

Síntesis de nuevos clústeres de espín,
caracterización estructural y estudio de
sus propiedades magnéticas

Síntesis de nuevos clústeres de espín,
caracterización estructural y estudio de
sus propiedades magnéticas

Tesis de doctorado
Lic. Lorena Martínez Geribón

Directores:
Prof. Raúl Chiozzone
Prof. Carlos Kremer

Cátedra de Química Inorgánica
Facultad de Química
UdelaR

Montevideo, 2017

CONTENIDO

ABREVIATURAS USADAS EN EL TEXTO	0
Capítulo I. RESUMEN Y OBJETIVOS DE LA TESIS	1
Capítulo II. INTRODUCCIÓN	5
Capítulo III. ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS EN MAGNETISMO	23
Capítulo IV. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA DE COMPLEJOS DE COBRE	33
Capítulo V. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE COMPLEJOS DE COBRE	75
Capítulo VI. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE COMPLEJOS DE NÍQUEL	99
Capítulo VII. COMPLEJOS TRINUCLEARES DE HIERRO Y COBALTO.....	119
CONSIDERACIONES FINALES	133
Apéndice A. EXPERIMENTAL	135
Apéndice B. METIL-2-PIRIDILCETOXIMA	137
Apéndice C. DATOS CRISTALOGRAFICOS	141
Apéndice D. GRÁFICOS DE MAGNETIZACIÓN.....	143

ABREVIATURAS USADAS EN EL TEXTO

paOH	2-piridilaldoxima
mpkOH	metil-2-piridilcetoxima
dpkOH	di-2-piridilcetoxima
ppkOH	fenil-2-piridilcetoxima
pyCOOH	ácido picolínico
PhCOOH	ácido benzoico
^t BuCOOH	ácido piválico
pd	1,2-propanodiol
H ₃ tham	tris-hidroximetilaminometano
pyOH	2-hidroxipiridina
NEt ₃	triethylamina
ZFS	desdoblamiento a campo cero
ASE	canje antisimétrico
ASO	acoplamiento espín-órbita

Colores asignados a los elementos en las figuras

 Mn	 Fe	 Co	 Ni	 Cu
 B	 C	 N	 O	 F
 H		 P	 S	 Cl

Capítulo I

RESUMEN Y OBJETIVOS DE LA TESIS

El estudio de compuestos de coordinación polinucleares de metales de transición paramagnéticos ha sido un área de permanente interés en Química Inorgánica y en los últimos años ha conducido a la obtención y caracterización de un número considerable de compuestos denominados *clústeres de espín*. Se trata de estructuras de nuclearidad intermedia, en las que las interacciones magnéticas entre los iones metálicos se establecen a través de los puentes diamagnéticos que los unen.

Algunos clústeres de espín muestran una relajación de la magnetización muy lenta a bajas temperaturas, que origina una histéresis magnética puramente molecular. Estos imanes moleculares (en inglés, *single-molecule magnets*, SMM) se comportan como nanopartículas magnéticas de forma y tamaño perfectamente definidos, que teóricamente podrían cumplir funciones de almacenamiento de información; presentan propiedades magnéticas únicas y son sistemas ideales para la observación de fenómenos cuánticos como el efecto túnel en la magnetización.

Para que un clúster de espín se comporte como un SMM debe presentar un estado electrónico fundamental con un valor de espín (S) elevado, resultante de las interacciones magnéticas de canje entre los iones que constituyen la molécula y una anisotropía axial tipo Ising caracterizada por un valor alto y negativo del parámetro de desdoblamiento a campo cero (D).¹ Dado el estado actual del conocimiento, es imposible *a priori* controlar tanto la nuclearidad del clúster como la naturaleza del estado fundamental o el valor resultante de anisotropía magnética. Es así que la tarea de obtener nuevos clústeres de espín para el estudio de sus propiedades magnéticas y el desarrollo de estrategias adecuadas de síntesis constituyen uno de los desafíos actuales de la Química de Coordinación.

La preparación de este tipo de compuestos consiste generalmente en obtener agregados de iones paramagnéticos rodeados de una capa de ligandos quelantes. En muchos casos los iones se encuentran unidos a través de átomos de oxígeno (puentes oxo, hidroxilo, alcoxo) que provienen de la hidrólisis del metal o de grupos funcionales presentes en los ligandos y estructuralmente se puede identificar una porción inorgánica que queda envuelta por ligandos orgánicos. Las modificaciones en la parte orgánica permiten realizar variaciones tanto en la nuclearidad o topología del *core* inorgánico, como en las

interacciones entre los clústeres a través del espacio.² Por estas razones, la elección de los ligandos es tan importante como la elección de los iones metálicos.

Un procedimiento corriente en la búsqueda de nuevos clústeres de espín, consiste en trabajar con mezclas de ligandos (*blending*).³ En este caso, el agregado de un ligando auxiliar o coligando permite multiplicar el número de productos y de topologías de espín posibles. En muchos sentidos este es un ejercicio de «ensayo y error», porque en principio no hay forma de predecir los resultados, sin embargo se ha aprendido mucho estudiando estas «reacciones impredecibles» y los resultados obtenidos consisten en un conjunto de nuevos compuestos de una diversidad estructural sin precedentes.

En los últimos años, una familia de ligandos derivados de la 2-piridilcetoxima ha recibido la atención de diferentes grupos de investigación del área.⁴⁻¹² Estos compuestos de fórmula general (py)RC=NOH se deprotonan con facilidad por el agregado de base, y así sus propiedades como ligando pueden alterarse significativamente. Tanto oximas como oximatos pueden formar complejos polinucleares actuando como ligandos puente flexibles y versátiles, capaces de mediar interacciones de canje magnético entre los iones presentes.

El objetivo de este trabajo de Tesis ha sido la síntesis, la caracterización estructural y el estudio de las propiedades magnéticas de complejos polinucleares de metales 3d con mezclas de oximas y distintos ligandos secundarios. Específicamente, se estudiaron distintas vías de síntesis de nuevos complejos polinucleares de cobre, níquel, hierro y cobalto con 2-piridilcetoximas (mpkOH, dpkOH o ppkOH) y ligandos auxiliares del tipo carboxilato o pseudohaluro.

Para cada sistema metal/oxima/ligando auxiliar se observaron los efectos de distintos cambios en las condiciones experimentales, como la identidad del precursor metálico, la relación molar entre reactivos, el grado de protonación de los ligandos, el disolvente elegido, la temperatura de trabajo o el tiempo de reacción. De esta manera, se realizó una exploración sistemática a los efectos de comprender cómo cada modificación afecta la nuclearidad y topología de las especies obtenidas. Los nuevos productos aislados se caracterizaron inicialmente por análisis elemental de elementos livianos y por sus espectros UV-Vis e infrarrojo.

La obtención de cristales adecuados para difracción de rayos X en monocristal es un requisito imprescindible para la elucidación estructural, así como para la interpretación posterior de las propiedades magnéticas. Por lo tanto, la cristalización de los nuevos compuestos y los estudios de difracción han constituido una etapa fundamental del trabajo. Durante el desarrollo de la Tesis se ha contado con la colaboración de distintos grupos de cristalografía, tanto locales como del exterior, para realizar las determinaciones estructurales, y se ha obtenido la formación y el entrenamiento necesario para el uso del difractómetro con el que cuenta la Facultad y la resolución y refinamiento de las estructuras.

La caracterización magnética de los compuestos obtenidos se realizó primeramente estudiando la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura entre 2 K y temperatura ambiente. De esta manera, para el caso de las especies polinucleares, se puede determinar la naturaleza de las interacciones de canje dentro del clúster. A su vez, el valor del momento magnético cuando la temperatura tiende a cero, da información sobre el espín del estado fundamental. A estos efectos se

llevó a cabo una pasantía que permitió la capacitación en el trabajo con equipamiento de última generación en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia (España), bajo la orientación del Prof. Francesc Lloret. En esta estancia también se realizaron medidas de magnetización en función del campo aplicado y de banda X de EPR que aportaron información complementaria.

Estos resultados fueron interpretados finalmente a la luz de la información estructural disponible y de los antecedentes reportados en la bibliografía, lo cual ha permitido avanzar en el análisis y la comprensión teórica de los comportamientos magnéticos encontrados.

Referencias

- 1 Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (3), 268.
- 2 Schmitt, W.; Murugesu, M.; Goodwin, J. C.; Hill, J. P.; Mandel, A.; Bhalla, R.; Anson, C. E.; Heath, S. L.; Powell, A. K. *Polyhedron* **2001**, *20* (11–14), 1687.
- 3 Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30* (2), 89.
- 4 Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2006**, *25* (1), 134.
- 5 Milios, C. J.; Kyritsis, P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Vicente, R.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Dalton Trans.* **2005**, No. 3, 501.
- 6 Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Lee, S.-C.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Hill, S. O.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (30), 9484.
- 7 Stoumpos, C. C.; Stamatatos, T. C.; Sartz, H.; Roubeau, O.; Tasiopoulos, A. J.; Nastopoulos, V.; Teat, S. J.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Dalton Trans.* **2009**, No. 6, 1004.
- 8 Lampropoulos, C.; Stamatatos, T. C.; Manos, M. J.; Tasiopoulos, A. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (15), 2244.
- 9 Esteban, J.; Font-Bardia, M.; Escuer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (30), 5274.
- 10 Escuer, A.; Vlahopoulou, G.; Lloret, F.; Mautner, F. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (1), 83.
- 11 Alexandropoulos, D. I.; Manos, M. J.; Papatriantafyllopoulou, C.; Mukherjee, S.; Tasiopoulos, A. J.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (16), 4744.
- 12 Westcott, B. L.; Crundwell, G.; Remesic, M.; Knopf, K.; Chandler, K.; McMaster, J.; Davies, E. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *74*, 79.

Capítulo II

INTRODUCCIÓN

Sobre complejos polinucleares y Magnetismo Molecular

El Magnetismo Molecular es un área de desarrollo reciente que tiene como objetivo el diseño, síntesis y estudio de nuevos materiales moleculares con propiedades magnéticas de interés. Se trata por lo tanto de un área interdisciplinaria en la que los químicos proveen los nuevos materiales que constituyen una base sobre la cual los físicos desarrollan nuevas teorías en magnetismo y nuevos métodos de observación de dichos fenómenos.

Los complejos polinucleares de metales de transición paramagnéticos constituyen un conjunto de compuestos que ha despertado el interés en el área de la Química de Coordinación en los últimos años, mayoritariamente debido a lo atractivo de sus estructuras al estado sólido y por las propiedades magnéticas que presentan. Estos compuestos, también llamados clústeres de espín, no cumplen con la definición de clúster más tradicional¹ que implica la existencia de enlaces que conecten átomos metálicos vecinos. De hecho, se trata de estructuras que no presentan enlaces metal-metal sino que estos están unidos por medio de puentes que sirven de mediadores de la interacción magnética.

Estos clústeres de espín pueden ser considerados estructuralmente como una especie intermedia entre el ion paramagnético aislado (por ejemplo un acuocomplejo en disolución ácida) y una red sólida extendida del óxido o hidróxido que precipitaría al aumentar el pH. Muchas veces se puede identificar en estos clústeres una región central en la que una porción esencialmente inorgánica quedó «atrapada» y envuelta por ligandos orgánicos. La nuclearidad intermedia es el resultado de un balance entre diversas interacciones y por lo tanto en el proceso sintético son varios los parámetros que se deben controlar, de forma de favorecer el crecimiento de la molécula pero sin permitir que se forme una estructura extendida.

La tarea de obtener estos clústeres moleculares resulta un desafío para los investigadores del área, y durante años se ha trabajado en la búsqueda de estrategias sintéticas que permitan ejercer cierto control sobre el tipo de estructuras obtenidas. Sin embargo, la variedad y el nivel de complejidad de las

mismas, deja en evidencia que en muchos de los casos el control es ejercido por la naturaleza y no tanto por el químico. Desde la resolución por difracción de rayos X de las primeras estructuras de complejos polinucleares hasta la actualidad, se siguen encontrando nuevas topologías, geometrías y tipos de estructuras que difícilmente habría sido posible predecir. Esta dificultad constituye una limitante al diseño racional de clústeres de espín, aunque también es lo que vuelve tan interesante a esta rama de la Química de Coordinación. No obstante, un estudio exhaustivo del efecto de distintas variables en las condiciones de reacción suele proveer de herramientas para orientar el proceso sintético hacia la obtención de estructuras cada vez más complejas.

En los últimos años se han sintetizado y caracterizado un número importante de estos clústeres de espín, algunos de los cuales se comportan como imanes unimoleculares (SMM). Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, para que un clúster de espín se comporte como SMM se requiere de la existencia de un estado electrónico fundamental con un valor elevado de espín S , que resulta de las interacciones magnéticas de canje entre los iones individuales que constituyen el clúster, sumado a una gran anisotropía axial de tipo Ising, caracterizada por un valor alto y negativo del parámetro de desdoblamiento a campo cero D en el estado fundamental.²

El ejemplo más destacado de este tipo de compuestos es el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**Mn12ac**),³⁻⁵ un compuesto de valencia mixta en el que cuatro de los doce cationes corresponden a Mn^{IV} y los ocho restantes a Mn^{III} . En forma muy esquemática, la estructura de esta molécula podría describirse como un arreglo groseramente esférico de doce iones manganeso unidos por ligandos μ_3 -oxo en el centro y con ligandos puente acetatos y moléculas de agua en el exterior (figura II.1).

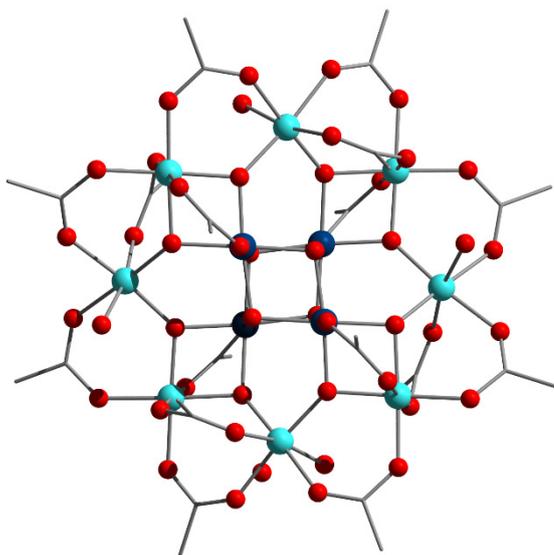


Figura II.1 - Estructura del complejo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**Mn12ac**). En azul se indican los cuatro Mn^{IV} , se omiten los átomos de hidrógeno.

El arreglo de espines en la molécula es ferrimagnético, dando origen a un valor de espín $S = 10$. Estas moléculas **Mn12ac** se comportan como pequeños imanes, como nanopartículas magnéticas monodominio que por debajo una temperatura crítica de 4 K muestran el comportamiento clásico de los imanes, en el sentido de que al ser magnetizadas por aplicación de un campo, conservan la magnetización por días luego de retirar dicho campo.

Este compuesto se prepara por reacción de acetato de manganeso(II) y permanganato de potasio en ácido acético,³ lo cual constituye un ejemplo de preparación de tipo *bottom-up*. A partir de 1993, año en que fueron estudiadas sus propiedades magnéticas, fueron sintetizados varios compuestos de la familia $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]$, en general por reacción directa de **Mn12ac** con el ácido carboxílico RCOOH por el cual se desea sustituir el acetato.⁶⁻¹⁰

En comparación con las nanopartículas magnéticas tradicionales, preparadas por métodos *top-down* de fragmentación de muestras macroscópicas, los SMM presentan varias ventajas. Desde el punto de vista químico, puede prepararse un número importante de variantes sobre un motivo básico dado, por ejemplo por sustitución de ligandos sobre un determinado precursor. Además, son de forma y tamaño único, perfectamente definido, están organizadas en un arreglo cristalino y muchas veces de forma que no haya interacción entre ellas. Esto significa una ventaja importante en cuanto a su aplicación en el área de la física como modelos para la observación de fenómenos cuánticos, para los que la dispersión en la forma y tamaño de las partículas y su posible interacción representa una dificultad. Un ejemplo de estos fenómenos es el QTM (*Quantum Tunnelling of the Magnetization*) que ha llevado a especular con SMMs como Qbits en computadoras cuánticas.¹¹⁻¹⁵

Dado el estado actual del conocimiento, no sólo es imposible a priori controlar la nuclearidad del clúster sino también la naturaleza del estado fundamental o el valor resultante de la anisotropía magnética. No obstante, la lista de sistemas con comportamiento de SMM ha aumentado considerablemente. Otros ejemplos estudiados de metales 3d incluyen clústeres de hierro,¹⁶⁻²¹ manganeso,²²⁻⁴⁶ níquel,⁴⁷⁻⁵³ vanadio⁵⁴ y cobalto.⁵⁵⁻⁶⁰ La nuclearidad de estos es diversa, encontrándose especies como Ni_{12} ,⁴⁷ Mn_{84} ,⁶¹ y Co_8 .⁵⁷ También se han reportado numerosos ejemplos de SMM de metales 4d y 5d⁶² y de iones lantánidos, incluyendo el grupo de compuestos conocidos como SIM (*single-ion magnets*).⁶³

ALGUNOS LIGANDOS TÍPICOS

En el caso anteriormente mencionado del **Mn12ac**, pueden identificarse dos ligandos que cumplen distintas funciones en la estructura: los grupos oxo que actúan como puentes entre los cationes en el *core* central y los carboxilatos que se disponen en la periferia y actúan como puentes terminales, en cierto modo limitando el crecimiento del clúster para que no se convierta en un óxido de estructura infinita. Además de ser responsables de la nuclearidad y del arreglo espacial de los iones, ambos puentes son además capaces de transmitir la interacción magnética entre los centros metálicos.

Este esquema general se repite en muchos otros clústeres de espín y por esta razón, la elección de los ligandos es crítica en la definición del sistema en estudio. Existen sistemas que presentan puentes oxo uniendo hasta seis cationes metálicos (por ejemplo, el complejo hexanuclear de hierro $\text{Na}_2[\text{Fe}_6\text{O}(\text{OCH}_3)_{18}]$ que presenta el *core* $\{\text{Fe}_6(\mu_6\text{-O})\}^{6+}$),^{64,65} pero lo más común es encontrar formación de puentes $\mu_2\text{-O}$ o $\mu_3\text{-O}$, igual que con OH^- o OR^- (siendo R un sustituyente orgánico). También ligandos tipo alcóxido pueden estabilizar clústeres de elevada nuclearidad de metales de transición livianos.⁶⁶ Por otro lado, los carboxilatos han sido utilizados extensamente en la síntesis de clústeres de manganeso, hierro, cobalto y níquel y su habilidad de actuar como puentes 1,3 en este tipo de compuestos está ampliamente establecida. Tanto carboxilatos como alcóxidos y versiones

polifuncionales de estos, son ligandos de «buena conducta», que presentan una química de coordinación regular y predecible, permitiendo así cierto grado de diseño racional en la síntesis.

En la figura II.2 se pueden ver los diferentes modos de coordinación que pueden adoptar los carboxilatos (RCOO^-). Los grupos R más comunes son los sustituyentes más sencillos: Me, Et, Ph. Cambiando el sustituyente se puede ver afectada la solubilidad del producto final y también su geometría debido a diferencias en el tamaño de los R. En muchos casos se han obtenido familias de complejos, con estructuras análogas y solamente variando este grupo.^{67,68}

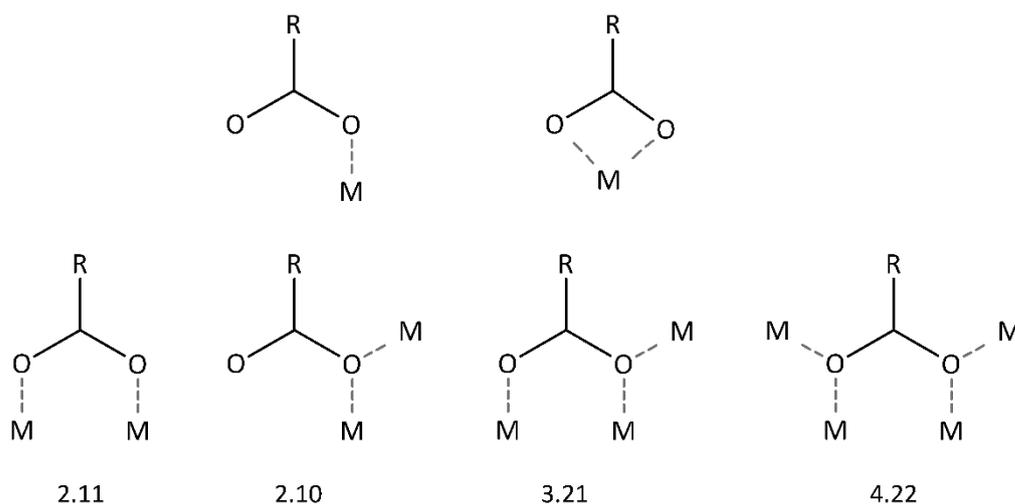


Figura II.2 - Modos de coordinación del grupo carboxilato con iones de transición. Se indica la notación de Harris* correspondiente a cada uno.⁶⁹

Entre otras familias de ligandos de estructura relativamente simple pero que han dado lugar a una colección importante de complejos polinucleares de cationes 3d se pueden mencionar los ligandos tripodales. Algunos de los más comunes son polioles como los que se muestran en la figura II.3. En condiciones adecuadas estos ligandos pueden deprotonarse por completo y dar lugar, por ejemplo, a la formación de unidades triangulares en las que cada grupo alcoxo coordina a un catión metálico. Si además se encuentran combinados con otro ligando, cada uno de esos triángulos podría unirse para dar lugar a estructuras más complejas.^{70,71} La variedad estructural se hace mayor cuando alguno de los grupos $-\text{OH}$ se mantiene protonado y por lo tanto ocupando una posición de coordinación menos.⁷²

Varios de los ejemplos reportados pertenecen al grupo de investigación de Brechin, que ha explorado exhaustivamente la química de coordinación de alcoholes tripodales en combinación con carboxilatos y β -dicetonatos. Los ligandos quelantes nitrogenados como phen, bipy, terpy, y también las β -dicetonas sencillas, son empleados en muchos casos para bloquear posiciones de coordinación e impedir de este modo el crecimiento de la estructura a una red extendida. Las posibilidades son tan amplias que se han obtenido clústeres conteniendo desde dos hasta 32 cationes metálicos, algunos de ellos con características de imanes moleculares.^{51,72-74}

* El modo de coordinación se indica como $X.Y_1Y_2...Y_n$ siendo X la cantidad total de cationes metálicos unidos al ligando. Cada valor de Y refiere al número de cationes metálicos coordinado a los distintos átomos donores (en el orden de prioridad establecido según las reglas de Cahn-Ingold-Prelog).⁶⁹

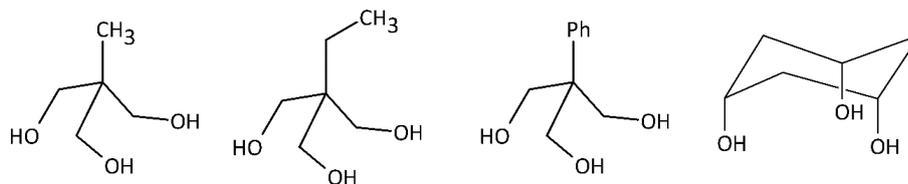


Figura II.3 - Algunos polialcoholes y ligandos tripodales.

Una mención especial merecen los pseudohaluros, siendo los más comunes el anión azida y en menor medida, el tiocianato. Estos ligandos tienen la capacidad de actuar como puentes conectando hasta cuatro cationes metálicos, en modos de coordinación *end-on* (uno de los nitrógenos terminales coordina a dos o más cationes) o *end-to-end* (los dos nitrógenos terminales coordinan a cationes metálicos, en disposición *cis* o *trans*). Los modos de coordinación de N_3^- se muestran en la figura II.4.

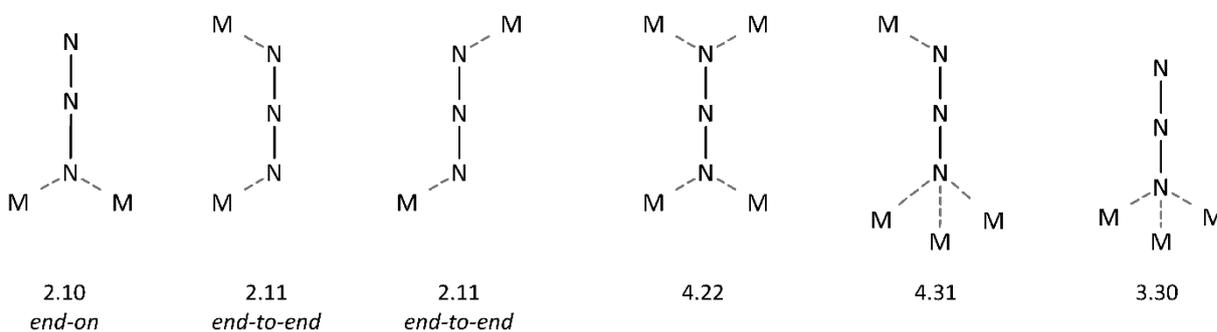


Figura II.4 - Modos de coordinación del anión azida y notación de Harris correspondiente.

Se podría decir que el trabajo más extenso en lo que refiere al anión azida y metales de la primera serie de transición es el de Escuer y colaboradores, quienes han caracterizado muchos compuestos de níquel⁷⁵⁻⁷⁸ y manganeso^{44,79-85} principalmente en combinación con carboxilatos y oximas.

Se ha desarrollado una cantidad considerable de trabajo con mezclas de ligandos sencillos como los mencionados anteriormente (a lo cual se le suele llamar *blending*) y también con ligandos de comportamiento no tan simple, capaces de exhibir diferentes modos de coordinación aun en un mismo complejo. En muchos sentidos, este es un ejercicio de «ensayo y error», y *a priori* no hay forma de predecir los resultados. A pesar de esto, se ha aprendido mucho estudiando estas «reacciones impredecibles» y los resultados que se han obtenido consisten en un conjunto de productos de una diversidad estructural sin precedentes.

Por último, cabe mencionar que una complicación adicional a la hora de predecir el resultado de una síntesis es la posibilidad de que los ligandos sufran reacciones no esperadas, como descomposición, polimerización, etc. Muchas veces estas reacciones tienen lugar porque las síntesis se realizan a temperaturas elevadas y en otros casos porque son catalizadas por los cationes metálicos.⁸⁶

CONDICIONES DE REACCIÓN Y DIVERSIDAD ESTRUCTURAL

Desde el punto de vista químico, la tarea de obtener nuevos clústeres de espín para el estudio de sus propiedades magnéticas y el desarrollo de las estrategias de síntesis, constituyen un tema de enorme interés en la actualidad. Como ya se ha mencionado, las vías de síntesis usualmente consisten en la obtención de agregados de iones paramagnéticos mediante las reacciones de solvólisis de estos iones

de transición en disolventes próticos (agua, metanol) o aún de hidrólisis en disolventes apróticos con bajo contenido de agua (acetonitrilo, acetato de etilo, etc.) de modo que estos agregados quedan contenidos dentro de una «capa» de ligandos quelantes presentes en el medio. De esta manera, distintos ligandos permiten realizar variaciones tanto en el *core* inorgánico como en las interacciones entre los clústeres a través del espacio.⁸⁷

Variaciones en la flexibilidad de un ligando polidentado o en la hidrofobicidad del grupo R de un carboxilato RCOO^- , por ejemplo, pueden ser suficientes para alterar dramáticamente la estructura del *core* inorgánico central del clúster. Por ejemplo, un grupo de ligandos que ha sido extensamente estudiado es el de los piridonatos, que incluye las especies mhp y chp (mhp = 6-metil-2-piridonato y chp = 6-cloro-2-piridonato). Mientras que la reacción de cloruro de níquel con Na(mhp) da lugar a la formación de la especie tetranuclear $[\text{Ni}_4\text{Na}_4(\text{mhp})_{12}(\text{Hmhp})_{12}]$, si se utiliza Na(chp) en condiciones idénticas, se forma el complejo dinuclear $[\text{Ni}_2\text{Na}_2(\text{chp})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})_4]$.⁸⁸

Si bien el factor más importante que influye en el resultado final es la naturaleza del o los ligandos presentes en el medio, no se debe subestimar el efecto de otras variables. La nuclearidad de un clúster también está relacionada con la polaridad del disolvente^{47,53,89,90} y la carga de las posibles especies en disolución. El producto que se obtiene normalmente es el de menor solubilidad en las condiciones particulares del experimento.⁹¹ Por lo tanto en muchos casos, no hay necesariamente una relación directa entre la proporción en la que se mezclan los reactivos y la composición estequiométrica del producto. Además, distintas sales metálicas aportan distintas contraiones, lo que también puede conducir a productos muy diferentes.

La reacción de alcoholisis en el sistema $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{pivalato}$ constituye un ejemplo interesante de como un cambio sutil en el disolvente afecta la naturaleza del producto obtenido.⁹² El agregado de un exceso de NEt_3 a una disolución alcohólica de nitrato de cobre y ácido pivalico (en relación molar 1:1) empleando MeOH o EtOH , da lugar a la formación de los complejos $[\text{Cu}_2(\text{tBuCOO})_4(\text{MeOH})_2]$ o $[\text{Cu}_6(\text{tBuCOO})_6(\text{OEt})_6]$ respectivamente. La nuclearidad del clúster aumenta si el alcohol utilizado en la síntesis es $^n\text{PrOH}$ o $^n\text{BuOH}$. En estos casos los productos tienen la fórmula $[\text{Cu}_{16}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OR})_8(\text{tBuCOO})_{12}(\text{ROH})]$ ($\text{R} = ^n\text{Pr}$ o ^nBu , según corresponda). Asimismo, no solo cambia la nuclearidad sino el índice de coordinación del cobre que vale cinco en el primer caso, cuatro en el segundo y en los complejos con $^n\text{PrOH}$ y $^n\text{BuOH}$ se encuentran ambos. Otro punto a destacar de los dos últimos complejos, es la presencia de puentes oxo e hidroxilo. Estos grupos deben formarse en el medio de reacción y posiblemente lo hagan en todas las mezclas de síntesis, pero su inclusión en el producto final se ve favorecida solamente al disminuir la polaridad del alcohol.

En algunos casos el anión de la sal metálica queda incluido como ligando en la estructura del producto final, como se verá más adelante. Por lo tanto cambiar el contraión utilizado en la síntesis, aun por uno similar en cuanto a su geometría o carga total, puede dar lugar a productos diferentes en acuerdo con su capacidad coordinante. En otros casos, la presencia de distintos cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos puede afectar el producto obtenido. En un trabajo de Aromí⁶⁷ y colaboradores se encuentra reportada la síntesis de una serie de complejos polinucleares de níquel que fueron obtenidos de forma accidental al cambiar la base empleada para ajustar el pH del medio. Los autores encontraron

que la nuclearidad del producto cambia al sustituir NaOMe por LiOMe, obteniéndose los complejos de tipo $[\text{Ni}_4\text{Na}_4]$ o $[\text{Ni}_5\text{Li}_6]$. A partir de este descubrimiento realizaron pruebas con metales alcalinos de mayor tamaño y lograron estabilizar el core $[\text{Ni}_8\text{M}_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) siguiendo siempre el mismo procedimiento de obtención.

2-piridiloximas como ligandos

Las 2-piridiloximas son una familia de compuestos de fórmula general $(\text{py})\text{C}(\text{R})\text{NOH}$ en que R es H, o un grupo alquilo o arilo. Inicialmente empleadas como reactivos para el análisis espectrofotométrico de cationes metálicos,⁹³ hace pocos años se empezaron a utilizar como ligandos en el área de magnetismo molecular.⁹⁴ Este interés surgió dada la capacidad de formar complejos polinucleares adoptando diversos modos de coordinación (ver figura II.5).

