N<sub>2</sub>.

### Aplicaciones

El análisis elemental es utilizado principalmente en la investigación medioambiental para averiguar el contenido orgánico en muestras de suelos, plantas y material filtrado del agua o del aire. El estudio de los contenidos de carbono y nitrógeno permite controlar la evolución de formas de vida micro y macroscópicas en determinados ambientes y/o circunstancias. El estudio del contenido en azufre puede ser un indicador de contaminación del aire o contaminación del agua (pigmentos, detergentes, etc.)

También es usado para verificar la composición de fármacos y otros productos sintéticos, incluyendo compuestos aromáticos polinucleares (antraceno, naftaleno...), esteroides (colesterol, testosterona...), derivados heterocíclicos del nitrógeno (cafeína, urea...), polímeros (nylon, PVC, teflón...), organometálicos, halogenados, etc.

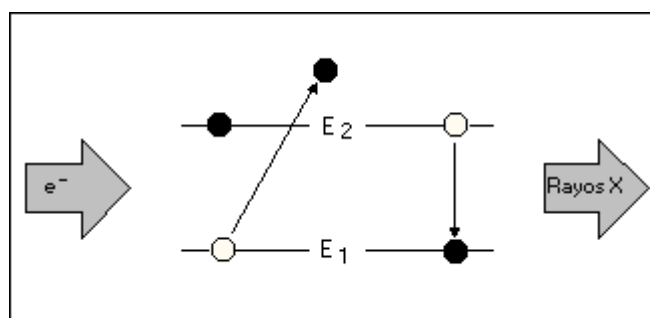
Otras aplicaciones importantes son los análisis de carbones, gasolinas y combustibles en general, aceites, explosivos, alimentos, fertilizantes, etc.

### ➤ Microanálisis

Cuando una muestra es bombardeada por electrones de energía apropiada, se produce la emisión de rayos X, cuyas energías y abundancia relativa dependen de la composición de la muestra. El uso de este fenómeno para analizar el contenido elemental de microvolúmenes (desde una a varios cientos de micras cúbicas) es lo que se conoce normalmente como *microanálisis*. La técnica es prácticamente no destructiva en la mayoría de los casos y los requerimientos para la preparación de muestras son mínimos.

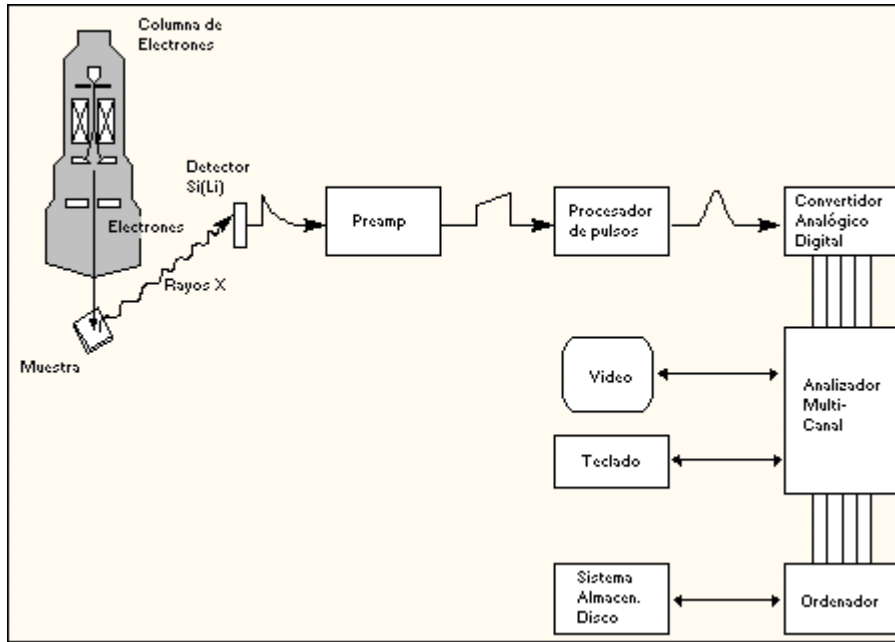
El proceso de la emisión de rayos X, se muestra esquemáticamente en la figura 2. Inicialmente, un electrón, procedente por ejemplo de un microscopio electrónico de

barrido, desplaza a un electrón de una capa interna de uno de los átomos de la muestra. La vacante resultante es ocupada por un electrón de una capa más energética del átomo. Al "caer" a un estado de menor energía, este electrón que pasa a ocupar dicha vacante debe ceder parte de su energía, la cual aparece en forma de radiación electromagnética. La energía de la radiación emitida es exactamente igual a la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos involucrados en el proceso. Y esta diferencia de energía es radiación de rayos X.

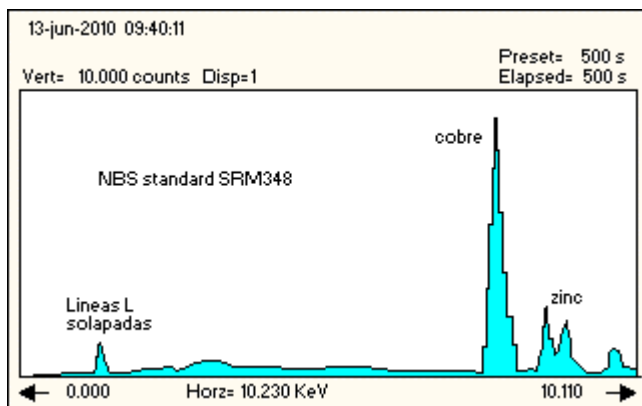


**Figura 2.** El microanálisis de rayos X se basa en transiciones electrónicas entre capas internas del átomo. Un electrón energético procedente de una columna de electrones expulsa a un electrón de una capa de baja energía ( $E_1$ ). Un electrón de una capa de alta energía ( $E_2$ ) ocupa la vacante, perdiendo energía en el proceso. La energía perdida aparece como radiación emitida de energía igual a  $E_2 - E_1$ .

El convertir estas emisiones de rayos X en datos analizables es la tarea de una serie de componentes electrónicos (ver figura 3), que al final, producen un espectro digital a partir de la radiación emitida. El fotón de rayos X primero crea un pulso de carga en un detector semiconductor. El pulso de carga se convierte después en un pulso de voltaje cuya amplitud está relacionada con la energía del rayo X detectado. Finalmente este pulso de voltaje se convierte en una señal digital que proporciona una cuenta que se añade al correspondiente canal de un analizador multicanal. Después de un cierto tiempo, las cuentas acumuladas producen un espectro de rayos X como el de la figura 4.



**Figura 3.** Componentes de un sistema típico de microanálisis de rayos X por dispersión de energías. El pulso de carga procedente del detector se convierte en el preamplificador en un paso, en una rampa de voltaje. El procesador de pulsos convierte la señal en un pulso de voltaje de forma bien definida, con una amplitud proporcional a la energía del rayo X.



**Figura 4.** Las características dominantes de un espectro de rayos X son los picos de los elementos mayoritarios superpuestos a un ruido de fondo.

Una vez obtenido el espectro de rayos X, nos queda analizarlo, bien cualitativamente o cuantitativamente:

- *Análisis Cualitativo:* consiste en determinar la energía de los picos presentes en el espectro y compararlos con unas tablas de energía de emisión de rayos X. Los analizadores modernos tienen automatizado este proceso y la mayoría muestra en la pantalla de vídeo el número atómico o el símbolo. En las versiones altamente automatizadas, las rutinas de software detectan la posición de los picos espectrales, los comparan con los valores tabulados de

energía, hacen chequeos de incongruencias (por ejemplo, un aparente pico  $K_{\beta}$  sin su correspondiente pico  $K_{\alpha}$ ), muestran un listado de los elementos presentes, etc. La mayor fuente de errores en el análisis cualitativo son los picos que pueden ser asignados a más de un elemento, esto sucede cuando se solapan picos de diferentes elementos.

- *Análisis Cuantitativo*: se emplea no solo para establecer la identidad de los elementos presentes en la muestra, sino también sus concentraciones, junto con una indicación de la confianza que podemos esperar en el cómputo de los resultados. Suponiendo que el análisis cualitativo ha concluido, el siguiente paso es el análisis cuantitativo, que consiste en varias etapas: extracción del fondo, separación de los picos solapados, y cálculo de la concentración elemental. En la mayoría de los sistemas estas operaciones se realizan de forma automática.

### ➤ **Análisis Estructural**

La determinación de los parámetros estructurales de un compuesto (posiciones atómicas, factores térmicos de los átomos que lo conforman y la determinación del grupo de simetría que determina la distribución espacial de los átomos) se puede llevar a cabo a partir de medidas en monocristal.

La simetría presente en un monocristal hace que éste pueda considerarse, a nivel microscópico, como una red de átomos o moléculas, capaz de difractar un haz de rayos X. El patrón de difracción obtenido contiene toda la información necesaria para la determinación estructural.

El proceso comienza con la síntesis de compuestos cristalinos, para ello se utilizan diversas técnicas de cristalización: evaporación lenta, difusión lenta líquido-líquido (tubo en H) o líquido-vapor, preparación en gel.

A continuación se selecciona del conjunto de cristales obtenidos, aquellos que sean aptos para las medidas de difracción. Se seleccionarán aquellos cristales que cumplan preferentemente las siguientes condiciones:

- *Tener dimensiones no superiores a 0.5 mm*. Con el uso de cristales de pequeñas

dimensiones se evitan los problemas asociados a los efectos de absorción y al solapamiento entre picos de difracción. El tamaño del cristal está relacionado directamente con el tamaño de spot (superficie de las intensidades difractadas), con lo que para cristales pequeños se tendrán menos problemas de solapamiento entre picos de difracción.

- *Tener una forma regular y la misma dimensión en las tres direcciones.* Con esto se consigue que el cristal se comporte de forma isotrópica y nos evitamos problemas asociados a la anisotropía de absorción del cristal.
- *Poseer el menor número de defectos.* Para ello, se suelen observar los cristales al microscopio, bajo la acción de luz polarizada que ayuda a la detección de inhomogeneidades en el cristal.

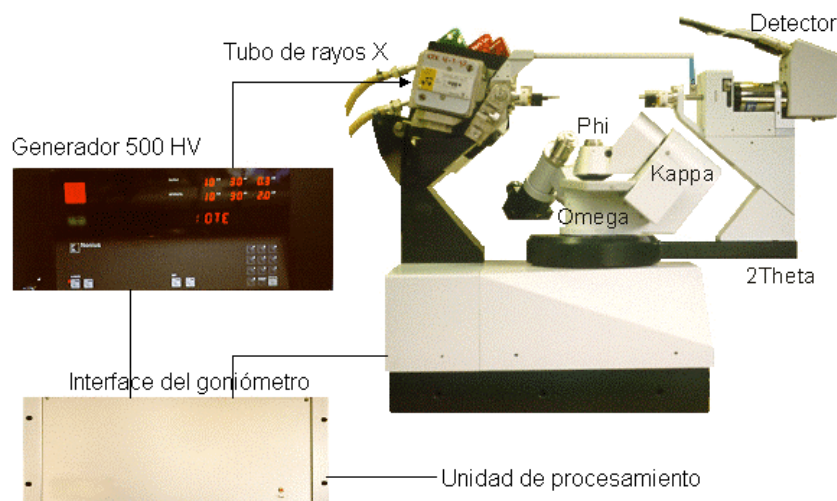
Tras seleccionar el cristal más apropiado para la medida de rayos X, éste se monta sobre un capilar de vidrio que se coloca en la cabeza goniométrica del difractor. Una vez montado se centra el cristal de forma que quede bañado en su totalidad por el haz de rayos X. Hecho esto, puede comenzar el proceso de medida de difracción de rayos X.

El proceso de obtención de las intensidades difractadas por un cristal (medida del patrón de difracción) se realiza mediante un difractor de rayos X. Éste, está constituido por tres partes fundamentales:

- *Fuente de rayos X:* Dispositivo encargado de generar el haz de rayos X que incide sobre el cristal.
- *Goniómetro:* Sistema de ejes sobre el que se monta el cristal, permite el centrado del mismo de tal forma que sea bañado en su totalidad por el haz incidente de rayos X. El goniómetro, permite a su vez, el giro del cristal en tres ejes diferentes haciendo posible la orientación del mismo en cualquier dirección del espacio, mediante giros combinados en estos ejes.
- *Detector:* Dispositivo encargado de registrar las intensidades difractadas por el cristal.

## Difractómetro CAD4

El difractómetro CAD4 es un difractómetro de cuatro círculos compuesto por una fuente de rayos X, un goniómetro de geometría *kappa* y un detector puntual.

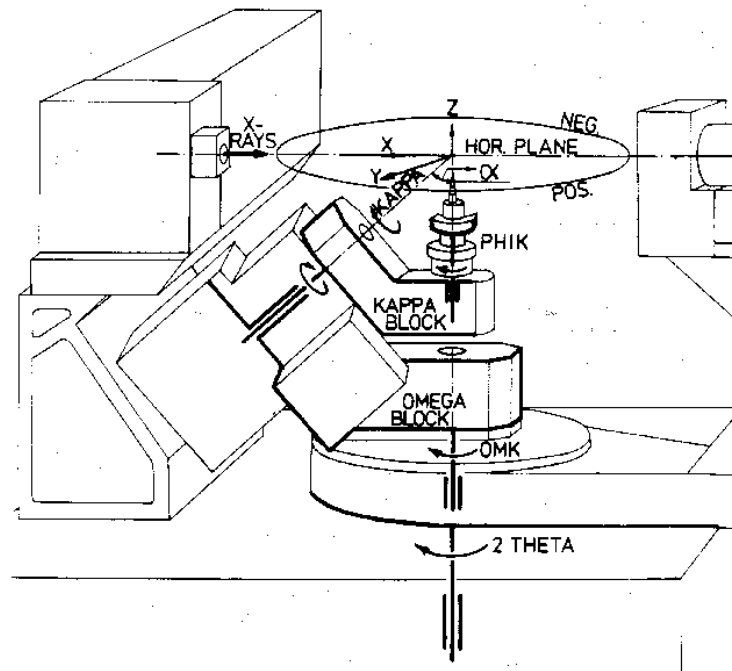


El goniómetro de geometría *kappa* está formado por tres bloques sobre los cuales se definen tres ejes, entorno a los que puede girar el cristal (centro del difractómetro).

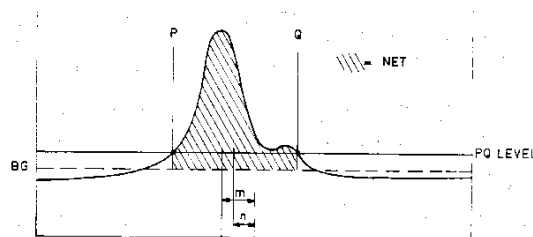
La cabeza goniométrica, en la que se encuentra montada el cristal, está situada sobre el bloque del eje phi ( $\phi$ ) que permite el giro del cristal sobre sí mismo. Este bloque se encuentra montado, a su vez, sobre el bloque kappa ( $\kappa$ ) que permite la rotación del cristal en torno al eje denominado kappa. Este bloque se encuentra montado sobre el bloque omega que hace posible el giro del cristal en eje omega ( $\omega$ ) y que queda montado sobre la plataforma del difractómetro.

El plano que contiene al cristal y que es perpendicular al eje omega, se denomina, plano horizontal -el haz primario está contenido en este plano y apunta hacia el centro del difractómetro-. La posición e intensidad del haz difractado se registra en este plano mediante movimiento del detector. El vector dirigido desde el centro del goniómetro hacia la fuente de rayos X define el eje X del sistema de coordenadas del difractómetro. El eje Z se dirige en la dirección del eje omega, mientras que el eje Y completa el conjunto de ejes cartesianos que define el sistema de coordenadas XYZ del

difractómetro. El difractómetro posee además un eje adicional (eje  $2\theta$ ) que permite el desplazamiento del detector a lo largo del plano horizontal.



El proceso de determinación comienza con el barrido al azar del espacio recíproco: los ejes del goniómetro se mueven de forma que se buscan reflexiones al azar. Una vez localizado y medido un número suficiente de reflexiones intensas (generalmente 25) se procede al cálculo de las dimensiones de la celdilla unidad y de la matriz de orientación (matriz que define la posición relativa del sistema de ejes del cristal con respecto al sistema de coordenadas del difractómetro). Una vez determinados estos, el difractómetro determina automáticamente las posiciones angulares asociadas a las reflexiones permitidas, con lo que se puede comenzar la recogida de dichas reflexiones. Las reflexiones medidas son almacenadas como perfiles en un fichero de datos.



La reducción de los datos comienza con el análisis de los perfiles medidos por el difractómetro, de forma que se separa la información correspondiente a la intensidad difractada del ruido de fondo. A continuación se integra el perfil asociado a las



intensidades y se realiza una primera corrección de deriva (que tiene en cuenta la variación con el tiempo de intensidad de las reflexiones). Esta corrección se calcula observando la variación que sufren con el tiempo las llamadas reflexiones de control. Finalmente se aplican las correcciones de Lorentz, de polarización y en los casos necesarios las de absorción (*Y-scan*).

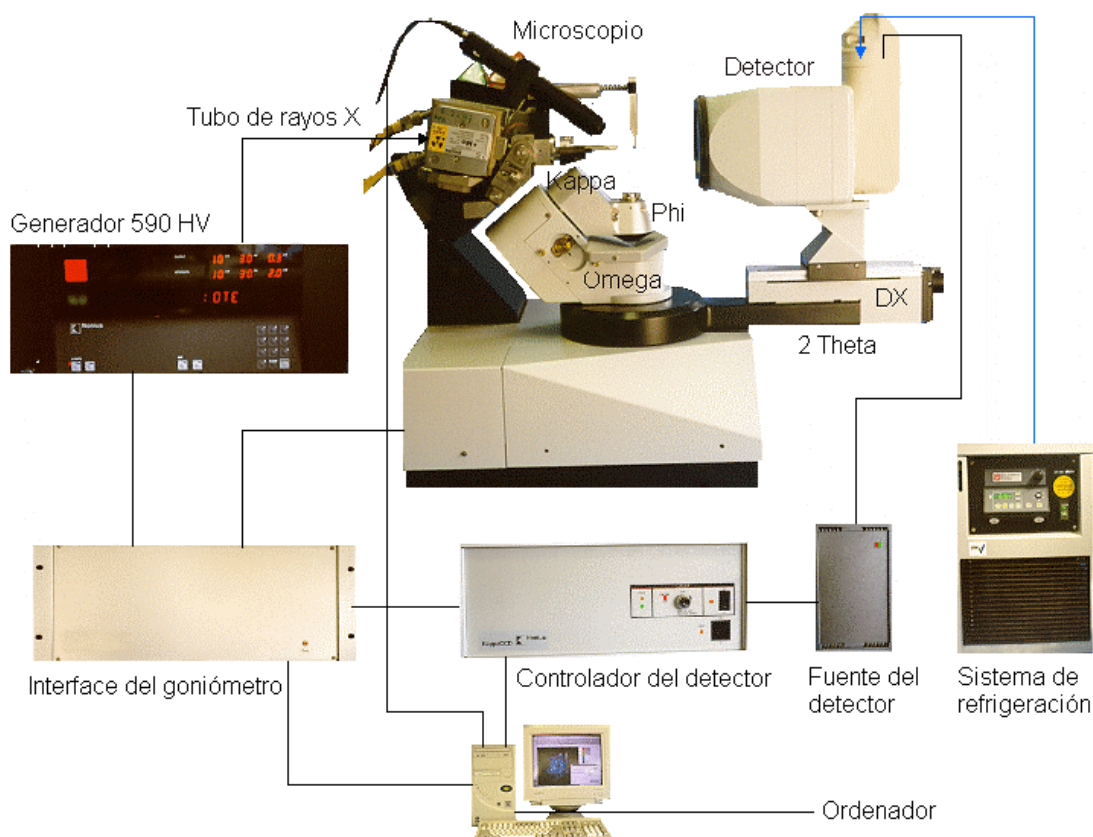
### **Difractómetro Kappa CCD**

El difractómetro Kappa CCD es un difractómetro de cuatro círculos con geometría kappa para los ejes encargados de girar el cristal, y que posee un detector bidimensional o de área de tipo CCD. Los giros combinados de los ejes permiten que el haz de rayos X incida sobre el cristal desde todos los ángulos posibles, pudiendo orientarse el detector para captar los haces difractados.

Para recoger los haces difractados se utiliza el método de la rotación u oscilación. Este método consiste en girar el cristal en pequeños intervalos del ángulo  $\phi$  para que el cristal se oriente de tal forma que se cumplan para cada uno de estos giros las condiciones necesarias para obtener haces difractados. Todas estas reflexiones se recogen en un detector de área de tipo CCD (Charge-Coupled Devide). El conjunto de reflexiones que se captan durante un determinado giro del cristal depende de las dimensiones de la celda unidad. Por lo general, se utiliza un ángulo próximo a  $2^\circ$  para moléculas pequeñas. Este valor disminuye a medida que el tamaño de la celda aumenta.

La recogida de datos se lleva a cabo utilizando varias combinaciones de los ángulos  $\omega$ ,  $\kappa$  y  $2\theta$ . Para cada una de estas combinaciones se toman varias imágenes del cristal a incrementos regulares del ángulo  $\phi$ . A la colección de estas imágenes consecutivas que comparten los mismos valores de los ángulos  $\omega$ ,  $\kappa$  y  $2\theta$  se le denomina conjunto o set. Hay tantos conjuntos de imágenes como posiciones del goniómetro sean necesarias para asegurar la recogida de un conjunto completo de reflexiones para alcanzar la resolución deseada.

Todas estas imágenes deben ser sometidas a un proceso de reducción de datos para poder, a partir de ellas, obtener los valores de la celdilla unidad del cristal, la matriz de orientación y los valores de las intensidades y desviaciones estándar de las reflexiones recogidas.



El proceso de resolución estructural consiste en la búsqueda de una distribución atómica que se ajuste al conjunto de datos registrados experimentalmente. El proceso de recombinación de los haces difractados, para la obtención de información estructural, se lleva a cabo mediante una herramienta matemática, la síntesis de Fourier. La medida de difracción no proporciona información temporal de cada uno de los haces difractados, con lo que en el proceso de medida se pierde la información correspondiente a la fase de los haces difractados.

La resolución de una estructura cristalina consiste, por tanto en la búsqueda de un conjunto inicial de fases que nos permita realizar la síntesis de Fourier y obtener información estructural. El proceso de resolución se aborda mediante dos conjuntos de metodologías: métodos de Patterson y Métodos Directos. Una vez resuelta la estructura, se procede al refinamiento, mediante mínimos cuadrados, de los parámetros estructurales.

## ➤ **Análisis Magnético**

### **Magnetómetro y Sistema de Detección SQUID**

Para el estudio del comportamiento magnético de los compuestos incluidos en este trabajo se ha investigado la evolución térmica de la susceptibilidad y la magnetización en función del campo aplicado, utilizando para ello el *Magnetómetro SQUID de Quantum Design*. Sus características más significativas y los principios fundamentales de la medida se describen seguidamente.

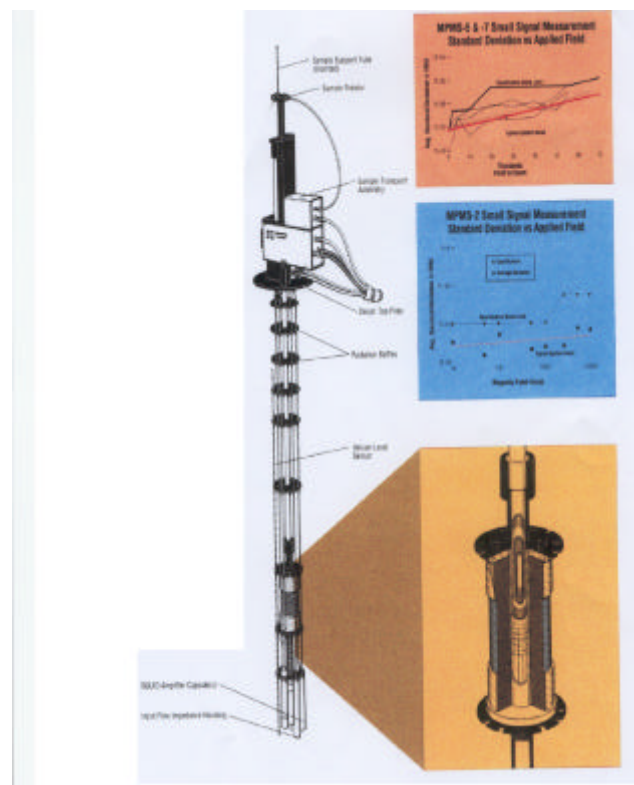
Los magnetómetros SQUID (Superconducting Quantum Interface Device) tienen un funcionamiento basado en la cuantización del flujo magnético en un anillo superconductor, que sólo podrá adoptar valores múltiplos enteros del fluxón ( $2.07 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$ ). Un SQUID es un anillo superconductor cerrado con alguna unión Josephson interceptando el camino de la corriente que circula por el mismo. La unión Josephson es un dispositivo basado en el efecto túnel, que consiste en el paso de electrones (ruptura aislante) a través de la unión entre dos superconductores separados por un dieléctrico de pequeño espesor. Al aplicar una diferencia de potencial  $V$  superior a cierto valor crítico se observa una corriente con una componente sinusoidal cuya frecuencia  $\nu$  es proporcional a la tensión aplicada:

$$\mathbf{u} = \frac{2e}{h} V$$

Un anillo superconductor sometido a la acción de un campo magnético tiende a oponerse al cambio de flujo generando corrientes superconductoras. La unión Josephson permite cambiar el flujo magnético en el anillo. Así, en función de la magnitud del campo la corriente inducida puede superar el máximo soportable por la unión, rompiéndose la continuidad del anillo superconductor, aparece un  $V$  y penetra flujo magnético en el anillo. Si por el contrario se mantiene la continuidad es posible expulsar del anillo un determinado número de fluxones. Para la medida de campos magnéticos se puede introducir una corriente suplementaria en el anillo con objeto de cancelar las corrientes generadas por los campos magnéticos, de modo que se mantenga constante el flujo magnético en el SQUID. Conociendo la corriente que es preciso suministrar al anillo para neutralizar las inducidas, será posible determinar el campo magnético medido por el

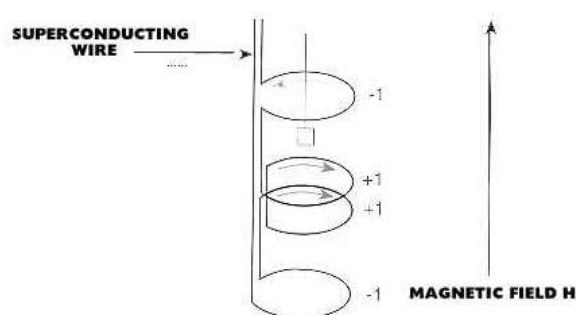
SQUID. Este dispositivo permite la amplificación de pequeños cambios del campo magnético en señales eléctricas.

En el equipo utilizado, la medida del momento magnético de una muestra sometida al campo magnético constante  $\mathbf{H}$  creado por un imán superconductor, se lleva a cabo mediante el movimiento de ésta en el interior de un sistema de anillos de detección superconductores conectados a una bobina de entrada del sensor SQUID. Cuando la muestra se mueve en el interior de los anillos de detección, la magnetización de la muestra  $\mathbf{I}$  modifica el flujo magnético existente  $\mathbf{B}$ , e induce un cambio de la corriente persistente en el circuito de detección, ese cambio es proporcional a la variación del flujo magnético  $\{\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I}\}$ . La corriente procedente de los anillos detectores se acopla inductivamente al sensor SQUID produciendo éste un voltaje de salida proporcional a la intensidad de corriente circulante en la bobina de entrada del mismo. En definitiva, la corriente inducida es proporcional a la magnetización de la muestra.



**Figura 5.** Sonda criogénica del dispositivo SQUID. Abajo a la derecha del dibujo se muestra el ensamblaje de la cámara de la muestra, el imán superconductor, el sistema criogénico y los anillos superconductores de detección.