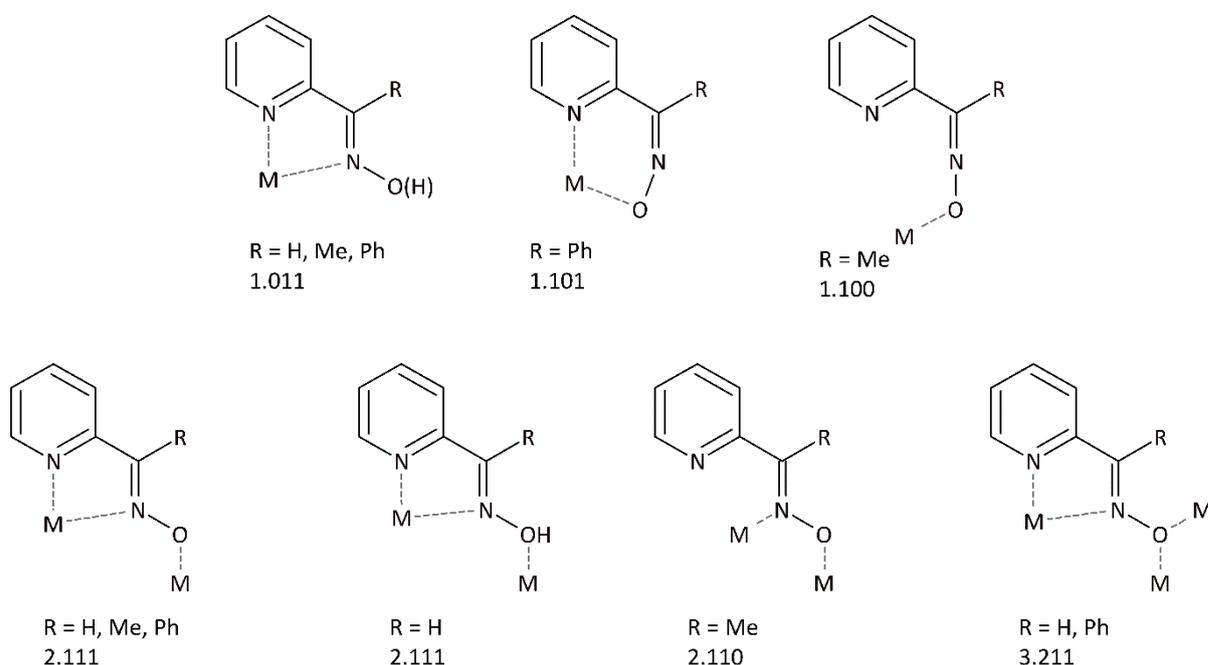


Figura II.5 - Modos de coordinación determinados por DRX de 2-piridiloximas simples.⁹⁴

Estos ligandos presentan tres grupos donores potenciales, el nitrógeno piridínico, el oxígeno y nitrógeno del grupo oximato. La situación más común es que los dos nitrógenos coordinen a un mismo catión metálico formando un anillo de cinco miembros, mientras que el oxígeno del grupo oximato coordina a un segundo metal, aunque también se observan casos en los que la coordinación se da solamente a través de los átomos del grupo oximato, sin la participación del nitrógeno piridínico. Por otro lado, el grupo R puede aportar átomos donores adicionales, como en el caso del dpkOH ($\text{R} = 2\text{-piridil}$), en el que además hay otro nitrógeno piridínico capaz de coordinar (figura II.6).

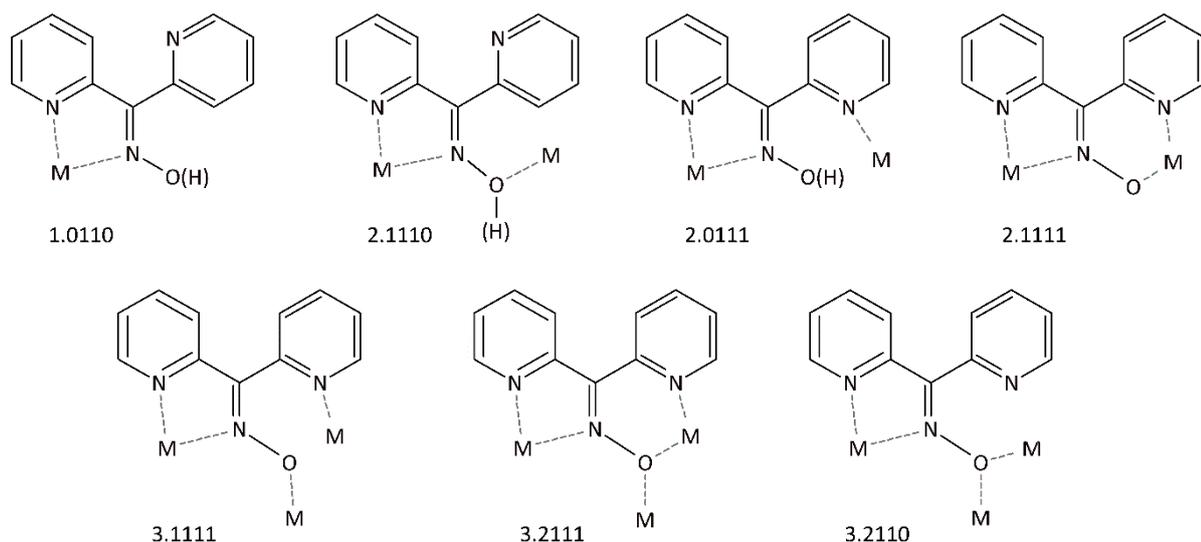


Figura II.6 - Modos de coordinación de la di-2-piridilcetoxima.⁹⁴

Existe un número importante de trabajos publicados con paOH (R = H) y en menor cantidad con ppkOH (R = Ph) y dpkOH. La mayoría de ellos refieren a clústeres de manganeso y níquel, y algunos presentan carboxilatos sencillos o azida como coligandos. En la figura II.7 se puede ver la estructura de la especie trinuclear neutra $[\text{Ni}_3(\text{ppkO})_6]$. En este ejemplo, el oximato adopta cuatro modos de coordinación diferentes, lo que deja en evidencia la versatilidad de las 2-piridiloximas para actuar como ligandos en síntesis de complejos polinucleares.

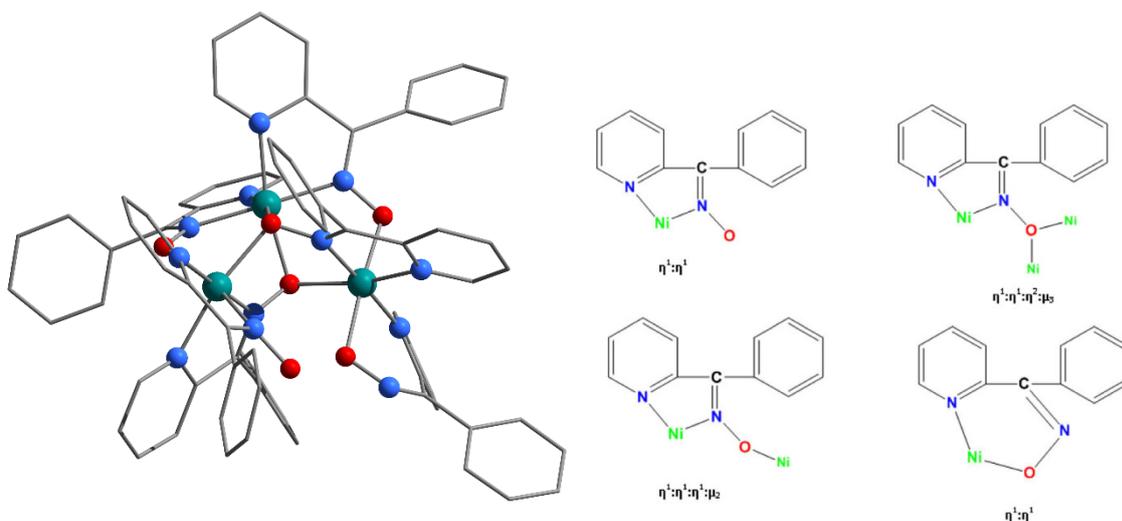


Figura II.7 - Estructura del complejo $[\text{Ni}_3(\text{ppkO})_6]$ (izquierda). Modos de coordinación que adopta el ligando ppkO^- en este complejo (derecha).⁹⁵

Por otro lado, la química de coordinación de cobre, hierro y cobalto con 2-piridiloximas ha sido mucho menos explorada. Si bien se conocen varios complejos de Cu^{II} con ppkOH y dpkOH, casi todos ellos tienen a la oxima como único ligando. En lo que refiere a hierro y cobalto, existen algunos complejos reportados con paOH pero sólo unos pocos con las demás oximas, casi todos ellos tetranucleares y como resultado de *blending* de la oxima con carboxilatos.

METIL-2-PIRIDILCETOXIMA

Dentro de la familia de las 2-piridiloximas, en este trabajo se ha puesto mayor énfasis en los estudios con metil-2-piridilcetoxima (mpkOH) como ligando. La síntesis de esta oxima, que se detalla en el apéndice B, se lleva a cabo en condiciones sencillas y el producto se obtiene con un rendimiento cercano a 90 %. Los reactivos son de fácil acceso y bajo costo. A diferencia de los casos con paOH y ppkOH, la síntesis de compuestos polinucleares con mpkOH prácticamente no ha sido explorada por otros grupos de investigación que trabajan en este tema. Al momento de comenzar esta Tesis, solamente se habían caracterizado veinte complejos de metales de transición con mpkOH o mpkO⁻, y a fines de 2016 se encuentran reportadas 64 estructuras de rayos X con este ligando en la base de datos cristalográfica del Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). De todas ellas, solamente una es de hierro,⁹⁶ dos de cobalto,^{97,98} dieciocho de níquel (incluyendo tres obtenidas en este trabajo)^{95,99–109} y dos de cobre.^{110,111} La mayoría de las estructuras restantes corresponden a complejos de manganeso (veintitres en total),^{38,112–123} el resto a zinc,^{124–127} renio,¹²⁸ platino^{129,130} y a complejos heteronucleares de níquel con lantánidos,^{118,131,132} entre otros.^{125,133–135}

En la tabla II.1 se muestran datos de algunas estructuras seleccionadas. El código CSD permite el acceso rápido a las estructuras a través de la página web del CCDC y su visualización en tres dimensiones.

Tabla II.1 - Algunos complejos de mpkOH o mpkO⁻ cuyas estructuras fueron reportadas.

metal	nuclearidad	estructura del <i>core</i>	ligando auxiliar	código CSD	referencia
Mn	3	triángulo	acetato	TAYCOM	119
Mn	3	triángulo	benzoato	LIKQOM	38
Mn	8		benzoato	LOKKEC	115
Mn	6		azida	ONIRAF	116
Fe	4	mariposa	benzoato	QUKJUC	96
Co	1	-	-	TAPDOE	97
Co	3	lineal	azida	WAZNOC	98
Ni	6	dos triángulos	sulfato	CIGTAO	101
Ni	3	triángulo	formiato	BURSUD	95
Ni	3	triángulo	fluorofosfato	VOGDIG	109
Cu	1	-	-	OBOSIJ	110
Cu	1	-	-	XELIC	111

Uno de los primeros compuestos obtenidos con manganeso es el catión complejo $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{PhCOO})_3(\text{mpkO})_3]^+$. Se trata de un triángulo de Mn^{III} en el que los tres cationes metálicos se encuentran en un entorno octaédrico distorsionado y están unidos por un puente oxo en el centro del triángulo. En la periferia se ubican tres benzoatos que coordinan a dos cationes adyacentes y tres aniones mpkO⁻ que coordinan en modo 2.111 (figura II.8).

En el mismo trabajo³⁸ se encuentran reportados también los cationes análogos, que contienen MeCOO⁻ y EtCOO⁻ en vez de benzoato, obtenidos de acuerdo al mismo procedimiento de síntesis. Como precursor se empleó el complejo trinuclear $[\text{Mn}_3(\text{RCOO})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ y mpkOH en relación molar 1:3 en todos los casos (R = Me, Et, Ph) y en una mezcla de MeOH/MeCN como disolvente. Los productos no se obtienen directamente de la mezcla de reacción sino por evaporación del disolvente a presión reducida

y posterior extracción en un disolvente de baja polaridad, como diclorometano o hexanos. Estos tres complejos son imanes moleculares. Presentan un estado fundamental con $S = 6$ y las curvas de histéresis en las que se observa el efecto túnel en la magnetización se muestran a modo de ejemplo en la figura II.8.

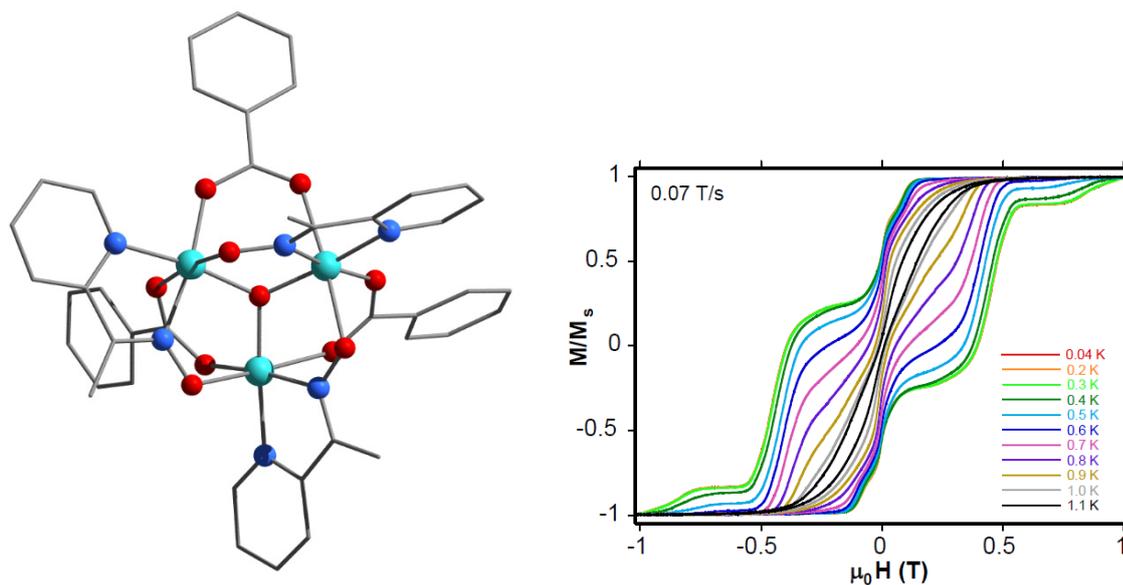


Figura II.8 - Estructura del complejo $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{PhCOO})_3(\text{mpkO})_3]^+$ (izquierda). Curvas de magnetización en función del campo magnético a distintas temperaturas (derecha).

De los dieciocho compuestos descritos con níquel, sólo seis de ellos son polinucleares. De estos, hay tres ejemplos que vale la pena destacar, sintetizados por los grupos de Perlepes y Escuer. El primero de ellos es el complejo hexanuclear $[\text{Ni}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})(\text{mpkO})_3(\text{mpkOH})(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$, cuya estructura se puede ver en la figura II.9.

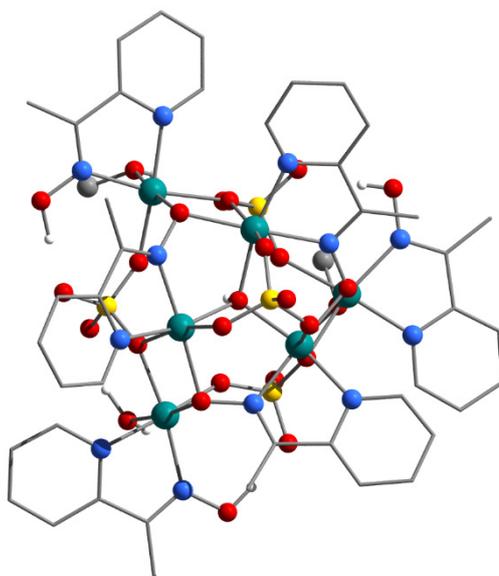


Figura II.9 - Estructura del complejo $[\text{Ni}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})(\text{mpkO})_3(\text{mpkOH})(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

En este complejo, los cationes Ni^{II} forman dos triángulos que se ubican paralelos entre sí. El más pequeño de ellos tiene en el centro un oxígeno de OH^- que une a los tres cationes. Del lado opuesto del

plano del triángulo se encuentra un anión sulfato que coordina a los tres cationes metálicos en modo de coordinación 3.1110. Los lados de este triángulo quedan conformados por los ligandos mpkO^- . Cada catión Ni^{II} está coordinado en un entorno octaédrico. El plano ecuatorial está formado por dos átomos de nitrógeno de mpkO^- , un oxígeno de otro mpkO^- y el oxígeno del OH^- puente. Una de las posiciones axiales está ocupada por el oxígeno del sulfato mencionado anteriormente. La segunda posición axial también está ocupada por un oxígeno, de un segundo anión sulfato. Este sulfato actúa como puente entre un Ni^{II} del primer triángulo y un segundo catión metálico del triángulo de mayor tamaño, por lo tanto se encuentra en modo de coordinación 2.1100. En este triángulo los cationes metálicos están coordinados por dos nitrógenos de moléculas de mpkOH y por oxígenos de agua y metanol.

La síntesis se realiza a partir de sulfato de níquel hexahidratado y utilizando metóxido de sodio como base. El mismo producto también se puede obtener empleando NEt_3 , NMe_4OH , NEt_4OH o LiOH . Sin embargo, en este caso es evidente la importancia del contraión que aporta la sal de partida, el cual determina el producto final.¹⁰¹

El siguiente ejemplo es el compuesto trinuclear de fórmula $[\text{Ni}_3(\text{mpkO})_3(\text{HCOO})_2(\text{mpkOH})_2]\text{ClO}_4$. En el catión complejo el mpkO^- se encuentra en tres modos de coordinación diferentes, incluyendo el modo 3.211 que es muy poco común.

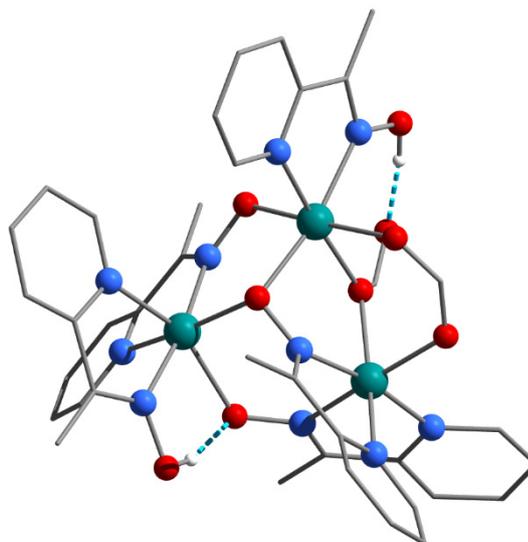


Figura II.10 - Estructura del complejo $[\text{Ni}_3(\text{mpkO})_3(\text{HCOO})_2(\text{mpkOH})_2]^+$.

Los tres cationes metálicos presentan entornos de coordinación diferentes. Uno de ellos está coordinado por cuatro átomos de oxígeno y dos de nitrógeno provenientes de un mpkOH . De los cuatro átomos de oxígeno, dos de ellos pertenecen a mpkO^- (uno es el que se encuentra en modo de coordinación 3.211) y otros dos a aniones formiato. Los aniones formiato hacen de puente hacia un segundo Ni^{II} que además está coordinado por el mpkO^- ya mencionado, y un segundo mpkO^- que lo une al Ni^{II} restante. En esta síntesis, el formiato es el producto de oxidación del metóxido de sodio que se utilizó como base.⁹⁵

Otro caso de formación de un ligando *in-situ* es el del complejo triangular $[\text{Ni}_3(\text{PO}_3\text{F})_2(\text{mpkOH})_6]^+$. En esta estructura los cationes Ni^{II} no se encuentran unidos por las oximas sino por aniones fluorofosfato.

Cada Ni^{II} presenta un entorno de coordinación octaédrico, conformado por cuatro nitrógenos de mpkOH neutros y dos átomos de oxígeno provenientes de dos aniones fluorofosfato diferentes. El complejo cristaliza con PF₆⁻ como contraión.

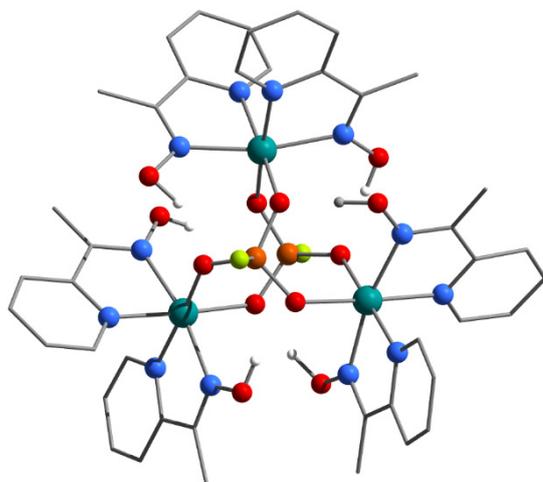


Figura II.11 - Estructura del catión $[Ni_3(PO_3F)_2(mpkOH)_6]^+$.

Los aniones fluorofosfato se encuentran en el interior del triángulo, y cada uno de los átomos de oxígeno coordina a un átomo de níquel de la estructura. Los dos átomos de flúor se ubican hacia lados opuestos del triángulo.

La síntesis se realiza en metanol a partir de nitrato de níquel, mpkOH y hexafluorofosfato de amonio en relación molar 1:3:3. El producto obtenido no solamente no presenta esa estequiometría sino que además, incluye al anión fluorofosfato, que es producto de la hidrólisis de PF₆⁻. Las posibles reacciones secundarias que tienen lugar en el medio de reacción, que muchas veces son inesperadas o difíciles de controlar, pueden llegar a dar resultados beneficiosos en cuanto a la diversidad de productos obtenidos.¹⁰⁹

La química de coordinación de otros metales de la primera serie de transición con mpkOH es muy limitada. A la fecha el único complejo de hierro y mpkO⁻ reportado es el tetranuclear [Fe₄O₂Cl₂(PhCOO)₂(mpkO)₄] en el que los cationes Fe^{III} se disponen en una geometría conocida como *butterfly*. Su estructura se muestra en la figura II.12. El complejo se puede describir como dos unidades triangulares [Fe₃(μ₃-O)]⁷⁺ que comparten un lado. En cada una de estas unidades, un par de cationes metálicos queda unido por un mpkO⁻ en modo de coordinación 2.111 y otro par presenta, además de este puente, un anión benzoato.

Este compuesto se puede obtener tanto por reacción de cloruro férrico con mpkOH y benzoato de sodio en relación 1:1:2, como empleando el precursor [Fe₃O(PhCOO)₆(H₂O)₃]Cl y mpkOH en relación 1:3. La primera reacción se puede hacer a temperatura ambiente en una mezcla de DMF y EtOH y el producto se aísla difundiendo Et₂O en la mezcla de reacción. En el segundo caso, es necesario hacer la reacción a reflujo. Existe además un complejo análogo con mpaO⁻ que se obtiene siguiendo los mismos procedimientos.⁹⁶

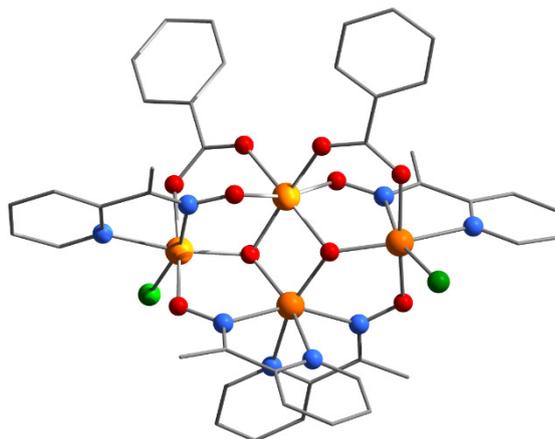


Figura II.12 - Estructura del complejo $[\text{Fe}_4\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{PhCOO})_2(\text{mpkO})_4]$.

Otro metal para el que casi no se conocen compuestos con $\text{mpkO}^-/\text{mpkOH}$ es el cobalto. Solamente se han reportado el complejo mononuclear de Co^{III} $[\text{Co}(\text{mpkO})_3]$ y el trinuclear $[\text{Co}_3(\text{mpkO})_4(\text{N}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ver figura II.13). Este último es un compuesto lineal de valencia mixta, en el que el catión central es Co^{II} y los terminales son Co^{III} , todos en un entorno de coordinación octaédrico. El catión central se encuentra en un centro de simetría de la molécula. En este caso, además de la oxima se encuentra el ligando azida. Este ejemplo resulta interesante ya que tanto el ligando azida como el mpkO^- presentan dos modos de coordinación distintos dentro de la misma molécula. Los cationes Co^{III} están unidos al Co^{II} por un mpkO^- en modo de coordinación 2.111 y por un anión azida en modo de coordinación *end-on*. Además, completan su esfera de coordinación con dos nitrógenos de otro mpkO^- y con un N_3^- monodentado. El Co^{II} completa su esfera de coordinación con dos moléculas de agua en las posiciones axiales.

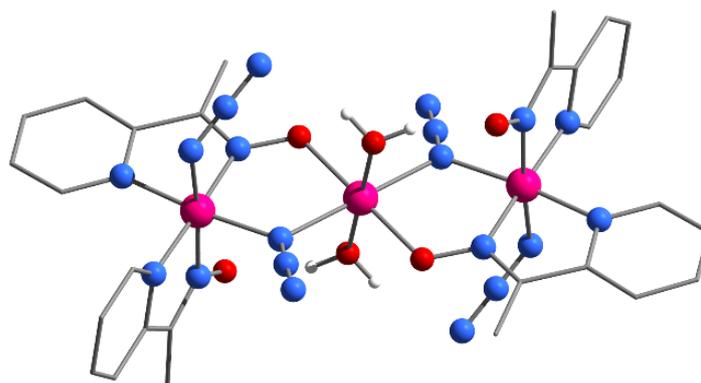


Figura II.13 - Estructura del complejo $[\text{Co}_3(\text{mpkO})_4(\text{N}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.⁹⁸

Por último, en lo que respecta al cobre, se han reportado únicamente los compuestos mononucleares $[\text{Cu}(\text{mpkO})\text{Cl}(\text{mpkOH})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁰ y $[\text{Cu}(\text{mpkO})(\text{mpkOH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$.¹¹¹ En ambos complejos el entorno de coordinación del cobre es de pirámide de base cuadrada distorsionada y como es muy común, el anión mpkO^- y la oxima en su forma neutra se encuentran unidos mediante un enlace de hidrógeno intramolecular.

Referencias

- 1 Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6 ed.; Wiley-Interscience: New York, 1999.
- 2 Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (3), 268.
- 3 Lis, T. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36* (9), 2042.
- 4 Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141.
- 5 Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (5), 1804.
- 6 Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Eppley, H. J.; Rumberger, E. M.; Guzei, I. A.; Folting, K.; Gantzel, P. K.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (9), 2127.
- 7 Wei, Y.-G.; Zhang, S.-W.; Shao, M.-C.; Tang, Y.-Q. *Polyhedron* **1997**, *16* (9), 1471.
- 8 Sun, Z.; Ruiz, D.; Rumberger, E.; Incarvito, C. D.; Folting, K.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (19), 4758.
- 9 Boyd, P. D. W.; Li, Q.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Chang, H. R.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (25), 8537.
- 10 An, J.; Chen, Z.-D.; Bian, J.; Chen, J.-T.; Wang, S.-X.; Gao, S.; Xu, G.-X. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *299* (1), 28.
- 11 Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Pardi, L.; Sessoli, R. *Science* **1994**, *265* (5175), 1054.
- 12 Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. *Science* **1999**, *284* (5411), 133.
- 13 Tejada, J.; Chudnovsky, E. M.; Barco, E. del; Hernandez, J. M.; Spiller, T. P. *Nanotechnology* **2001**, *12* (2), 181.
- 14 Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410* (6830), 789.
- 15 Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 239.
- 16 Barra, A. L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; Fabrizi de Biani, F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (22), 5302.
- 17 Accorsi, S.; Barra, A.-L.; Caneschi, A.; Chastanet, G.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Mortalò, C.; Olivieri, E.; Parenti, F.; Rosa, P.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Wernsdorfer, W.; Zobbi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (14), 4742.
- 18 Weighardt, K.; Pohl, K.; Jibril, I.; Huttner, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23* (1), 77.
- 19 Delfs, C.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Wieghardt, K.; Hanke, D. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (14), 3099.
- 20 Boudalis, A. K.; Donnadiou, B.; Nastopoulos, V.; Clemente-Juan, J. M.; Mari, A.; Sanakis, Y.; Tuchagues, J.-P.; Perlepes, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (17), 2266.
- 21 Benelli, C.; Cano, J.; Journaux, Y.; Sessoli, R.; Solan, G. A.; Winpenny, R. E. P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (2), 188.
- 22 Aubin, S. M. J.; Dilley, N. R.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Wemple, M. W.; Brunel, L.-C.; Maple, M. B.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (20), 4991.
- 23 Barra, A. L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Goldberg, D. P.; Sessoli, R. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145* (2), 484.
- 24 Brechin, E. K.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Yoo, J.; Nakano, M.; Hendrickson, D. N. *Chem. Commun.* **1999**, No. 9, 783.
- 25 Aliaga, N.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Polyhedron* **2001**, *20* (11–14), 1273.
- 26 Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Krzystek, J.; Streib, W. E.; Brunel, L.-C.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (18), 4604.
- 27 Brechin, E. K.; Boskovic, C.; Wernsdorfer, W.; Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Sañudo, E. C.; Concolino, T. R.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (33), 9710.
- 28 Yang, E.-C.; Harden, N.; Wernsdorfer, W.; Zakharov, L.; Brechin, E. K.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Polyhedron* **2003**, *22* (14–17), 1857.
- 29 Tasiopoulos, A. J.; Wernsdorfer, W.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (50), 15274.
- 30 Brechin, E. K.; Soler, M.; Christou, G.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W. *Polyhedron* **2003**, *22* (14–17), 1771.
- 31 Milios, C. J.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lloret, F.; Vicente, R.; Perlepes, S. P.; Escuer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (2), 210.
- 32 Lecren, L.; Wernsdorfer, W.; Li, Y.-G.; Roubeau, O.; Miyasaka, H.; Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11311.
- 33 Brechin, E. K.; Sañudo, E. C.; Wernsdorfer, W.; Boskovic, C.; Yoo, J.; Hendrickson, D. N.; Yamaguchi, A.; Ishimoto, H.; Concolino, T. E.; Rheingold, A. L.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (3), 502.
- 34 Sañudo, E. C.; Brechin, E. K.; Boskovic, C.; Wernsdorfer, W.; Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Concolino, T. R.; Abboud, K. A.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Polyhedron* **2003**, *22* (14–17), 2267.
- 35 Soler, M.; Wernsdorfer, W.; Folting, K.; Pink, M.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (7), 2156.

- 36 Piligkos, S.; Rajaraman, G.; Soler, M.; Kirchner, N.; van Slageren, J.; Bircher, R.; Parsons, S.; Güdel, H.-U.; Kortus, J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5572.
- 37 Scott, R. T. W.; Parsons, S.; Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2005**, No. 16, 2083.
- 38 Stamataatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Lee, S.-C.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Hill, S. O.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (30), 9484.
- 39 Milios, C. J.; Gass, I. A.; Vinslava, A.; Budd, L.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (16), 6215.
- 40 Manoli, M.; Prescimone, A.; Bagai, R.; Mishra, A.; Murugesu, M.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (17), 6968.
- 41 Manoli, M.; Prescimone, A.; Mishra, A.; Parsons, S.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2007**, No. 5, 532.
- 42 Wang, S.; Kong, L.; Yang, H.; He, Z.; Jiang, Z.; Li, D.; Zeng, S.; Niu, M.; Song, Y.; Dou, J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (7), 2705.
- 43 Thuijjs, A. E.; King, P.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (18), 9127.
- 44 Vicente, R.; El Fallah, M. S.; Casanovas, B.; Font-Bardia, M.; Escuer, A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (12), 5735.
- 45 Ding, M.; Iii, G. E. C.; Aravena, D.; Amoza, M.; Rouzières, M.; Dechambenoit, P.; Losovyj, Y.; Pink, M.; Ruiz, E.; Clérac, R.; Smith, J. M. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (9), 6132.
- 46 Nguyen, T. N.; Wernsdorfer, W.; Shiddiq, M.; Abboud, K. A.; Hill, S.; Christou, G. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 1156.
- 47 Blake, A. J.; Grant, C. M.; Parsons, S.; Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, No. 20, 2363.
- 48 Yang, E.-C.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Edwards, R. S.; Nakano, M.; Maccagnano, S.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Polyhedron* **2003**, *22* (14–17), 1727.
- 49 Moragues-Cánovas, M.; Helliwell, M.; Ricard, L.; Rivière, É.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E.; Mallah, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (11), 2219.
- 50 Bell, A.; Aromí, G.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2005**, No. 22, 2808.
- 51 Aromi, G.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L. *Chem. Commun.* **2005**, No. 40, 5038.
- 52 Yang, E.-C.; Wernsdorfer, W.; Zakharov, L. N.; Karaki, Y.; Yamaguchi, A.; Isidro, R. M.; Lu, G.-D.; Wilson, S. A.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (2), 529.
- 53 Herchel, R.; Nemeč, I.; Machata, M.; Trávníček, Z. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (46), 18622.
- 54 Castro, S. L.; Sun, Z.; Grant, C. M.; Bollinger, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (10), 2365.
- 55 Yang, E.-C.; Hendrickson, D. N.; Wernsdorfer, W.; Nakano, M.; Zakharov, L. N.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Ledezma-Gairaud, M.; Christou, G. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91* (10), 7382.
- 56 Murrie, M.; Teat, S. J.; Stöckli-Evans, H.; Güdel, H. U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (38), 4653.
- 57 Langley, S. J.; Helliwell, M.; Sessoli, R.; Rosa, P.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2005**, No. 40, 5029.
- 58 Ferguson, A.; Parkin, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K.; Wernsdorfer, W.; Murrie, M. *Chem. Commun.* **2007**, No. 33, 3473.
- 59 Zhang, Y.-Z.; Brown, A. J.; Meng, Y.-S.; Sun, H.-L.; Gao, S. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2865.
- 60 Zhang, Y.-Z.; Gómez-Coca, S.; Brown, A. J.; Saber, M. R.; Zhang, X.; Dunbar, K. R. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (10), 6519.
- 61 Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (16), 2117.
- 62 Wang, X.-Y.; Avendaño, C.; Dunbar, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3213.
- 63 Benelli, C.; Gatteschi, D. *Introduction to molecular magnetism: from transition metals to lanthanides*; Wiley-VCH: Weinheim, 2015.
- 64 Hegetschweiler, K.; Schmalle, H.; Streit, H. M.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (18), 3625.
- 65 Cornia, A.; Gatteschi, D.; Hegetschweiler, K. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (7), 1559.
- 66 Moragues-Cánovas, M.; Rivière, É.; Ricard, L.; Paulsen, C.; Wernsdorfer, W.; Rajaraman, G.; Brechin, E. K.; Mallah, T. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (13), 1101.
- 67 Aromí, G.; Bell, A. R.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Teat, S. J.; Timco, G. A.; Roubeau, O.; Winpenny, R. E. P. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9* (13), 3024.
- 68 Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30* (2), 89.
- 69 Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 14, 2349.
- 70 Scott, R. T. W.; Milios, C. J.; Vinslava, A.; Lifford, D.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2006**, No. 26, 3161.
- 71 Brechin, E. K.; Soler, M.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S.; Christou, G. *Chem. Commun.* **2002**, No. 19, 2252.

- 72 Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2005**, No. 41, 5141.
- 73 Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Dalton Trans.* **2009**, No. 1, 41.
- 74 Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (1), 274.
- 75 Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1992**, 31 (9), 1726.
- 76 Escuer, A.; Castro, I.; Mautner, F.; El Fallah, M. S.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (21), 4633.
- 77 Esteban, J.; Alcázar, L.; Torres-Molina, M.; Monfort, M.; Font-Bardia, M.; Escuer, A. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (10), 5503.
- 78 Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; el Fallah, M. S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorg. Chem.* **1993**, 32 (10), 1920.
- 79 Milios, C. J.; Kefalloniti, E.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Escuer, A.; Vicente, R.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2004**, 23 (1), 83.
- 80 Escuer, A.; Vicente, R.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (16), 3440.
- 81 Escuer, A.; Vicente, R.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (4), 782.
- 82 Milios, C. J.; Piligkos, S.; Bell, A. R.; Laye, R. H.; Teat, S. J.; Vicente, R.; McInnes, E.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; Winpenny, R. E. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9 (6), 638.
- 83 Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Vicente, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001 (6), 1567.
- 84 Mautner, F. A.; Egger, A.; Sodin, B.; Goher, M. A. S.; Abu-Youssef, M. A. M.; Massoud, A.; Escuer, A.; Vicente, R. *J. Mol. Struct.* **2010**, 969 (1–3), 192.
- 85 Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Gatteschi, D.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (25), 5716.
- 86 Chen, X.-M.; Tong, M.-L. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (2), 162.
- 87 Schmitt, W.; Murugesu, M.; Goodwin, J. C.; Hill, J. P.; Mandel, A.; Bhalla, R.; Anson, C. E.; Heath, S. L.; Powell, A. K. *Polyhedron* **2001**, 20 (11–14), 1687.
- 88 Brechin, E. K.; Gilby, L. M.; Gould, R. O.; Harris, S. G.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, No. 16, 2657.
- 89 Gavrilenko, K. S.; Punin, S. V.; Cador, O.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Pavlishchuk, V. V. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (16), 5903.
- 90 Perlepe, P. S.; Athanasopoulou, A. A.; Alexopoulou, K. I.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (44), 16605.
- 91 Christou, G. *Proc. 9th Int. Conf. Mol.-Based Magn. ICMM 2004 9th Int. Conf. Mol.-Based Magn.* **2005**, 24 (16–17), 2065.
- 92 Liu, T.-F.; Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (15), 3554.
- 93 Singh, R. B.; Garg, B. S.; Singh, R. P. *Talanta* **1979**, 26 (6), 425.
- 94 Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2006**, 25 (1), 134.
- 95 Efthymiou, C. G.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Escuer, A.; Papatriantafyllopoulou, C. *2009 Young Investig. Spec. Issue* **2010**, 29 (1), 627.
- 96 Gkioni, C.; Boudalis, A. K.; Sanakis, Y.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P. *Impact Crystallogr. Inorg. Chem. Greece* **2009**, 28 (15), 3221.
- 97 Stamatatos, T. C.; Katsoulakou, E.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Winpenny, R. E. P.; Perlepes, S. P. *Proc. 11th Int. Conf. Mol.-Based Magn. ICMM 2008 Florence Italy Sept. 21–24 2008 ICMM 2008* **2009**, 28 (9–10), 1638.
- 98 Qiu, X.-M.; Wang, S.-N.; Lu, J.; Kong, L.-Q.; Li, D.-C.; Dou, J.-M. *J. Coord. Chem.* **2012**, 65 (18), 3308.
- 99 Riggall, K.; Lynde-Kernell, T.; Schlemper, E. O. *J. Coord. Chem.* **1992**, 25 (2), 117.
- 100 Pajunen, A.; Orama, M.; Saarinen, H. *Acta Crystallogr. C* **1999**, 55 (12), 2075.
- 101 Papatriantafyllopoulou, C.; Aromi, G.; Tasiopoulos, A. J.; Nastopoulos, V.; Raptopoulou, C. P.; Teat, S. J.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007 (18), 2761.
- 102 Papatriantafyllopoulou, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Janssens, J. F.; Perlepes, S. P.; Manessi-Zoupa, E. Z. *Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **2007**, 62 (9), 1123.
- 103 Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Wagner, R.; Khanra, S.; Biswas, B.; Bothe, E.; Bill, E. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (21), 9003.
- 104 Mukherjee, S.; Patel, B. A.; Bhaduri, S. *Organometallics* **2009**, 28 (10), 3074.
- 105 Audhya, A.; Maity, M.; Bhattacharya, K.; Clérac, R.; Chaudhury, M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (19), 9026.
- 106 Li, L.; Qiu, X.; Li, D. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2012**, 68 (1), m2.
- 107 Esteban, J.; Font-Bardia, M.; Escuer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (30), 5274.
- 108 Martínez, L.; Gancheff, J. S.; Hahn, F. E.; Burrow, R. A.; González, R.; Kremer, C.; Chiozzzone, R. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, 105 (0), 439.
- 109 Dermizaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (39), 14520.

- 110 Qiu, X.; Li, L.; Li, D. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2011**, *67* (12), m1810.
- 111 Zhong, B.; Li, S.; Chen, G. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, *68* (7), m874.
- 112 Alexandropoulos, D. I.; Mowson, A. M.; Pilkington, M.; Bekiari, V.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (5), 1965.
- 113 Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Proc. 10th Int. Conf. Mol.-Based Magn. ICMM 2006 Victoria BC Can. August 13-17 2006 ICMM 2006* **2007**, *26* (9–11), 2165.
- 114 Papatriantafyllopoulou, C.; Efthymiou, C. G.; Nastopoulos, V.; Raptopoulou, C.; Tasiopoulos, A.; Perlepes, S. P. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, *2010*.
- 115 Stoumpos, C. C.; Stamatatos, T. C.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2008**, *27* (18), 3703.
- 116 Lampropoulos, C.; Stamatatos, T. C.; Manos, M. J.; Tasiopoulos, A. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (15), 2244.
- 117 Stoumpos, C. C.; Stamatatos, T. C.; Sartzi, H.; Roubeau, O.; Tasiopoulos, A. J.; Nastopoulos, V.; Teat, S. J.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Dalton Trans.* **2009**, No. 6, 1004.
- 118 Papatriantafyllopoulou, C.; Estrader, M.; Efthymiou, C. G.; Dermitzaki, D.; Gkotsis, K.; Terzis, A.; Diaz, C.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2009**, *28* (9–10), 1652.
- 119 Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (44), 15380.
- 120 Zuo, J.; Dou, J.; Li, D.; Wang, D.; Sun, Y. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63* (12), m3183.
- 121 Mowson, A. M.; Nguyen, T. N.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (21), 12320.
- 122 Wang, H.-S.; Zhang, Z.-C.; Song, X.-J.; Zhang, J.-W.; Zhou, H.-B.; Wang, J.; Song, Y.; You, X.-Z. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (12), 2703.
- 123 Zhuang, R. R.; Jian, F. F.; Wang, K. F. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8* (2), 388.
- 124 Papatriantafyllopoulou, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Manessi-Zoupa, E.; Perlepes, S. P. *Z. Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **2006**, *61* (1), 37.
- 125 Papatriantafyllopoulou, C.; Kostakis, G. E.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Plakatouras, J. C. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (7), 2361.
- 126 Cibulka, R.; Čísařová, I.; Ondráček, J.; Liška, F.; Ludvík, J. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2001**, *66* (1), 170.
- 127 Anastasiadis, N. C.; Polyzou, C. D.; Kostakis, G. E.; Bekiari, V.; Lan, Y.; Perlepes, S. P.; Konidaris, K. F.; Powell, A. K. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (46), 19791.
- 128 Chakraborty, I.; Panda, B. K.; Gangopadhyay, J.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (4), 1054.
- 129 Phelps, D. W.; Little, W. F.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (9), 2263.
- 130 Kluge, T.; Bette, M.; Ruffer, T.; Bruhn, C.; Wagner, C.; Ströhl, D.; Schmidt, J.; Steinborn, D. *Organometallics* **2013**, *32* (23), 7090.
- 131 Polyzou, C. D.; Nikolaou, H.; Papatriantafyllopoulou, C.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (44), 13755.
- 132 Polyzou, C. D.; Nikolaou, H.; Papatriantafyllopoulou, C.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (48), 14712.
- 133 Watanabe, M.; Kashiwame, Y.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *Chem. Lett.* **2010**, *39* (7), 758.
- 134 Lynde-Kernell, T.; Schlemper, E. O. *J. Coord. Chem.* **1988**, *16* (4), 347.
- 135 Pathak, M.; Bohra, R.; Mehrotra, R. C.; Lorenz, I.-P.; Piotrowski, H. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629* (14), 2493.

Capítulo III

ALGUNOS CONCEPTOS BÁSICOS EN MAGNETISMO

Definiciones y ecuaciones fundamentales

En este capítulo se presentan los conceptos generales y ecuaciones fundamentales del magnetismo. Algunas de estas ideas serán tratadas en mayor detalle en los capítulos siguientes, donde se introducirán los conceptos más específicos que se requerirán para el análisis del comportamiento magnético de los compuestos obtenidos durante este trabajo.

Cuando un cuerpo se coloca en un campo magnético homogéneo \mathbf{H} , la *inducción magnética* \mathbf{B} en su interior toma el valor

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad 3.1$$

El valor $4\pi\mathbf{M}$ está relacionado con la variación en la densidad de líneas de campo dentro de la sustancia y la magnitud \mathbf{M} se conoce como *magnetización*. Se emplea el Gauss (G) como unidad de \mathbf{B} y el Oersted (Oe) como unidad de \mathbf{H} , a pesar de que \mathbf{H} , \mathbf{B} y \mathbf{M} tienen en realidad las mismas dimensiones en el sistema c.g.s.

A partir de la magnetización se define otra magnitud fundamental en magnetismo, la *susceptibilidad magnética por unidad de volumen*, χ_v

$$\chi_v = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \quad 3.2$$

La susceptibilidad magnética por unidad de volumen es una magnitud adimensional y representa una medida de cómo el material responde a un campo magnético aplicado. Cualquier método experimental que se emplee para determinar el valor de χ_v , se basa en la medida de \mathbf{H} y \mathbf{M} .

Cuando el campo aplicado es muy pequeño, la susceptibilidad se vuelve independiente del valor de \mathbf{H} , y la ecuación 3.2 se simplifica dando lugar a la expresión

$$\mathbf{M} = \chi_v \mathbf{H} \quad 3.3$$

Dado que la magnetización y el campo magnético son vectores, la susceptibilidad es un tensor de segundo orden. La ecuación 3.3 se puede escribir como

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad 3.4$$

donde M_i y H_i son las componentes de la magnetización y el campo respecto a un sistema de coordenadas ortogonales x, y, z . Evaluando el producto en la ecuación 3.4 se puede ver que un campo magnético dirigido exclusivamente en una dirección puede producir una magnetización con componentes en los tres ejes. Por ejemplo, si solamente $H_x \neq 0$ se cumple que:

$$M_x = \chi_{xx} H_x \quad M_y = \chi_{yx} H_x \quad M_z = \chi_{zx} H_x$$

χ es un tensor simétrico, por lo tanto $\chi_{ij} = \chi_{ji}$, o sea que sólo seis elementos de la matriz son independientes. De todas formas, es posible elegir un sistema de coordenadas x, y, z tal que todos los elementos no diagonales sean nulos.

$$\begin{bmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix} \quad 3.5$$

Los elementos χ_i se denominan *susceptibilidades principales*, y las direcciones x, y, z son los *ejes magnéticos principales*. Estos ejes no tienen por qué coincidir con los ejes cristalográficos, y su dirección depende de la simetría del cristal. Un sistema de simetría estrictamente cúbica tiene los tres elementos de matriz iguales, por lo que la susceptibilidad en ese caso puede tratarse como un escalar. Dicho de otro modo, el valor de χ es independiente de la dirección en la que se aplica el campo magnético y por lo tanto, las propiedades magnéticas son isotrópicas.

Si se trata de cristales ortorrómbicos, las tres susceptibilidades principales son diferentes entre sí. En sistemas cristalinos axiales se puede definir un eje de rotación principal, generalmente el eje z y los otros dos quedan determinados en función de este. En estos sistemas las susceptibilidades se suelen llamar paralela y perpendicular respectivamente:

$$\chi_{\parallel} = \chi_z \quad \chi_{\perp} = \chi_x = \chi_y$$

Cuando las medidas de susceptibilidad magnética se realizan en muestras policristalinas, el valor de susceptibilidad determinado se puede aproximar al promedio entre las susceptibilidades en las tres direcciones:

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{\chi_x + \chi_y + \chi_z}{3} = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3} \quad 3.6$$

En la práctica, la susceptibilidad magnética de las sustancias no se expresa en función del volumen de muestra sino de la masa o la cantidad en moles. Se definen la *susceptibilidad gramo* y la *susceptibilidad molar* (χ_g y χ_{mol} respectivamente) considerando la densidad ρ y el peso fórmula (PF) de la sustancia:

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{\rho} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \quad \text{y} \quad \chi_{\text{mol}} = \frac{\chi_v}{\rho} \cdot \text{PF (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \quad 3.7$$

Relaciones análogas a las representadas por las ecuaciones 3.3 y 3.4 se cumplen entre la *magnetización molar* y la susceptibilidad magnética molar. La unidad de magnetización molar es $\text{cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$ o alternativamente, se puede expresar en unidades de $N\beta$, siendo N el número de Avogadro y β el magnetón de Bohr. La correspondencia entre estas unidades es $1 N\beta \cong 5585 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$.

De acuerdo al signo que tome la magnetización, las sustancias se clasifican en diamagnéticas o paramagnéticas. El diamagnetismo es una propiedad intrínseca a toda la materia y surge de la interacción del campo magnético con capas electrónicas completas en los átomos que constituyen al material. En una sustancia diamagnética, la inducción magnética \mathbf{B} es menor que el campo aplicado \mathbf{H} , \mathbf{M} es negativa y por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética (χ_D) también lo es.

Los valores de χ_D son relativamente bajos, del orden de $-(1-100) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; son independientes de la intensidad del campo y de la temperatura. En especies de bajo peso molecular, la susceptibilidad diamagnética puede estimarse considerando el aporte de cada átomo como la suma de las constantes de Pascal.

El paramagnetismo es una consecuencia de la interacción del campo magnético aplicado a una sustancia con los momentos angulares (de espín y orbital) de los electrones desapareados de los átomos que la componen. Es por esto que es una característica de muchos compuestos de coordinación de metales de transición. La magnetización en un compuesto paramagnético es de signo positivo.

La susceptibilidad paramagnética (χ_P) presenta valores de $(1-100) \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, o sea unas cien veces mayor que la susceptibilidad diamagnética. Para valores de \mathbf{H} moderados, χ_P es independiente del campo, sin embargo, sí depende fuertemente de la temperatura.

Como todas las sustancias presentan cierto grado de diamagnetismo, cuando se determina experimentalmente la susceptibilidad magnética de una muestra, lo que se observa es en realidad la suma de la componente diamagnética (negativa) y la paramagnética (positiva)

$$\chi = \chi_D + \chi_P \quad 3.8$$

Durante este trabajo todos los valores de susceptibilidad magnética molar determinados experimentalmente han sido corregidos por la contribución diamagnética. Entonces, se hará referencia a estos como *susceptibilidad* y se los representará simplemente como χ a efectos de facilitar la lectura.

ECUACIÓN DE VAN VLECK Y CASOS PARTICULARES

La magnetización de una sustancia está relacionada con el cambio de energía que se produce en esta cuando es sometida a la acción de un campo magnético, según

$$\mathbf{M} = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{H}} \quad 3.9$$

Como ya se ha mencionado, el signo de la magnetización es diferente si se trata de sustancias diamagnéticas o paramagnéticas. Las primeras tienen magnetización negativa, y tal como se ve en la

ecuación 3.9, la energía de la sustancia aumentará conforme lo haga el gradiente de campo magnético. Por lo tanto, si la sustancia se encuentra en un campo aplicado no homogéneo, la muestra tenderá a moverse en el sentido en que la densidad de líneas de campo disminuye. Por el contrario, las sustancias paramagnéticas se estabilizarán al desplazarse en la dirección de un aumento en el gradiente de campo magnético, o dicho de otro modo, serán atraídas a la región donde el campo es de mayor intensidad.

Desde el punto de vista cuántico, se puede definir una magnetización microscópica de cada estado energético que presenta la molécula:

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} \quad 3.10$$

La magnetización macroscópica molar es la suma de las magnetizaciones microscópicas de acuerdo a la ecuación de distribución de Boltzmann (N es el número de Avogadro y k la constante de Boltzmann):

$$M = N \frac{\sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial H} e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \quad 3.11$$

La ecuación 3.11 es general y no implica ningún tipo de aproximación, pero es difícil de aplicar porque se debería conocer cómo varía la energía de todos los microestados del sistema con H . En 1932 J. H. Van Vleck propuso una simplificación de esta ecuación en base a cuatro aproximaciones:

- La energía de un microestado n se expresa como desarrollo de potencias de H , siendo $E_n^{(0)}$ la energía a campo nulo del nivel n . Se desprecian los términos de orden superior a dos.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 \quad 3.12$$

$E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son los coeficientes de Zeeman de primer y segundo orden respectivamente. De esta manera la expresión para la magnetización microscópica queda

$$\mu_n = E_n^{(1)} + 2E_n^{(2)}H \quad 3.13$$

- Se supone que la variación de energía de cada estado debida al campo magnético aplicado es mucho menor que la energía térmica del sistema. Esta condición se puede conseguir experimentalmente empleando un valor de campo magnético tan bajo como sea necesario a la temperatura de trabajo, tal que $H \ll kT$. Debido a esta aproximación se puede eliminar el término en H^2 y el término exponencial de la ecuación de Boltzmann se aproxima de acuerdo a

$$e^{-E_n/kT} \cong e^{-E_n^{(0)}/kT} \left(1 - \frac{E_n^{(1)}H}{kT} \right) \quad 3.14$$

- Se considera que la magnetización es cero en ausencia de campo. Esto implica que la ecuación no será válida para sustancias con magnetización espontánea. Se elimina el término independiente de H y se llega a la siguiente expresión para la magnetización:

$$M = NH \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}} \quad 3.15$$

- Como se trabaja a valores pequeños de campo se considera que $\mathbf{M}=\chi\mathbf{H}$, sustituyendo en la expresión anterior se llega a la ecuación de van Vleck para la susceptibilidad

$$\chi = N \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)^2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}} \quad 3.16$$

A diferencia de la ecuación general, para aplicar las ecuaciones 3.15 y 3.16 sólo es necesario conocer los valores de energía a campo cero y los coeficientes de Zeeman, que se calculan por teoría de perturbaciones. El Hamiltoniano de Zeeman, \mathbb{H}_{ZE} , describe la interacción entre el campo magnético y el momento angular de los electrones:

$$\mathbb{H}_{ZE} = \beta(\mathbb{L} + g\mathbb{S})H \quad 3.17$$

donde g es el *factor giromagnético* para el electrón libre, y \mathbb{L} y \mathbb{S} son los operadores de momento angular orbital y de espín, respectivamente. Si bien deberían considerarse todos los electrones del sistema, sólo los electrones desapareados contribuyen a la perturbación de Zeeman (a menos que se tenga en cuenta la interacción de configuraciones). Los coeficientes de Zeeman se pueden aproximar a partir del Hamiltoniano anterior las funciones base $|n\rangle$ como:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \mathbb{H}_{ZE} | n \rangle \quad 3.18$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | \mathbb{H}_{ZE} | m \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad 3.19$$

Un caso particular de la ecuación de van Vleck surge cuando se tiene un sistema con un estado fundamental degenerado que no tiene momento orbital de primer orden y la separación con los estados excitados es tan grande que los efectos de segundo orden se hacen despreciables. En ausencia de campo magnético las funciones de espín del término fundamental tienen la misma energía. La degeneración se rompe al aplicar un campo y la variación de energía de cada función será igual al producto del coeficiente de Zeeman de primer orden por el valor del campo magnético (nuevamente, a modo de referencia la energía del estado fundamental se considera nula). En este caso la energía varía en forma lineal con el campo magnético:

$$E_n = M_s g \beta H \quad 3.20$$

Sustituyendo en la ecuación de van Vleck se llega a la relación conocida como *ley de Curie*

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) = \frac{C}{T} \quad 3.21$$

Esta ecuación muestra una relación inversa entre χ y T , y ambas magnitudes se encuentran vinculadas por una constante que depende de la multiplicidad de espín del estado fundamental (C , *constante de Curie*).

La ecuación conocida como *sólo espín* surge de reordenar los términos de la ley de Curie, y de esta forma queda definido un *momento magnético efectivo* como:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{S(S+1)} \quad 3.22$$

Este μ_{ef} tiene un uso bastante limitado, ya que debe cumplirse la ley de Curie para que sea independiente de la temperatura y además, supone que el espín de los centros magnéticos es la única magnitud que afectará al momento magnético total de la molécula. De todas formas, se puede utilizar para diferenciar configuraciones de alto o bajo espín en complejos que presenten ambas posibilidades.

ECUACIÓN DE BRILLOUIN

Cuando la relación H/kT aumenta ya no es válido aplicar la ecuación de Van Vleck para calcular la magnetización de una muestra. Si se mantiene la condición de que el estado fundamental no presenta contribución orbital, puede demostrarse que la magnetización depende del campo aplicado, de la temperatura y de la multiplicidad de espín del estado fundamental según

$$M = Ng\beta S B_S(y) \quad 3.23$$

en que la función $B_S(y)$ es la función de Brillouin definida como

$$B_S(y) = \left[\frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \right] \quad 3.24$$

siendo $y = g\beta S \frac{H}{kT}$

Se puede verificar que cuando H/kT es pequeña la relación anterior se reduce a $M = \chi H$ con la susceptibilidad dada por la ley de Curie. En cambio si H/kT es grande, la función de Brillouin tiende a uno y M tiende a un valor constante, la magnetización de saturación M_{sat}

$$M_{sat} = Ng\beta S \quad 3.25$$

DESVIACIONES DE LA LEY DE CURIE

El comportamiento magnético de una sustancia puede apartarse de la ley de Curie, por ejemplo, cuando existen interacciones entre los centros magnéticos. Fenómenos como el ferromagnetismo, el ferrimagnetismo o el antiferromagnetismo, son el resultado de interacciones extendidas entre los centros portadores de espín, que en principio pueden tener lugar en cualquier sustancia paramagnética si la temperatura desciende lo suficiente.

Los estudios de propiedades magnéticas de compuestos de coordinación se realizan generalmente al estado sólido, y aunque la estructura de la sustancia en estudio consista de moléculas discretas, pueden darse interacciones de baja intensidad entre los centros magnéticos, que por lo tanto no pueden considerarse aislados.

La descripción más simple del comportamiento de compuestos paramagnéticos en los que se observan interacciones débiles, se conoce como la aproximación de campo molecular, en la que se agrega una perturbación adicional al término de Zeeman. El Hamiltoniano de espín correspondiente es

$$\mathbb{H} = g\beta S_z H - zJ \langle S_z \rangle S_z \quad 3.26$$

donde J es el parámetro de interacción entre dos centros magnéticos vecinos, z es el número de vecinos interactuantes con el centro magnético y $\langle S_z \rangle$ es el valor medio de la componente z del operador de

espín. En la ecuación 3.26 el campo magnético H se considera dirigido en dirección z y el factor g se considera isotrópico.

De acuerdo al valor de J la interacción entre los centros magnéticos será ferromagnética ($J > 0$) o antiferromagnética ($J < 0$), en cuyo caso los espines de centros vecinos se alinearán en forma paralela o antiparalela respectivamente. Los valores propios del Hamiltoniano 3.26 quedan dados por

$$E(S, M_S) = M_S (g\beta H - zJ \langle S_z \rangle) \quad 3.27$$

$\langle S_z \rangle$ se calcula a partir de la ley de distribución de Boltzmann con una expansión de primer orden. Por este procedimiento se obtiene la relación

$$\langle S_z \rangle = -\frac{S(S+1)g\beta H}{3kT - zJS(S+1)} \quad 3.28$$

Para un sistema poliatómico en la aproximación del campo molecular, la magnetización puede expresarse como

$$M = -Ng\beta \langle S_z \rangle \quad 3.29$$

Por lo tanto la susceptibilidad magnética es

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2 S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} = \frac{C}{T - \theta} \quad 3.30$$

Esta expresión se conoce como la *ley de Curie-Weiss*, donde C es la constante de Curie y θ es la constante de Weiss:

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad 3.31$$

En el marco de este modelo, un valor de θ positivo indica interacciones intermoleculares ferromagnéticas, y al disminuir la temperatura el valor de χT observado será mayor. Por el contrario, si la muestra presenta θ negativo, presenta interacciones antiferromagnéticas y una disminución de la temperatura generará una disminución en χT . Esta desviación de la ley de Curie será más pronunciada cuanto menor sea la temperatura. Los valores de energía de la ecuación 3.27 pueden ser expresadas como

$$E(S, M_S) = M_S g\beta (H + H') \quad 3.32$$

donde H' (campo de intercambio molecular) se define según la expresión

$$H' = \frac{zJ\chi H}{N\beta^2 g^2} \quad 3.33$$

Las limitaciones de la ley de Curie no se deben únicamente a la presencia de interacciones entre los centros magnéticos. También se observan desviaciones de dicha ley debidas al fenómeno conocido como *desdoblamiento a campo cero* (ZFS por su sigla en inglés, *zero-field splitting*) que da lugar a una anisotropía en las propiedades magnéticas.

El desdoblamiento a campo cero se observa en complejos cuya simetría no sea estrictamente cúbica y en los que simultáneamente el término fundamental, de espín mayor o igual a uno, no presente contribución orbital de primer orden. El acoplamiento espín-órbita de segundo orden con los estados excitados puede provocar un desdoblamiento de los componentes de Zeeman en el estado fundamental aún en ausencia de campo magnético. El operador efectivo que describe a este fenómeno es un Hamiltoniano de espín que incluye un parámetro que contempla la contribución orbital (D) y su expresión depende de cuál sea la distorsión en la simetría del complejo. La energía de ZFS es usualmente del orden de cm^{-1} en complejos de metales 3d, por lo que este efecto será relevante solamente a bajas temperaturas.

El ZFS es, por ejemplo, característico de los complejos de níquel(II) en entornos octaédricos, por lo cual será discutido en profundidad al presentarse el estudio magnético de ese grupo de compuestos en el Capítulo VI.

Finalmente, es importante mencionar que en sistemas no isotrópicos, el factor giromagnético debe ser considerado un tensor de segundo orden. Teniendo en cuenta las mismas consideraciones que para χ , el tensor g también puede ser diagonal. En el caso más general, de un sistema con distorsión rómbica, las tres componentes de g son diferentes. Análogamente, en un sistema con distorsión axial se definen g perpendicular (g_{\perp}) y g paralela (g_{\parallel}).

Generalmente no es posible determinar el valor de cada componente g_u a partir de una medida de susceptibilidad magnética promedio en muestras policristalinas. Esto supondría un número excesivo de parámetros en el ajuste de los datos experimentales, que en el mejor de los casos sólo conduce a valores fuertemente correlacionados para las distintas componentes de g . Para estos casos resulta particularmente útil realizar un espectro de resonancia paramagnética electrónica.

Cuando la muestra se somete a radiación de frecuencia en la región de microondas, en presencia de un campo magnético variable, los niveles energéticos se desdoblán por efecto Zeeman y tienen lugar transiciones electrónicas entre dichos niveles al alcanzarse el campo de resonancia H_{res} . Las transiciones permitidas son aquellas en las que $\Delta M_s = 1$. Dado un campo magnético externo, la energía de la transición queda determinada por el factor g de la muestra:

$$\Delta E = g\beta H_{\text{res}} \quad 3.34$$

Para sistemas anisotrópicos se observan dos señales en el espectro si la distorsión es axial (componentes paralela y perpendicular de g) y tres señales si la distorsión es tetragonal (g_x, g_y, g_z). En el Capítulo V se presentarán y analizarán en mayor detalle los espectros de resonancia electrónica de varios complejos de Cu^{II} .

Bibliografía

- Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, 1993.
- Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag, 1986.
- Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications, 2008.
- *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; Solomon, E. I., Lever, A. B. P., Eds.; Wiley-Interscience, 2006; Vol. 1 Methodology.
- Bersuker, I. B. *Electronic structure and properties of transition metal compounds. Introduction to the theory.*, segunda ed.; Wiley, 2010.

Capítulo IV

SÍNTESIS Y ESTRUCTURA DE COMPLEJOS DE COBRE

Estrategia general para la síntesis de complejos de cobre(II)

El procedimiento general de obtención de los nuevos compuestos consiste en la disolución de una sal de cobre y el ligando mpkOH en un disolvente adecuado a temperatura ambiente. Adicionalmente, en algunos casos se procede al agregado de un ligando auxiliar, de una base o de ambos. Dado que la naturaleza de los productos posibles puede depender de numerosas variables en las condiciones particulares de cada síntesis, el estudio de estos sistemas ha comenzado con un diseño experimental inspirado en un factorial simple del tipo 2^k , en donde se evalúan los efectos de la variación de k factores, a dos niveles cada uno.

Concretamente en nuestro caso, se decidió estudiar inicialmente el efecto de las siguientes variables en los resultados de las síntesis (entre paréntesis se indican los niveles correspondientes):

- naturaleza de la sal de cobre de partida (nitrato o perclorato)
- relación molar entre Cu^{II} y mpkOH (1:1 o 1:2)
- disolvente empleado (metanol o acetonitrilo)
- base (presente o ausente)
- agitación (mínima o 24 horas)

Luego, en una segunda etapa, se investigaron los resultados de la adición de un ligando auxiliar, en distintas relaciones molares respecto al ion Cu^{II} .

Las sales $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fueron seleccionadas debido a la baja capacidad coordinante de los aniones nitrato y perclorato, en comparación con el mpkOH u otros ligandos adicionales. En cuanto a la relación molar $\text{Cu}:\text{mpkOH}$, se decidió trabajar inicialmente con relaciones 1:1 y 1:2 porque son las que, en principio, resultan adecuadas para favorecer la formación de especies de nuclearidad alta; un aumento de la cantidad de ligando es más probable que resulte en la formación de especies

mononucleares y por otra parte, utilizarlo en defecto respecto a la sal de cobre puede resultar en cantidades muy pequeñas de producto (considerando que el rendimiento esperado para estas síntesis es bajo). La base empleada en el diseño factorial fue hidróxido de sodio y se agregó en relación molar 1:1 con mpkOH. Los disolventes se eligieron por su polaridad intermedia, permitiendo la disolución tanto de las sales de cobre como de los ligandos orgánicos. Por último, en este trabajo los ligandos auxiliares estudiados fueron los pseudohaluros SCN^- , N_3^- y CNO^- , y la 2-hidroxipiridina (pyOH).

Para cada mezcla de reacción se hacen dos corridas, una en la que se agita sólo el tiempo mínimo necesario para facilitar la disolución de reactivos (quince minutos aproximadamente) y otra con agitación continua a temperatura ambiente durante 24 horas. Si durante este período de tiempo se observa la formación de una cantidad pequeña de sólido amorfo, el mismo se separa por filtración y se continúa trabajando con la disolución. Idealmente, se busca que los productos formados se puedan separar de la disolución madre por cristalización directa o por evaporación del disolvente, pero en muchos casos, la evaporación resulta en la formación de aceites. Cuando esto sucede, el aceite se extrae en un disolvente apropiado que se deja evaporar lentamente o bien se realiza la difusión de un segundo disolvente, en general de polaridad baja.