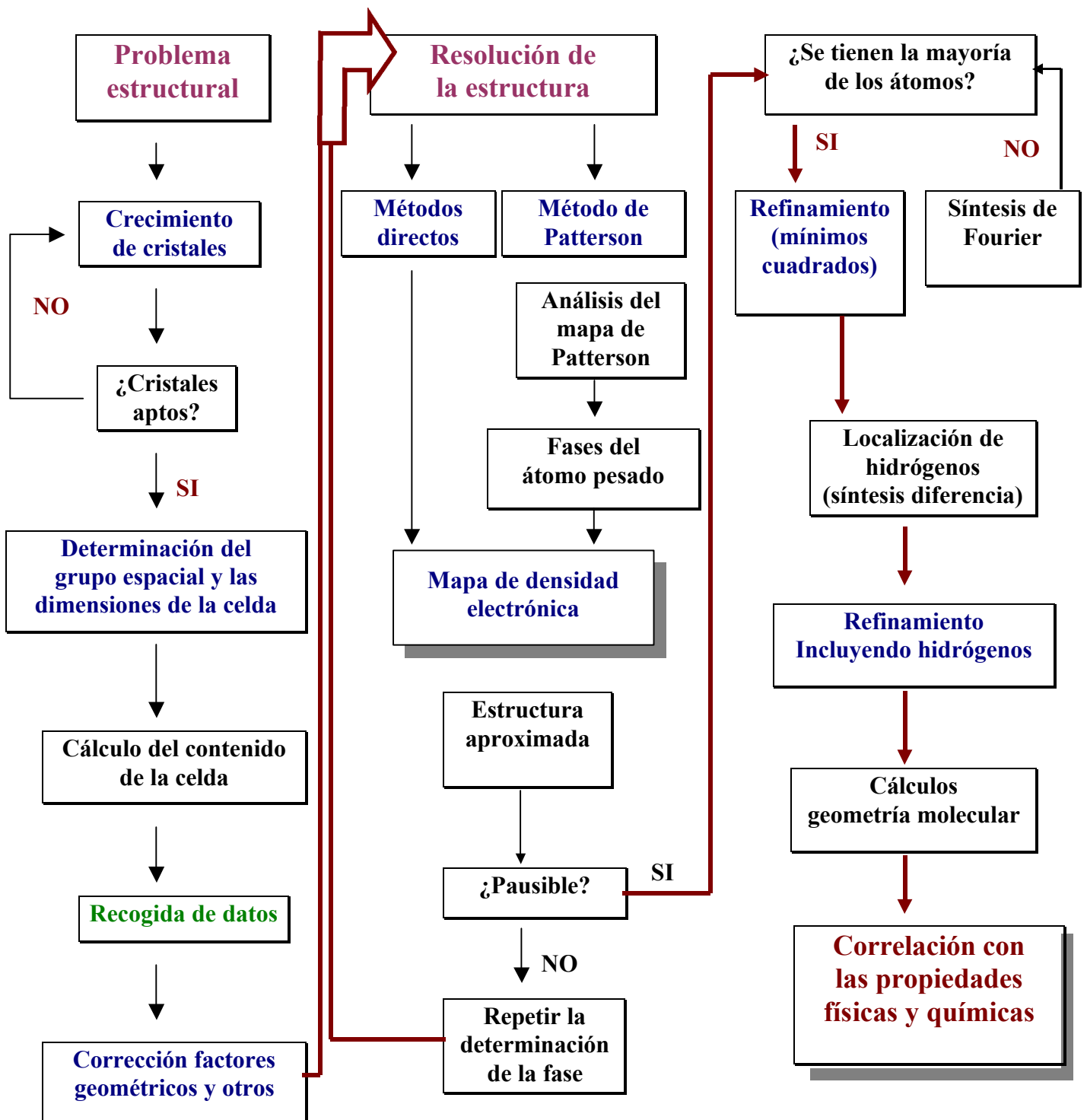
Respecto a los dispositivos que componen el equipo destacamos la sonda criogénica, que incluye los distintos sistemas funcionales (figura 5). Esta se acopla a un Dewar de helio líquido, dotado de una camisa externa que contiene nitrógeno líquido y una pantalla de vacío ( $T_{\min} \cong 2\text{K}$ ). Para generar el campo magnético se utiliza un imán superconductor, construido mediante el bobinado de alambre de  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ( $T_c \cong 23\text{K}$ ) formando un circuito cerrado. Este imán es capaz de generar campos magnéticos de  $\pm 50$  kOe, con una resolución de 0.1 Oe en campos aplicados inferiores a 5000 Oe y de 1 Oe para  $H > 5000$  Oe.



**Figura 6.** Esquema de los anillos superconductores en la configuración de gradiómetro de segundo orden.

En el sistema de detección destacan los tres anillos de hilo superconductor en la configuración denominada gradiómetro de segundo orden, que se muestra en la figura 6, los anillos sencillos superior e inferior están devanados en oposición y acoplados antiinductivamente con el anillo doble central. Este dispositivo está situado en el centro del imán superconductor rodeando la cámara de la muestra, que debe estar correctamente centrada para que la señal se pueda considerar como proveniente de un dipolo puntual. El cambio de flujo magnético en el anillo doble central es compensado por el cambio de flujo magnético en los anillos sencillos superior e inferior, minimizando el ruido causado por las fluctuaciones del campo uniforme procedente del imán superconductor y las derivas de corriente en el sistema de detección originadas por la relajación del campo magnético del imán. Los cambios de intensidad de corriente en los anillos de detección se acoplan al sensor SQUID a través de un transformador que aísla las interferencias de radiofrecuencia. Así mismo, el sensor SQUID y el transformador de acoplamiento están apantallados de todas las fluctuaciones magnéticas del entorno mediante un escudo superconductor.

## **PARTE II: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**



Proceso de resolución de estructuras cristalinas por difracción de Rayos-X sobre monocristal

## **PARTE III: MAGNETISMO**



## A.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

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{A.1.1})$$

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:

$$M = \chi_M H \quad (\text{A.1.2})$$

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

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:

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad (\text{A.1.3})$$

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  $\mu_n$

$$\mu_n = \frac{\partial E_n}{\partial H} \quad (\text{A.1.4})$$

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:

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (\text{A.1.5})$$

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 ecuación A.1.1. O bien si  $H/kT \ll 1$ , la susceptibilidad magnética puede aproximarse a la expresión:

$$\chi_M = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (\text{A.1.6})$$

conocida como *ecuación de Van Vleck* [Van Vleck, 1932]. 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

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

donde  $E_n^{(0)}$  es la energía de campo cero,  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  son los 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 A.1.6 será:

$$\chi_M = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)2}) \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{kT \sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (\text{A.1.7})$$

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:

$$\mathbf{H}_{ZE} = \beta g_S \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.1.8})$$

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

$$E_n = M_S \beta g_S H \quad (\text{A.1.9})$$

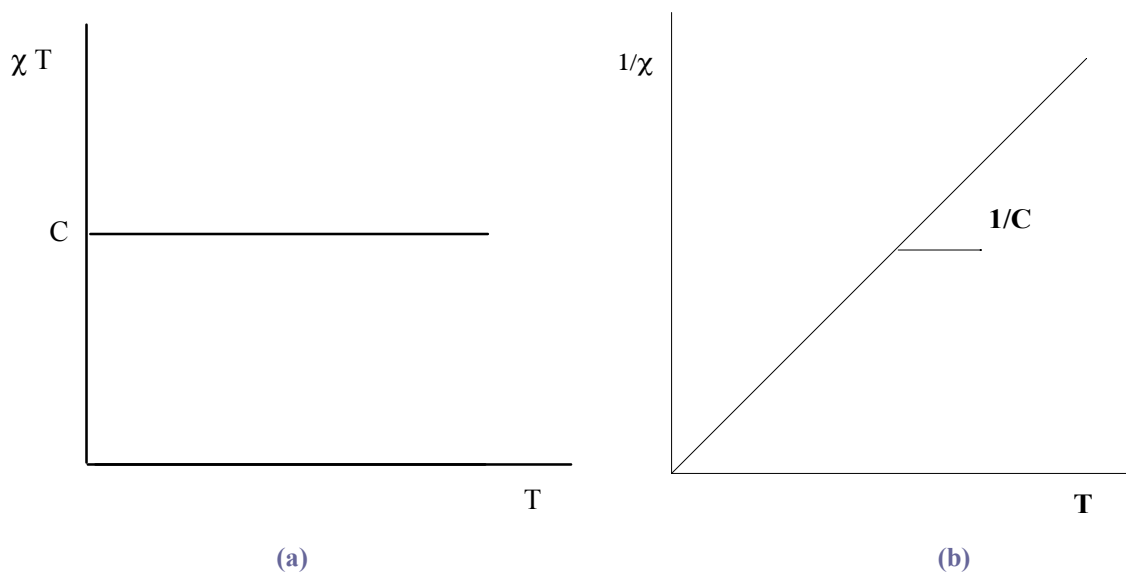
con  $M_S$  variando de uno en uno desde  $-S$  hasta  $+S$ . En este caso es posible aplicar la ecuación de Van Vleck simplificada, lo que nos conduce a la siguiente expresión:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad (\text{A.1.10})$$

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*.

$$C = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \quad (\text{A.1.11})$$

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 A.1.** Representación gráfica de (a)  $\chi T$  y (b)  $1/\chi$  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 A.1.5, lo que conduce a:

$$M = Ng\beta SB_s(y) \quad (\text{A.1.12})$$

con  $y = g\beta SH/kT$ ; siendo  $B_s(y)$  la función de Brillouin definida como:

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \cot g\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \cot g\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad (\text{A.1.13})$$

Cuando  $H/kT$  e  $y$  son pequeños,  $B_s(y)$  se puede reemplazar por

$$B_s(y) = y(S+1)/3S \quad (\text{A.1.14})$$

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,  $M_s$ ,

$$M_s = Hg\beta S. \quad (\text{A.1.15})$$

En muchas ocasiones, incluso una molécula aislada que posee un estado fundamental de espín,  $S$ , bien aislado térmicamente de los estados excitados restantes 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.

## A.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 de 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:

$$H_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{A.2.1})$$

donde **D** es el tensor de anisotropía. El Hamiltoniano de espín total, teniendo en cuenta la perturbación Zeeman, es entonces:

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \tag{A.2.2}$$

donde **g** es el tensor **g**, que tiene en cuenta la anisotropía local del ion metálico.

Si los tensores **g** y **D** poseen el mismo eje principal, la ecuación anterior se puede escribir como:

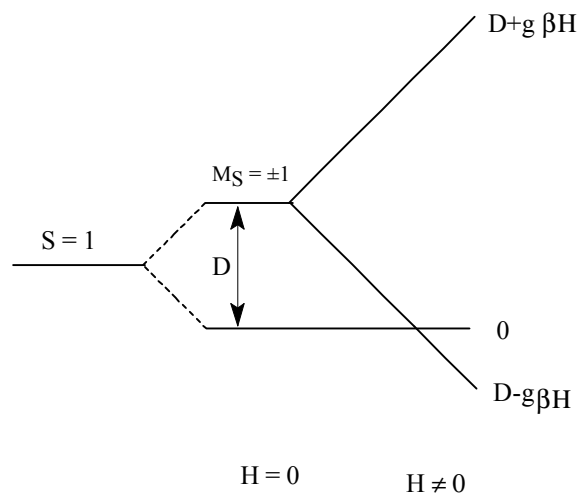
$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{g}_u \mathbf{S}_u \mathbf{H}_u + D[\mathbf{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E[\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2] \tag{A.2.3}$$

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

$$g^2 = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)/3 \tag{A.2.4}$$

Dado que son interacciones de segundo orden, D es pequeño (del orden de unos cm<sup>-1</sup>) y por tanto solo se manifestará a muy bajas temperaturas.

Este efecto puede ser importante para algunos iones metálicos de transición estudiados en esta memoria tal como el Níquel(II), con estado fundamental de espín S=1. Este desdoblamiento lleva a los niveles indicados en la figura siguiente:



**Figura A.2.** Desdoblamiento a campo nulo (H=0) de los estados de espín S=1 y desdoblamiento de las componentes Zeeman por la aplicación de un campo magnético (H ≠ 0) en la dirección z (paralela).

### A.3. Interacciones intermoleculares

Hasta ahora, hemos supuesto que los complejos magnéticos no interaccionan unos con otros, sin embargo, 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

$$\mathbf{H}_{\text{inter}} = -zJ\langle S_z \rangle \mathbf{S}_z \quad (\text{A.3.1})$$

donde  $\langle S_z \rangle$  [O'Connor, 1982] es el valor medio de la componente  $S_z$  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:

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{g} \mathbf{S}_z \cdot \mathbf{H} - zJ\langle S_z \rangle \mathbf{S}_z \quad (\text{A.3.2})$$

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

$$E_n = M_s(\beta \mathbf{g} \mathbf{S}_z \cdot \mathbf{H} - zJ\langle S_z \rangle S_z) \quad (\text{A.3.3})$$

$\langle S_z \rangle$  se calcula a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{M_s} M_s \exp(-E_n / kT)}{\sum_{M_s} \exp(-E_n / kT)} \quad (\text{A.3.4})$$

sustituyendo la expresión de las energías obtenemos

$$\langle S_z \rangle = - \frac{g\beta H S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (\text{A.3.5})$$

$\langle S_z \rangle$  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

$$M = -Ng\beta\langle S_z \rangle \quad (\text{A.3.6})$$

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 A.1.1, es

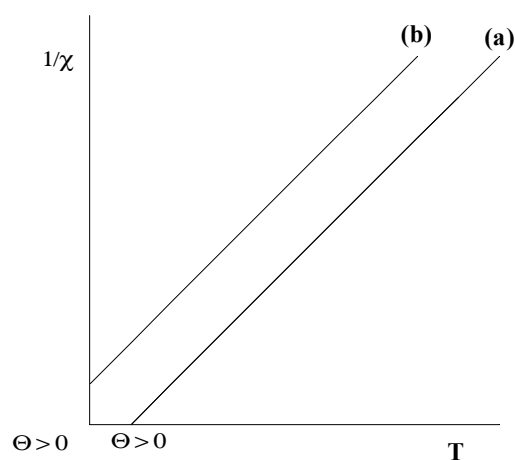
$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (\text{A.3.7})$$

conocida como *ley de Curie-Weiss*. De forma que,  $\chi$  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:

$$C = (N\beta^2 g^2 / 3k) S(S+1) \quad (\text{A.3.8})$$

$$\Theta = zJ S(S+1) / 3k \quad (\text{A.3.9})$$

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 A.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.



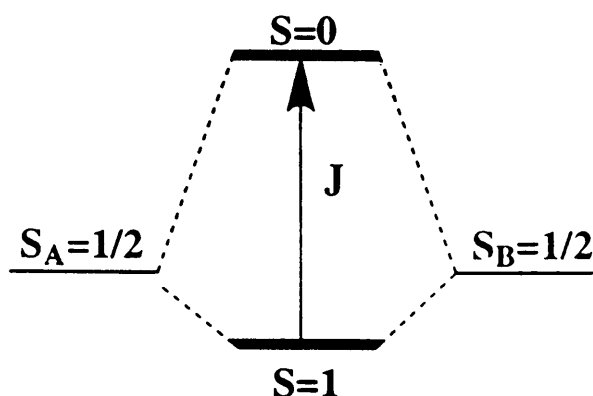
**Figura A.3.** Representación de  $1/\chi$  frente a  $T$  para una especie paramagnética que cumple la ley de Curie-Weiss. **(a)** Interacciones ferromagnéticas,  $\Theta > 0$ , y **(b)** interacciones antiferromagnéticas,  $\Theta < 0$ .

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.