A partir de este procedimiento general se hicieron luego variantes de acuerdo a los resultados obtenidos en cada caso, por ejemplo, algunos ensayos que en principio resultaron satisfactorios se repitieron empleando cloruro, sulfato o tetrafluoroborato de cobre, para verificar el efecto del anión sobre el producto final de la síntesis o para mejorar la calidad de los cristales obtenidos. Algunas de las pruebas se hicieron sustituyendo el NaOH por tris(hidroximetil)aminometano (H_2tham), cuya solubilidad es mayor en disolventes orgánicos y además tiene la posibilidad de coordinar al Cu^{II} .

La caracterización de los compuestos obtenidos se realizó mediante espectroscopía infrarroja, análisis elemental de elementos livianos y difracción de rayos X en los casos en que se obtuvo cristales de la calidad adecuada.

Estudios preliminares: compuestos de cobre(II) y mpkOH sin ligando auxiliar

Como se mencionó en la sección anterior, previo a la obtención de complejos de Cu^{II} con *blending* de ligandos, se decidió estudiar el comportamiento de dicho catión únicamente en presencia del ligando principal mpkOH. Para ello se siguió el procedimiento descrito, omitiendo el agregado del ligando auxiliar. Las relaciones molares $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{mpkOH}$ empleadas fueron seleccionadas de forma de explorar posibles variaciones en los productos obtenidos según la cantidad de ligando utilizado, pero sin llegar a un exceso considerable del mismo. Las combinaciones de los factores estudiados dan lugar a un total de treinta y dos ensayos primarios, cuyos resultados se muestran en la tabla IV.1 Del análisis de los mismos es posible extraer varias conclusiones sobre el efecto de las condiciones de reacción frente a los productos obtenidos.

En principio se puede distinguir entre los ensayos realizados en metanol y en acetonitrilo. Las dieciséis mezclas que tenían metanol como disolvente dieron lugar a la formación de productos sólidos

crystalinos o microcrystalinos, algunos de los cuales se han podido caracterizar completamente. Sin embargo, usando acetonitrilo como disolvente se obtuvieron productos sólidos amorfos y aceites en la mayoría de los casos. En estas situaciones, se intentó disminuir la solubilidad del o de los productos formados difundiendo un segundo disolvente en la mezcla de síntesis. Para ello se usaron disolventes de diferente polaridad (agua, acetona, DMSO, diclorometano, éter) pero en todos los casos se obtuvieron nuevamente aceites.

Tabla IV.1 - Resumen de las condiciones de reacción y de los resultados obtenidos.

sal de cobre	Cu:mpkOH	Cu:NaOH	disolvente	agitación	resultado*
perclorato	1:2	-	MeOH	24 h	1
perclorato	1:2	1:2	MeOH	24 h	1
perclorato	1:2	-	MeOH	-	1
perclorato	1:2	1:2	MeOH	-	1
perclorato	1:1	-	MeOH	24 h	2
perclorato	1:1	1:1	MeOH	24 h	2
perclorato	1:1	-	MeOH	-	2
perclorato	1:1	1:1	MeOH	-	2
nitrate	1:1	-	MeOH	24 h	S1
nitrate	1:1	1:1	MeOH	24 h	S1
nitrate	1:1	-	MeOH	-	S1
nitrate	1:1	1:1	MeOH	-	S1
nitrate	1:2	-	MeOH	24 h	S1
nitrate	1:2	1:2	MeOH	24 h	S1
nitrate	1:2	-	MeOH	-	S1
nitrate	1:2	1:2	MeOH	-	S1
perclorato	1:1	-	MeCN	-	-
perclorato	1:1	1:1	MeCN	-	-
perclorato	1:2	-	MeCN	-	-
perclorato	1:2	1:2	MeCN	-	-
perclorato	1:1	-	MeCN	24 h	-
perclorato	1:1	1:1	MeCN	24 h	-
perclorato	1:2	-	MeCN	24 h	-
perclorato	1:2	1:2	MeCN	24 h	-
nitrate	1:1	-	MeCN	-	-
nitrate	1:1	1:1	MeCN	-	-
nitrate	1:2	-	MeCN	-	-
nitrate	1:2	1:2	MeCN	-	-
nitrate	1:1	-	MeCN	24 h	-
nitrate	1:1	1:1	MeCN	24 h	-
nitrate	1:2	-	MeCN	24 h	-
nitrate	1:2	1:2	MeCN	24 h	-

* Resultados: **1** y **2** refieren a los complejos $[Cu(ClO_4)(mpkO)(mpkOH)]_n$ y $[Cu_3(OH)(ClO_4)_2(mpko)_3] \cdot MeOH$ respectivamente; S1 es un sólido microcrystalino cuya fórmula no pudo determinarse.

A partir de las ocho combinaciones realizadas con nitrato de cobre en metanol se obtuvieron productos sólidos cristalinos (S1) que fueron caracterizados por análisis elemental e IR. Estos sólidos se forman en el momento de la mezcla únicamente cuando se parte de una relación molar Cu:mpkOH:NaOH 1:2:2 e independientemente del tiempo total de agitación. Luego, por evaporación lenta del disolvente se obtienen cristales en todos los ensayos, pero en muy poca cantidad y de calidad insuficiente para ser estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

El resultado es bastante diferente cuando se emplea perclorato como fuente de cobre. A partir de estos ensayos se ha logrado obtener los complejos $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{mpkO})_3] \cdot \text{MeOH}$ (**2**). De todas las condiciones de reacción investigadas, la única que tiene efecto sobre la naturaleza del producto obtenido es la relación molar Cu:mpkOH empleada; cuando se colocan los reactivos en relación 1:2 y 1:1 se obtienen **1** y **2** respectivamente, en acuerdo con la estequiometría de cada complejo.

En aquellas síntesis en las que se empleó base se obtiene una cantidad abundante de los productos como sólidos microcristalinos, luego de unos minutos de agitación. Se verifica entonces que el agregado de hidróxido de sodio aunque afecta el grado de protonación del ligando no influye sobre la naturaleza del producto obtenido, pero sí en la cantidad. En todos los casos, una vez filtradas las disoluciones se las deja en reposo. Por evaporación del disolvente, luego de una semana se obtienen monocristales que son estables al aire y se lavan con metanol.

En base a los resultados obtenidos en esta fase del trabajo, a continuación se realizaron algunas modificaciones. La primera de ellas se propuso una vez conocida la estructura del compuesto **1**, que es una cadena de iones cobre hexacoordinados en la que una de las posiciones de coordinación está ocupada por aniones perclorato. En la estructura por difracción de rayos X se encuentra que dichos aniones presentan un desorden aleatorio tal que no permiten una buena resolución de la misma. Se decidió investigar entonces si se podría obtener una cadena análoga a **1** con un anión diferente. Para ello se realizaron ensayos en los que se utilizó tetrafluoroborato de cobre como sal de partida. Cuando la síntesis se realizó en las condiciones de obtención de **1**, no fue posible aislar un sólido puro, obteniéndose en cambio un producto cristalino de color verde siempre impurificado con exceso de ligando. En cambio, este producto pudo ser aislado puro y en mayor rendimiento al cambiar el disolvente por agua, resultando ser el complejo mononuclear $[\text{Cu}\{(\text{mpkO})_2\text{BF}_2\}(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (**3**) en el que $(\text{mpkO})_2\text{BF}_2$ representa al ligando tetradentado difluoroboronato de la metil-2-piridilcetoxima (ver Figura IV.1). Se encuentran reportadas más de cincuenta estructuras cristalinas de complejos de metales con ligandos análogos, la mayoría de ellos formados por reacción de oximas con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a reflujo en disolventes apolares¹⁻¹⁷; sin embargo hay muy pocos ejemplos formados por reacción directa de oximatos metálicos con tetrafluoroborato.^{18,19}

Por otro lado, en la búsqueda de cristales de mayor tamaño del compuesto **2** para ser orientados en las medidas de RPE, se ensayaron varias condiciones de recristalización. Luego de una serie de intentos infructuosos se decidió repetir la síntesis en disolventes de distinta polaridad (acetona, diclorometano, éter, agua). En la síntesis realizada en agua se obtuvieron monocristales verdes cuyo espectro infrarrojo era casi idéntico al de **2**, pero que resultaron ser del complejo mononuclear

[Cu(mpko)(mpkoh)(H₂O)]ClO₄·H₂O (**4**), cuya estructura ya había sido reportada en 2012 pero obtenido por un método diferente.²⁰

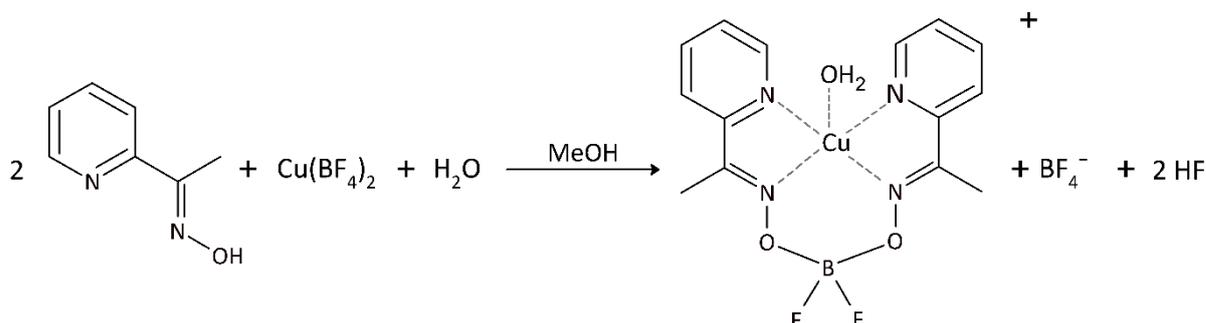


Figura IV.1 - Reacción entre mpkOH y BF₄⁻ para formar el complejo [Cu{(mpkO)₂BF₂}(H₂O)]BF₄ (**3**). (mpkO)₂BF₂ = 5,5-difluoro-2,8-di(piridin-2-il)4,6-dioxa-3,7-diaza-5-boranona-2,7-dien-5-uro.

A continuación se detallan los procedimientos optimizados que dieron lugar a estos cuatro complejos.

Síntesis de [Cu(ClO₄)(mpkO)(mpkoh)]_n (**1**)

Se disuelve Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0,5 mmol, 185 mg) en 10 mL de MeOH. Se agrega mpkoh (1 mmol, 136 mg) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se observa una disolución color verde oscuro que se deja evaporar lentamente. Luego de una semana se obtienen cristales prismáticos de color verde-rojo que se lavan con MeOH y son adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 16 %. Análisis elemental experimental (calculado): C, 38,25 (38,72); N, 12,41 (12,90); H, 4,41 (3,48) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm⁻¹): 3544 m, 2916 d, 1605 i, 1562 i, 1481 i, 1439 m, 1377 d, 1350 m, 1300 d, 1230 d, 1165 i, 1111 mi, 1092 mi, 1022 m, 988 m, 876 d, 783 i, 748 d, 702 m, 621 i, 555 m, 478 md, 416 md.*

Síntesis de [Cu₃(OH)(ClO₄)₂(mpkO)₃]·MeOH (**2**)

Se disuelve Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0,5 mmol, 185 mg) en 10 mL de MeOH. Se agrega mpkoh (0,5 mmol, 68 mg) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se forma una disolución de color verde sobre la que se agrega, con agitación, NaOH sólido (0,5 mmol, 20 mg). Se observa la formación de un sólido color verde que decanta fácilmente con un rendimiento de 40 %. La mezcla se filtra y la disolución, que mantiene su color, se deja evaporar lentamente. Luego de una semana se obtienen cristales verdes que se lavan con MeOH y resultan adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento de la segunda cosecha: 20 % (total 60 %).

Análisis elemental experimental (calculado): C, 30,94 (31,31); N, 9,93 (9,96); H, 3,08 (3,10) %. Bandas de IR seleccionadas (ν/cm⁻¹): 3422 m, 3099 d, 1603 i, 1551 m, 1474 i, 1422 d, 1377 d, 1339 md, 1267 d, 1161 i, 1121 mi, 1109 mi, 1086 mi, 1049 i, 930 d, 820 md, 783 m, 747 md, 703 m, 657 d, 624 m, 558 md, 508 d, 488 m, 409 d.

* md: muy débil; d: débil; m: intensidad media; i: intensa; mi: muy intensa.

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{mpkO})_2\text{BF}_2](\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4$ (3)

Se disuelve $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 200 mg) en 7 mL de H_2O . Se agrega mpkOH (1 mmol, 136 mg) y se agita hasta disolución total. A medida que el mpkOH se disuelve la disolución toma color verde oscuro. Se deja evaporar lentamente y luego de seis días se obtienen cristales verdes, con forma de prisma rectangular. Se lavan con una mezcla de $\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) y se dejan secar al aire. Rendimiento: 45 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 33,75 (34,50); N, 11,69 (11,49); H, 3,44 (3,31) %. Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3630 m, 3620 m, 3555 m, 3476 m, 1636 d, 1616 m, 1601 m, 1564 d, 1485 m, 1445 d, 1383 i, 1344 m, 1306 md, 1294 md, 1261 d, 1196 m, 1167 i, 1146 mi, 1107 mi, 1092 mi, 1072 mi, 1051 mi, 1034 mi, 968 mi, 895 m, 864 d, 781 i, 746 d, 692 m, 638 d, 606 d, 565 d, 532 m, 521 m, 446 md, 422 d.

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{mpkO})(\text{mpkOH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)

Se disuelve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 185 mg) en 15 mL de H_2O . Se agrega mpkOH (0,5 mmol, 68 mg) y se agita hasta disolución total. A medida que el mpkOH se disuelve la disolución toma color verde oscuro. Se deja evaporar lentamente y luego de tres días se obtienen cristales verdes, con forma de prisma rectangular. Se lavan con agua y se dejan secar al aire. Rendimiento: 13 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 35,85 (35,75); N, 11,67 (11,91); H, 3,82 (4,07) %. Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3447 i, 3092 d, 2923 d, 2850 d, 1603 i, 1560 i, 1481 i, 1438 d, 1375 d, 1303 md, 1235 md, 1162 i, 1120 mi, 1091 mi, 1018 i, 928 d, 899 d, 777 i, 750 d, 699 m, 681 d, 624 i, 559 d, 478 m.

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]_n$ (1)

El compuesto **1** cristaliza en una celda unidad monoclinica en el grupo espacial Pn , la unidad asimétrica está formada por seis cationes Cu^{II} . El complejo puede ser descrito como una cadena en zigzag de iones Cu^{II} hexacoordinados en un entorno octaédrico distorsionado. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por cuatro átomos de nitrógeno de una molécula neutra de mpkOH y un anión mpkO^- que se ubican en disposición *cis*. Una de las posiciones axiales está ocupada por un oxígeno del grupo oximato unido a un Cu^{II} adyacente. La esfera de coordinación se completa con un oxígeno proveniente de un anión perclorato. En la Figura IV.2 se muestra el entorno de coordinación del Cu^{II} y una representación simplificada de la forma en que se unen las unidades mononucleares para formar la cadena. En la tabla VI.2 se encuentran algunos ángulos y distancias de enlace seleccionados.

Las distancias $\text{Cu}-\text{N}$ son cercanas a los 2,0 Å, en acuerdo con lo esperado para este tipo de enlace: en promedio, la distancia $\text{Cu}-\text{N}_{\text{ox}}^{\dagger}$ es de 1,97(6) Å y la distancia $\text{Cu}-\text{N}_{\text{py}}^{\ddagger}$ vale 2,03(7) Å. La distorsión de cada unidad $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ respecto a la geometría octaédrica ideal se puede estimar midiendo el apartamiento de cada catión Cu^{II} respecto al plano ecuatorial medio. Los cationes Cu4 y Cu5

[†] N_{ox} : nitrógeno del grupo oxima/oximato.

[‡] N_{py} : nitrógeno piridínico.

presentan los menores apartamientos respecto de dicho plano, que es nulo para Cu4 y vale 0,027(3) Å para Cu5. Los demás cationes Cu^{II} se encuentran desplazados hacia el oxígeno del puente oximato a una distancia que varía entre 0,042(3) y 0,084(3) Å. Los ángulos entre los planos medios de los ligandos oxima y oximato varían entre 12,65(56)° para Cu2 y 20,27(49)° para Cu3. Estos dos cationes, a su vez, presentan el máximo apartamiento respecto al plano ecuatorial medio correspondiente, siendo de 0,084(3) y 0,072(2) Å respectivamente.

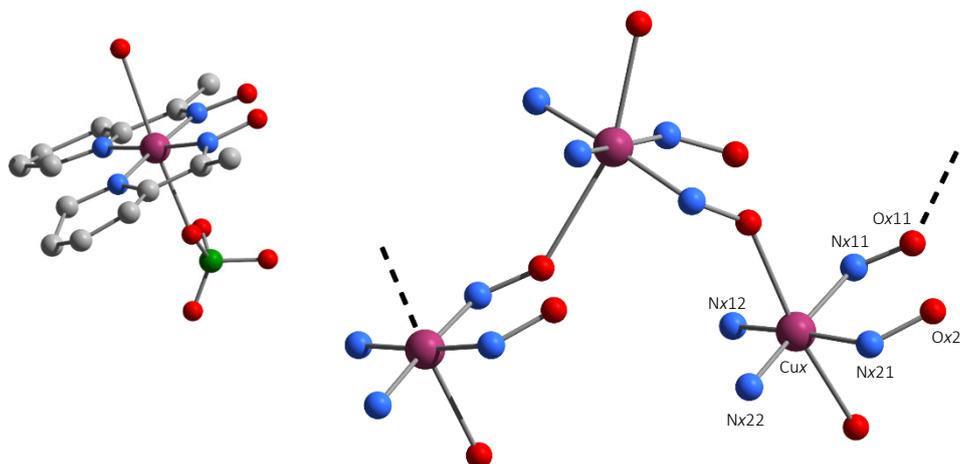


Figura IV.2 - Representación de la estructura de una unidad $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (izquierda); primera esfera de coordinación de tres cationes Cu^{II} consecutivos en **1** (derecha).

Las distancias promedio Cu–O valen 2,62 Å y 2,52 Å para Cu–O_{ox}[§] y Cu–O_{perclorato} respectivamente. Los enlaces se apartan de la normal al mejor plano ecuatorial en ángulos variables. En caso de los enlaces Cu–O_{ox} este apartamiento se encuentra entre 5,2° y 15,0°.

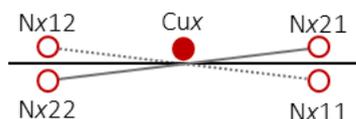


Figura IV.3 - Esquema de la disposición de los átomos de nitrógeno y cobre respecto al plano ecuatorial medio (representado con una línea negra). Los nitrógenos Nx21 y Nx22 corresponden al ligando mpkOH y Nx11 y Nx12 a mpkO⁻.

En lo que respecta a la orientación relativa entre las unidades $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ en una cadena, las mismas se disponen de forma que los planos ecuatoriales de octaedros contiguos forman ángulos de entre 47° y 61°. Además, los ángulos de torsión de los enlaces Cu–N–O–Cu valen entre 109° y 118°. Las distancias entre cationes Cu^{II} adyacentes en la cadena valen entre 5,10 y 5,39 Å.

En la Figura IV.4 se muestra el arreglo de dos cadenas vecinas en la celda unidad. Se representan solamente los cationes y su primera esfera de coordinación para una mejor visualización. Ambas cadenas se vinculan a través de un plano con deslizamiento diagonal paralelo a la cara *ab*. De esta forma, las dos secciones que se encuentran en una celda unidad se orientan en forma antiparalela. La distancia Cu...Cu mínima entre cadenas adyacentes vale 9,2817(33) Å. A pesar de que estas distancias no son

[§] O_{ox}: oxígeno del grupo oxima/oximato.

idénticas, todas ellas son similares con un valor promedio de 9,54 Å.

Tabla IV.2 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **1**.

Distancias					
Cu1-N111	1,914(18)	Cu2-N211	1,948(14)	Cu3-N311	2,086(20)
Cu1-N112	1,988(15)	Cu2-N212	2,061(17)	Cu3-N312	2,036(15)
Cu1-N121	1,955(17)	Cu2-N221	1,985(17)	Cu3-N321	1,913(16)
Cu1-N122	2,003(16)	Cu2-N222	2,043(18)	Cu3-N322	1,968(15)
Cu1-O211	2,566(10)	Cu2-O311	2,504(14)	Cu3-O411	2,464(10)
Cu1-O131	2,500(16)	Cu2-O231	2,623(14)	Cu3-O331	2,537(12)
Cu4-N411	2,014(13)	Cu5-N511	1,884(18)	Cu6-N611	2,000(16)
Cu4-N412	1,986(15)	Cu5-N512	2,038(17)	Cu6-N612	2,035(15)
Cu4-N421	2,000(19)	Cu5-N521	1,950(16)	Cu6-N621	1,988(19)
Cu4-N422	2,080(18)	Cu5-N522	2,010(18)	Cu6-N622	2,157(19)
Cu4-O511	2,763(15)	Cu5-O611	2,689(14)	Cu6-O111	2,743(15)
Cu4-O431	2,492(12)	Cu5-O531	2,478(12)	Cu6-O631	2,459(14)
Ángulos					
N111-Cu1-N112	77,94(68)	N211-Cu2-N212	79,79(62)	N311-Cu3-N312	79,31(70)
N121-Cu1-N122	80,03(68)	N221-Cu2-N222	78,60(70)	N321-Cu3-N322	79,29(65)
N111-Cu1-N121	95,60(72)	N211-Cu2-N221	92,46(63)	N311-Cu3-N321	93,71(72)
N112-Cu1-N122	106,70(63)	N212-Cu2-N222	108,77(69)	N312-Cu3-N322	108,33(63)
N111-Cu1-N122	171,63(69)	N211-Cu2-N222	170,71(63)	N311-Cu3-N322	171,86(69)
N121-Cu1-N112	173,05(67)	N221-Cu2-N212	169,68(69)	N321-Cu3-N312	167,37(66)
O211-Cu1-N111	79,80(54)	O311-Cu2-N211	83,06(49)	O411-Cu3-N311	83,63(55)
O211-Cu1-N112	86,88(47)	O311-Cu2-N212	90,61(56)	O411-Cu3-N312	90,37(47)
O211-Cu1-N121	89,48(53)	O311-Cu2-N221	95,24(58)	O411-Cu3-N321	99,38(50)
O211-Cu1-N122	107,14(47)	O311-Cu2-N222	100,10(57)	O411-Cu3-N322	93,37(48)
O211-Cu1-O131	160,04(44)	O311-Cu2-O231	168,94(45)	O411-Cu3-O331	167,39(37)
O131-Cu1-N111	80,68(63)	O231-Cu2-N211	86,87(46)	O331-Cu3-N311	84,02(59)
O131-Cu1-N112	93,05(57)	O231-Cu2-N212	83,09(53)	O331-Cu3-N312	84,89(51)
O131-Cu1-N121	88,35(62)	O231-Cu2-N221	89,74(54)	O331-Cu3-N321	83,91(54)
O131-Cu1-N122	92,01(57)	O231-Cu2-N222	90,55(53)	O331-Cu3-N322	99,21(52)
N411-Cu4-N412	81,72(57)	N511-Cu5-N512	80,30(72)	N611-Cu6-N612	81,39(63)
N421-Cu4-N422	81,68(75)	N521-Cu5-N522	77,69(71)	N621-Cu6-N622	79,08(74)
N411-Cu4-N421	90,04(66)	N511-Cu5-N521	95,55(71)	N611-Cu6-N621	93,86(72)
N412-Cu4-N422	107,45(67)	N512-Cu5-N522	106,45(72)	N612-Cu6-N622	106,09(67)
N411-Cu4-N422	169,18(62)	N511-Cu5-N522	173,24(74)	N611-Cu6-N622	169,81(66)
N421-Cu4-N412	168,29(72)	N521-Cu5-N512	174,97(69)	N621-Cu6-N612	174,01(72)
O511-Cu4-N411	89,29(44)	O611-Cu5-N511	80,76(58)	O111-Cu6-N611	78,93(51)
O511-Cu4-N412	84,35(52)	O611-Cu5-N512	83,70(55)	O111-Cu6-N612	83,70(51)
O511-Cu4-N421	103,96(62)	O611-Cu5-N521	92,86(53)	O111-Cu6-N621	91,82(61)
O511-Cu4-N422	85,99(59)	O611-Cu5-N522	99,47(56)	O111-Cu6-N622	108,39(54)
O511-Cu4-O431	161,21(41)	O611-Cu5-O531	170,49(42)	O111-Cu6-O631	170,37(45)
O431-Cu4-N411	106,31(40)	O531-Cu5-N511	90,46(57)	O631-Cu6-N611	97,54(52)
O431-Cu4-N412	87,57(49)	O531-Cu5-N512	91,26(53)	O631-Cu6-N612	86,92(52)
O431-Cu4-N421	86,79(58)	O531-Cu5-N521	91,62(51)	O631-Cu6-N621	97,38(62)
O431-Cu4-N422	80,29(56)	O531-Cu5-N522	89,68(54)	O631-Cu6-N622	76,32(54)

Los átomos donores se numeran de acuerdo al esquema Axyz donde x refiere al átomo de Cu, y al tipo de ligando (en que 1 es mpkO⁻, 2 es mpkOH y 3 es perclorato) y z al átomo donador (N_{ox} es 1, N_{py} es 2 y el oxígeno que coordina es 1 en cualquier ligando).

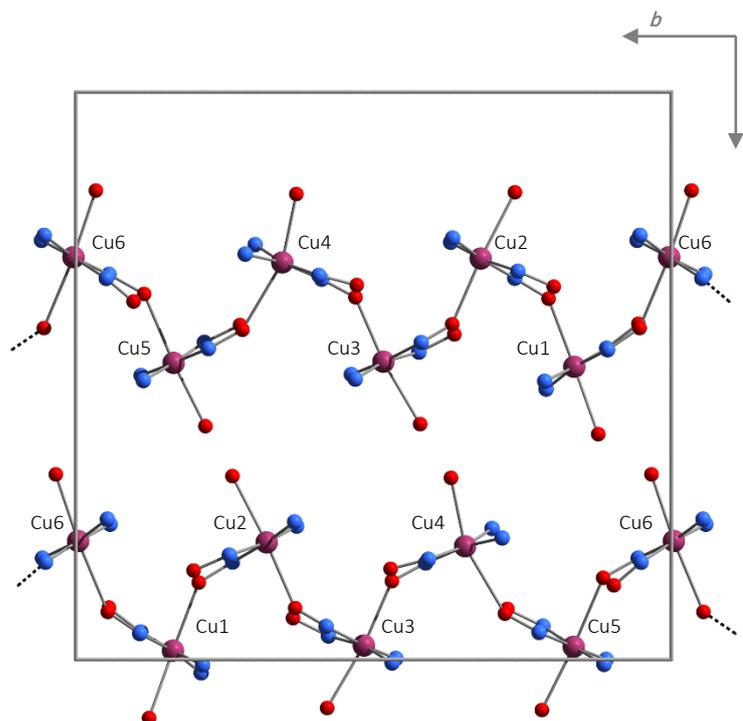


Figura IV.4 - Representación simplificada de la celda unidad de **1** vista en la dirección del eje *a*.



En la Figura IV.5 se muestra la estructura del compuesto **2**. En este complejo los cationes Cu^{II} se ubican en los vértices de un triángulo aproximadamente equilátero, cuyos lados están definidos por tres puentes oximato independientes.

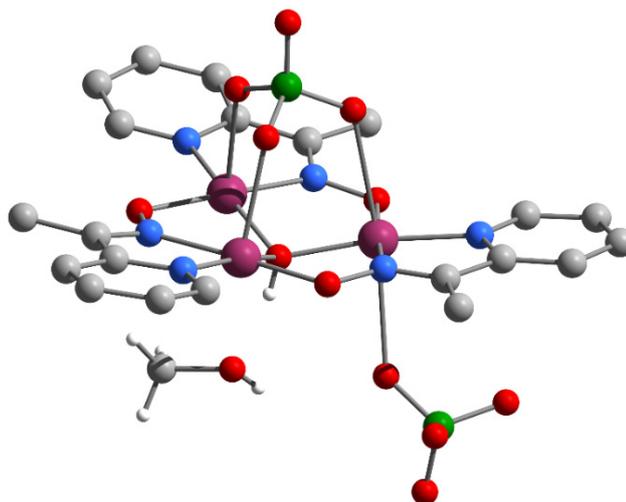


Figura IV.5 - Estructura del complejo $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2(\text{mpkO})_3] \cdot \text{MeOH}$.

Cada mpkO^- está unido a un cobre por los átomos de nitrógeno, formando un anillo quelato de cinco miembros, y al Cu^{II} adyacente por el átomo de oxígeno del grupo oximato en modo de coordinación 2.111 según la notación de Harris.²¹ El OH^- coordina a los tres cationes como puente μ_3 . En la figura IV.6 se muestra una vista del triángulo a lo largo del enlace O–H.

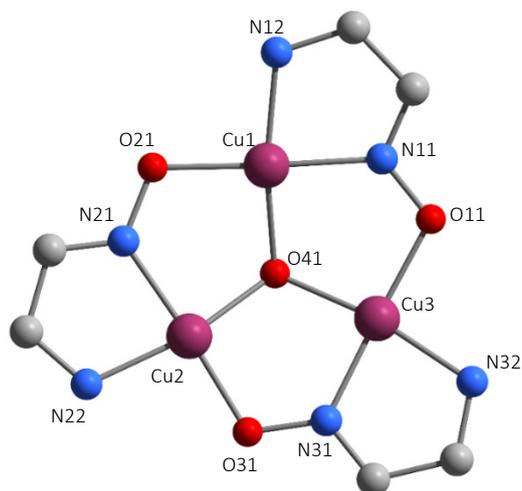


Figura IV.6 - Representación simplificada del triángulo en **2**.

El oxígeno del puente OH^- se encuentra desplazado del plano $\{\text{Cu}_3\}$ a una distancia de $0,568(5)$ Å. Del lado opuesto al OH^- se encuentra un ion perclorato que está unido a los tres Cu^{II} en modo de coordinación 3.1110. Dos de los átomos de cobre (Cu1 y Cu3) se encuentran en un entorno de pirámide de base cuadrada y el tercero presenta un entorno octaédrico, completando su esfera de coordinación con un segundo anión perclorato. Las distancias $\text{Cu}-\text{O}_{\text{perclorato}}$ son muy similares para Cu1 y Cu3 ($2,4215(58)$ y $2,4529(58)$ Å respectivamente). La distancia correspondiente a Cu2 (de entorno octaédrico) es levemente mayor ($2,6688(58)$ Å) igual que la distancia $\text{Cu2}-\text{O61}$ que tiene un valor de $2,6819(58)$ Å (O61 es el átomo donador del perclorato monodentado). Todas se encuentran en el intervalo esperado para distancias de enlace $\text{Cu}-\text{O}$ axial.²² En la figura IV.6 se puede ver la disposición de estos átomos y el plano medio entre los cationes Cu^{II} . Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **2** se encuentran en la tabla IV.3.

Las distancias $\text{Cu}-\text{N}$ valen cerca de $2,0$ Å, en acuerdo con lo esperado para este tipo de enlace. En promedio, la distancia $\text{Cu}-\text{N}_{\text{ox}}$ es de $1,969(3)$ Å y la distancia $\text{Cu}-\text{N}_{\text{py}}$ vale $1,964(6)$ Å. El ángulo de mordida de mpkO^- vale $81,4(5)^\circ$ en promedio.

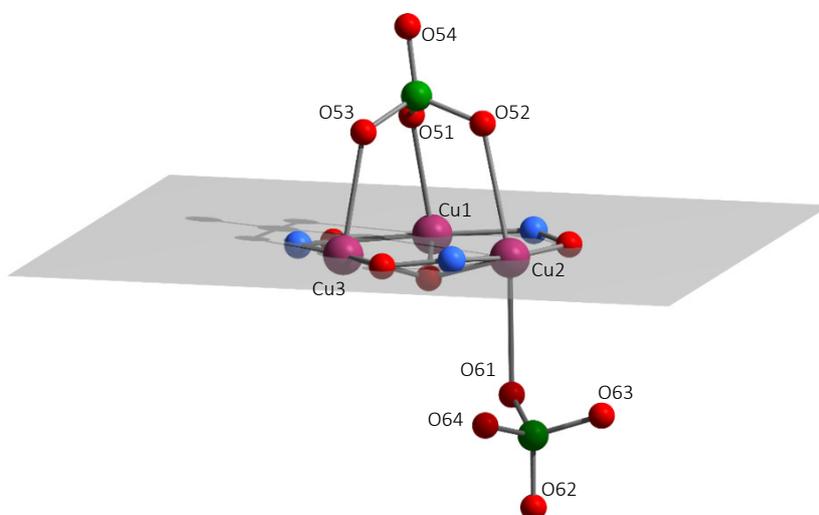


Figura IV.7 - Vista simplificada del entorno de coordinación de los Cu^{II} y los aniones perclorato. En gris se muestra el plano $\{\text{Cu}_3\}$.

El grado de distorsión de las esferas de coordinación de Cu1 y Cu3 respecto a la geometría de pirámide de base cuadrada se puede estimar a través del parámetro τ , que se calcula a partir de los ángulos de enlace que forman los átomos donores con el Cu.²³ Este parámetro toma valores entre 0 (para una geometría ideal de pirámide de base cuadrada) y 1 (para bipirámide trigonal). El valor de τ es 0,19 para Cu1 y 0,17 para Cu3 y la distancia del Cu al plano medio de la base de la pirámide es de 0,0899(1) y 0,109(1) Å respectivamente. Los átomos que definen la base se apartan en un máximo de 0,089 Å del plano medio. Además, el apartamiento de los enlaces apicales respecto a la normal a la base no es muy significativo, siendo de 2,73(15)° y 5,87(15)° para Cu1 y Cu3 respectivamente.

El catión Cu2 se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado. Los átomos que forman el plano ecuatorial se encuentran a una distancia del plano medio que va desde 0,064 a 0,11 Å. El catión Cu2 se encuentra sobre el plano ecuatorial medio. El enlace Cu2–O52 (oxígeno del perclorato puente) se aparta de la posición axial ideal en 3,59(16)°, este apartamiento es mayor para el enlace Cu2–O61 formando un ángulo de 11,19(13)°.

Tabla IV.3 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **2**.

Distancias					
Cu1-N11	1,9715(54)	Cu3-N31	1,9666(56)	Cu2-N21	1,9681(53)
Cu1-N12	1,9681(56)	Cu3-N32	1,9589(69)	Cu2-N22	1,9604(55)
Cu1-O21	1,9158(50)	Cu3-O11	1,9337(56)	Cu2-O31	1,9293(53)
Cu1-O41	1,9445(45)	Cu3-O41	1,9407(52)	Cu2-O41	1,9382(52)
Cu1-O51	2,4215(58)	Cu3-O53	2,4529(58)	Cu2-O52	2,6688(58)
				Cu2-O61	2,6819(58)
Ángulos					
N11-Cu1-N12	80,943(229)	N31-Cu3-N32	81,864(261)	N21-Cu2-N22	81,471(221)
N11-Cu1-O21	176,696(217)	N31-Cu3-O31	176,815(241)	N21-Cu2-O31	173,253(225)
N11-Cu1-O41	88,406(219)	N31-Cu3-O41	88,374(238)	N21-Cu2-O41	89,504(219)
N11-Cu1-O51	91,667(208)	N31-Cu3-O53	95,545(215)	N21-Cu2-O52	89,236(202)
N12-Cu1-O21	95,907(202)	N32-Cu3-O31	96,137(229)	N21-Cu2-O61	83,099(198)
N12-Cu1-O41	165,553(212)	N32-Cu3-O41	166,359(256)	N22-Cu2-O31	95,805(225)
N12-Cu1-O51	93,184(212)	N32-Cu3-O53	91,875(208)	N22-Cu2-O41	169,471(223)
O21-Cu1-O41	94,527(199)	O31-Cu3-O41	93,175(206)	N22-Cu2-O52	95,998(206)
O21-Cu1-O51	89,497(184)	O31-Cu3-O53	86,981(216)	N22-Cu2-O61	90,254(204)
O41-Cu1-O51	96,877(194)	O41-Cu3-O53	98,563(182)	O31-Cu2-O41	93,742(223)
				O31-Cu2-O52	84,898(203)
				O31-Cu2-O61	103,144(201)
				O52-Cu2-O41	89,254(176)
				O52-Cu2-O61	169,301(175)
				O61-Cu2-O41	83,249(185)

El hecho de que uno de los iones Cu^{II} esté coordinado de forma octaédrica hace que este complejo se diferencie de otros triángulos de cobre reportados. Generalmente se trata de estructuras en las que todos los cationes están pentacoordinados y en las que los aniones tetraédricos como perclorato o sulfato suelen comportarse como ligandos bisonodentados, por lo tanto haciendo de puente μ_2 .^{24,25}

La distancia promedio de los Cu^{II} al oxígeno del puente OH⁻ (O41) es de 1,94(1) Å. Las distancias Cu...Cu valen 3,21(1) Å y los ángulos Cu–O41–Cu valen 111,8(7)° en promedio. El valor mínimo en ambos casos corresponde a los cationes Cu1 y Cu3, siendo la distancia 3,2031(14) Å y el ángulo 111,06(25)°. Estos

valores se diferencian de las distancias y ángulos que involucran a Cu2 (3,221(4) Å y 112,47(24)° en promedio), en acuerdo con el entorno químico diferente que presenta este átomo. Tanto los átomos de nitrógeno como los de oxígeno que conforman el puente oximato se encuentran por fuera del plano {Cu₃} y las oximas forman un ángulo con dicho plano que vale entre 6,8° y 10,5°.

El compuesto **2** cristaliza en forma de moléculas neutras con un MeOH de cristalización. La celda unidad es monoclinica y el grupo espacial *P*2₁/*c*, habiendo cuatro unidades de complejo dentro de la misma. La distancia mínima entre cationes Cu^{II} de triángulos diferentes es de 6,173(2) Å y corresponde a los cationes Cu1 y Cu3. La disposición de los triángulos en la celda se muestra en la figura IV.8 en la que se omitieron los átomos de carbono e hidrógeno para mejorar la visualización.

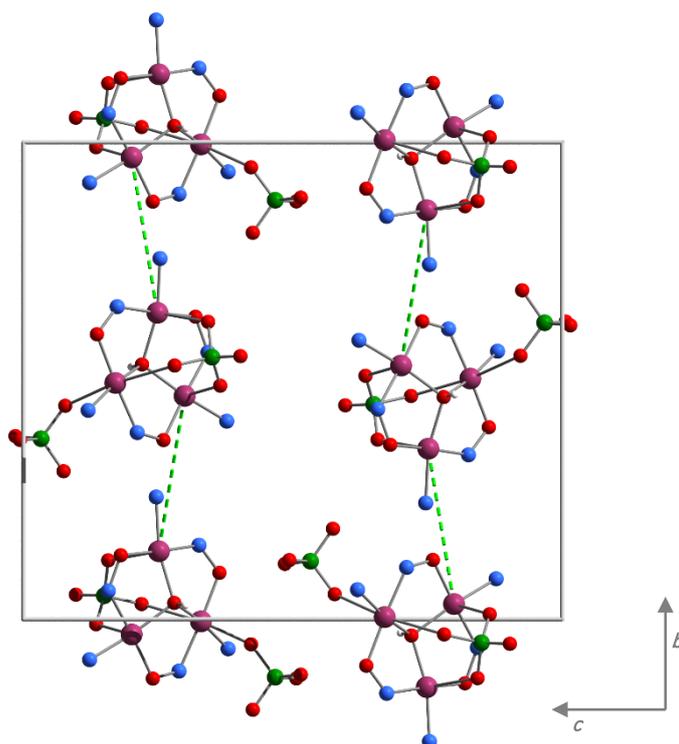


Figura IV.8 - Vista de la celda unidad de **2** en dirección al eje *a*. Las líneas cortadas verdes indican la distancia intermolecular mínima entre cationes Cu^{II}.

En lo que refiere a interacciones de baja energía presentes en la estructura, existen enlaces de hidrógeno entre las moléculas de complejo y las de metanol. Estos enlaces se pueden ver en la figura IV.9, indicados con líneas cortadas en color azul. Las interacciones involucran tanto al grupo hidroxilo como al metilo, que forman enlaces con los átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo oximato más cercano, el perclorato y el puente μ_3 -OH. En la tabla IV.4 se listan los parámetros estructurales correspondientes a cada enlace. La determinación se realizó teniendo en cuenta las definiciones propuestas por Gilli.²⁶

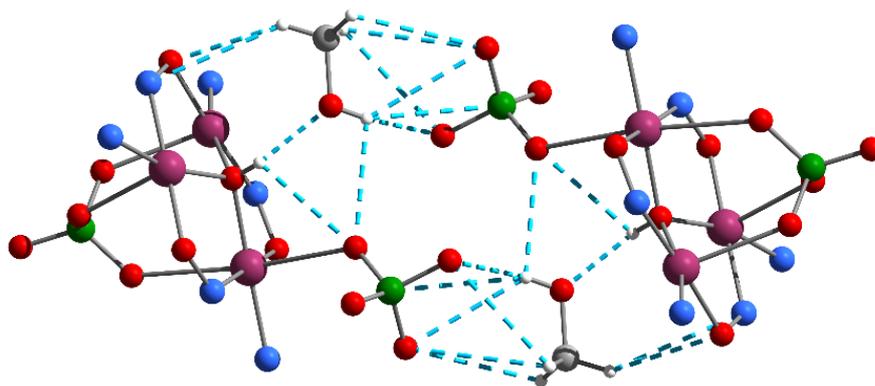


Figura IV.9 - Enlaces de hidrógeno entre dos moléculas del complejo en **2** y dos moléculas de MeOH. Los enlaces de hidrógeno se representan con líneas cortadas azules. Los átomos de carbono e hidrógeno de mpkO^- se omiten para mejorar la visualización.

Tabla IV.4 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **2**.

D—H...A	$d_{\text{D—H}}$ (Å)	$d_{\text{H...A}}$ (Å)	$d_{\text{D...A}}$ (Å)	$\angle \text{D—H...A}$ (°)
C—H1...O11	0,9604(77)	2,6494(57)	3,4162(101)	137,119(489)
C—H1...N11	0,9604(77)	3,0450(57)	3,8263(100)	139,477(481)
O—H...O61	0,8198(57)	2,7685(53)	3,0355(81)	101,146(438)
O41—H...O	0,7496(825)	1,9213(827)	2,6296(77)	157,510(8466)
O41—H...O61	0,7496(825)	2,7518(890)	3,1189(70)	112,713(6808)
C—H2...O62	0,9593(84)	3,0520(56)	3,3548(96)	103,776(282)
C—H2...O63	0,9593(84)	3,1483(59)	3,3421(98)	99,811(279)
C—H3...O63	0,9606(91)	2,9696(58)	3,3421(98)	104,502(473)
O—H...O63	0,8198(57)	2,9018(59)	3,4742(83)	128,743(419)
O—H...O62	0,8198(57)	2,0079(56)	2,7793(81)	156,571(437)



El compuesto **3** consiste de complejos catiónicos mononucleares y aniones BF_4^- . El Cu^{II} se encuentra pentacoordinado en un entorno de pirámide de base cuadrada. El plano ecuatorial queda definido por la especie tetradentada $\{(\text{mpkO})_2\text{BF}_2\}^-$ y la posición axial está ocupada por una molécula de agua. La estructura del ion complejo puede verse en la figura IV.10.

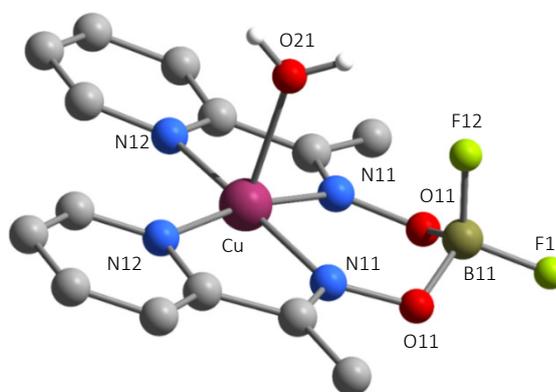


Figura IV.10 - Estructura del catión $[\text{Cu}\{(\text{mpkO})_2\text{BF}_2\}(\text{H}_2\text{O})]^+$ en **3**.

El catión $[\text{Cu}\{(\text{mpkO})_2\text{BF}_2\}(\text{H}_2\text{O})]^+$ posee un plano de simetría que pasa por el Cu^{II} y los átomos de boro, flúor y oxígeno del agua. No hay distorsión respecto a la geometría piramidal (el parámetro τ vale cero) y hay un pequeño desplazamiento del átomo de cobre respecto a la base de $0,1086(9)$ Å. El enlace Cu-O21 forma un ángulo de $1,422(18)^\circ$ respecto a la normal a la base.

Tabla IV.5 - Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados para **3**.

Distancias			
Cu-N11	1,9732(40)	O11-B11	1,4616(63)
Cu-N12	2,0280(42)	B11-F11	1,3844(94)
Cu-O21	2,2251(56)	B11-F12	1,3830(97)
Ángulos			
N11-Cu-N12	79,852(167)	O11-B11-O11*	114,529(225)
N11-Cu-N11*	92,354(163)	O11-B11-F11	105,376(125)
N11-Cu-N12*	170,280(165)	O11-B11-F12	110,253(135)
N12-Cu-N12*	107,254(165)	F11-B11-F12	110,834(630)
O21-Cu-N11	94,136(106)		
O21-Cu-N12	92,227(106)		

* $x, 1/2-y, z$

Este compuesto cristaliza en el grupo espacial $Pnma$ en una celda unidad ortorrómbica. En la figura IV.11 se puede ver cómo se dispone en la celda unidad. Los cationes se ubican alineados a lo largo del eje a y entre ellos se encuentran los aniones tetrafluoroborato. Uno de los enlaces B-F del tetrafluoroborato se encuentra sobre el plano de simetría de la molécula mencionado anteriormente y el átomo de boro se encuentra sobre un centro de inversión de la celda. Debido a esto, todos los átomos de flúor en los aniones generan su respectiva imagen especular.

La distancia mínima entre cationes Cu^{II} vale $7,6474(14)$ Å y corresponde a dos cationes equivalentes en celdas unidad contiguas.

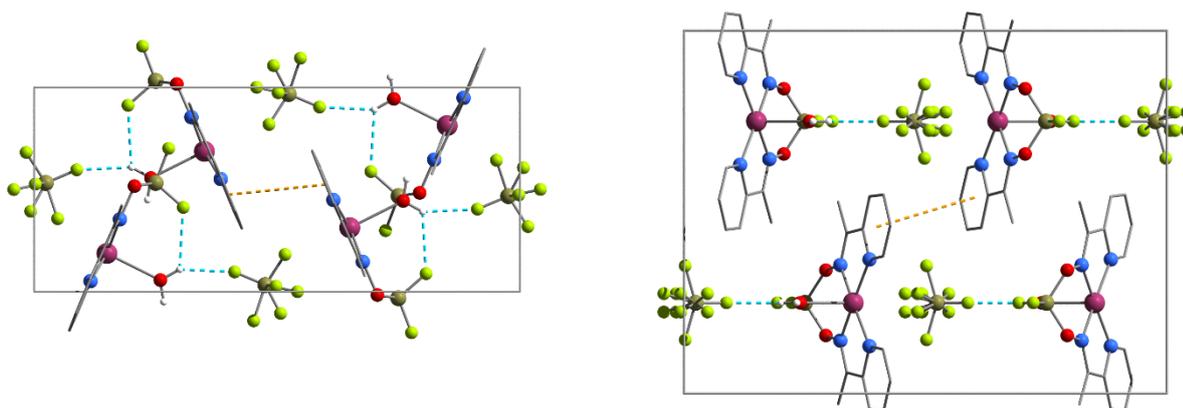


Figura IV.11 - Celda unidad de **3** vista en dirección a los ejes b (izquierda) y c (derecha). La dirección horizontal corresponde al eje a . Las líneas cortadas azules representan a los enlaces de hidrógeno presentes. Las líneas anaranjadas indican las interacciones π - π .

Los aniones tetrafluoroborato forman un enlace de hidrógeno con la molécula de agua que se encuentra en la posición apical. Esta, a su vez, forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de flúor F12. También se encuentran interacciones de baja energía entre los anillos piridínicos del ligando, se disponen paralelamente y con una distancia entre centroides de $3,8510(1)$ Å.

Tabla IV.6 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **3**.

D—H···A	<i>d</i> D—H (Å)	<i>d</i> H···A (Å)	<i>d</i> D···A (Å)	∠ D—H···A (°)
O21—H21A···F12	0,8273(0)	2,3223(4)	2,8534(5)	122,500(5)
O21—H21A···F3	0,8273(0)	2,0450(1)	2,7816(1)	148,045(2)

[Cu(mpkO)(mpkOH)(H₂O)]ClO₄·H₂O (4**)**

En el complejo **4** el catión Cu^{II} se encuentra pentacoordinado en un entorno de pirámide de base cuadrada. El mpkOH y mpkO⁻ coordinan a través de los átomos de nitrógeno en el plano ecuatorial y la posición axial la ocupa el oxígeno del agua. Los ligandos oxima y oximato interactúan a través de un enlace de hidrógeno intramolecular O—H···O.

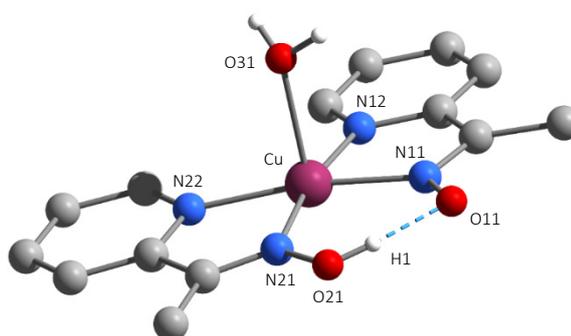


Figura IV.12 - Esquema del catión [Cu(mpkO)(mpkOH)(H₂O)]⁺ en **4**.

El compuesto cristaliza en una celda unidad monoclinica en el grupo espacial *Pc*; en el cristal, los iones y moléculas de agua interactúan a través de enlaces de hidrógeno, formando cadenas a lo largo del eje *a*. La distancia mínima entre los centros metálicos vale 6,3526(10) Å. Un análisis detallado de la estructura se puede encontrar en el trabajo de Zhong.²⁰

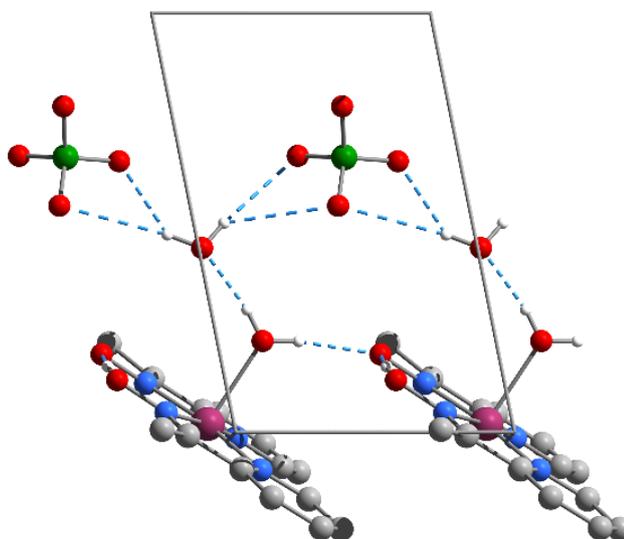


Figura IV.13 - Vista de la celda unidad de **4** en dirección al eje *b*. Se muestra la unión entre cationes, aniones y moléculas de agua a lo largo de *a*.

Compuestos de cobre(II) y mpkOH con pseudohaluros como ligandos auxiliares

Para estudiar las posibilidades de obtención de complejos que contengan pseudohaluros como ligandos, se tomó como punto de partida el diseño experimental descrito al comienzo del capítulo y los resultados obtenidos, incorporando en la síntesis los reactivos correspondientes (azida de sodio, tiocianato o cianato de potasio). Todos los ensayos se realizaron utilizando metanol como disolvente, aunque en algunos casos se decidió repetir el procedimiento en acetonitrilo o agua, para verificar el efecto en la naturaleza o calidad del producto final.

El uso de azida como ligando auxiliar dio lugar a la formación de un producto únicamente, el complejo mononuclear de fórmula $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**5**). Este producto se formó tanto a partir de nitrato como de perclorato de cobre, pero solamente cuando el resto de los reactivos se encontraban en relación molar 1:2 respecto a Cu^{II} (ver tabla IV.7). En todos los ensayos, independientemente de la cantidad de reactivos de partida, se formaron productos sólidos al momento de la mezcla. Cuando los ensayos se realizan a partir de perclorato de cobre, se forma una pequeña cantidad de complejo **2**. Si se utiliza nitrato de cobre, se forma una cantidad apreciable de un sólido verde que no se ha podido recristalizar por lo que no se pudo obtener cristales de calidad adecuada para difracción de rayos X. Sin embargo, tanto el espectro infrarrojo como el análisis elemental de este sólido indicaban que se trataba siempre del mismo producto.

El empleo de tiocianato dio lugar a la formación de diversos compuestos, algunos de los cuales no pudieron ser caracterizados por completo. Los ensayos con perclorato de cobre resultaron en la formación del complejo mononuclear $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**6**). Cuando la sal de partida es nitrato de cobre y en ausencia de base, se forma el complejo $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{mpkOH})]_n$ (**7**). Este se forma únicamente cuando la relación molar $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{SCN}$ es 1:2. Si la cantidad de tiocianato disminuye, se forma el complejo **8** que de hecho, no contiene tiocianato. El producto **8** se obtiene tanto en metanol como en acetonitrilo y también cuando no hay agitación. Este mismo producto se obtiene cuando se usa 1 mmol de tiocianato por mmol de cobre. En todos los casos el rendimiento es muy bajo.

La mayoría de los ensayos con cianato de potasio como ligando auxiliar dieron lugar a la formación de aceites o sólidos amorfos cuando la evaporación del disolvente era casi completa. En algunos casos, al momento de la mezcla de los reactivos, se formaron sólidos amorfos que no fue posible recristalizar. Cuando se utilizó en conjunto con perclorato de cobre se logró obtener una pequeña cantidad de sólido cristalino color marrón, pero de calidad insuficiente para su estudio por difracción de rayos X. En general, los resultados de los ensayos con nitrato de cobre fueron similares, pero en un caso fue posible aislar un producto en el que el cianato no se encuentra como ligando sino como contraión. El complejo $[\text{Cu}_6(\text{OHO})(\text{mpkO})_6(\text{NO}_3)_2](\text{CNO})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**9**) se forma cuando se pone a reaccionar cianato de potasio en relación molar 1:1 con Cu^{II} . Este producto fue obtenido con un rendimiento muy bajo, por lo que su caracterización por análisis elemental y FTIR no pudo ser llevada a cabo.

En la tabla IV.7 se resumen las condiciones de reacción que dieron lugar a estos productos y a continuación se detallan los procedimientos correspondientes.

Tabla IV.7 - Resumen de las condiciones de reacción y productos obtenidos.

ligando auxiliar	sal de cobre	Cu:mpkOH	Cu:auxiliar	Cu:NaOH	agitación	producto
azida	nitrate	1:2	1:2	1:2	24 h	5
tiocianato	perclorato	1:1	1:0,5	-	-	6
tiocianato	nitrate	1:1	1:2	-	-	7
tiocianato	nitrate	1:1	1:0,5	-	24 h	8
cianato	nitrate	1:1	1:1	1:1	24 h	9

Síntesis de [Cu(N₃)(mpkO)(mpkOH)] (5)

Se disuelve Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,5 mmol, 121 mg) en 10 mL de MeOH y se agrega mpkOH (1 mmol, 136 mg). Una vez que se disuelve todo el sólido se agrega NaN₃ (1 mmol, 65 mg) y NaOH (1 mmol, 40 mg). La mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 horas. Se forma un sólido verde que se descarta y la disolución (también de color verde) se deja evaporar lentamente. Luego de un mes se forman cristales de color verde-marrón y forma prismática que son estables al aire y pueden lavarse con MeOH. Rendimiento: 10 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 44,75 (44,72); N, 25,92 (26,02); H, 4,01 (3,92) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3429 m, 3345 d, 3323 d, 3282 md, 3065 m, 3026, 2924 d, 2853 md, 2031 mi, 1985 md, 1601 i, 1535 d, 1474 i, 1383 i, 1354 d, 1331 d, 1250 d, 1155 i, 1107 m, 1055 d, 1022 m, 989 d, 789 i, 694 m, 679 d, 644 d, 557 d, 498 d, 455 m, 413 d.

Síntesis de [Cu(SCN)(mpkO)(mpkOH)] (6)

Se disuelve Cu(ClO₄)₂·6H₂O (1 mmol, 370 mg) en 10 mL de MeOH. Se agrega mpkOH (1 mmol, 136 mg) y KSCN (0,5 mmol, 49 mg), la mezcla se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se forma una disolución de color verde oscuro que se deja evaporar lentamente. Luego de un mes se obtienen cristales prismáticos de color verde que se lavan con MeOH. Rendimiento: 10 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 42,63 (42,39); N, 16,65 (16,48); H, 3,62 (3,56); S, 7,17 (7,55) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3419 m, 3078 md, 2920 d, 2851 md, 2083 mi, 1602 mi, 1553 m, 1472 i, 1439 m, 1373 m, 1265 d, 1173 m, 1159 i, 1107 i, 1086 mi, 1047 m, 1022 md, 988 d, 777 i, 745 d, 702 m, 652 d, 679 d, 623 m, 415 md, 399 md, 370 md.

Síntesis de [Cu(SCN)₂(mpkOH)]_n (7)

Se disuelve Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,25 mmol, 61 mg) en 15 mL de MeOH. Aparte se disuelven mpkOH (0,25 mmol, 34 mg) y KSCN (0,5 mmol, 49 mg) en 15 mL de MeOH. Se mezclan las disoluciones y se agitan durante 15 minutos. Se forma un sólido cristalino verde que se separa por filtración y por evaporación del disolvente se obtienen cristales adecuados para difracción de rayos X luego de una semana. Los sólidos son estables al aire y se lavan con MeOH. Rendimiento: 48 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 34,06 (34,15); N, 17,46 (17,70); H, 2,60 (2,55); S, 18,95 (20,26) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3449 m, 3085 m, 2920 md, 2082 mi, 1603 mi, 1582 d, 1551 i, 1479 mi, 1436 d, 1377 d, 1353 d, 1302 md, 1235 md, 1172 i, 1159 mi, 1105 i, 1085 i, 1063 i, 1016 i, 983 m, 879 m, 775 i, 743 m, 698 m, 680 m, 648 d, 556 md, 520 md, 475 md.

Síntesis de $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{mpkO})_3(\text{NO}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (8)

Se disuelve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 121 mg) en 10 mL de MeOH, se agrega mpkOH (0,5 mmol, 68 mg) y se agita hasta disolución total. A continuación se agrega KSCN (0,25 mmol, 24 mg), se forma una disolución que se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego de dos semanas semitapado se observa la formación de monocristales rómbicos que son estables al aire y se pueden lavar con MeCN. Rendimiento < 5 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 32,88 (33,01); N, 14,68 (14,66); H, 3,41 (3,30) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3448 m, 3068 md, 2924 d, 2855 md, 1601 i, 1581 d, 1547 m, 1474 m, 1439 d, 1420 md, 1384 mi, 1354 i, 1292 d, 1265 d, 1169 i, 1157 i, 1107 m, 1084 i, 1042 d, 979 md, 895 md, 829 md, 783 m, 748 d, 702 m, 656 d, 559 d, 509 d, 490 m.

Síntesis de $[\text{Cu}_6(\text{OHO})(\text{mpkO})_6(\text{NO}_3)_2](\text{CNO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9)

Se disuelve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 121 mg) en 10 mL de MeOH, se agrega mpkOH (0,5 mmol, 68 mg) y se agita hasta disolución total. A continuación se agrega NaOH (0,5 mmol, 20 mg) y KCNO (0,5 mmol, 40 mg), se observa la formación de un sólido color verde. La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, el sólido permanece por lo que se lo separa por filtración y se descarta. La disolución se deja concentrar lentamente y luego de tres semanas se obtienen cristales hexagonales de color verde oscuro. Rendimiento < 5 %.

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

$[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (5) y $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (6)

El compuesto **5** es un complejo mononuclear neutro en el que el catión Cu^{II} se encuentra pentacoordinado en un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada, con un valor de τ igual a 0,37. Las cinco posiciones de coordinación están ocupadas por átomos de nitrógeno. En la base de la pirámide se encuentran los átomos de nitrógeno de mpkOH y mpkO⁻ que se ubican en disposición *cis*, lo que permite la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular en que los átomos aceptor y donador son respectivamente los oxígenos de mpkO⁻ y mpkOH. La quinta posición de coordinación la ocupa un nitrógeno del ligando azida, formando un ángulo de 121,68(36)° (ver figura IV.14), valor que se encuentra dentro de lo esperado para un anión azida como ligando monodentado.²⁷

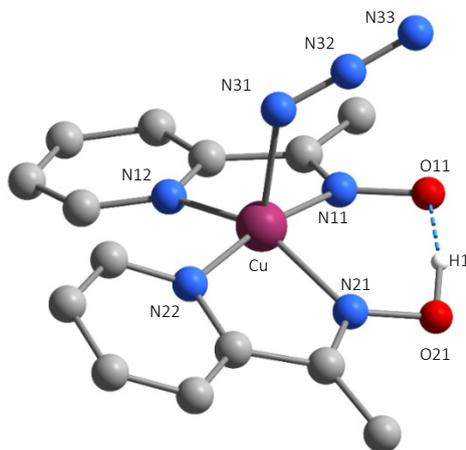


Figura IV.14 - Estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (5), la línea cortada azul representa al enlace de hidrógeno intramolecular.

Las distancias Cu-N se encuentran entre 1,9712(43) y 2,094(42) Å para la base de la pirámide, las más cortas son las Cu-N_{ox}. Los átomos de nitrógeno se apartan del plano medio de la base en una distancia cercana a los 0,2 Å (0,193(4) Å es la distancia mínima, hacia un lado del plano, y la máxima 0,214(4) Å hacia el lado opuesto). Los ligandos mpkOH y mpkO⁻ siguen una disposición como la del esquema IV.3. La distancia del Cu^{II} al plano medio de la base es de 0,3422(7) Å.

Tabla IV.8 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **5**.

Distancias			
Cu-N11	1,9712(43)	O11-H1	1,454(83)
Cu-N12	2,0546(66)	O21-H1	1,032(80)
Cu-N21	2,0031(55)	N31-N32	1,202(6)
Cu-N22	2,0094(42)	N32-N33	1,171(6)
Cu-N31	2,1164(46)		
Ángulos			
N11-Cu-N12	79,56(19)	N31-Cu-N11	95,36(17)
N21-Cu-N22	79,26(18)	N31-Cu-N21	105,50(18)
N11-Cu-N21	93,21(18)	N31-Cu-N12	105,91(18)
N12-Cu-N22	103,57(18)	N31-Cu-N22	92,66(18)
N11-Cu-N22	170,24(16)	Cu-N31-N32	121,68(36)
N21-Cu-N12	148,27(18)	N31-N32-N33	178,5(5)
		O11-H1-O21	166,6 (80)

El complejo cristaliza en una celda unidad monoclinica, en el grupo espacial $P2_1/c$. Hay cuatro moléculas por celda unidad y los elementos de simetría que las vinculan son centros de inversión, ejes tornillo de orden dos, y planos con deslizamiento perpendiculares al eje b . La disposición de las moléculas de **5** en la celda unidad se puede ver en la figura IV.15, en la que se muestran cuatro celdas unidad contiguas vistas en dirección del eje c . En verde se indica la distancia mínima entre átomos de cobre, que vale 6,5395(1) Å. Dentro de la misma celda, las distancias Cu...Cu son superiores a 8 Å.

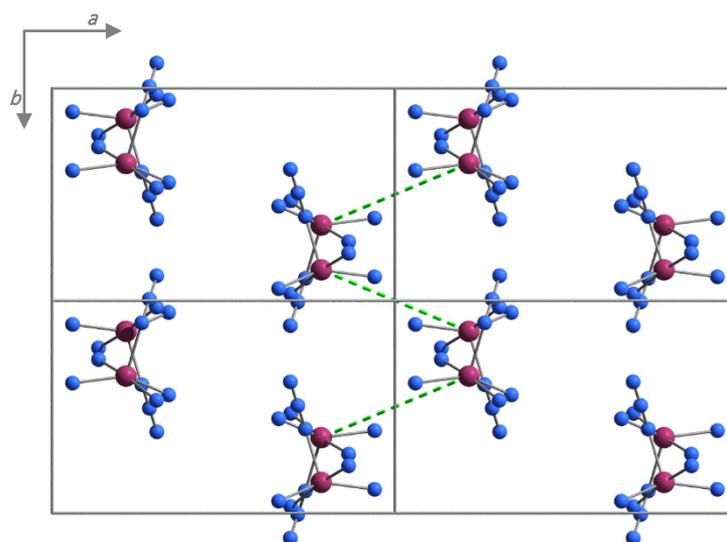


Figura IV.15 - Representación del empaquetamiento de **5**, se muestran únicamente los átomos de cobre y nitrógeno. La línea cortada verde indica la distancia mínima Cu...Cu.

La estructura de la molécula de $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**6**) es análoga a la del complejo anterior. En este caso la posición de coordinación apical está ocupada por el átomo de nitrógeno del anión tiocianato.