#### A.4. 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.

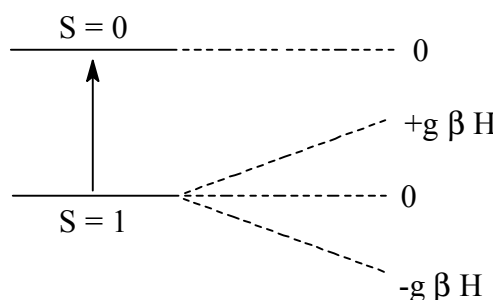
Supongamos un compuesto en el cual dos iones cobre(II), denotados por A y B, se encuentran conectados a través de un puente diamagnético capaz de transmitir los efectos electrónicos entre A y B. La interacción entre los dobletes locales produce dos niveles de energía de espín  $S = 0$  y  $S = 1$  (figura A.4) separados por una diferencia de energía que llamaremos  $J$ .



**Figura A.4.** 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.





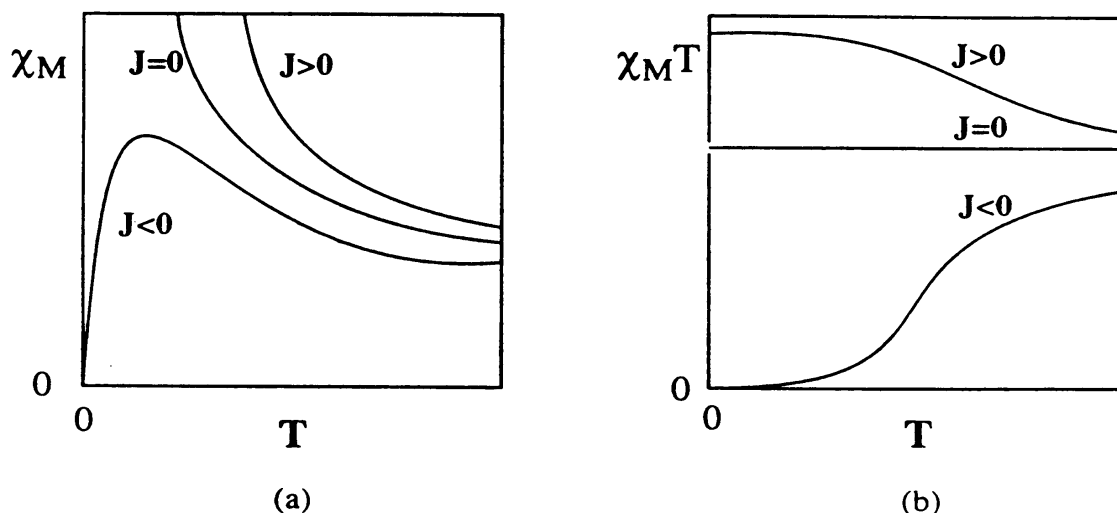
**Figura A.5.** Interacción de los estados de espín singlete y triplete con un campo magnético.

La aplicación de un campo magnético produce el desdoblamiento de las componentes del triplete de espín con las energías Zeeman indicadas en la figura A.5. A partir del diagrama de la figura e introduciendo los valores de las energías en la ecuación de Van Vleck, ecuación A.1.6 obtenemos la ley de susceptibilidad correspondiente al comportamiento magnético de un dímero de Cu(II).

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-J / kT)} \quad (\text{A.4.1})$$

esta ecuación fue derivada por primera vez por Bleaney y Bowers, y en general se la denomina por el nombre de estos autores.

En las figuras A.6(a) y A.6(b) 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 A.6.** Representación de (a)  $\chi = f(T)$  y (b)  $\chi T = f(T)$  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 A.4.1 e igualando se obtiene:

$$\left| \frac{J}{kT_{\text{máx}}} \right| = 1.599 \tag{A.4.2}$$

en donde  $J$  viene expresada en  $\text{cm}^{-1}$  y  $T$  en grados kelvin (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:

$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \tag{A.4.3}$$

Esta descripción fenomenológica fue introducida por primera vez por Heisenberg, y luego discutida por Dirac y Van Vleck, de ahí que generalmente se le denomina como el *hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck* (HDVV). Si

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B \tag{A.4.4}$$

y sabiendo que la suma de dos vectores produce los valores desde  $S_A+S_B$  hasta  $|S_A-S_B|$ , variando de unidad en unidad, el compuesto dinuclear de Cu(II) ( $S_A=S_B=1/2$ ) producirá los valores de 1 y 0 para el espín total. Si realizamos el cuadrado en la ecuación A.4.4. tenemos

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_A^2 + \mathbf{S}_B^2 + 2\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (\text{A.4.5})$$

y sustituyendo en A.4.3 se tiene

$$\mathbf{H} = -J/2(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_A^2 - \mathbf{S}_B^2) \quad (\text{A.4.6})$$

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:

$$E(S, S_A, S_B) = -J/2[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad (\text{A.4.7})$$

Como  $S_A$  y  $S_B$  son constantes e iguales a  $1/2$ , podemos escribir las energías en función de  $S$

$$E(S) = -J/2 S(S+1) \quad (\text{A.4.8})$$

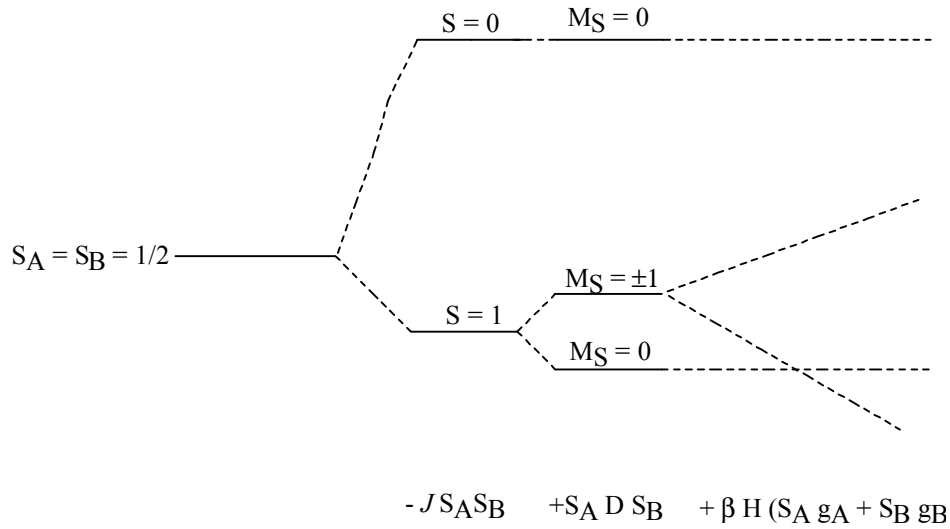
Esta ecuación lleva a las siguientes energías:  $E(S=0) = 0$  y  $E(S=1) = -J$ , tal como se ha indicado anteriormente (figura A.4)

#### **A.4.1. 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  $\mathbf{S}_A \mathbf{D} \mathbf{S}_B$  en el hamiltoniano (ecuación A.4.3). El hamiltoniano resultante, incluyendo, la perturbación Zeeman tiene la forma

$$\mathbf{H} = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_B + \beta(\mathbf{S}_{AgA} + \mathbf{S}_{BgB})H \quad (\text{A.4.9})$$

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 siguiente figura.



**Figura A.7.** Efecto de las diferentes partes del hamiltoniano A.4.9.

La aplicación de este hamiltoniano a las funciones de onda del sistema lleva a las siguientes ecuaciones para la susceptibilidad paralela y perpendicular:

$$\chi_{||} = \frac{2Ng_{||}^2\beta^2}{kT} \frac{\exp(-D / 3kT)}{\exp(2D / 3kT) + \exp(-D / 3kT) + \exp(-J / kT)} \tag{A.4.10}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\beta^2}{D} \frac{\exp(2D / 3kT) - \exp(-D / 3kT)}{\exp(2D / 3kT) + 2\exp(-D / 3kT) + \exp(-J / kT)} \tag{A.4.11}$$

La susceptibilidad total para muestras en polvo vendrá dada por:

$$\chi_{\text{polvo}} = (\chi_{||} + 2\chi_{\perp})/3 \tag{A.4.12}$$

### A.4.2. Modificación de las ecuaciones de susceptibilidad por la presencia de interacciones intermoleculares e impurezas paramagnéticas.

Tal como se ha descrito, 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 A.3.9); esto es, introduciremos el factor  $\frac{T}{T - \Theta}$  en la ecuación de susceptibilidad:

$$\chi = \chi_{\text{entidad molecular}} \frac{T}{T - \Theta} \tag{A.4.13}$$

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.

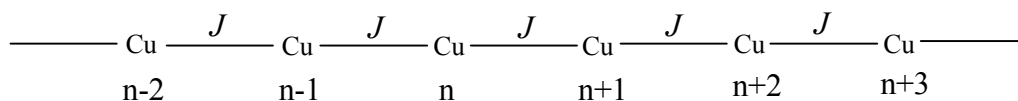
Es bastante común la existencia de defectos cristalinos e incluso la coprecipitación de pequeñas cantidades de impurezas paramagnéticas no acopladas magnéticamente. Para tener en cuenta su efecto podemos corregir la correspondiente ecuación de susceptibilidad de la forma siguiente:

$$\chi_{\text{polvo}} = \chi_{\text{entidad molecular}}(1-\rho) + \chi_{\text{impureza}} \rho \tag{A.4.14}$$

donde  $\chi_{\text{impureza}}$  representa la susceptibilidad de la impureza paramagnética, que se supone sigue la ley de Curie ( $\chi_{\text{impurezas}} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S + 1)$ ), 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.

### A.5. 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 siguiente.



El hamiltoniano de espín, en ausencia de campo, que describe la interacción isotrópica entre los iones vecinos es:

$$\mathbf{H} = -J \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{S}_{A_i} \cdot \mathbf{S}_{A_{i+1}} \quad (\text{A.5.1})$$

donde el sumatorio se extiende 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

$$\mathbf{S}_{A_{i+n}} = \mathbf{S}_i \text{ para cualquier } n$$

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 y Fisher, 1964]. Además demostraron que cuando la temperatura tiende a cero la susceptibilidad posee un valor finito dado por

$$(\chi)_{LT} = \frac{0.14692Ng^2\beta^2}{|J|} \quad (\text{A.5.2})$$

$\chi$  pasa por un máximo ancho a una temperatura,  $T_{\max}$ , definida por

$$kT_{\max}|J| = 0.641 \quad (\text{A.5.3})$$

Este resultado se puede adaptar a una expresión numérica:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (\text{A.5.4})$$

con  $x = |J|/kT$ .

Es importante resaltar que estos resultados son válidos 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, Baker y sus colaboradores [Baker y col., 1964] mediante series de expansión a altas temperaturas, propusieron la siguiente expresión para describir la  $\chi$  de una cadena ferromagnética regular de espines 1/2:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[ \frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (\text{A.5.5})$$

donde

$$N = 1.0 + 5.7979916y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5 \quad (\text{A.5.6})$$

$$D = 1.0 + 2.7979916y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4$$

con  $y = J/2kT$ .

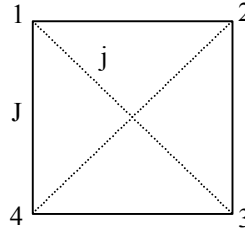
## A.6. Tetrámero de iones Cu(II)

Sistema interacción:

$$S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2$$

$$J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{14} = J$$

$$J_{13} = J_{24} = j$$



$$\text{Hamiltoniano General: } \hat{H} = \sum_{j>i=1}^4 [-J_{ij} S_i S_j]$$

$$\hat{H} = -J[S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_1 S_4] - j[S_1 S_3 + S_2 S_4]$$

$$\text{Definición de spines efectivos: } \begin{cases} S_I = S_1 + S_3 \\ S_P = S_2 + S_4 \end{cases}$$

$$\text{Spin total: } S_T = S_I + S_P$$

$$\text{Operadores propios de spin: } \{\hat{S}_k^2\}$$

$$S_I^2 = S_1^2 + S_3^2 + 2S_1 S_3 \quad \Rightarrow \quad S_1 S_3 = \frac{1}{2} [S_I^2 - S_1^2 - S_3^2]$$

$$S_P^2 = S_2^2 + S_4^2 + 2S_2 S_4 \quad \Rightarrow \quad S_2 S_4 = \frac{1}{2} [S_P^2 - S_2^2 - S_4^2]$$

$$S_T^2 = S_I^2 + S_P^2 + 2S_I S_P = S_I^2 + S_P^2 + 2[S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_1 S_4] \quad \Rightarrow$$

$$S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_1 S_4 = \frac{1}{2} [S_T^2 - S_I^2 - S_P^2]$$

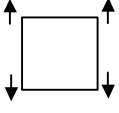
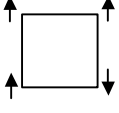
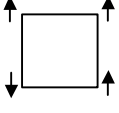
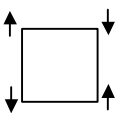
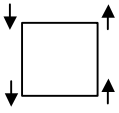
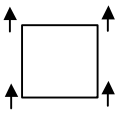
Sustituyendo en el hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} [S_T^2 - S_I^2 - S_P^2] - \frac{J}{2} \left[ S_I^2 + S_P^2 - \sum_{i=1}^4 S_i^2 \right]$$

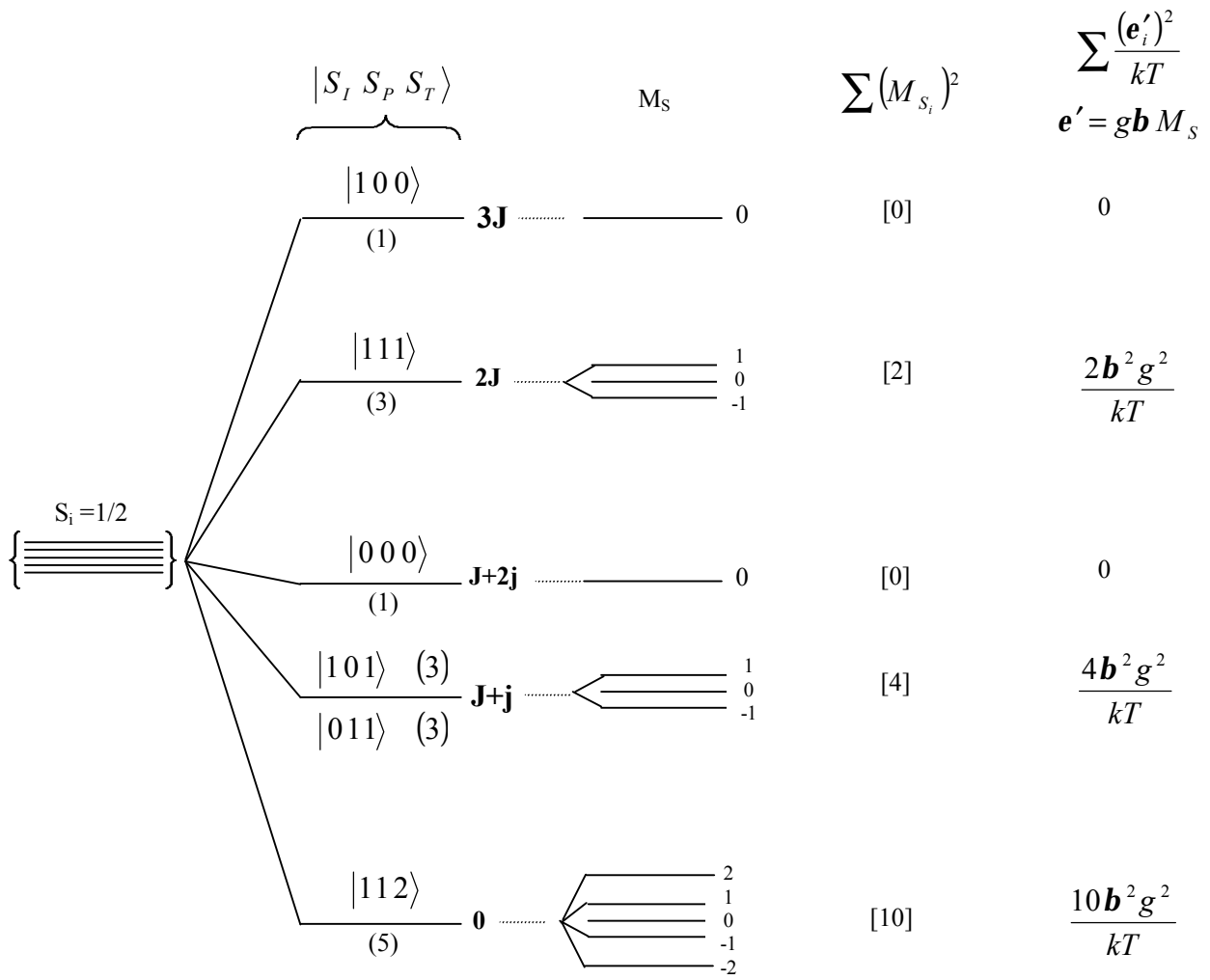
$$\hat{H}\mathbf{y} = E\mathbf{y} \Rightarrow \hat{S}_k^2\mathbf{y} = S_k(S_k + 1)\mathbf{y}$$

$$E = -\frac{J}{2} [S_T(S_T + 1) - S_I(S_I + 1) - S_P(S_P + 1)] - \frac{J}{2} \left[ S_I(S_I + 1) + S_P(S_P + 1) - \sum_{i=1}^4 S_i(S_i + 1) \right]$$

Posibles valores de  $S_I$ ,  $S_P$  y  $S_T$  y sus energías:

	$S_I$	$S_P$	$S_T$	E	$+J + 1/2j$
	0	0	0	$3/2j$	$J + 2j$
	0	1	1	$1/2j$	$J + j$
	1	0	1	$1/2j$	$J + j$
	1	1	0	$2J - 1/2j$	$3J$
	1	1	1	$J - 1/2j$	$2J$
	1	1	2	$-J - 1/2j$	0





Ecuación de Van-Vleck: 
$$c_M = \frac{N \sum_i \frac{(e'_i)^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_i^o}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i^o}{kT}\right)}$$

$$c_M = \frac{2Mb^2 g^2}{kT} \left[ \frac{5 + 2 \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)}{5 + 7 \exp\left(-\frac{J}{kT}\right) + 3 \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{3J}{kT}\right)} \right]$$

**Bibliografía**

Baker, G. A., Rushbrooke, G. S., Gilbert, H. E., *Phys. Rev.*, **1964**, *A135*, 1272.

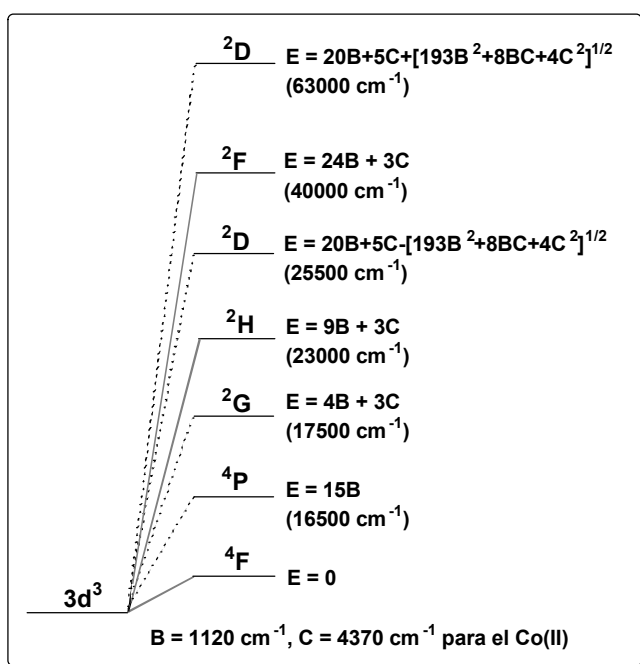
Bonner, J. C., Fisher, M. E., *Phys. Rev.*, **1964**, *A135*, 640.

O'Connor, C. J., *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, *29*, 203.

Van Vleck, J. H., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.

### B.1. Compuestos Mononucleares de Co(II)

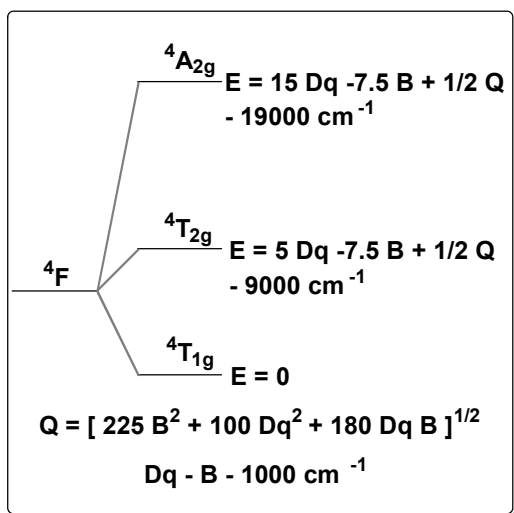
Los compuestos mononucleares que contienen un ion Co(II) (de alto espín  $S = 3/2$ ) hexacoordinados presentan generalmente, propiedades magnéticas que se desvían sustancialmente de la ley de espín sólo, por lo que la interpretación de sus propiedades magnéticas son bastante más complejas. El problema radica en el hecho de que en los



compuestos de Co(II) hexacoordinados existe una importante contribución orbital que no puede ser ignorada. En este capítulo, nosotros trataremos esta cuestión de forma particular e intensa porque debemos interpretar las propiedades magnéticas de varios compuestos que contienen este ion metálico.

El ion libre Co(II) presenta una configuración electrónica  $d^7$ , por lo que su estado fundamental viene descrito por el término  $4F$ . El primer estado excitado es el término  $4P$  que se encuentra a unos  $16500 \text{ cm}^{-1}$  del fundamental, por lo que a temperatura ambiente se encuentra totalmente despoblado y su influencia en las propiedades magnéticas es básicamente despreciable (tan solo produce una pequeña mezcla con el estado fundamental mediante un acoplamiento espín-orbita de segundo orden).

Es claro que el ion metálico no se encuentra libre sino que está coordinado, es decir, presenta un entorno con una cierta simetría, por lo que debemos tener en cuenta la influencia que ejercen los enlaces establecidos entre el ion metálico y los ligandos, lo que se denomina campo de los ligandos.

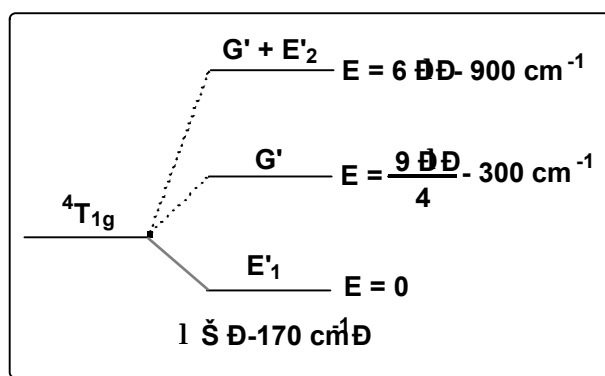


**Figura B.2.** Niveles de energía para una simetría octaédrica perfecta  $O_h$ .

En general, el Co(II) se encuentra hexacoordinado. Cuando los átomos dadores son del mismo tipo, el complejo presenta una simetría octaédrica, que de forma idealizada puede describirse mediante el grupo puntual de simetría  $O_h$ . En estas condiciones, el término fundamental  $^4F$  rompe su degeneración dando tres niveles de energía:  $^4T_{1g}$ ,  $^4T_{2g}$  y  $^4A_{2g}$ ; siendo el nivel  $^4T_{1g}$  el fundamental (figura B.2). Los estados excitados  $^4T_{2g}$  y  $^4A_{2g}$  están lo suficientemente separados del estado fundamental  $^4T_{1g}$  ( $> 8000 \text{ cm}^{-1}$ ) y por tanto no pueden estar poblados térmicamente.

Puesto que el estado fundamental es un triplete orbital presentará un momento magnético orbital de primer orden junto con el momento angular de espín. El acoplamiento espín-órbita de primer orden rompe la degeneración del término  $^4T_{1g}$  en un sextuplete, un cuadruplete y un doblete, siendo éste último el de más baja energía (figura B.3).

En este punto, se recurre al isomorfismo entre el triplete orbital  $T_{1g}$  y el triplete  $L = 1$  ( $M_L = 0, \pm 1$ ). Los valores de las matrices del triplete  $T_{1g}$  son los mismos que los de  $L=1$  cuando se les multiplica por el factor  $-3/2$ . Además el cálculo requiere la introducción de un nuevo parámetro  $k$ , el factor de reducción orbital; que describe la disminución del momento orbital del ion debido a la covalencia de los enlaces Co-ligando y al grado de mezcla de los dos estados  $^4T_{1g}$  procedentes del estado fundamental  $^4F$  y el excitado  $^4P$  del ión libre  $d^7$ . El parámetro de acoplamiento espín-órbita  $\lambda$  para el Co(II) es negativo y del orden de  $170 \text{ cm}^{-1}$ . Así



**Figura B.3.** Degeneración del término  $^4T_{1g}$ .

pues, los valores de las funciones propias son encontrados al diagonalizar el operador espín-órbita:

$$\mathbf{H}_{\text{SO}} = -3/2 \mathbf{k} \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{B.1.1})$$

dentro de la representación  $|m_l, m_s\rangle$  donde  $m_l = 0, \pm 1$  y  $m_s = \pm 1/2, \pm 3/2$  ( $\mathbf{k}$  es el factor de reducción orbital y  $\lambda$  el parámetro de acoplamiento espín-órbita).

Teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita y la interacción Zeeman (ecuación B.1.2) en el caso de una simetría estrictamente octaédrica,  $O_h$ , se deriva la expresión para la susceptibilidad magnética indicada en la ecuación B.1.3.

$$\mathbf{H} = (-3/2) \mathbf{k} \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{b} [(-3/2) \mathbf{k} \mathbf{L} + g_e \mathbf{S}] H \quad (\text{B.1.2})$$

$$\mathbf{c}_M = \frac{N \mathbf{b}^2}{kT} \frac{F_1}{F_2} \quad (\text{B.1.3a})$$

$$F_1 = \frac{63}{20} (-2+k)^2 x + \frac{2(4+3k)^2}{25k} + \left[ -\frac{2}{45} (11-3k)^2 x + \frac{88(4+3k)^2}{2025k} \right] \exp\left(-\frac{15kx}{4}\right) + \left[ \frac{1}{36} (10+3k)^2 x - \frac{10(4+3k)^2}{81k} \right] \exp(-6kx) \quad (\text{B.1.3b})$$

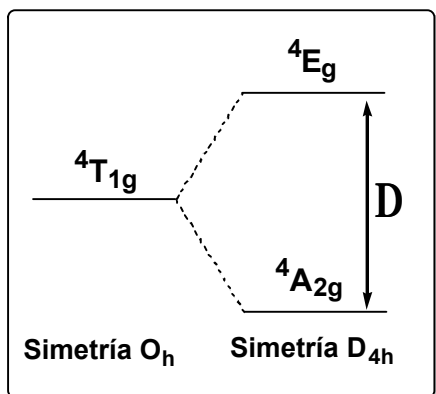
$$F_2 = \left[ 3 + 2 \exp\left(-\frac{15kx}{4}\right) + \exp(-6kx) \right] x \quad (\text{B.1.3c})$$

El doblete de Kramer fundamental se encuentra a  $9/4\lambda$  ( $J = 1/2$ ) del primer estado excitado y a  $6\lambda$  del segundo. Si asumimos un valor para  $\lambda$  de  $-170 \text{ cm}^{-1}$  (reduciéndose este valor cuanto más covalente sea el compuesto) significaría una separación de más de  $300 \text{ cm}^{-1}$  del primer estado excitado ( $G'$ ) y de  $900 \text{ cm}^{-1}$  del segundo estado excitado ( $G'+E'$ ).

A temperatura ambiente, el sextuplete ( $G'+E'$ ) estaría poco poblado al estar muy separado energéticamente por lo que podría ser descartado, siendo las propiedades magnéticas del Co(II) en simetría estrictamente octaédrica debidas fundamentalmente al doblete fundamental y al cuadruplete excitado. A medida que baja la temperatura, se va despoblando el cuadruplete a favor del doblete, de forma que por debajo de unos 30 K el único estado poblado es el doblete de Kramer. En este sentido, los datos de susceptibilidad magnética tomados por debajo de los 30 K, pueden estudiarse mediante

un modelo de Ising, donde se supone un espín efectivo de 1/2 para el doblete fundamental.

Todo este planteamiento realizado, es considerando que la simetría entorno al ion



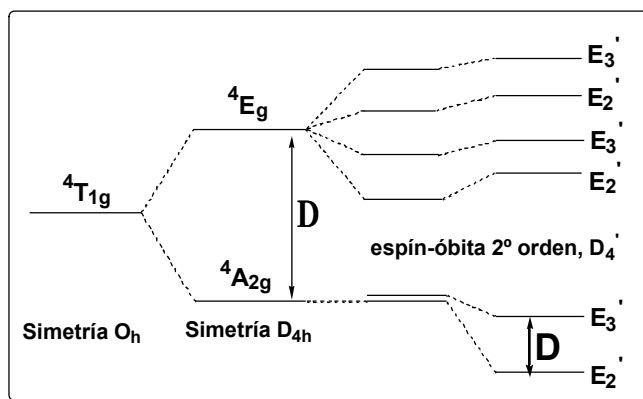
**Figura B.4.** Degeneración del estado triplete  ${}^4T_{1g}$ .