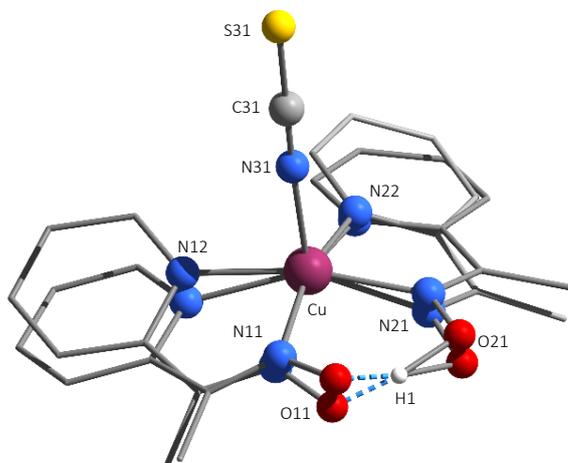


Figura IV.16 - Estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**6**).

Los ligandos mpkOH y mpkO^- se presentan con un cierto grado de desorden, por lo que, a excepción de los átomos de Cu y del tiocianato la estructura de este complejo se ha refinado para dos conjuntos de átomos, con porcentajes de ocupación de 47,3 y 52,7 %. En la figura IV.16 se muestran las dos estructuras, con los átomos de carbono de los ligandos mpkO^- y mpkOH representados como líneas para mejorar la visualización. En la tabla IV.9 se presentan las distancias y ángulos de enlace correspondientes a cada una.

Tabla IV.9 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **6**.

Distancias			
52,7 % de ocupación		47,3 % de ocupación	
Cu-N11	1,963(10)	Cu-N11	2,024(11)
Cu-N12	2,003(6)	Cu-N12	2,086(8)
Cu-N21	1,987(14)	Cu-N21	1,998(15)
Cu-N22	2,067(5)	Cu-N22	2,031(6)
Cu-N31	2,090(4)	Cu-N31	2,090(4)
O21-H1	1,178(80)	O21-H1	1,138(80)
O11-H1	1,360(81)	O11-H1	1,296(81)
Ángulos			
52,7 % de ocupación		47,3 % de ocupación	
N11-Cu-N12	78,30(32)	N11-Cu-N12	77,90(36)
N11-Cu-N21	89,93(45)	N11-Cu-N21	89,44(50)
N11-Cu-N22	144,36(33)	N11-Cu-N22	157,79(33)
N11-Cu-N31	111,56(29)	N11-Cu-N31	111,56(29)
N12-Cu-N21	157,41(39)	N12-Cu-N21	159,00(42)
N12-Cu-N22	105,60(22)	N12-Cu-N22	101,58(26)
N12-Cu-N31	98,02(20)	N12-Cu-N31	103,06(22)
N21-Cu-N22	73,17(39)	N21-Cu-N22	83,84(44)
N21-Cu-N31	104,26(38)	N21-Cu-N31	97,14(41)
N22-Cu-N31	103,05(20)	N22-Cu-N31	90,32(20)
O11-H1-O21	139,4 (67)	O11-H1-O21	164,4 (73)

Las diferentes posiciones de los ligandos oxima y oximato resultan en dos valores de τ que son 0,31 y 0,25 por lo que, como era de esperar, la distorsión de la pirámide es similar en ambos casos. El apartamiento de los átomos de nitrógeno respecto al plano de la base es casi nulo y el de los cationes Cu^{II} es de 0,4097(6) y 0,3679(6) Å para las estructuras de 52,7 y 47,3 % respectivamente.

Al igual que el complejo **5**, la celda unidad de **6** es monoclinica y el grupo espacial es $P2_1/c$. En este caso la distancia mínima entre cationes Cu^{II} vale 6,2826(9) Å, entre moléculas de celdas contiguas. Dentro de cada celda la distancia mínima entre Cu^{II} equivalentes (vinculados por el centro de inversión) es de 7,0866(8) Å.

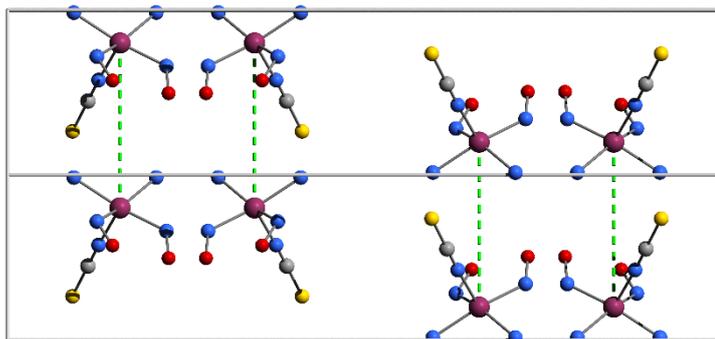


Figura IV.17 - Representación del empaquetamiento de **6**, donde se muestran dos celdas unitarias contiguas vistas en dirección del eje c . Las líneas cortadas verdes indican la distancia mínima $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$.

$[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{mpkOH})]_n$ (**7**)

El complejo $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{mpkOH})]_n$ (**7**) es una cadena en zigzag de iones cobre pentacoordinados en una geometría de pirámide de base cuadrada. La base está formada por cuatro átomos de nitrógeno, dos de ellos provenientes del mpkOH y los otros pertenecen a dos aniones SCN^- . Uno de los aniones SCN^- hace de puente a otro Cu^{II} en modo de coordinación *end-to-end*. Es así que la esfera de coordinación de cada cobre se completa con un átomo de azufre proveniente de estos SCN^- . El ligando puente se encuentra formando un ángulo de 77,803(54)° respecto al plano medio de la base de la pirámide.

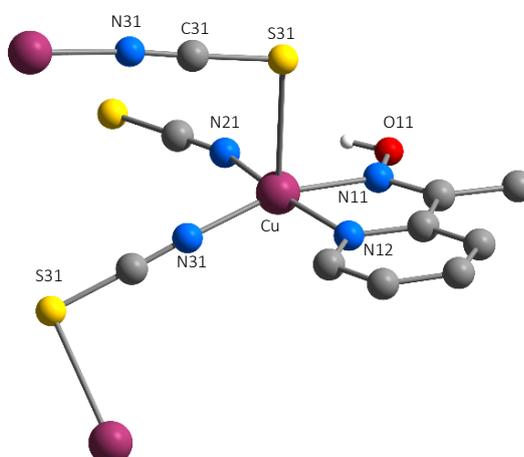


Figura IV.18 - Representación simplificada del entorno de coordinación de los cationes Cu^{II} en **7**.

Las distancias Cu–N_{ox} y Cu–N_{py} son similares a las encontradas en los otros complejos, y son más largas que las distancias Cu–N_{tiocianato} (con valores promedio de 2,001(2) Å y 1,943(2) Å respectivamente). La distorsión de la pirámide respecto a la geometría ideal es baja, con un valor de $\tau = 0,11$. Los átomos de nitrógeno se apartan del plano medio de la base en una distancia pequeña, de 0,1 Å aproximadamente (entre 0,092 Å y 0,104 Å). Los átomos N21 y N31 se ubican de lados opuestos del plano medio y a su vez son los que están a menor distancia del mismo. El Cu^{II} se encuentra a 0,1747(3) Å del plano medio hacia el mismo lado que N21. La distancia mínima Cu^{II}...Cu^{II} en la cadena es de 5,8471(5) Å.

Tabla IV.10 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **7**.

Distancias			
Cu-N11	2,0008(24)	Cu-N31	1,9414(25)
Cu-N12	2,0011(20)	Cu-S31	2,7701(8)
Cu-N21	1,9447(20)		
Ángulos			
N11-Cu-N12	78,794(89)	N12-Cu-S31	87,185(64)
N11-Cu-N21	91,043(92)	N21-Cu-N31	93,910(95)
N11-Cu-N31	163,128(90)	N21-Cu-S31	96,860(67)
N11-Cu-S31	95,302(63)	N31-Cu-S31	100,094(66)
N12-Cu-N21	169,396(93)	Cu-S31-C31	97,856(99)
N12-Cu-N31	95,027(90)		

El complejo cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$ en una celda unidad monoclinica. En la figura IV.19 se representa la celda conteniendo dos tramos de la cadena, vista en dirección del eje a . Las dos cadenas se orientan una respecto a la otra en forma antiparalela. La distancia mínima entre cationes Cu^{II} (señalada en la figura con una línea cortada verde) vale 4,6149(5) Å. Esta distancia corresponde a cationes de cadenas diferentes vinculados por un centro de inversión.

En una misma cadena existen interacciones π del tipo *edge-to-face*²⁸ entre los núcleos aromáticos de los ligandos mpkOH que coordinan a dos cationes Cu^{II} contiguos. Estas interacciones se indican en la figura como líneas cortadas anaranjadas. La distancia entre el átomo de carbono de un anillo y el centroide del otro es de 3,6954(29) Å. Los planos de los anillos forman un ángulo de 38,989(89)°.

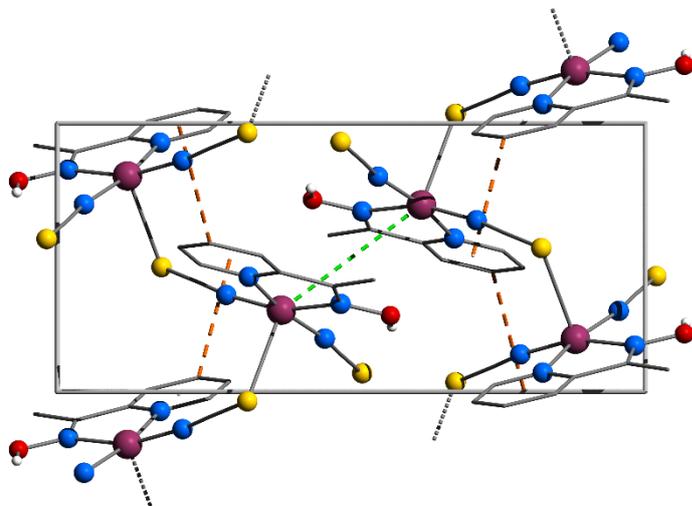


Figura IV.19 - Vista de la celda unidad de **7** en dirección del eje a . Las líneas anaranjadas representan las interacciones entre los anillos piridínicos. La línea verde indica la distancia mínima entre cationes Cu^{II}.

Otras interacciones presentes son los enlaces de hidrógeno formados por el grupo OH⁻ del mpkOH. Este grupo forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el nitrógeno del tiocianato terminal coordinado al mismo catión Cu^{II}. Además forma tres enlaces intermoleculares, dos de ellos con nitrógenos del mpkOH que coordina al catión Cu^{II} más cercano y el tercero con el azufre de un anión tiocianato puente. Estos enlaces se muestran en la figura IV.20 y los parámetros estructurales correspondientes se encuentran en la tabla IV.11.

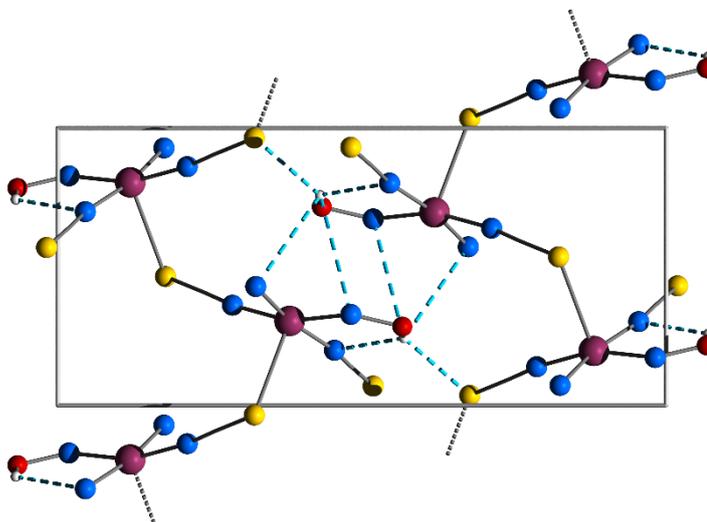


Figura IV.20 - Vista de la celda unidad de **7** en dirección del eje *a*. Las líneas azules representan los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura. Se omiten los átomos de carbono e hidrógeno del ligando mpkOH.

Tabla IV.11 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **7**.

D—H···A	<i>d</i> D—H (Å)	<i>d</i> H···A (Å)	<i>d</i> D···A (Å)	∠ D—H···A (°)
O11—H···N21	0,8206(20)	2,3776(26)	2,9590(33)	128,501(145)
O11—H···N11	0,8206(20)	3,4947(22)	3,6557(31)	94,777(149)
O11—H···N12	0,8206(20)	3,3992(20)	3,7196(27)	106,748(142)
O11—H···S31	0,8206(20)	2,5821(6)	3,2162(19)	135,125(138)

[Cu₃(OH)(mpkO)₃(NO₃)₂·1,5H₂O (**8**)

En la figura IV.21 se presenta la estructura del complejo [Cu₃(OH)(mpkO)₃(NO₃)₂] (**8**), que es un triángulo de iones Cu^{II} cuya estructura es similar a la de [Cu₃(OH)(ClO₄)₂(mpkO)₃] (**2**). Sin embargo, una diferencia importante entre ellos es que en **8** los tres cationes Cu^{II} se encuentran pentacoordinados en un entorno de pirámide de base cuadrada.

El oxígeno del puente OH⁻ se encuentra desplazado del plano {Cu₃} a una distancia de 0,6465(49) Å. Del lado opuesto al OH⁻ se encuentra un ion nitrato que está unido a dos de los cationes Cu^{II} en modo de coordinación 2.110. El tercer catión completa su esfera de coordinación con un segundo anión nitrato monodentado, que se ubica hacia el mismo lado del plano {Cu₃} que el OH⁻, formando un enlace de hidrógeno con este último. Las distancias Cu—O_{nitrato} son muy similares para Cu1 y Cu3 (2,2895(41) y 2,3705(40) Å respectivamente), la distancia correspondiente a Cu2 es un poco mayor (2,6906(54) Å). Todas se encuentran en el intervalo esperado para distancias de enlace Cu—O axial.²² Las distancias

Cu–N valen en promedio 1,964(5) Å, no habiendo una diferencia entre los enlaces Cu–N_{ox} y Cu–N_{py}. Las distancias de enlace Cu–O_{ox} también son muy similares entre ellas, con un valor promedio de 1,924(7) Å. El ángulo de mordida de los aniones mpkO⁻ vale 81,58(7)° en promedio. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **8** se encuentran en la tabla IV.11.

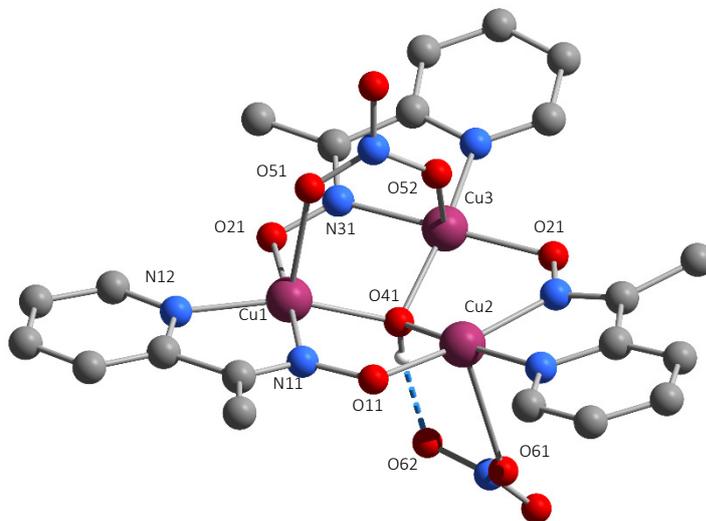


Figura IV.21 - Estructura del complejo $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{mpkO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**8**).

Los tres cationes Cu^{II} presentan valores del parámetro τ que son diferentes. El menor de ellos corresponde a Cu2 ($\tau = 0,02$) y los otros valen 0,25 y 0,13 para Cu1 y Cu3 respectivamente. A su vez las distancias de los cationes Cu^{II} al plano medio de la base de la pirámide vale 0,0499(7) Å para el primero y son mayores (0,0996(7) Å y 0,1275(7) Å) para Cu1 y Cu3. En cualquiera de los tres casos los átomos que forman la base no presentan un apartamiento mayor a 0,088 Å del plano medio, sin embargo los enlaces apicales se apartan de la normal a la base en ángulos que van desde 1,65° a 14,3°.

Tabla IV.12 - Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para **8**.

Distancias					
Cu1-N11	1,9660(48)	Cu2-N21	1,9616(48)	Cu3-N31	1,9619(48)
Cu1-N12	1,9667(50)	Cu2-N22	1,9605(51)	Cu3-N32	1,9692(47)
Cu1-O21	1,9251(33)	Cu2-O31	1,9169(34)	Cu3-O11	1,9305(40)
Cu1-O41	1,9312(41)	Cu2-O41	1,9349(46)	Cu3-O41	1,9651(35)
Cu1-O51	2,2895(41)	Cu2-O61	2,6906(54)	Cu3-O52	2,3705(40)
Cu1-Cu2	3,1643(9)	Cu2-Cu1	3,2102(10)	Cu3-Cu2	3,1475(9)
Ángulos					
N11-Cu1-N12	81,53(20)	N21-Cu2-N22	81,57(21)	N31-Cu3-N32	81,65(21)
N11-Cu1-O21	177,67(17)	N21-Cu2-O31	170,17(17)	N31-Cu3-O11	173,90(20)
N11-Cu1-O41	88,70(18)	N21-Cu2-O41	90,74(18)	N31-Cu3-O41	88,93(19)
N11-Cu1-O51	87,1(19)	N21-Cu2-O52	84,61(19)	N31-Cu3-O61	99,33(18)
N12-Cu1-O21	96,31(17)	N22-Cu2-O31	94,21(18)	N32-Cu3-O11	94,38(18)
N12-Cu1-O41	162,67(19)	N22-Cu2-O41	171,22(20)	N32-Cu3-O41	166,14(17)
N12-Cu1-O51	95,61(19)	N22-Cu2-O61	93,72(19)	N32-Cu3-O61	108,46(18)
O21-Cu1-O41	93,61(16)	O11-Cu2-O41	94,04(14)	O11-Cu3-O41	94,12(16)
O21-Cu1-O51	91,76(16)	O11-Cu2-O61	104,59(16)	O11-Cu3-O61	86,30(14)
O41-Cu1-O51	98,26(19)	O41-Cu2-O61	81,28(18)	O41-Cu3-O61	82,99(16)
Cu1-O41-Cu2	108,6(2)	Cu2-O41-Cu3	112,3(2)	Cu3-O41-Cu1	107,6(2)
Cu1-Cu2-Cu3	61,142(21)	Cu2-Cu3-Cu1	59,172(21)	Cu3-Cu1-Cu2	59,686(21)

El compuesto **8** cristaliza en forma de moléculas neutras con 1,5 moléculas de agua en una celda unidad monoclinica y grupo espacial $P2_1/c$. La distancia mínima entre iones Cu^{II} de triángulos diferentes vale 6,03 Å y corresponde a cationes Cu1 y Cu2 vinculados a través de los ejes tornillo perpendiculares a la cara ac .

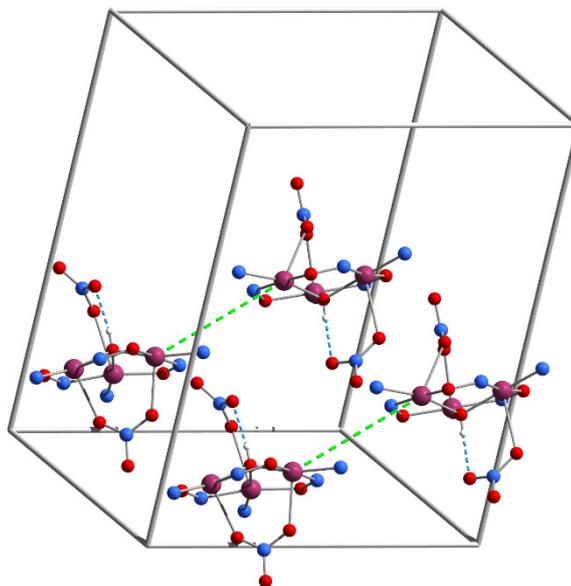


Figura IV.22 - Vista de la celda unidad de **8**. La línea verde representa la distancia mínima $\text{Cu}^{\text{II}} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$. Se omitieron los átomos de carbono e hidrógeno de mpkO^- para mejorar la visualización.

En la estructura de **8** se encuentran presentes enlaces de hidrógeno de distinta magnitud. Como ya se ha mencionado, el hidrógeno del puente $\mu_3\text{-OH}$ forma un enlace de hidrógeno intramolecular con un átomo de oxígeno del nitrato coordinado a Cu2. Estos enlaces se pueden ver en la figura IV.23 en la que se muestra un arreglo de moléculas de complejo, incluyendo el agua de cristalización.

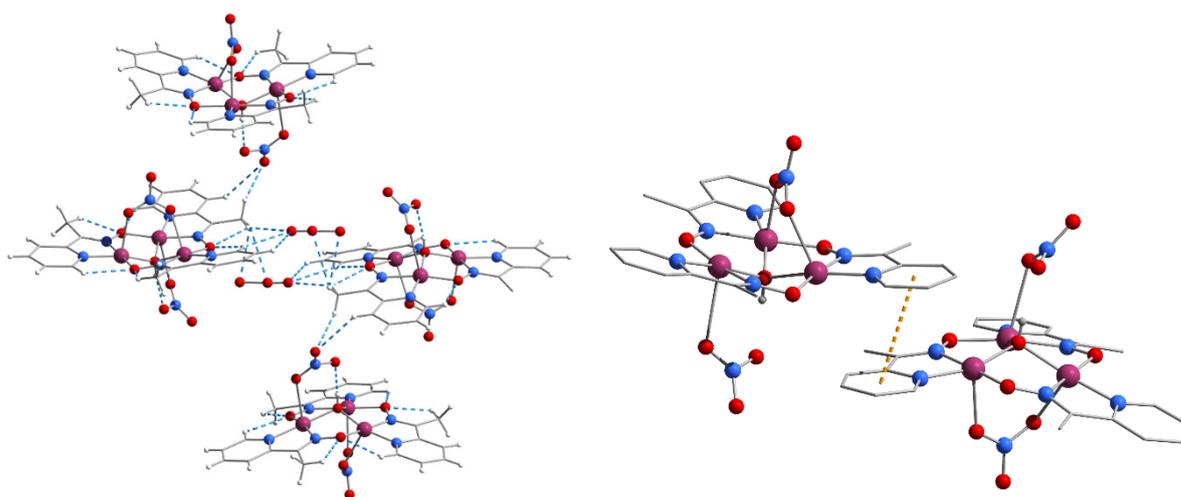


Figura IV.23 - Interacciones de baja energía en **8**. Izquierda: se muestran los enlaces de hidrógeno como líneas cortadas azules. Las moléculas de agua se presentan con un desorden posicional tal que quedan definidos tres átomos de oxígeno con ocupación de 0,5. Derecha: interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre los anillos piridínicos de dos moléculas vecinas.

En lo que respecta a interacciones π - π , solamente se observa una interacción de tipo *face-to-face* entre los anillos de los ligandos mpkO^- más cercanos, o sea los que se encuentran unidos a los cationes Cu1 y Cu2 de moléculas vecinas ya mencionados. Esta interacción queda caracterizada por una distancia entre centroides de 3,6562(90) Å y un ángulo P-CC** de 11,391(51)°.

Tabla IV.13 - Parámetros estructurales correspondientes al enlace de hidrógeno presente en la estructura cristalina de **8**.

D-H...A	dD-H (Å)	dH...A (Å)	dD...A (Å)	\angle D-H...A (°)
O41-H41...O62	0,7539(923)	1,8957(930)	2,6438(63)	171,6(96)

[Cu₆(OHO)(mpkO)₆(NO₃)₂](CNO)·3H₂O (9)

El compuesto **9** es un complejo hexanuclear formado por dos unidades $[\text{Cu}_3(\text{mpkO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ unidas por un puente O-H-O. Cada una de las unidades se compone de cationes cobre coordinados en un plano por los ligandos oximato, en un arreglo triangular análogo al encontrado en **2** y en **8**. En cada unidad además, los cationes Cu^{II} están unidos a través de un puente nitrato en modo de coordinación 3.111, que se encuentra en la parte «externa» de la misma. Las esferas de coordinación de los iones se completan con un oxígeno del puente O-H-O, encontrándose en los tres casos un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada y resultando en una molécula de alta simetría.

Como en los dos casos mencionados anteriormente, cada mpkO^- está unido a un Cu^{II} a través de los átomos de nitrógeno, formando anillos de cinco miembros y además hace de puente a un segundo catión a través del oxígeno, en modo de coordinación 2.111. En la figura IV.24 se muestra una representación simplificada de este compuesto, en el que se omiten los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

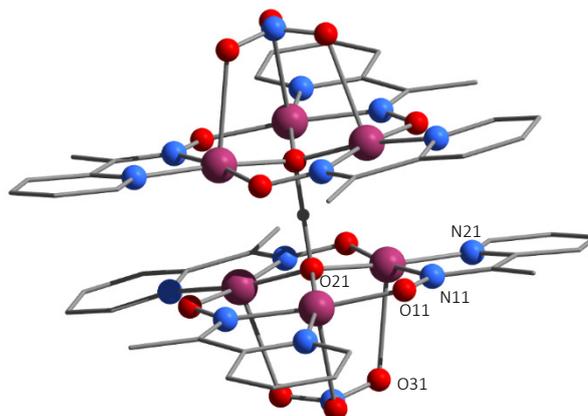


Figura IV.24 - Estructura del catión $[\text{Cu}_6(\text{OHO})(\text{mpkO})_6(\text{NO}_3)_2]^+$ en el complejo **9**. Se omiten los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

La molécula presenta un centro de inversión sobre el átomo de hidrógeno del puente. Por lo tanto, vista a lo largo del eje O-H-O las dos unidades $[\text{Cu}_3(\text{mpkO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ no se superponen, sino que se encuentran rotadas 60° una respecto a la otra, tal como se ve en la figura IV.25.

** El ángulo P-CC es el que forma el segmento que une ambos centroides y la normal al plano del anillo piridínico, según la definición de Janiak.²⁸

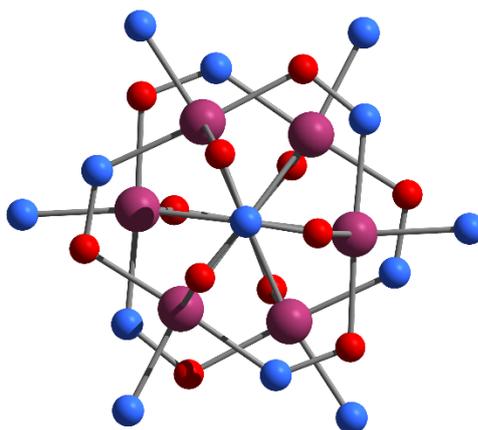


Figura IV.25 - Vista del catión en **9** a lo largo del enlace O–H–O. Se omiten los átomos de carbono e hidrógeno.

Cada uno de los cationes $[\text{Cu}_3(\text{mpkO})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ está en realidad formado a partir de la unidad asimétrica de la estructura que consiste en un único Cu^{II} coordinado por un mpkO^- y los fragmentos correspondientes de NO_3^- y oxígeno del puente. Este último, y el nitrógeno del nitrato se encuentran sobre un eje de rotación de tercer orden, entonces por rotación de la unidad asimétrica se generan los triángulos, que estarán constituidos por cationes Cu^{II} cristalográficamente equivalentes. En la tabla IV.14 se presentan las distancias y ángulos de enlace seleccionados.

La distancia entre iones cobre en la subunidad $\{\text{Cu}_3\}$ en este caso es de 3,19 Å, muy parecida a la del complejo **8**. La distancia Cu–O apical es en comparación un poco más larga, en acuerdo con lo observado normalmente para iones nitrato tridentados en estructuras similares lo cual favorece el modo de coordinación en el que se encuentra el nitrato.

Tabla IV.14 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **9**.

Distancias			
Cu-N11	1,9640(75)	Cu-O21	1,8883(19)
Cu-N12	1,9558(44)	Cu-O31	2,5142(62)
Cu-O11	1,9286(57)		
Ángulos			
N11-Cu-N12	82,318(239)	N12-Cu-O21	168,669(172)
N11-Cu-O11	173,529(235)	N12-Cu-O31	98,609(220)
N11-Cu-O21	88,228(172)	O11-Cu-O21	93,490(138)
N11-Cu-O31	92,157(229)	O11-Cu-O31	94,138(232)
N12-Cu-O11	95,243(220)	O21-Cu-O31	87,932(136)

Una representación de la celda unidad de **9** se muestra en la figura IV.26, la celda es trigonal y el grupo espacial $R\bar{3}$. Tanto los aniones cianato como el catión hexanuclear están ubicados sobre los ejes de rotación de tercer orden. Además, el átomo de carbono de CNO^- se encuentra sobre un centro de inversión.

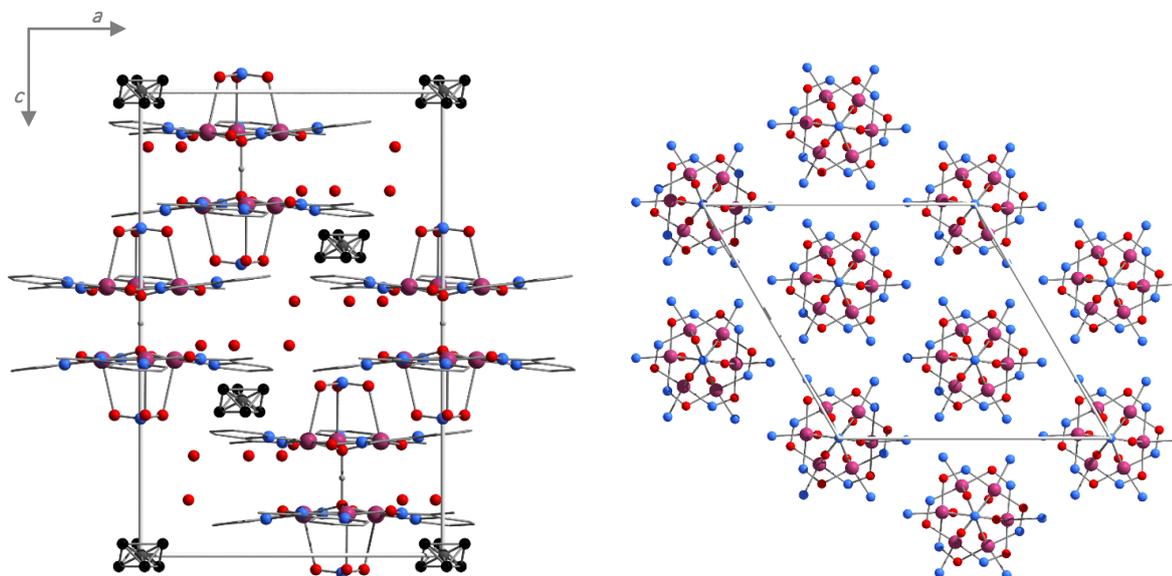


Figura IV.26 - Izquierda: vista de la celda unidad de **9** en dirección del eje *b*, los átomos de N y O del CNO^- se representan con esferas negras. Derecha: Celda unidad de **9** en dirección del eje *c* (se omiten los átomos de carbono e hidrógeno, moléculas de agua y el cianato).

Complejos con tris(hidroximetil)aminometano

Como se comentó al principio del capítulo, algunos ensayos se realizaron sustituyendo NaOH por tris(hidroximetil)aminometano. Inicialmente se trabajó con este compuesto en un conjunto de ensayos en los que se utilizó pyOH como ligando auxiliar. Los resultados de estos ensayos fueron poco exitosos en lo que respecta a la inclusión de pyOH en el producto final, como se verá más adelante. Por el contrario, se encontró que todos los productos sólidos obtenidos contenían tris(hidroximetil)aminometano.

Las primeras pruebas se realizaron utilizando nitrato como fuente de cobre y acetonitrilo como disolvente. La relación molar $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{mpkOH}:\text{pyOH}$ empleada fue 1:1:1. El procedimiento general consistió en la disolución de la sal de cobre en acetonitrilo y el agregado primero de pyOH y una vez disuelto este, se agregó mpkOH y H_3tham . Los ensayos se realizaron con relaciones molares $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{H}_3\text{tham}$ 1:1, 1:2 y 1:3.

En todos los ensayos el agregado de mpkOH provocó la formación de un sólido verde (incluso al aumentarse la cantidad de disolvente). En principio se agregó H_3tham sobre el sólido, pensando en que este pudiera disolverse. Esto no fue posible por lo que se realizó otra tanda de ensayos en los que este sólido se filtró antes del agregado de H_3tham . A pesar de haberse realizado varios intentos para recrystalizarlo, no fue posible obtener cristales de calidad suficiente para DRX de este sólido y solamente se pudo caracterizar por análisis elemental y FTIR.