Co(II) es estrictamente octaédrica, pero en los compuestos reales hay importantes

distorsiones del octaedro que pueden romper la degeneración del estado orbital triplete  ${}^4T_{1g}$  por lo que la ley de susceptibilidad puede aproximarse a la del comportamiento de espín solo. Así, bajo una distorsión axial, esto es, una simetría del grupo puntual  $D_{4h}$  o  $C_{4v}$ , el triplete orbital rompería su

degeneración para dar un singlete,  ${}^4A_{2g}$ , y un doblete orbital,  ${}^4E_g$  (figura B.4). La separación

energética,  $\Delta$ , entre ambos niveles depende de lo importante que sea la distorsión axial. En el caso de que el estado fundamental sea el singlete orbital  ${}^4A_{2g}$ , y en presencia de una fuerte distorsión, el valor de  $\Delta$  puede ser lo suficientemente grande como para que a temperatura ambiente sólo esté poblado el singlete orbital y así poder tratar estos complejos de Co(II) mediante hamiltonianos de espín sólo. En esta situación debemos tener en cuenta el desdoblamiento a campo cero,  $D$ , producido por el acoplamiento espín-órbita de segundo orden. Esto es, el acoplamiento espín-órbita en el esquema de la figura B.4, lleva a los niveles indicados en la figura B.5, donde se utiliza la representación irreducible del grupo doble  $D_4^+$  para etiquetar los nuevos niveles en la simetría axial, de forma que  $\Gamma_6 (E_2')$  se refiere a los valores de  $M = \pm 1/2$  y  $\Gamma_7 (E_3')$  a  $M = \pm 3/2$ . La interacción entre los niveles de la misma simetría del término  ${}^4E$  y  ${}^4A_2$  lleva al desdoblamiento de los niveles  $\Gamma_6 (E_2')$  y  $\Gamma_7 (E_3')$ .



**Figura B.5.** Niveles de energía con desdoblamiento a campo cero.

La expresión resultante para la susceptibilidad magnética en esta aproximación, teniendo en cuenta el desdoblamiento a campo cero es:

$$c = \frac{c_{\parallel} + 2c_{\perp}}{3} \tag{B.1.4a}$$

donde

$$c_{\parallel} = \frac{Ng_z^2 b^2}{4kT} \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)} \tag{B.1.4b}$$

$$c_{\perp} = \frac{Ng_x^2 b^2}{kT} \frac{1 + (3/4x)[1 - \exp(-2x)]}{1 + \exp(-2x)} \tag{B.1.4c}$$

con  $x = \frac{D}{kT}$ .

Sin embargo, aunque la mayoría de estos compuestos presentan este tipo de distorsión, ésta no es lo suficientemente grande para que a temperatura ambiente se pueda despreciar la población en el término excitado  ${}^4E_g$ , imposibilitando este factor el uso de fórmulas de espín solo. En estos casos, donde la separación energética  $\Delta$  no es lo suficientemente grande como para despreciar la población del estado  ${}^4E_g$ , para derivar las propiedades magnéticas tenemos que introducir en el hamiltoniano de la ecuación B.1.2 el operador campo de los ligandos en simetría axial. La susceptibilidad magnética depende entonces de  $\lambda$ , del factor de reducción orbital  $k$  y de la separación energética  $\Delta$ . El determinante así obtenido no es diagonal y por tanto, no se obtiene una expresión analítica para la susceptibilidad, teniendo que resolverla numéricamente.

## B.2. Compuestos dinucleares de Co(II)

Para evaluar los compuestos dinucleares de Co(II), primero analizaremos los datos magnéticos suponiendo que la distorsión de la simetría octaédrica ( $\theta_h$ ) del ion metálico es grande y los niveles que surgen del desdoblamiento del estado  ${}^4T_{1g}$  estarán muy separados en energía ( $\Delta \gg kT$ ) (figura B.4). En estas condiciones, puesto que solo hay momento angular de espín, se puede utilizar el Hamiltoniano isotrópico de espín:

$$\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (\text{B.2.1})$$

Para el caso de  $S_A = S_B = 3/2$  se obtiene la ecuación para la susceptibilidad magnética para dos iones Co(II).

$$c_M = \frac{2N\mathbf{b}^2 g^2}{KT} \left\{ \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x}}{1 + e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x}} \right\} \quad (\text{B.2.2})$$

$$\text{con } x = \frac{J}{kT}$$

Además, hay que tener en cuenta que a bajas temperaturas el estado fundamental  ${}^4A_{2g}$  de cada ion Co(II) presentará un desdoblamiento a campo cero, D, en dos dobletes de Kramer debido al acoplamiento espín-órbita de segundo orden (figura B.5), no obteniéndose, en este caso, una expresión analítica para la susceptibilidad.

Muy pocos compuestos dinucleares de Co(II) hexacoordinados presentan propiedades magnéticas que puedan reproducirse teóricamente mediante este modelo. Entre ellos cabe destacar aquellos dinucleares en los que la interacción de canje magnético,  $J$ , es el parámetro dominante y/o la distorsión es elevada ( $\Delta \gg kT$ ). En general, la distorsión de la simetría octaédrica del Co(II) no es demasiado importante como para descartar totalmente el momento orbital del estado fundamental  ${}^4T_{1g}$ .

Sin embargo, teniendo en cuenta que el acoplamiento espín-órbita en el término fundamental lleva a un doblete de Kramer fundamental separado en unos  $300 \text{ cm}^{-1}$  de los próximos excitados (figura B.3), podemos suponer que por debajo de 30 K sólo este doblete está poblado. En esta aproximación podemos hablar de un espín efectivo 1/2. Se



demuestra que el operador de espín real ( $S=3/2$ ),  $\mathbf{S}$ , es el espín efectivo ( $S = 1/2$ ),  $\mathbf{s}$ , multiplicado por el factor  $3/5$ .

$$\mathbf{S} = 3/5\mathbf{s} \quad (\text{B.2.3})$$

En este sentido, el hamiltoniano viene descrito por la ecuación B.2.4. Si consideramos un espín isotrópico,  $g_x = g_y = g_z = g_0$  se obtiene la ecuación B.2.5 para la susceptibilidad. En donde  $g_0 = (10/3 + k)$  siendo  $k$  el factor de reducción orbital.

$$\mathbf{H} = \frac{25}{9} J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + g_0 \beta H_z (\mathbf{S}_{1,z} + \mathbf{S}_{2,z}) \quad (\text{B.2.4})$$

$$c_M = \frac{2N\mathbf{b}^2 g_0^2}{kT} \left[ 3 + \exp\left(\frac{-25J}{9kT}\right) \right]^{-1} \quad (\text{B.2.5})$$

donde  $N$  es el n° de Avogadro,  $\beta$  magnetón de Bohr y  $k$  la constante de Boltzman. Sin embargo, el doblete de Kramer fundamentalmente es muy anisótropo ( $g_{\parallel} \neq g_{\perp}$ ). Teniendo en cuenta dicha anisotropía se llega a la expresión B.2.6 correspondiente a un dímero de Ising [Coronado y col., 1988].

$$c_M = \frac{(c_{\parallel} + 2c_{\perp})}{3} \quad (\text{B.2.6a})$$

$$c_{\parallel} = \frac{N\mathbf{b}^2 g_{\parallel}^2}{2kT} \left[ \exp\left(\frac{25J}{18kT}\right) \right] / \cosh(25J/18kT) \quad (\text{B.2.6b})$$

$$c_{\perp} = \frac{18N\mathbf{b}^2 g_{\perp}^2}{25J} \tanh\left(\frac{25J}{36k}\right) \quad (\text{B.2.6c})$$

Todas estas últimas aproximaciones (ecuaciones B.2.1–B.2.6), solo son aplicables cuando se considera que el único estado poblado térmicamente es el doblete de Kramer ( $T < 30$  K). En caso de querer utilizar temperaturas más altas (ejemplo  $T$  ambiente), tenemos que tener presente que el ion Co(II) está orbitalmente degenerado y los efectos orbitales no pueden ser considerados simplemente como una perturbación en el canje magnético isotrópico. El hamiltoniano viene dado por la siguiente ecuación:

$$H = -J S_1 S_2 - \mathbf{b} H_z \left[ 2(S_{1,z} + S_{2,z}) - \frac{3}{2} k \mathbf{l} (L_{1,z} + L_{2,z}) \right] \quad (\text{B.2.7})$$

La matriz de este hamiltoniano tiene unas dimensiones de  $144 \times 144$  elementos y por tanto, la diagonalización es extremadamente difícil. Para resolver este problema y obtener una expresión analítica para la susceptibilidad magnética, Lines utilizó la siguiente aproximación: se diagonaliza la matriz en el doblete de Kramer y los primeros niveles excitados aparecen bajo la forma de un campo molecular. Así, la expresión correspondiente de la susceptibilidad magnética para un dímero de iones Co(II) en simetría octaédrica que exhiben un intercambio magnético isotrópico viene dada por la siguiente ecuación:

$$c_M = \frac{2N\mathbf{b}^2}{kT} [g(T)]^2 \left[ 3 + \exp\left(\frac{-25J}{9kT}\right) \right]^{-1} \quad (\text{B.2.8})$$

donde  $g(T)$  es el factor  $g$  que en esta aproximación tiene una dependencia con la temperatura, por lo que necesita ser evaluado para cada valor de  $T$  en orden de generar la curva teórica de  $\chi_M$  frente a  $T$ . El valor de la susceptibilidad magnética (por dímero) se calcula mediante un proceso iterativo que alcanza una convergencia cuando  $|X_{i-1} - X_i| < 10^{-9}$  donde  $X_j = (\langle S_z \rangle / \beta H_0)_j$ . En el apartado B.2.1 se da el resto de ecuaciones.

Recientemente, se ha ampliado la aproximación de Lines para dos iones Co(II) con distorsión axial e interaccionando magnéticamente.

Para compuestos de más alta nuclearidad ( $n$  iones Co(II)) y si usamos el tratamiento más riguroso en el que se tienen en cuenta las 12 funciones de onda del estado  ${}^4T_{1g}$  orbitalmente degenerado, el tamaño de las matrices a diagonalizar serán  $12^n \times 12^n$ , por lo que el problema se hace intratable. Con lo cual, para compuestos con más de dos átomos de Co(II) la única opción posible es considerar que sólo el doblete de Kramer está térmicamente poblado. De forma que, para una cadena de iones Co(II) equivalentes, en general, se aplica el modelo de Ising, siendo válido únicamente a bajas temperaturas donde el doblete de Kramer esté poblado y las expresiones de las susceptibilidades magnéticas paralela y perpendicular vienen dadas por las ecuaciones [Fisher, 1963].

$$c_{\parallel} = \frac{Ng_{\parallel}^2 \mathbf{b}^2}{4kT} \exp(J/2kT) \quad (\text{B.2.9a})$$

$$c_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2 \mathbf{b}^2}{2J} \left[ \tanh(J/2kT) + (J/4kT) \operatorname{sech}^2(J/4kT) \right] \quad (\text{B.2.9b})$$

### B.2.1. Ecuaciones de Lines para un dímero octaédrico de Co(II) que exhiben intercambio magnético isotrópico

Una vez visto en el texto las ecuaciones para la susceptibilidad magnética que se obtienen a partir de este modelo, definiremos algunos parámetros que utilizaremos en los cálculos:  $\langle S_z \rangle$  es el valor medio del campo molecular de los niveles excitados,  $= f(T)s_z$  donde  $s_z$  es un espín efectivo e igual a  $1/2$  y  $H_0$  es el campo aplicado. Para el resto de los parámetros ya se ha definido su significado.

Primero, las ecuaciones desde (1) hasta la (11) son resueltas simultáneamente para el factor  $\langle S_z \rangle / \beta H_0$ . Esto permite determinar los valores de los parámetros  $A$  y  $B$  y con ellos  $[g(T)]^2$  es calculado a través de las ecuaciones (12)-(16). Segundo, el valor de la susceptibilidad magnética por dímero es calculado mediante la ecuación B.2.8 en el texto y éste es un proceso iterativo. La convergencia en el proceso de resolver las ecuaciones (1)-(11) fue conseguida cuando  $|X_{i-1} - X_i| < 10^{-9}$  donde  $X_j = (\langle S_z \rangle / \beta H_0)_j$ .

$$(1) \quad f(T) \cdot g(T) = F/P$$

$$F = F_1 + F_2 E_1 + F_3 E_2 \quad (2)$$

$$P = 1 + 2E_1 + 3E_2 \quad (3)$$

$$F_1 = (5/9)(10 + 3x - 15B) - (80/81)(kT/x\lambda)(4 + 3x - 6A) \quad (4)$$

$$F_2 = (44/90)(22 - 6x - 33A) + (704/2025)(kT/x\lambda)(4 + 3x - 6A) \quad (5)$$

$$F_3 = (21/5)(6 - 3x - 9A) + (16/25)(kT/x\lambda)(4 + 3x - 6A) \quad (6)$$

$$E_1 = \exp(9x\lambda/4kT) \quad (7)$$

$$E_2 = \exp(6x\lambda/kT) \quad (8)$$

$$A = (1/3)(J + 2z'J)(\langle S_z \rangle / \beta H_0) \quad (9)$$

$$B = (1/3)(2z'J)(\langle S_z \rangle / \beta H_0) \quad (10)$$

$$(\langle S_z \rangle / \beta H_0) = [f(T)g(T)/kT][3 + \exp(-25J/9kT)]^{-1} \quad (11)$$

$$[g(T)]^2 = G/P \quad (12)$$

$$G = G_1 + G_2 E_1 + G_3 E_2 \quad (13)$$

$$G_1 = (1/9)(10 + 3x)(10 + 3x - 15B) - (40/81)(kT/x\lambda)(4 + 3x)(4 + 3x - 6A) \quad (14)$$

$$G_2 = (2/45)(22 - 6x)(22 - 6x - 33A) + (352/2025)(kT/x\lambda)(4 + 3x)(4 + 3x - 6A) \quad (15)$$

$$G_3 = (21/5)(6 - 3x - 9A) \times (16/25)(kT/x\lambda)(4 + 3x - 6A) \quad (16)$$

### **Bibliografía**

Coronado, E., Drillon, M., Nugteren, P. R., De Jongh, L. J., Beltrán, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3907.

Fisher, M. E., *J. Math. Phys.*, **1963**, *4*, 124.

## C.1. Ecuaciones fundamentales

### C.1.1. Desdoblamiento a campo cero: Tratamiento cualitativo.

Cuando el estado fundamental tiene una multiplicidad de espín mayor que 2, su acoplamiento con los estados excitados a través del acoplamiento espín-órbita puede producir un desdoblamiento de sus componentes Zeeman a campo magnético aplicado cero. Este fenómeno, denominado desdoblamiento a campo cero, también produce una anisotropía de las propiedades magnéticas.

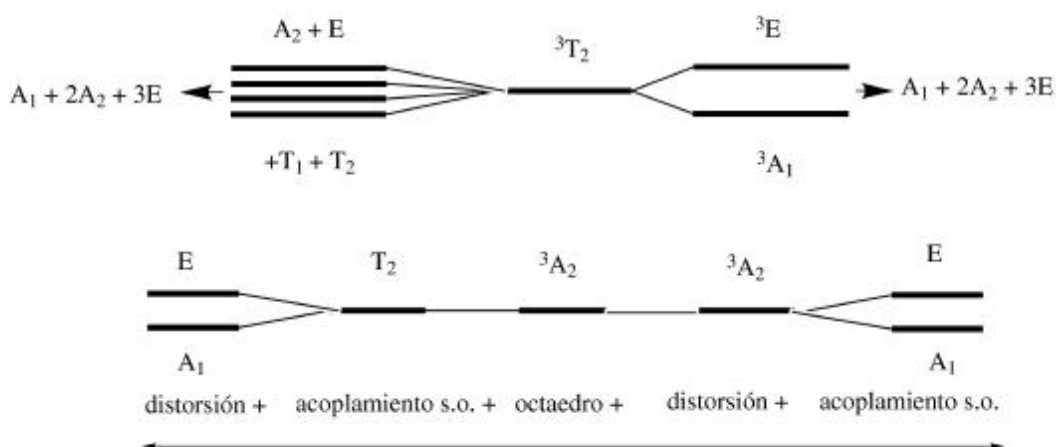
Para introducir cualitativamente el desdoblamiento a campo cero, consideremos un ion níquel(II) en un entorno octaédrico. Si el octaedro es regular, la simetría es  $O_h$ . El estado fundamental que surge de la configuración  $t_2^6 e^2$  es  $^3A_2$  y los estados excitados tripletes que surgen de la configuración  $t_2^5 e^3$  son  $^3T_1$  y  $^3T_2$ . Este último es de menor energía que el primero y, si nos limitamos a un enfoque cualitativo, tendremos en cuenta solamente este estado excitado  $^3T_2$ . Primero suponemos que el entorno del níquel experimenta una distorsión trigonal así que el grupo de simetría apropiado para describir el sistema será  $D_3$ . La simetría  $O \rightarrow D_3$  reduce el desdoblamiento del estado excitado en  $^3T_2$  en  $^3A_1 + ^3E$ , pero esto no afecta al estado fundamental, el cual continua siendo  $^3A_2$ . Segundo observamos que para el acoplamiento espín-órbita, la simetría molecular restante es un octaedro regular. Las tres funciones de espín asociadas con el triplete de espín son el conjunto básico de la representación  $\Gamma_{S=1}$  del grupo  $O$ , cuyos caracteres están dados por:

$$\chi(\phi) = \text{sen}(3\phi/2)/\text{sen}(\phi/2) \quad (\text{C.1.1})$$

donde  $\phi$  es el ángulo de rotación que define la operación. Aplicando la ecuación C.1.1 encontramos que  $\Gamma_{S=1}$  es igual a  $T_1$ . Se deduce que el acoplamiento espín-órbita desdobra el estado excitado  $^3T_2$  en las componentes  $T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$ , pero no afecta al estado fundamental. En realidad el producto  $T_1 \times A_2$  es  $T_2$ . La triple degeneración está “retenida”. Por tanto ni la menor simetría sola, ni el acoplamiento espín-órbita sólo pueden afectar a la degeneración del estado fundamental. Por otro lado, si ambas perturbaciones están presentes, el resultado es diferente. Si se aplica la distorsión primero,  $\Gamma_{S=1}$  se transforma en  $A_2 + E$  en  $D_3$  así que el resultado combinado de la distorsión trigonal y el acoplamiento espín-órbita desdoblan al estado fundamental en  $A_1 + E$  y al estado excitado en  $A_1 + 2A_2 + 3E$ . El mismo resultado se obtiene

obviamente si se aplica primero el acoplamiento espín-órbita. Las representaciones irreducibles  $T_1$  y  $T_2$  en el grupo O dan  $A_2 + E$  y  $A_1 + E$  en el grupo  $D_3$ , respectivamente. Lo importante es que las componentes que surgen del estado fundamental sean estables a través de la interacción de los estados fundamental y excitado, pero generalmente no con la misma energía. La figura C.1 representa el proceso. Si la simetría local ya no es axial sino menor, la triple degeneración del estado fundamental desaparece.

La discusión anterior puede generalizarse a otras multiplicidades de espín superiores a 2. Cuando la multiplicidad de espín es par (el número de electrones es impar), la degeneración de espín no desaparece totalmente a campo cero. Si la simetría es pequeña, todas las componentes están doblemente degeneradas, y se denominan dobletes de Kramer. Esto es debido al hecho de que para una multiplicidad de espín par las funciones de espín no se transforman como las representaciones de un grupo isomorfo del grupo  $\Gamma$ , sino como las del grupo isomorfo del grupo doble  $\Gamma'$ .



**Figura C.1.** Desdoblamiento a campo cero del estado fundamental y primer estado de espín excitado triplete para el ion Ni(II) en un entorno octaédrico trigonalmente distorsionado.

Merece la pena resaltar que el desdoblamiento a campo cero no siempre requiere de la combinación de los efectos de la distorsión y del acoplamiento espín-órbita. En algunos casos, esto ocurre si el centro metálico está localizado en un entorno rigurosamente cúbico. Este es el caso de iones de espines altos  $d^5$ . El estado fundamental que proviene de la configuración  $t_2^3e^2$  es  ${}^6A_1$ . Las funciones de espín asociadas con el sextuplete de espín transformadas como una representación  $\Gamma_{S=5/2}$  del grupo doble  $O'$ , cuyos caracteres están dados por

$$\chi(\phi) = \frac{\text{sen}(3\phi/2)}{\text{sen}(\phi/2)} \tag{C.1.2}$$

Los caracteres de la representación irreducible de O' tan bien como las de  $\Gamma_{S=5/2}$  están dadas en la tabla C.1, de la cual se deduce que  $\Gamma_{S=5/2}$  es igual a  $E_3 + G$ . De este modo el acoplamiento espín-órbita desdobra a campo cero el estado fundamental  ${}^6A_1$  en una componente  $E_3$  doblemente degenerada y una componente  $G$  cuatro veces degenerada. Este desdoblamiento a campo cero sin distorsión es un fenómeno muy débil. En principio, esto produce una desviación de la susceptibilidad magnética con respecto a la ley de Curie, pero por supuesto no genera una anisotropía magnética. Cualquier simetría menor desdoblaría la componente  $G$  en dos dobletes Kramer y produciría una anisotropía de la susceptibilidad magnética.

**Tabla C.1.** Representación del grupo O' y de  $\Gamma_{S=5/2}$ .

			$4C_3$	$4C_3R$	$3C_2$	$3C_4$	$3C_4R$	$6C'_2$
O'	E	R	$4C_3^2R$	$4C_3^2$	$3C_2R$	$3C_4^3R$	$3C_4^3$	$6C'_2R$
$E_2$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$E_3$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$G$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$\Gamma_{S=5/2}$	6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0

### C.1.2. Desdoblamiento a campo cero: Tratamiento cuantitativo.

El desdoblamiento a campo cero en un estado  ${}^{2S+1}\Gamma$  sin el momento angular de primer orden se expresa por el hamiltoniano fenomenológico:

$$H_{ZS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \tag{C.1.3}$$

donde  $\mathbf{D}$  es un tensor asimétrico y sin traza. En notación matricial el hamiltoniano total de espín teniendo en cuenta la perturbación Zeeman es entonces:

$$H = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} H + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \tag{C.1.4}$$

$\mathbf{g}$  es el tensor  $\mathbf{g}$ , que tiene en cuenta la anisotropía local del ion metálico. Suponiendo que los tensores  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{g}$  tienen los mismos ejes principales la ecuación C.1.4 puede escribirse

$$\mathbf{H} = g_u \beta S_u H_u + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (\text{C.1.5})$$

Donde el índice  $u$  denota la dirección del campo magnético;  $g_u$  es el valor de  $g$  y  $S_u$  es la componente de  $\mathbf{S}$  a lo largo de esa dirección.  $D$  y  $E$  son los parámetros axial y rómbico del desdoblamiento a campo cero, respectivamente.  $D$  y  $E$  están relacionados con los valores principales del tensor  $\mathbf{D}$ ,  $D_{uu}$  ( $u = x, y, z$ ) a través de

$$\begin{aligned} D &= 3D_{zz}/2 \\ E &= |D_{xx} - D_{yy}|/2 \end{aligned} \quad (\text{C.1.6})$$

## C.2. Ion Ni(II) con configuración $d^8$ en un entorno octaédrico distorsionado axialmente.

Consideramos un ion níquel(II) en un entorno octaédrico distorsionado trigonalmente. Cuando el campo  $H_z$  es paralelo al eje único, la matriz de energía en la base  $|M_S\rangle$  de triplete de espín es la siguiente:

1>	0>	-1>	
$g_z \beta H_z + D$	0	0	
	0	0	(C.2.1)
		$-g_z \beta H_z + D$	

En esta matriz, la energía a campo cero de la componente  $|0\rangle$  se toma como origen de energías, con lo que tendremos:

$$\begin{aligned} E_0 &= 0 \\ E_{1,2} &= \pm g_z \beta H_z + D \end{aligned} \quad (\text{C.2.2})$$

Cuando estas energías se introducen en la ecuación de Van Vleck, la susceptibilidad magnética paralela  $\chi_z$  se expresa como



$$c_z = \frac{2Ng_z^2 \mathbf{b}^2}{kT} \frac{\exp(-D/kT)}{1 + 2\exp(-D/kT)} \quad (\text{C.2.3})$$

Cuando el campo  $H_x$  (o  $H_y$ ) es perpendicular al eje único, la matriz de energía es:

$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	
$D$	$\sqrt{2} g_x \beta H_x / 2$	$0$	
	$0$	$\sqrt{2} g_x \beta H_x / 2$	
		$D$	(C.2.4)

siendo sus autovalores

$$E_1 = D$$

$$E_{2,3} = (\pm \sqrt{4g_x^2 \mathbf{b}^2 H_x^2 + D^2} + D) / 2 \quad (\text{C.2.5})$$

Para utilizar la ecuación de Van Vleck, debemos suponer que  $|D|$  es mucho mayor que  $g_x \beta H_x$ . Las energía  $E_{2,3}$  pueden aproximarse a:

$$E_2 = -g_x^2 \beta^2 H_x^2 / D$$

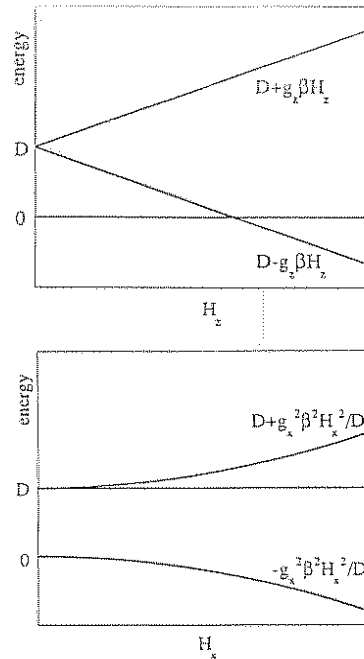
$$E_3 = g_x^2 \beta^2 H_x^2 / D + D$$

podemos observar que las energías  $E_n$  ( $n = 1$  a  $3$ ) no tienen término en  $H_x$ . Los tres coeficientes  $E_n^{(1)}$  son cero. Los coeficientes  $E_n^{(0)}$  y  $E_n^{(2)}$  pueden introducirse en la fórmula de Van Vleck, y obtener la susceptibilidad magnética perpendicular  $\chi_x$

$$c_x = \frac{2Ng_x^2 \mathbf{b}^2}{D} \frac{1 - \exp(-D/kT)}{1 + 2\exp(-D/kT)} \quad (\text{C.2.6})$$

La dependencia de las energías con el campo para ambas situaciones, paralela y perpendicular, se muestran en la figura C.2. Los valores de  $\chi_z$  y  $\chi_x$  frente a la temperatura para  $D = \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  y  $g_z = g_x = 2$  están representados en la figura C.3. Para

cualquier signo de  $D$ ,  $\chi_x$  tiende a un valor finito cuando  $T$  se aproxima a cero. Por otro lado,  $\chi_z$  tiende a cero para  $D > 0$ .



**Figura C.2.** Dependencia con el campo de las energías de las componentes Zeeman de un estado de espín triplete con una anisotropía axial; **(arriba)** el campo aplicado es paralelo al eje de la distorsión; **(abajo)** el campo es perpendicular al eje de la distorsión.

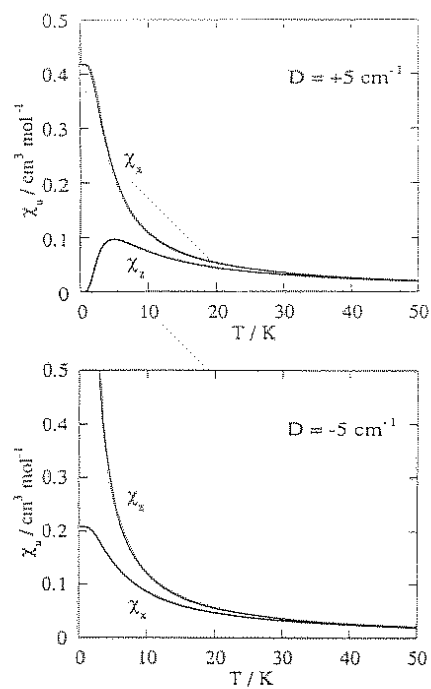
En la figura C.4 se representan los valores de  $\chi_x T$  y  $\chi_z T$  en función de  $kT/|D|$  para valores de  $D$  positivo y negativo. Para  $D > 0$ , ambos  $\chi_x T$  y  $\chi_z T$  tienden a cero cuando  $kT/|D|$  se aproxima a cero;  $\chi_z T$  continua decreciendo, mientras que  $\chi_x T$  presenta un máximo. Para  $D < 0$ ,  $\chi_z T$  aumenta suavemente al enfriar y alcanza un valor finito  $N g_z^2 \beta^2 / k$  cuando  $kT/|D|$  se aproxima a cero. Por otro lado  $\chi_x T$  tiende a cero.  $\chi$  es el valor medio aproximado de la susceptibilidad magnética

$$\chi = (\chi_z + 2\chi_x)/3 \tag{C.2.7}$$

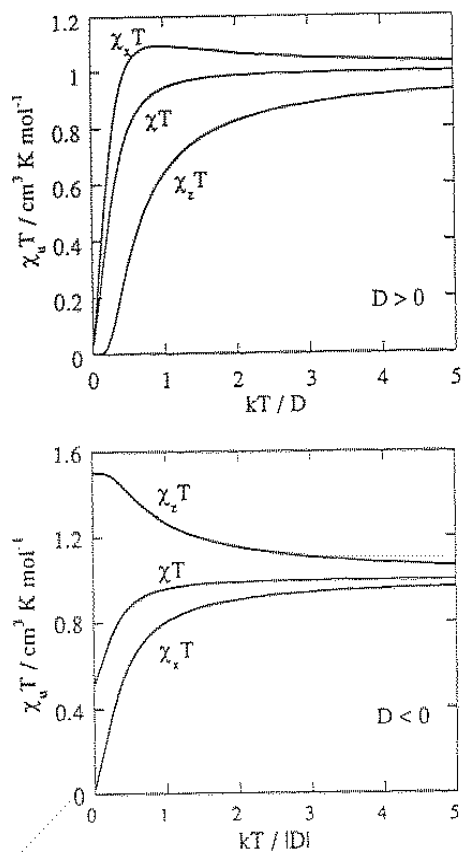
De forma más precisa el valor medio de la susceptibilidad magnética está dado por:

$$\chi = (4\pi)^{-1} \int_{\text{espacio}} \chi(\theta, \phi) \text{sen} \theta d\theta d\phi \tag{C.2.8}$$

donde  $\chi(\theta, \phi)$  es la susceptibilidad magnética en función de las coordenadas polares. Es importante destacar que la variación de  $\chi T$  no es muy sensible al signo de  $D$ . Este resultado es bastante general. Es difícil, si no imposible, determinar sin ambigüedad el signo de  $D$  de medidas en polvo de la susceptibilidad magnética.