Una vez agregado el H_3tham , y luego de unos minutos de agitación, se vuelve a formar un producto sólido y la disolución resultante prácticamente no tiene color. Para intentar recrystalizarlo se probaron varios disolventes de distinta polaridad (agua, acetona, diclorometano, éter, tolueno). Sin embargo solamente fue posible disolverlo en DMSO, por lo que se procedió a hacer difusiones en tubos utilizando dichos disolventes. Luego de unos días se observó la formación de cristales pequeños en el tubo de difusión con diclorometano. El producto formado resultó ser el complejo $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tham})(\text{mpkO})(\text{pyCOO})(\text{NO}_3)]$ (**10**) en el que no solamente el pyOH no se encuentra presente sino

que además contiene la especie pyCOO^- . Es razonable pensar que este sea un producto de la oxidación del mpkOH y por eso es que el complejo **10** se obtiene con un rendimiento muy bajo.

A la vista de estos resultados, se decidió hacer una serie de ensayos en los que se combinó mpkOH con H_3tham como único ligando auxiliar. Se realizó un conjunto de pruebas a partir de diferentes sales de cobre (se utilizó nitrato, perclorato, cloruro y sulfato) y los ligandos en relación molar 1:1:1 en metanol. A partir de estas pruebas, se pudo obtener el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tham})_2(\text{mpkO})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**). Al utilizar sales de cobre distintas de nitrato no fue posible obtener productos cristalinos de calidad suficiente para ser estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

Síntesis de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tham})(\text{mpkO})(\text{pyCOO})(\text{NO}_3)]$ (**10**)

Se disuelve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 242 mg) en 20 mL de acetonitrilo. Se agrega pyOH (1 mmol, 117 mg) y cuando esta se disuelve se agrega mpkOH (1 mmol, 136 mg). Se forma un sólido verde que se separa por filtración y se descarta y a la disolución resultante se le agrega H_3tham (1 mmol, 121 mg). Se vuelve a formar un sólido de color verde oscuro que se extrae en DMSO. Esta disolución se difunde con CH_2Cl_2 y luego de dos semanas se forman cristales azules adecuados para difracción por rayos X con un rendimiento de 5 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 35,88 (36,05); N, 11,78 (12,36); H, 3,71 (3,73) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 1643 m, 1603 i, 1571 m, 1553 m, 1485 m, 1446 m, 1384 m, 1360 i, 1318 m, 1294 m, 1275 m, 1263 m, 1177 m, 1159 m, 1137 m, 1105 m, 1089 m, 1048 i, 1033 i, 893 d, 853 d, 826 d, 789 m, 770 m, 711 i, 653 m, 578 d, 552 d, 512 d, 493 m, 460 d, 420 d.

Síntesis de $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tham})_2(\text{mpkO})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**)

Se disuelve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 121 mg) en 5 mL de metanol, se agrega mpkOH (0,5 mmol, 68 mg) y H_3tham (0,5 mmol, 60 mg) y se forma un sólido cristalino que se filtra y se descarta. La disolución resultante se deja evaporar lentamente y luego de una semana se forman cristales rómbicos de color verde muy oscuro con un rendimiento de 48 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 31,67 (31,34); N, 14,05 (13,29); H, 3,20 (4,30) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3448 i, 1602 i, 1550 i, 1474 i, 1384 m, 1305 i, 1156 i, 1103 i, 1084 i, 1041 i, 823 d, 783 m, 703 i, 654 d, 560 d, 510 d, 489 m, 408 d.

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

En la figura IV.27 se muestra la estructura del complejo $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tham})(\text{mpkO})(\text{pyCOO})(\text{NO}_3)]$ (**10**). Se trata de un compuesto dinuclear neutro en el que los iones Cu^{II} se encuentran pentacoordinados en una geometría de pirámide de base cuadrada. Los cationes están unidos por tres ligandos puente: nitrato, mpkO^- y H_2tham^- .

El pyCOO^- coordina a uno de los cationes Cu^{II} como ligando bidentado a través del átomo de nitrógeno y uno de los átomos de oxígeno; la base de la pirámide se completa con otros dos átomos de oxígeno, uno del grupo oximato y otro de H_2tham^- . Estos dos ligandos a su vez, coordinan al segundo Cu^{II} también en la base de la pirámide, a través de los átomos de nitrógeno. Las posiciones apicales de ambos están ocupadas por oxígenos del nitrato, que actúa como ligando bimonodentado.

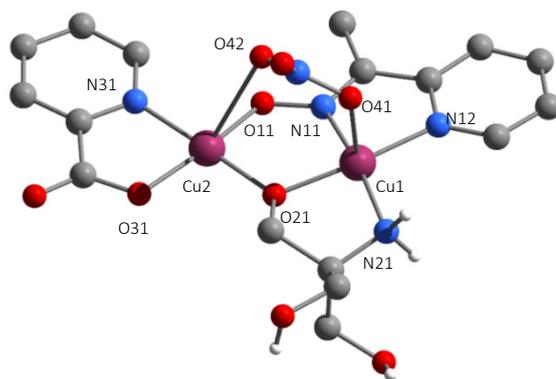


Figura IV.27 - Representación simplificada del complejo 10.

Todos los enlaces Cu–N y Cu–O presentan longitudes similares a las que se observaron en los complejos anteriores. Las distancias Cu–O de nitrato son diferentes para Cu1 que para Cu2, siendo esta última bastante mayor (2,3624(53) Å vs. 2,8628(53) Å). En la figura anterior se puede ver claramente la disposición asimétrica que adopta el nitrato. En la tabla IV.16 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionadas para este compuesto.

Tabla IV.16 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 10.

Distancias			
Cu1-N11	1,9666(56)	Cu2-O11	1,9196(51)
Cu1-N12	1,9916(58)	Cu2-O21	1,8821(45)
Cu1-N21	1,9994(57)	Cu2-N31	1,9703(99)
Cu1-O21	1,9101(45)	Cu2-O31	1,9610(49)
Cu1-O41	2,3624(53)	Cu2-O42	2,8628(53)
Ángulos			
N11-Cu1-N12	81,158(215)	N31-Cu2-O31	82,200(211)
N11-Cu1-N21	170,267(233)	N31-Cu2-O21	178,555(201)
N11-Cu1-O21	87,770(196)	N31-Cu2-O11	89,245(206)
N12-Cu1-O41	100,693(208)	N31-Cu2-O42	101,234(193)
N12-Cu1-N21	103,422(216)	O31-Cu2-O21	96,596(199)
N12-Cu1-O21	167,572(220)	O31-Cu2-O11	169,288(200)
N12-Cu1-O41	94,615(212)	O31-Cu2-O42	110,569(177)
N21-Cu1-O21	86,710(194)	O21-Cu2-O11	91,859(198)
N21-Cu1-O41	87,600(207)	O21-Cu2-O42	79,924(179)
O21-Cu1-O41	92,965(194)	O11-Cu2-O42	77,339(178)

La distorsión respecto a la geometría piramidal es mínima para Cu1 ($\tau = 0,05$). Esto también se puede notar en la deformación de la base de la pirámide y el ángulo que forma el enlace en la posición apical. Los átomos que definen el plano medio se apartan del mismo en no más de 0,02 Å. Asimismo, el enlace Cu1–O apical forma un ángulo de 6,47(16)° respecto a la normal a la base. Por otro lado, la distorsión en la geometría de Cu2 es un poco mayor ($\tau = 0,15$). En este caso tres de los átomos que definen la base de la pirámide se apartan del plano medio en una distancia de 0,042 Å y el cuarto (el átomo de nitrógeno) se encuentra a 0,064 Å. El enlace Cu2–O apical forma un ángulo de 19,69(14)° con la normal a la base de la pirámide. Las bases de las dos pirámides no se encuentran sobre el mismo plano sino formando un ángulo de 10,70(15)° entre ellas.

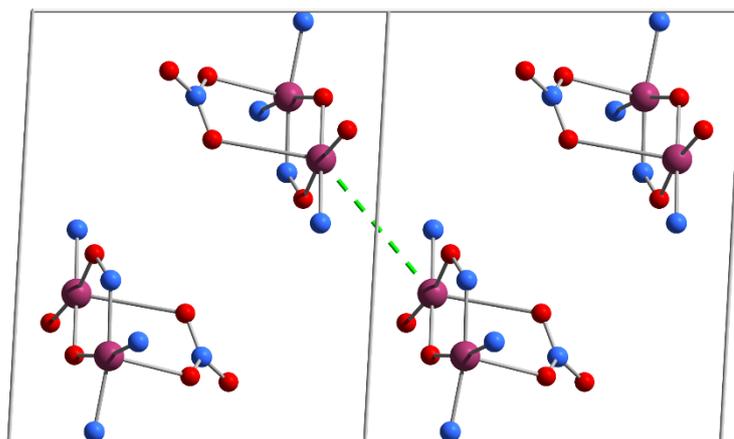


Figura IV.28 - Vista de dos celdas unidad de **10** en dirección del eje *b*.

El compuesto **10** cristaliza en una celda unidad triclinica, en el grupo espacial $P-1$ por lo que todas las moléculas están vinculadas a través de centros de inversión. La distancia intermolecular mínima entre cationes Cu^{II} es de $4,5138(12)$ Å y corresponde a dos cationes Cu^{II} en celdas contiguas. En la figura IV.28 esta distancia se indica en verde.

Las moléculas se mantienen unidas a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares de diferente magnitud. Dada la posición de las mismas dentro de una celda unidad, se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del H_2tham^- y los átomos de oxígeno de pyCOO^- , estos se muestran en la figura IV.29. Existen además enlaces de hidrógeno débiles entre los grupos CH_2 de H_2tham^- y los aniones nitrato.

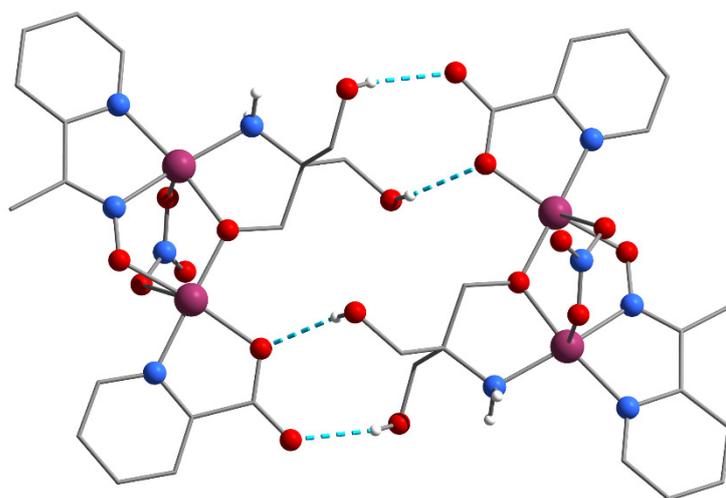


Figura IV.29 - Enlaces de hidrógeno intermoleculares en **10**.

Tabla IV.17 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **10**.

D—H...A	<i>d</i> D—H (Å)	<i>d</i> H...A (Å)	<i>d</i> D...A (Å)	∠ D—H...A (°)
O22—H22...O32*	0,8205(47)	2,0416(46)	2,7779(66)	149,129(338)
O23—H23...O31*	0,8195(47)	2,0896(47)	2,8197(67)	148,255(376)

* $2-x, 1-y, -z$

El compuesto **11** es un complejo trinuclear lineal de iones Cu^{II} . El entorno de coordinación de los cationes terminales se puede describir como una pirámide de base cuadrada y el del catión central como un cuadrado. La molécula posee un centro de inversión sobre el Cu^{II} central por lo que los dos átomos de cobre terminales son equivalentes y con entornos idénticos. En la unidad asimétrica hay cuatro átomos de cobre no equivalentes, o sea, que corresponden a dos moléculas de complejo que se diferencian levemente en algunos parámetros geométricos. En la figura IV.30 se puede ver la unidad asimétrica de **11** y las etiquetas de los átomos de cobre, oxígeno y nitrógeno.

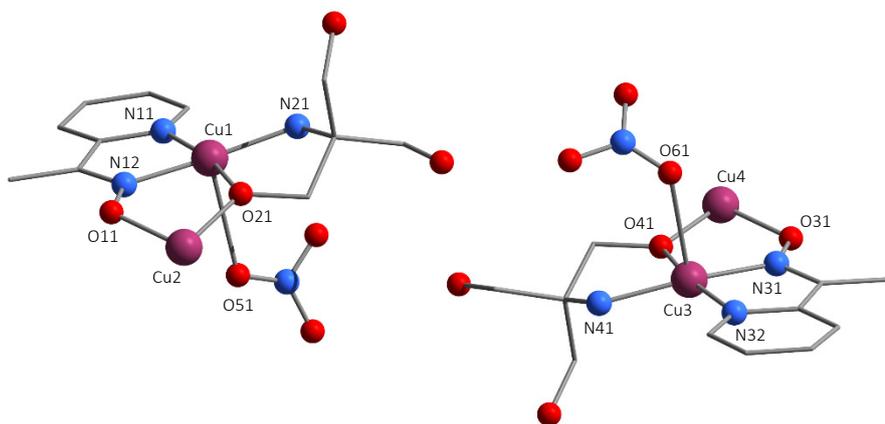


Figura IV.30 - Unidad asimétrica de **11**, se omiten los átomos de hidrógeno y las moléculas de agua.

Tabla IV.18 - Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para **11**.

Distancias					
Cu1-N11	1,9532(40)	Cu2-O11	1,9400(42)	Cu3-N31	1,9570(40)
Cu1-N12	1,9864(43)	Cu2-O21	1,9260(36)	Cu3-N32	1,9728(44)
Cu1-N21	1,9848(38)	Cu4-O31	1,9377(42)	Cu3-N41	1,9809(38)
Cu1-O21	1,8961(35)	Cu4-O41	1,9159(37)	Cu3-O41	1,8885(36)
Cu1-O51	2,7496(77)			Cu3-O61	2,5980(57)
Cu1-Cu2	3,2776(8)			Cu3-Cu4	3,2849(8)
Ángulos					
N11-Cu1-N12	81,246(171)	O11-Cu2-O11	180	N31-Cu3-N32	81,442(175)
N11-Cu1-N21	172,494(167)	O21-Cu2-O21	180	N31-Cu3-N41	170,616(167)
N11-Cu1-O21	88,643(163)	O11-Cu2-O21*	90,181(145)	N31-Cu3-O41	88,187(162)
N11-Cu1-O51	92,626(186)	N21-Cu2-O52	89,819(145)	N31-Cu3-O61	98,193(190)
N12-Cu1-O21	103,656(170)			N32-Cu3-N41	104,089(174)
N12-Cu1-O51	169,292(157)	O31-Cu4-O31	180	N32-Cu3-O41	169,540(161)
N21-Cu1-O21	86,762(161)	O41-Cu4-O41	180	N32-Cu3-O61	90,159(187)
N21-Cu1-O51	92,718(186)	O31-Cu4-O41*	90,257(145)	N41-Cu3-O41	86,013(161)
O21-Cu1-O51	83,199(178)	O31-Cu4-O41	89,743(145)	N41-Cu3-O61	89,450(189)
				O41-Cu3-O61	92,677(183)

* $1-x, -y, -z$

En cada unidad, un mpkO^- y un H_2tham^- coordinan a los cationes terminales en la base de la pirámide, la esfera de coordinación se completa con un oxígeno de nitrato en la posición apical. El mpkO^- coordina al Cu^{II} por los átomos de nitrógeno y conecta al Cu^{II} central a través del oxígeno en modo de coordinación 2.111. El H_2tham^- coordina a través del nitrógeno y del oxígeno de un grupo alcóxido, que a su vez está unido al Cu^{II} central. De esta forma es que en el complejo **11** la coordinación de los cationes Cu^{II}

terminales es análoga a la que se encuentra en **10** para Cu1. Además, en cada unidad hay una molécula de agua con ocupación de 0,5. Una de las moléculas de agua se encuentra del lado opuesto al nitrato que coordina a Cu1 y la otra se ubica en lo que sería una posición apical del entorno de coordinación de Cu4. La distancia promedio $\text{Cu}\cdots\text{O}_{\text{agua}}$ es de 2,86(8) Å. Las dos moléculas que conforman el complejo y las moléculas de agua se muestran en la figura IV.31.

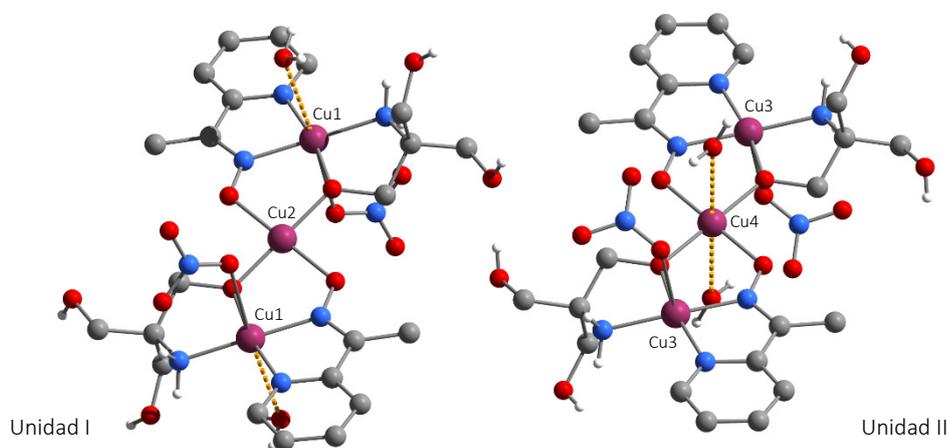


Figura IV.31 - Representación de las dos unidades no equivalentes del complejo $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tham})_2(\text{mpko})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

La distorsión del entorno de coordinación de los cationes Cu1 y Cu3 respecto a la geometría ideal es casi nula, con valores de τ de 0,05 y 0,02 respectivamente; la distancia de estos cationes a la base de la pirámide también es pequeña, 0,098(7) Å para Cu1 y casi nula para Cu3. Los cationes centrales (Cu2 y Cu4) se encuentran sobre el plano de los cuatro átomos de oxígeno. Los cuadrados centrales forman ángulos de 17,80(11) y 11,38(13)° con las bases de las pirámides en las unidades I y II respectivamente.

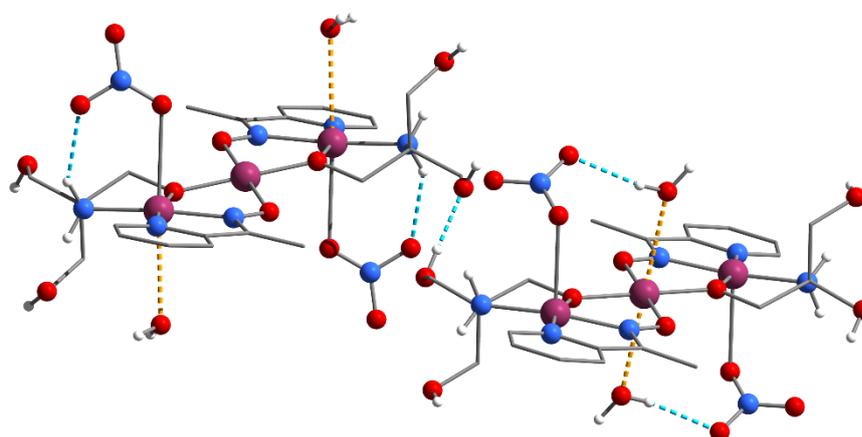


Figura IV.32 - Representación de las dos unidades no equivalentes del complejo $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tham})_2(\text{mpko})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

Otra diferencia entre las dos moléculas es la posición que adopta el nitrato. El que coordina a Cu1 se ubica con un átomo de oxígeno dirigido al NH_2 del H_2tham^- , formando un enlace de hidrógeno. El nitrato que coordina a Cu3, sin embargo, está inclinado hacia el Cu central, formando un enlace de hidrógeno con una molécula de agua. Esto se puede ver en la figura IV.32, en la que los enlaces de hidrógeno se

encuentran representados como líneas cortadas azules. Las dos unidades de complejo se unen por un enlace de hidrógeno intermolecular entre dos grupos $-\text{OH}$ de H_2tham^- .

Tabla IV.19 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **11**.

D-H...A	$d\text{D-H}$ (Å)	$d\text{H...A}$ (Å)	$d\text{D...A}$ (Å)	$\angle \text{D-H...A}$ (°)
N21-H24...O52	0,8904(39)	2,1234(67)	2,8851(81)	143,060(337)
N21*-H24*...O52*				
O8-H2O8...O63	0,8501(92)	2,0064(86)	2,8172(123)	159,156(623)
O8*-H2O8*...O63*				

* $1-x, -y, -z$

El compuesto **11** cristaliza en una celda unidad triclinica en el grupo espacial $P-1$. En el centro de la celda unidad se ubica el catión Cu^{2+} y en las aristas el catión Cu^{4+} . Las unidades se disponen de forma que la línea que une los tres cobres de la unidad I forma un ángulo de $6,543(9)^\circ$ con la línea correspondiente a la unidad II. La distancia intermolecular mínima entre cationes Cu^{II} vale $6,130(1)$ Å y corresponde a los cationes $\text{Cu}1$ y $\text{Cu}2$ en celdas contiguas.

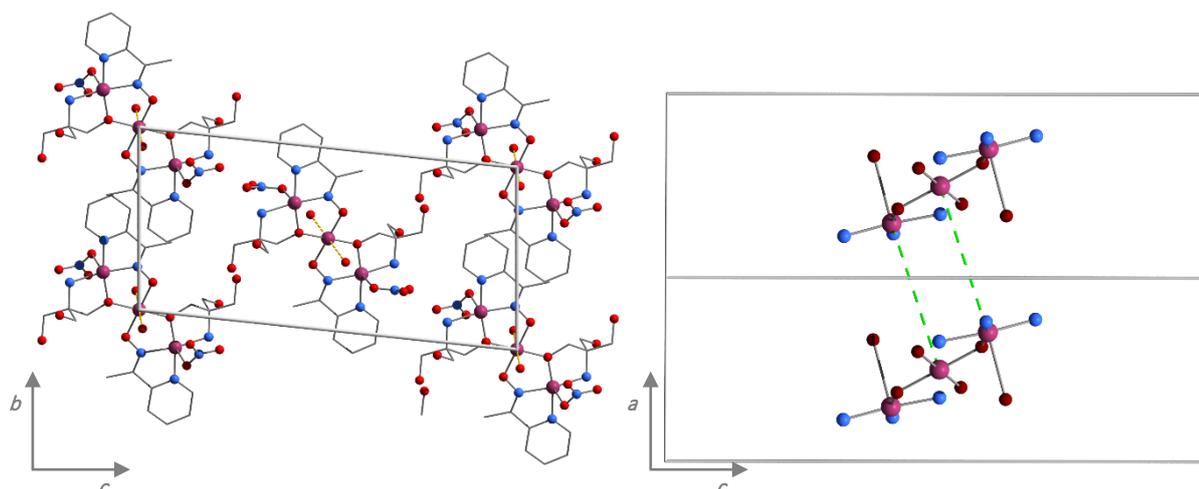


Figura IV.33 - Izquierda: Celda unidad de **11** vista en dirección del eje a . Derecha: Representación simplificada de dos celdas unidad de **11**. Se muestra el entorno de coordinación del Cu^{II} en dos moléculas de complejo. La distancia mínima $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ está indicada con una línea cortada verde.

Espectros vibracionales

En el apéndice B se incluyen los espectros IR experimental y calculado para el ligando mpkOH libre. A partir de su análisis, se ha intentado asignar las principales bandas originadas por el ligando coordinado en los espectros de los complejos obtenidos. Las bandas más representativas corresponden a:

- el estiramiento del enlace doble C–N de la oxima, que da lugar a dos bandas que en el ligando libre se encuentran a 1592 y 1565 cm^{-1} .
- el estiramiento del enlace N–O que da lugar a tres señales: la de mayor frecuencia está desdoblada a 1100 y 1116 cm^{-1} ; la siguiente se observa a 1003 cm^{-1} y por último, una señal de menor intensidad a 936 cm^{-1} .
- el balanceo $\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$ que aparece como una banda en 1045 cm^{-1} .
- las bandas de estiramiento y flexión de la piridina en 1491 y 1159 cm^{-1} .
- la deformación de la piridina fuera del plano da lugar a una banda muy intensa en 788 cm^{-1} .
- la deformación de la piridina en el plano resulta en una banda de intensidad media a 632 cm^{-1} .

Aun en aquellos compuestos en los que no hay un coligando, la asignación de las señales observadas en el IR se dificulta naturalmente por el hecho de que algunas de las bandas asociadas con la oxima coordinada se superponen con las originadas por la presencia de perclorato (en los complejos **1**, y **2**), de nitrato (**8**) o de tetrafluoroborato (**3**). El primer paso para superar esta dificultad ha sido tomar nota de la similitud entre las estructuras de los complejos trinucleares **2** y **8**. En este caso, las diferencias más significativas entre sus espectros se explican por la presencia y el modo de interacción de los iones ClO_4^- y NO_3^- con el átomo central, respectivamente.

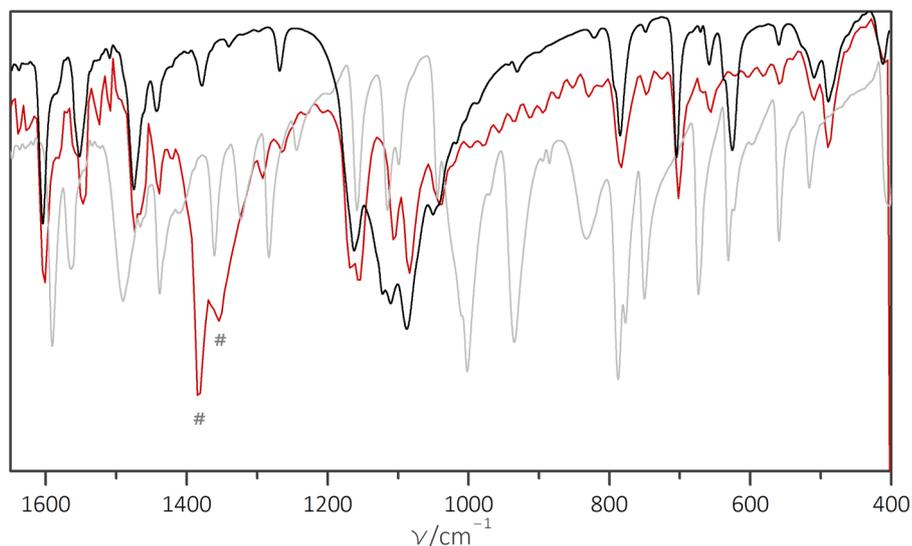


Figura IV.34 - Espectros vibracionales de mpkOH (gris), **2** (negro) y **8** (rojo) en la región de 1650 a 400 cm^{-1} .

En la figura IV.34 se muestran los espectros de **2** y **8**, junto con el espectro del ligando libre. En el espectro de **8** se puede observar dos bandas intensas en 1384 y 1354 cm^{-1} (se indican con # en la figura) que no aparecen en el espectro de **2**. Estas señales pueden corresponder, por lo tanto, al estiramiento asimétrico de los enlaces N–O en los nitratos. En este complejo, uno de los aniones NO_3^- coordina a dos

cationes Cu^{II} como ligando bidentado, de forma asimétrica, mientras que el segundo NO_3^- coordina monodentado a uno de los cationes y además forma un enlace de hidrógeno con el grupo OH^- . En este espectro infrarrojo, es difícil distinguir los dos tipos de iones nitrato.²⁹⁻³²

Siguiendo con el análisis del espectro de **8**, se pueden asignar a continuación las bandas principales provenientes de los oximatos. Las bandas correspondientes al estiramiento del enlace doble C–N se encuentran a 1601 y 1547 cm^{-1} , siendo la primera de ellas la de mayor intensidad, comportamiento que se observa en todos los demás espectros. En cuanto al estiramiento del enlace N–O, se puede observar solamente la banda de mayor frecuencia, de intensidad media, desdoblada a 1107 y 1084 cm^{-1} . Otras bandas que se presentan con intensidad media o alta son las que corresponden a la piridina, a 1474 , 1157 y 783 cm^{-1} .

Los espectros infrarrojos de los complejos **1** y **2** se pueden comparar en la figura IV.36. En principio, la coordinación del ClO_4^- al cobre puede afectar significativamente la posición de sus bandas respecto a las del anión libre. En la figura IV.35 se muestran los cuatro modos de vibración normales para moléculas tetraédricas. En el espectro del perclorato libre, de simetría T_d , solamente ν_3 y ν_4 son activos en el infrarrojo y se encuentran alrededor de 1120 y 620 cm^{-1} respectivamente. La coordinación resulta en una disminución en la simetría local a C_{3v} si se encuentra como ligando monodentado (y si actúa como puente μ_3) y a C_{2v} si es bidentado (o puente μ_2). Experimentalmente ν_4 aparece como una banda sin desdoblar en cualquier caso, mientras que ν_3 se observa como dos bandas si el ligando es monodentado o tres bandas en caso de ser bidentado. En el caso de un perclorato coordinado, ν_1 y ν_2 se vuelven activos en el infrarrojo y además, dependiendo de la geometría de la coordinación, los modos E y T_2 pueden sufrir desdoblamientos, en cuyo caso aumentará el número de bandas que pueden aparecer.^{33,34}

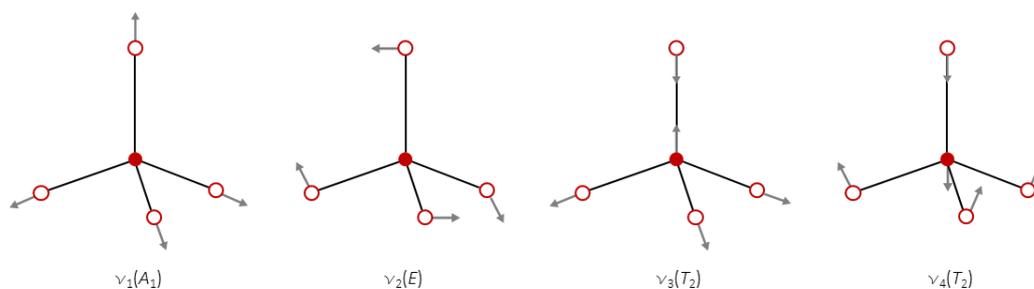


Figura IV.35 - Modos normales de vibración de moléculas tetraédricas.

Asimismo, la intensidad de dichas bandas depende, en parte, del carácter covalente del enlace.³⁵ El ClO_4^- presenta diferentes modos de coordinación en **1** y en **2**, pero a pesar de las diferencias en la simetría local, las señales correspondientes a perclorato se encuentran aproximadamente en la misma posición y con la misma forma en los dos espectros (se indican con # en la figura IV.36). Por otro lado, estas señales se encuentran en la misma región del espectro que las bandas originadas por $\nu(\text{NO})$ y $\pi(\text{py})$ del ligando orgánico. Las bandas debidas a la oxima en los espectros de **1** y **2** se asignan teniendo en cuenta que presentarán corrimientos leves o moderados respecto a las observadas en **8**. La asignación de las señales correspondientes a $\nu(\text{NO})$ y $\pi(\text{py})$, que en el ligando libre se encuentran a

1100, 1116, 936 y 632 cm^{-1} es más incierta ya que se superpondrían con las bandas esperadas para el perclorato coordinado.

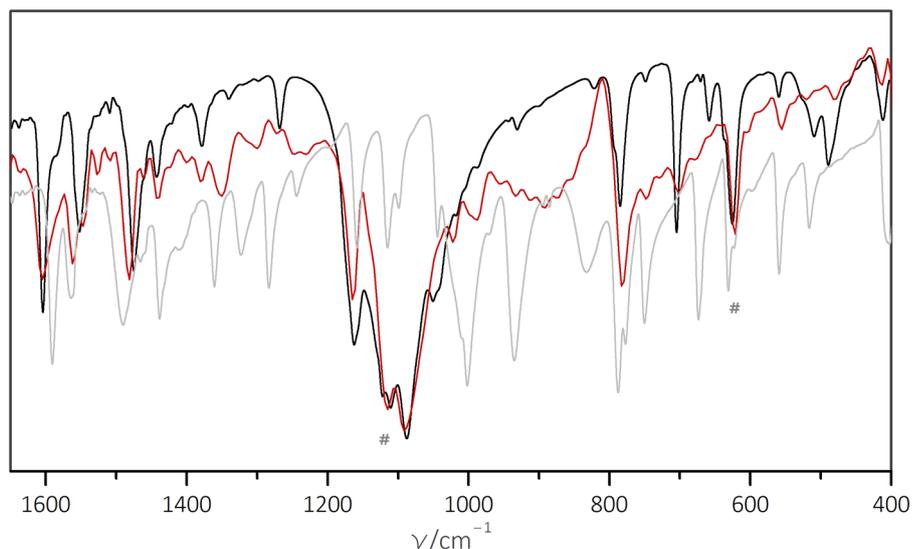


Figura IV.36 - Espectros vibracionales de **1** (rojo), **2** (negro) y mpkOH (gris) en la región de 1650 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

En el espectro de **2** se observan bandas intensas a 1121, 1109 y 1086 cm^{-1} , muy cercanas a la banda ν_3 del perclorato. En la misma zona del espectro de **1**, se observa la presencia de dos bandas a 1111 y 1092 cm^{-1} . Por comparación con el espectro de **8** parece razonable afirmar que las bandas que corresponden al estiramiento del enlace N–O en **2** son las que se encuentran a 1109 y 1086 cm^{-1} . La señal a 1121 cm^{-1} se asigna entonces, a la frecuencia ν_3 del perclorato; debido a la superposición con las bandas de la oxima no se puede distinguir si está o no desdoblada. Para el compuesto **1** se puede suponer que las dos señales corresponden a mpkO^- y dejan ocultas a las bandas de ν_3 del perclorato. La asignación completa de señales propuesta para **1**, **2** y **8** se encuentra en la tabla IV.20. Por último, Las señales observadas a 621 y 624 cm^{-1} en **1** y **2** respectivamente se asignan a ν_4 del perclorato.