**Figura C.3.** Representación de las susceptibilidades magnéticas principales  $\chi_z$  y  $\chi_x$  frente a la temperatura para una molécula de espín triplete con una anisotropía axial; (**arriba**) el parámetro  $D$  de desdoblamiento a campo cero axial es igual a  $5 \text{ cm}^{-1}$ ; (**abajo**)  $D = -5 \text{ cm}^{-1}$ . Ambos  $g_x$  y  $g_z$  son iguales a 2.00.



**Figura C.4.** Representación del producto  $\chi_u T$  ( $u = x, y, z$ ) y  $\chi T$  frente a  $kT/|D|$  para una molécula de espín triplete con una anisotropía axial; **(arriba)** el parámetro  $D$  de desdoblamiento a campo cero axial es positivo; **(abajo)**  $D < 0$ . Ambos  $g_x$  y  $g_z$  son iguales a 2.00.

### C.3. Compuestos Dinucleares de Ni(II)

Los dímeros de níquel contienen átomos de níquel divalentes coordinados octaédricamente. Ya que, el estado fundamental del ion es un estado singulete, usamos el hamiltoniano isotrópico de acoplamiento de espín [ Martín, 1968; Ginsberg, 1971]

$$H_0 = -2JS_1 \cdot S_2 \tag{C.3.1}$$

donde  $J$  es el parámetro de acoplamiento magnético para la interacción intradimérica entre los átomos de Ni(II) con los operadores de espín  $S_1$  y  $S_2$ . Si nosotros incluimos el efecto de un campo magnético externo  $H$  a lo largo de la dirección  $z$  y también admitimos una interacción interdimérica en la aproximación de campo molecular [Ginsberg y Lines, 1972], el hamiltoniano será

$$H = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - g\mathbf{b}HS_z - 2Z'J S_z \langle S_z \rangle \quad (\text{C.3.2})$$

donde  $S_z$  es el operador para la componente  $z$  del espín total del dímero.  $J$  es el parámetro de acoplamiento magnético efectivo interdimérico y  $Z'$  es el número de coordinación de la red del dímero.

Entonces,  $s$  es el valor propio de  $\mathbf{S}_1$  y  $\mathbf{S}_2$ ,  $S$  los valores propios de  $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  y  $M_s$  los valores propios de  $S_z$ . Los valores propios del hamiltoniano C.3.1 son

$$E_0(S, M_s) = -J [S(S+1) - 2s(s+1)] \quad (\text{C.3.3})$$

mientras que los de C.3.2 son

$$E(S, M_s) = E_0(S, M_s) - g\mathbf{b}HM_s - 2Z'J M_s \langle S_z \rangle \quad (\text{C.3.4})$$

El níquel divalente tiene dos espines por átomo no apareados tal que los valores propios son  $s = 1$  y  $S = 2, 1, 0$ . Los niveles de energía  $E_0(S, M_s)$  son entonces  $E_0(0,0) = +4J$ ,  $E_0(1, M_1) = +2J$  y  $E_0(2, M_2) = -2J$ , donde  $M_s = S, S-1, \dots, -S$  y cada nivel está  $(2S+1)$  veces degenerado donde el campo magnético externo  $H$  es cero. Procediendo como indican Ginsberg y Lines [Ginsberg y Lines, 1972], nosotros obtenemos la susceptibilidad,  $\chi'_A$ , para el níquel por átomo-gramo

$$\chi'_A = \left\{ N g^2 \beta^2 F(J, T) / [kT - 4Z'J F(J, T)] \right\} + N\alpha \quad (\text{C.3.5})$$

donde

$$F(J, T) = \left[ \frac{1 + 5e^{4J/kT}}{3 + 5e^{4J/kT} + e^{-2J/kT}} \right] \quad (\text{C.3.6})$$

$N\alpha$  es una corrección añadida para tener en cuenta el paramagnetismo de la temperatura independiente ( $\text{TIP} = N\alpha$ ).

Además, el níquel divalente puede tener un largo parámetro de desdoblamiento a campo cero ( $D \approx 5-10k$ ), el cual es necesario para evaluar el efecto del desdoblamiento a campo cero del ion sobre la susceptibilidad del dímero. Entonces, el sistema es cuantificado a lo largo de la dirección  $z$  y se asume una simetría axial. En ausencia de campo magnético y despreciando la interacción interdimérica, el hamiltoniano es

$$H_0 = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) \quad (\text{C.3.7})$$

Entonces  $2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \hat{S}^2 - 2s(s+1) = \hat{S}^2 - 4$ , por lo que el hamiltoniano se expresa

$$H_0 = -JS^2 - D(S_{Iz}^2 + S_{2z}^2) \quad (\text{C.3.8})$$

Las funciones base  $\Psi_s^{M_s}$  en términos de los  $|M_{z1}, M_{z2}\rangle$  son

$$\Psi_2^{\pm 2} = |\pm 1, \pm 1\rangle$$

$$\Psi_2^{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0, \pm 1\rangle + |\pm 1, 0\rangle \}$$

$$\Psi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ 2|0, 0\rangle + |1, -1\rangle + |-1, 1\rangle \}$$

$$\Psi_1^{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |0, \pm 1\rangle - |\pm 1, 0\rangle \}$$

$$\Psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1, -1\rangle - |-1, 1\rangle \}$$

$$\Psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ |0, 0\rangle - |1, -1\rangle - |-1, 1\rangle \}$$

Dentro de este conjunto base,  $H_0$  es fácilmente diagonalizable para obtener las funciones propias  $\Psi_{0,n}$  y los valores propios  $E_{0,n}$

$$\Psi_{0,1} = \Psi_2^2; \quad \Psi_{0,2} = \Psi_2^{-2}; \quad E_{0,1} = E_{0,2} = -6J - 2D$$

$$\Psi_{0,3} = \Psi_2^1; \quad \Psi_{0,4} = \Psi_2^{-1}; \quad E_{0,3} = E_{0,4} = -6J - D$$

$$\Psi_{0,5} = C_{2\Psi_2^0} + C_{1\Psi_1^0}; \quad E_{0,5} = -3J - D - \delta$$

$$\Psi_{0,6} = \Psi_1^1; \quad \Psi_{0,7} = \Psi_1^{-1}; \quad E_{0,6} = E_{0,7} = -2J - D$$

$$\Psi_{0,8} = \Psi_1^0; \quad E_{0,8} = -2J - 2D$$

$$\Psi_{0,9} = C_{1\Psi_2^0} + C_{2\Psi_1^0}; \quad E_{0,9} = -3J - D + \delta$$

donde 
$$\delta = [(3J + D)^2 - 8JD]^{1/2}$$

$$C_1 = 2\sqrt{2}D / [(9J - D + 3\delta)^2 + 8D^2]^{1/2}$$

$$C_2 = (9J - D + 3\delta) / [(9J - D + 3\delta)^2 + 8D^2]^{1/2}$$

Si un campo magnético externo  $H$  es aplicado a lo largo de la dirección  $x$ ,  $y$  o  $z$ , el hamiltoniano será

$$H = H_0 - g_i \beta H S_i \quad (\text{C.3.9})$$

donde  $H_0$  está dado por la ecuación C.3.8 e  $i = x, y$  o  $z$ . Cuando el campo externo es a lo largo de la dirección  $z$ , los valores propios  $E_n$  de C.3.9 están dados exactamente por la teoría de perturbación de primer orden, entonces las  $\Psi_{0,n}$  son funciones propias de  $S_z$ ; por lo que:

$$E_n = E_{0,n} - g_n \beta H \langle \Psi_{0,n} | S_z | \Psi_{0,n} \rangle \quad (\text{C.3.10})$$

Cuando el campo externo es aplicado lo largo de la dirección  $x$ , la energía de la perturbación a primer orden es cero porque  $S_z$  no tiene elementos diagonales con  $\Psi_{0,n}$ . Nosotros por lo tanto, podemos calcular el término de la perturbación de segundo orden. Aunque, algunas de las  $\Psi_{0,n}$  están degeneradas, no hay elementos de la matriz de  $S_z$  entre funciones degeneradas; por lo que puede usarse la teoría de perturbación no degenerada. Los resultados son:

$$\begin{aligned} E_1 = E_2 &= -6J - 2D - g_x^2 \beta^2 H^2 D^{-1} \\ E_3 = E_4 &= -6J - D + g_x^2 \beta^2 H^2 \left( D^{-1} - \frac{3C_2^2}{6J - 2\delta} - \frac{3C_1^2}{6J + 2\delta} \right) \\ E_5 &= -3J - D - \delta + \frac{3g_x^2 \beta^2 H^2 C_2^2}{3J - \delta} \\ E_6 = E_7 &= -2J - D + \frac{1}{2} g_x^2 \beta^2 H^2 D^{-1} \\ E_8 &= -2J - 2D - g_x^2 \beta^2 H^2 D^{-1} \\ E_9 &= -3J - D + \delta + \frac{3g_x^2 \beta^2 H^2 C_1^2}{3J + \delta} \end{aligned}$$

La susceptibilidad es ahora fácilmente calculada usando la relación:

$$\langle \hat{S}_i \rangle = \frac{kT}{g_i \beta} \left( \frac{\partial \ln PF}{\partial H} \right)_T \quad (\text{C.3.11})$$

la función de partición está dada por

$$\text{PF} = \sum_{n=1}^9 e^{-E_n/kT} \quad (\text{C.3.12})$$

Nosotros obtenemos para las susceptibilidades independientes del campo

$$\chi_z = \frac{2Ng_z^2\beta^2}{kT} F_1(J, D, T) \quad (\text{C.3.13})$$

y

$$\chi_x = \chi_y = 2Ng_x^2\beta^2 \left\{ D^{-1}F_2(J, D, T) + \frac{3C_2^2}{3J - \delta} F_3(J, D, T) + \frac{3C_1^2}{3J + \delta} F_4(J, D, T) \right\} \quad (\text{C.3.14})$$

donde

$$F_1(J, D, T) = \frac{1 + e^{4J/kT} + 4e^{4J/kT} e^{D/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT} e^{-\delta/kT} + e^{J/kT} e^{\delta/kT} + 2e^{4J/kT} + 2e^{4J/kT} e^{D/kT}} \quad (\text{C.3.15})$$

$$F_2(J, D, T) = \frac{2e^{4J/kT} e^{D/kT} + e^{D/kT} - 1 - 2e^{4J/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT} e^{-\delta/kT} + e^{J/kT} e^{\delta/kT} + 2e^{4J/kT} + 2e^{4J/kT} e^{D/kT}} \quad (\text{C.3.16})$$

$$F_3(J, D, T) = \frac{e^{4J/kT} - e^{J/kT} e^{\delta/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT} e^{-\delta/kT} + e^{J/kT} e^{\delta/kT} + 2e^{4J/kT} + 2e^{4J/kT} e^{D/kT}} \quad (\text{C.3.17})$$

$$F_4(J, D, T) = \frac{e^{4J/kT} - e^{J/kT} e^{-\delta/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT} e^{-\delta/kT} + e^{J/kT} e^{\delta/kT} + 2e^{4J/kT} + 2e^{4J/kT} e^{D/kT}} \quad (\text{C.3.18})$$

Tomando  $g_x = g_z = g$  (una muy buena aproximación para el  $\text{Ni}^{2+}$ ) y expresando  $J$  y  $D$  en unidades de constante de Boltzman ( $k$ ), la susceptibilidad del  $\text{Ni}^{2+}$  para muestras en polvo por gramo-átomo se muestra en la ecuación siguiente

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \left\{ \frac{F_1(J, D, T)}{T} + \frac{2}{D} F_2(J, D, T) + \frac{6C_2^2}{3J - \delta} F_3(J, D, T) + \frac{6C_1^2}{3J + \delta} F_4(J, D, T) + N\alpha \right\}$$

Como antes,  $N\alpha$  es un término de corrección para el paramagnetismo a temperatura independiente.



Para derivar una ecuación de la susceptibilidad incluyendo el efecto del desdoblamiento a campo cero y la interacción interimérica, el término  $-2Z'J\hat{S}_i\langle\hat{S}_i\rangle$  se añade al hamiltoniano C.3.19. Procediendo como Ginsberg y Lines [Ginsberg y Lines, 1972], nosotros obtenemos:

$$\chi_A' = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \left\{ \frac{F_1(J, D, T)}{T - 4Z'J'F_1(J, D, T)} + \frac{2F'(J, D, T)}{1 - 4Z'J'F'(J, D, T)} \right\} + N\alpha \quad (\text{C.3.20})$$

donde

$$F'(J, D, T) = \frac{1}{D} F_2(J, D, T) + \frac{3C_2^2}{3J - \delta} F_3(J, D, T) + \frac{3C_1^2}{3J + \delta} F_4(J, D, T) \quad (\text{C.3.21})$$

**Bibliografía**

Ginsberg, A. P., *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1971**, 5, 45.

Ginsberg, A. P., Lines, M. E., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2289.

Kahn, O., in *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.

Martin, R. L., *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Ebsworth, E. A. V., Maddock, A. G., Sharpe, A. G., Eds. Cambridge University Press, New York, N. Y., **1968**, *cap.9*.