Tabla IV.20 - Posición de algunas bandas características de mpkOH en **1**, **2**, **3** y **8** (frecuencias en cm^{-1}).

	mpkOH	1	2	3	8
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1592	1605	1603	1616, 1601	1601
	1565	1562	1551	1564	1547
$\delta(\text{py})$	1491	1481	1474	1491	1474
	1159	1165	1161	1167	1157
$\nu(\text{NO})$	1100, 1116	# 1111, 1092	# 1109, 1086	# 1107, 1092	1107, 1084
	936	-	-	968	-
$\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$	1045	1049	1049	# 1051	1042
$\pi(\text{py})$	788	783	783	781	783
	632	# 621	# 624	638	-

En la figura IV.37 se muestra el espectro IR correspondiente a $[\text{Cu}\{(\text{mpkO})_2\text{BF}_2\}(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (**3**). En este caso las bandas del anión tetrafluoroborato se superponen con las del ligando tetradentado. Para el anión tetrafluoroborato libre se espera encontrar las bandas correspondientes a ν_3 y ν_4 cerca de 1070 y 530 cm^{-1} respectivamente.

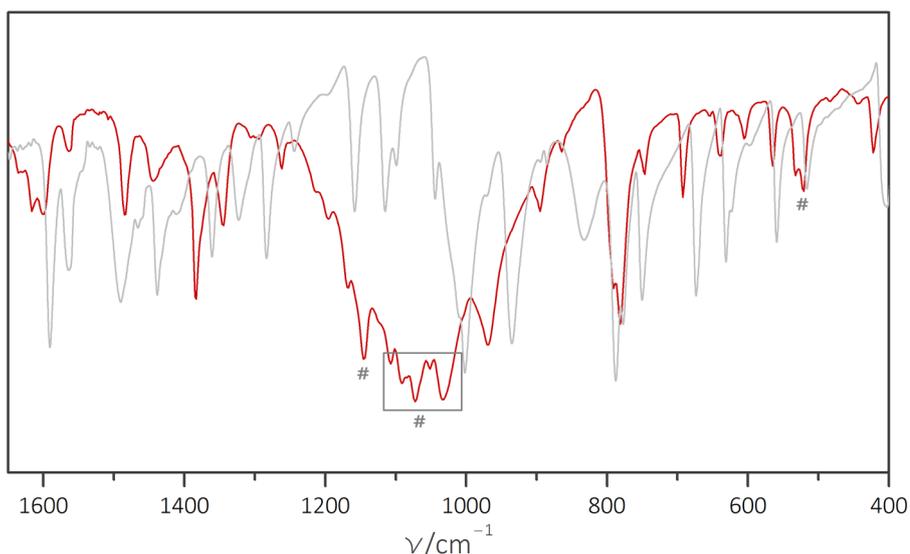


Figura IV.37 - Espectros vibracionales de **3** (rojo) y mpkOH (gris) en la región de 1650 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

En el espectro de **3** la frecuencia ν_4 origina una banda de intensidad media desdoblada a 532 y 521 cm^{-1} . La banda correspondiente a ν_3 se encuentra en la misma región del espectro que varias bandas del ligando. Los resultados publicados, si bien son escasos para complejos con ligandos tipo difluoroboronato, indican que las bandas de estiramiento de los enlaces B–F se encuentran en el espectro a frecuencias poco menores a las bandas de estiramiento de B–O (entre 1100 y 1000 las primeras vs. 1200 y 1100 las últimas). En este caso, en el intervalo de frecuencias que va desde 1000 a 1200 cm^{-1} se observa una banda muy ancha en la que se distinguen señales a 1196, 1167, 1146, 1107, 1092, 1072 y 1034 cm^{-1} . En la tabla IV.21 se presenta una asignación posible tentativa, basada tanto la información disponible en la bibliografía como la que se ha obtenido durante este trabajo.^{1,4,33,36}

Tabla IV.21 - Asignación tentativa de señales originadas por enlaces B–O y B–F en **3** (frecuencias en cm^{-1}).

Frecuencia observada	Asignación
1146	$\nu(\text{BO})$
1107, 1092 y 1072	$\nu(\text{BO})$ o $\nu(\text{NO})$
1051 y 1034	$\nu(\text{BF})$ o $\rho_t(\text{C-CH}_3)$
532, 521	$\delta(\text{FBF})$

Es importante mencionar que la intensidad de las bandas del grupo funcional oxima disminuye considerablemente respecto a la observada para los complejos que contienen el ligando mpkO^- como tal. Por el contrario, las bandas correspondientes a los modos vibracionales de la piridina presentan una intensidad comparable a las de las bandas de estiramiento de enlaces B–O y B–F.

En el espectro infrarrojo de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**5**), $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**6**) y $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{mpkOH})]_n$ (**7**) se observarán, además de las bandas de mpkO^- o mpkOH , las bandas de estiramiento simétrico, asimétrico y flexión del pseudohaluro correspondiente. Las señales de estiramiento asimétrico son muy intensas y se encuentran cerca de 2050 cm^{-1} para azida y 2100 cm^{-1} para tiocianato. Las bandas de estiramiento simétrico y de flexión, se presentan con intensidades bajas

y suelen superponerse con las bandas de otros ligandos por lo que son difíciles de identificar (1340 cm^{-1} y 630 cm^{-1} para N_3^- , 850 cm^{-1} y 470 cm^{-1} para SCN^-).^{31,33}

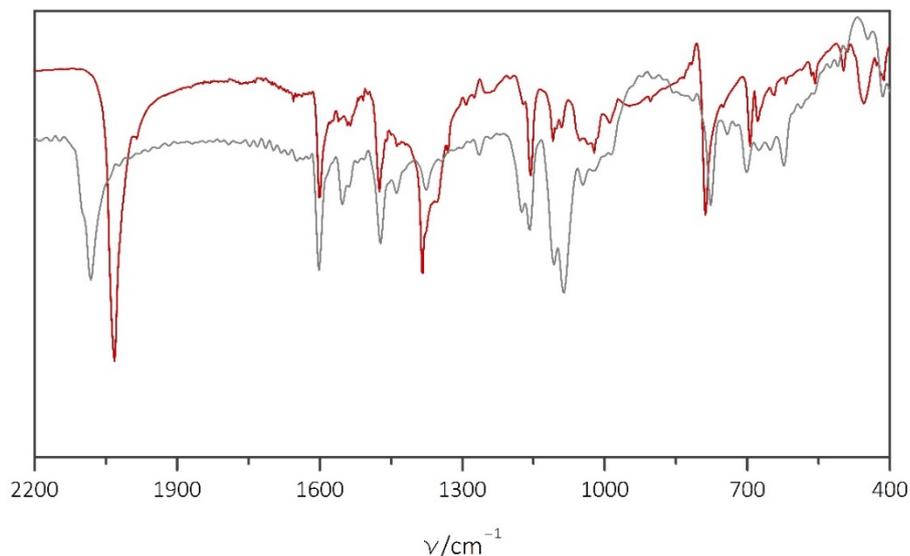


Figura IV.38 - Espectros de los complejos **5** (rojo) y **6** (gris) en la región de 2200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

En la figura IV.38 se presentan los espectros infrarrojos de los complejos **5** y **6**. Se puede observar que la mayoría de las señales de la oxima se encuentran prácticamente en la misma posición en ambos. Además, en el espectro de **5** la intensidad de estas bandas es bastante menor que la correspondiente al estiramiento de la azida a 2031 cm^{-1} . No es posible asignar claramente otras bandas para este ligando.

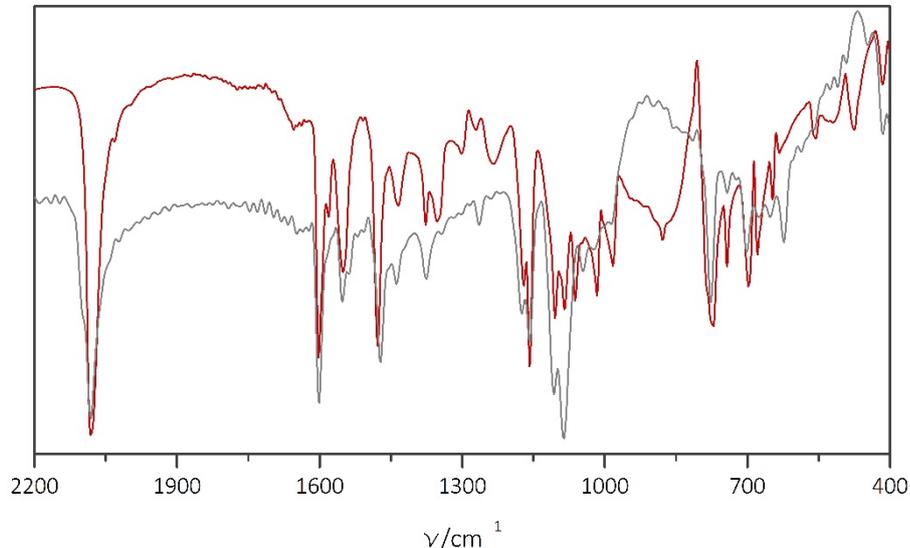


Figura IV.39 - Espectros de los complejos **6** (gris) y **7** (rojo).

La banda correspondiente al estiramiento asimétrico de tiocianato se observa a 2083 cm^{-1} en el espectro del complejo **6**. Una banda de baja intensidad a 745 cm^{-1} se asigna al estiramiento simétrico de esta especie. En el complejo **7** el tiocianato se encuentra en dos modos de coordinación diferentes, por lo que se esperaba que la señal de mayor intensidad se encontrara desdoblada.^{31,33,37,38} Este no es el caso del espectro de **7**, en el que las bandas de tiocianato se observan prácticamente idénticas que en el del

complejo mononuclear (figura IV.39). En la tabla IV.22 se presenta la asignación tentativa de señales para estos tres complejos.

Tabla IV.22 - Asignación de bandas de IR para **5**, **6** y **7** (frecuencias en cm^{-1}).

	5	6	7
mpkOH			
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1601	1602 1553	1603 1551
$\delta(\text{py})$	1474 1155	1472 1159	1479 1159
$\nu(\text{NO})$	1107, 1087 1022	1107, 1086 1020	1105, 1085 1016
	-	-	983
$\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$	1055	1047	1063
$\pi(\text{py})$	789	777	775
seudohaluro			
ν_a	2031	2083	2082
ν_s	-	745	743

Como los ligandos mpkO^- y H_2tham^- presentan el mismo modo de coordinación en los complejos **10** y **11**, se pueden encontrar pocas diferencias entre los espectros ambos. La asignación de señales de H_2tham^- no es trivial, ya que muchas de las bandas de este compuesto se encuentran en la misma posición que las bandas de mayor intensidad del mpkO^- . Ambos espectros se muestran en la figura IV.38.

La asignación de bandas que se propone en la tabla IV.23 se hizo basada principalmente en las señales de mpkO^- , que tal como fue demostrado en los análisis previos, mantienen su posición en los espectros de todos los complejos obtenidos. Por otra parte, se distinguen algunas señales del anión nitrato, en particular la de estiramiento asimétrico de los enlaces N–O que se encuentra cerca de 1360 cm^{-1} .

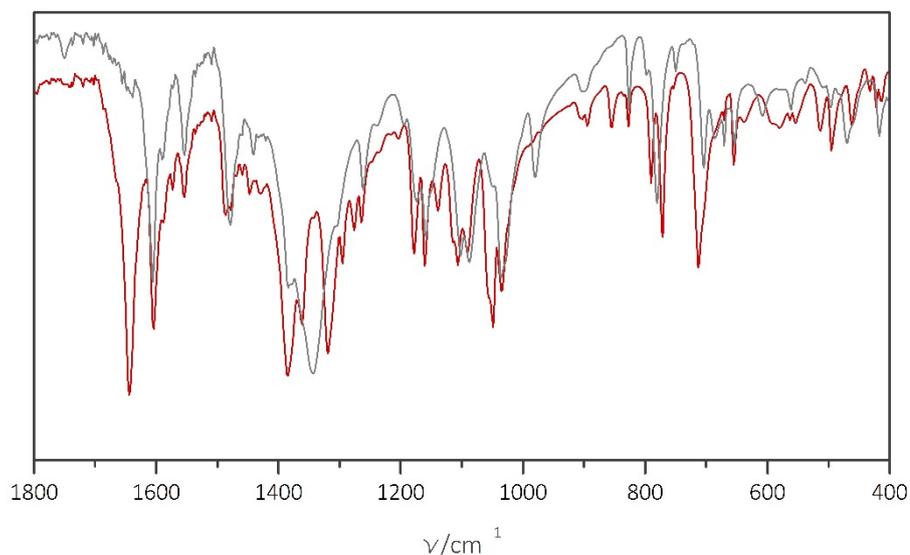


Figura IV.40 - Espectros infrarrojos de **10** (rojo) y **11** (gris) en la región de 1800 a 400 cm^{-1} .

Tabla IV.23 - Asignación de bandas en el infrarrojo de **10** y **11** (frecuencias en cm^{-1}).

	10	11
mpkO⁻		
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1603	1602
	1553	1550
$\delta(\text{py})$	1485	1474
	1159	1156
$\nu(\text{NO})$	1105, 1089	1103, 1084
$\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$	1048	#1041
$\pi(\text{py})$	789	783
H₂tham⁻		
$\delta(\text{C}-\text{OH})$	1294	1305
	1263	1260
$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CN})$	#1033	#1041
NO₃⁻		
ν_3	1384, 1360	1384
ν_2	825	826

señales que pueden corresponder tanto a mpkO⁻ como a H₂tham⁻.

Finalmente, en el espectro de **10** se observa también una banda muy intensa correspondiente al estiramiento asimétrico del carboxilato, a 1643 cm^{-1} .

Referencias

- Schrauzer, G. N. *Chem. Ber.* **1962**, 95 (6), 1438.
- Boston, D. R.; Rose, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (24), 6859.
- Gagne, R. R.; Allison, J. L.; Gall, R. S.; Koval, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (22), 7170.
- Gagne, R. R.; Allison, J. L.; Lisensky, G. C. *Inorg. Chem.* **1978**, 17 (12), 3563.
- Gagne, R. R.; Ingle, D. M.; Lisensky, G. C. *Inorg. Chem.* **1981**, 20 (7), 1991.
- Aoi, N.; Matsubayashi, G.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, No. 1, 241.
- Thompson, D. W.; Stynes, D. V. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (19), 3815.
- Harshani de Silva, D. G. A.; Leznoff, D. B.; Impey, G.; Vernik, I.; Jin, Z.; Stynes, D. V. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (16), 4015.
- Nanda, K. K.; Addison, A. W.; Paterson, N.; Sinn, E.; Thompson, L. K.; Sakaguchi, U. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (5), 1028.
- Moore, S. J.; Kutikov, A.; Lachicotte, R. J.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (4), 768.
- Prushan, M. J.; Addison, A. W.; Butcher, R. J.; Thompson, L. K. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, 358 (12), 3449.
- Rose, M. J.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (4), 1980.
- Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorganica Chim. Acta* **1980**, 42, 139.
- Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorganica Chim. Acta* **1981**, 51, 163.
- Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorganica Chim. Acta* **1981**, 52, 245.
- Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorganica Chim. Acta* **1983**, 69, 103.
- Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorganica Chim. Acta* **1984**, 89 (1), 47.
- Parks, J. E.; Wagner, B. E.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1971**, 10 (11), 2472.
- Prushan, M. J.; Addison, A. W.; Butcher, R. J. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 300–302, 992.
- Zhong, B.; Li, S.; Chen, G. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, 68 (7), m874.
- Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 14, 2349.
- Hathaway, B. J. *Compr. Coord. Chem.* **1987**, 5, 603.
- Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, No. 7, 1349.

- 24 Ferrer, S.; Lloret, F.; Pardo, E.; Clemente-Juan, J. M.; Liu-González, M.; García-Granda, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (2), 985.
- 25 Escuer, A.; Vlahopoulou, G.; Lloret, F.; Mautner, F. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (1), 83.
- 26 Gilli, G.; Gilli, P. *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, 1. ed in paperback.; IUCr monographs on crystallography; Oxford Univ. Press: Oxford, 2013.
- 27 Dori, Z.; Ziolo, R. F. *Chem. Rev.* **1973**, *73* (3), 247.
- 28 Janiak, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 21, 3885.
- 29 Merrell, P. H.; Alyea, E. C.; Ecott, L. *Inorganica Chim. Acta* **1982**, *59*, 25.
- 30 Stergiou, A. C.; Papastephanou, S.; Tsiamis, C. *Polyhedron* **1994**, *13* (15–16), 2285.
- 31 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, quinta.; Wiley-Interscience, 1997.
- 32 van Koningsbruggen, P. J.; Haasnoot, J. G.; de Graaff, R. A. G.; Reedijk, J. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *234* (1–2), 87.
- 33 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, quinta ed.; Wiley-Interscience, 1997.
- 34 Lewis, D.; Estes, E.; Hodgson, D. J. *Cryst. Mol. Struct.* **1975**, *5* (1), 67.
- 35 Hathaway, B. J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 3091.
- 36 Perelygin, I. S.; Klimchuk, M. A. *J. Appl. Spectrosc.* **1989**, *50* (2), 207.
- 37 Vicente, R.; Escuer, A.; Peñalba, E.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Inorganica Chim. Acta* **1997**, *255* (1), 7.
- 38 Goher, M. A. S.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Al-Salem, N. A. *Polyhedron* **2001**, *20* (24–25), 2971.

Capítulo V

CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE COMPLEJOS DE COBRE

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de propiedades magnéticas de los complejos de cobre obtenidos. La caracterización se llevó a cabo a través de medidas de magnetización (en función del campo magnético y temperatura) y de resonancia paramagnética electrónica. Incluye, además, el análisis matemático de los datos experimentales y la búsqueda de un modelo teórico que represente el comportamiento observado. En algunos casos, se encontró de interés aplicar diferentes modelos a efectos comparativos. Dado que el comportamiento magnético de los complejos está directamente vinculado con su estructura, en este capítulo los resultados se encuentran ordenados según la nuclearidad y topología de los mismos.

Complejos mononucleares

El ion Cu^{II} tiene una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^9$, presenta un espín $S = \frac{1}{2}$ y por tanto, las componentes M_S toman valores de $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$. El estado fundamental de un ion d^9 libre es 2D y cuando se encuentra en un entorno de geometría O_h , este se desdobra en un estado fundamental 2E_g y un estado excitado $^2T_{2g}$. Si la simetría disminuye, por ejemplo a C_{4v} , los estados de menor energía son los singuletes A_1 y B_1 , mientras que a su vez, el triplete se desdobra en los términos B_2 y E . Como el estado fundamental no tiene momento orbital de primer orden, la susceptibilidad magnética de los complejos mononucleares seguiría, en principio, la ley de Curie (ecuación 3.21). Muchas veces la variación de la susceptibilidad con la temperatura debe ser descrita teniendo en cuenta las interacciones de baja intensidad entre iones cercanos que pueden darse en el sólido, cumpliéndose la ley de Curie-Weiss (ecuación 3.30).

En la figura V.1 se muestra, a modo de ejemplo, la dependencia del producto χT con la temperatura para el complejo $[\text{Cu}(\text{N}_3)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (5). Se puede observar que el valor de χT a temperatura ambiente vale aproximadamente $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, lo cual coincide con el valor esperado de $0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ de acuerdo a la ley de Curie para iones de espín $\frac{1}{2}$ magnéticamente aislados y con g igual a $2,1$.^{1,2} Este valor permanece casi constante a medida que la temperatura desciende hasta 50 K

aproximadamente, en que χT comienza a disminuir de forma abrupta, lo cual deja en evidencia que existe una interacción antiferromagnética intermolecular. Este es también el comportamiento del compuesto $[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]$ (**6**). En cambio, en el caso de los compuestos $[\text{Cu}\{(\text{mpkO})_2\text{BF}_2\}(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{mpkO})(\text{mpkOH})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (**4**) se encuentra que la interacción es ferromagnética.

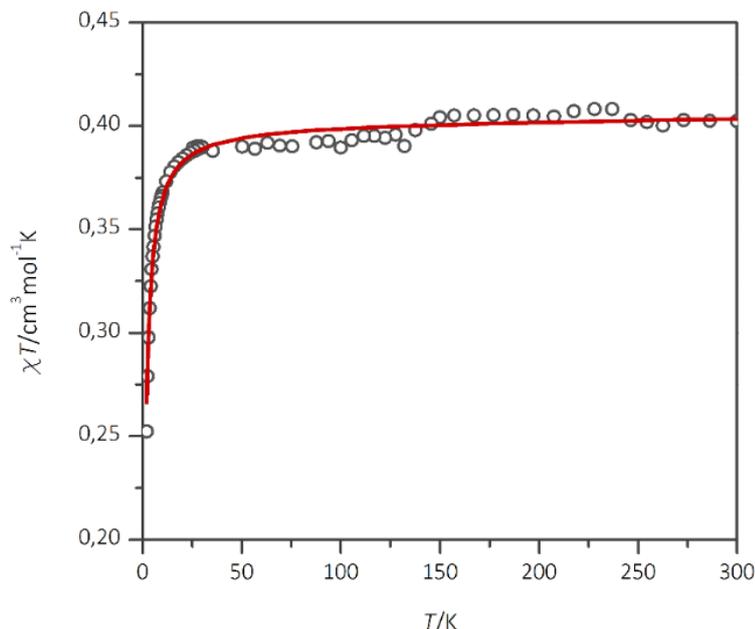


Figura V.1 - Gráfico de χT en función de T para **5** y curva de ajuste según la ley de Curie-Weiss (en rojo).

La misma información puede extraerse de la figura V.2. De acuerdo con la ley de Curie-Weiss, χ^{-1} presentará una dependencia lineal con T y el ajuste de los datos experimentales da lugar a los parámetros C y θ . A partir del valor de C se puede calcular g en cada caso. La calidad del ajuste se puede medir, en términos matemáticos, a través del parámetro R definido como

$$R = \frac{\sum (\chi T_{\text{calc}} - \chi T_{\text{obs}})^2}{\sum (\chi T_{\text{obs}})^2} \quad 5.1$$

Estos resultados se presentan en la tabla V.1.

Tabla V.1 - Parámetros de ajuste para complejos mononucleares de Cu^{II} y valor de g calculado.

	C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$)	θ (K)	$R \times 10^4$	g
3	0,438(5)	0,26(26)	3,2	2,16
4	0,466(2)	0,79(13)	0,24	2,23
5	0,401(2)	-1,13(26)	0,89	2,07
6	0,407(2)	-0,35(17)	3,3	2,08

Los valores de g calculados a partir de las constantes de Curie se encuentran entre 2,1 y 2,2, usuales para iones Cu^{II} en entornos pentacoordinados. Por otro lado, los valores de las constantes de Weiss demuestran que las interacciones intermoleculares en estos complejos son muy pequeñas, lo cual es razonable si se tiene en cuenta que las distancias $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ más cortas en las estructura cristalinas son mayores a 6 Å, en todos los casos.

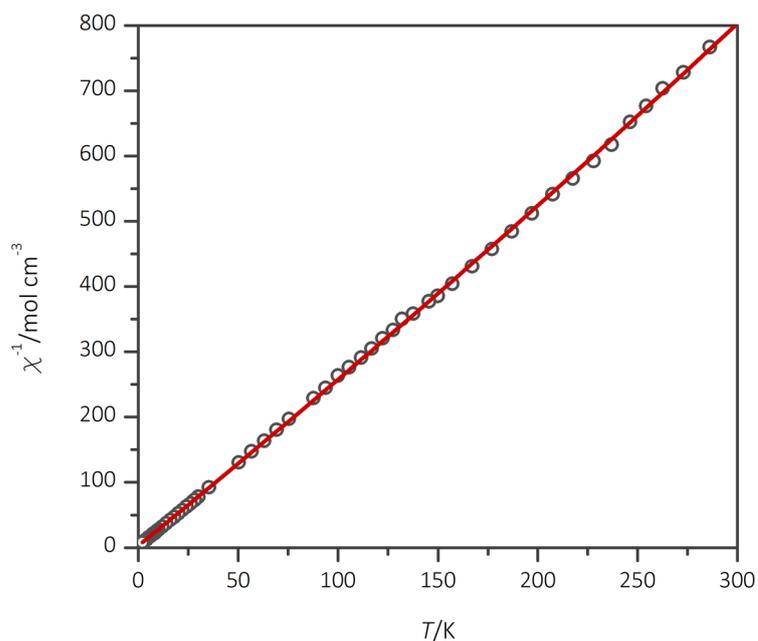


Figura V.2 - Gráfico de χ^{-1} en función de T para **5** y curva de ajuste según la ley de Curie-Weiss (en rojo).

Si bien la anisotropía en complejos de Cu^{II} es baja, a partir de un espectro de resonancia paramagnética electrónica se pueden distinguir los valores de las componentes de g , realizando un barrido del campo magnético aplicado a la muestra. En la siguiente figura se muestran los espectros de los complejos **3**, **5** y **6**. En el caso de **3** y **6** se pueden observar las dos señales que corresponden a g_{\parallel} (g_z) y g_{\perp} (g_y, g_x) a valores de campo cercanos a 3,1 y 3,3 kG respectivamente.

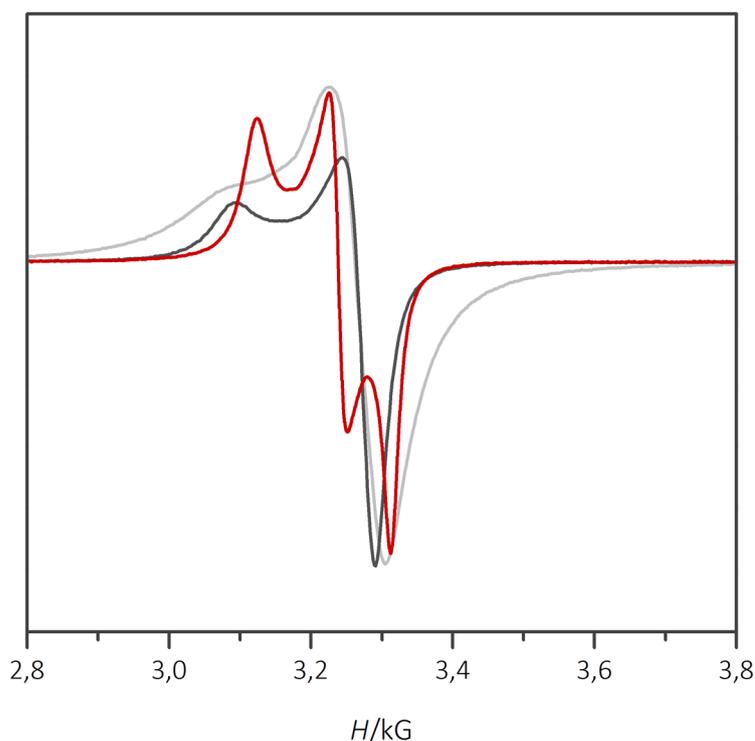


Figura V.3 - Espectro de RPE de los complejos **3** (gris claro), **5** (rojo) y **6** (gris).

El espectro de **5** presenta tres señales, las cuales corresponden a las tres componentes g_z , g_x y g_y . En este caso se puede asignar la señal observada a valores de campo menores a la componente paralela, g_z . Esta diferencia en la forma del espectro de **5** respecto al de **3** y **6** se puede explicar teniendo en cuenta que el complejo **5** es el que presenta la mayor distorsión respecto a la geometría de pirámide en este grupo. Un dato importante a destacar es la concordancia en todos los casos entre los valores de g promedio obtenidos a partir de RPE y los calculados a partir de los datos de susceptibilidad magnética.

Tabla V.2 - Valores de g determinados a partir de RPE.

	$g_{\perp} (g_x; g_y)$	g_z	g^*
3	2,12	2,24	2,16
5	2,10; 2,05	2,17	2,11
6	2,08	2,19	2,12

$$* g^2 = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2) / 3$$

Complejo dinuclear de Cu^{II}

En un complejo en el que hay dos centros metálicos A y B con espines S_A y S_B , sin contribución orbital de primer orden y unidos por un ligando que es capaz de transmitir la interacción magnética entre ellos, se puede considerar el espín total del sistema $S = S_A + S_B$ y los posibles estados de espín resultantes $S_A + S_B, \dots, |S_A - S_B|$. La interacción isotrópica entre los dos iones se puede describir mediante el Hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV):

$$H = -J S_A \cdot S_B \tag{5.2}$$

en donde J es el parámetro de interacción (o canje) isotrópica. Este operador se puede reescribir en función de S considerando que $S^2 = S_A^2 + S_B^2 + 2S_A \cdot S_B$:

$$H = -\frac{J}{2} (S^2 - S_A^2 - S_B^2) \tag{5.3}$$

Los valores propios son

$$E(S) = -\frac{J}{2} S(S+1) \tag{5.4}$$

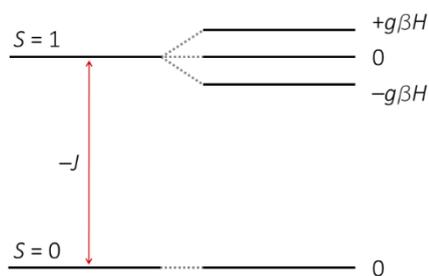


Figura V.4 - Niveles de energía en compuestos dinucleares de cobre(II) con interacción antiferromagnética en presencia de un campo magnético H .

Para una especie dinuclear de iones Cu^{II} los dos posibles estados de espín son $S = 0$ y $S = 1$ y $-J$ es la diferencia de energía entre ellos. Si se considera únicamente la interacción isotrópica entre ambos iones, la susceptibilidad magnética del sistema se calcula fácilmente a partir de la ecuación de van Vleck,

teniendo en cuenta que la interacción de Zeeman no afecta al estado singulete y que el triplete se desdobra como se muestra en el esquema de la figura V.4.

De acuerdo a la convención usual, la energía a campo nulo del estado triplete se considera igual a cero, con lo cual los coeficientes a incluir en la ecuación de van Vleck para los distintos niveles son los siguientes:

n	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(1)}$
1	0	$-g\beta$
2	0	0
3	0	$+g\beta$
4	J	0

Siguiendo este procedimiento, en 1952 Bleaney y Bowers derivaron la expresión para la susceptibilidad magnética:³

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT [3 + e^{-J/kT}]} \quad 5.5$$

Si J es negativo la susceptibilidad presenta un máximo y luego tiende a cero a medida que la temperatura disminuye. El máximo de χ ocurre a una temperatura tal que

$$|J|/kT_{\chi_{\max}} = 1,599 \quad 5.6$$

En algunos casos es necesario incluir en la ecuación 5.5 una corrección debido a la presencia de una fracción ρ de especies no acopladas, que da lugar a pequeñas diferencias en los valores de susceptibilidad a temperaturas muy bajas. Se considera que estas especies cumplen la ley de Curie y tienen el mismo peso fórmula y valor de g que el complejo. En ese caso la ecuación de Bleaney y Bowers queda:

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT [3 + e^{-J/kT}]} (1 - \rho) + \frac{N\beta^2 g^2}{2kT} \rho \quad 5.7$$

Para valores positivos de J , la disminución de la temperatura provoca un aumento de la susceptibilidad más pronunciado que si se cumpliera la ley de Curie. Sin embargo, en este caso las curvas χ vs T son similares, por lo que para distinguir si dos iones están magnéticamente aislados o si tiene lugar acoplamiento ferromagnético se debe analizar la variación del producto χT . En la figura V.5 se muestra esta variación para distintos valores de J .

En el gráfico de la derecha se puede ver la influencia de la constante de acoplamiento sobre χT . La línea punteada representa la simulación para un valor de J de -100 cm^{-1} ; en este caso se puede observar que a temperatura ambiente χT tiene un valor menor al correspondiente a dos iones Cu^{II} aislados ($0,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para $g = 2,1$) y se hace prácticamente cero a temperaturas menores a 20 K debido a que por debajo de esta temperatura sólo se encuentra térmicamente poblado el estado fundamental no magnético ($S = 0$). A medida que la diferencia de energía entre el singulete y el triplete aumenta, el acoplamiento antiferromagnético se hace evidente a mayores temperaturas, al punto en que puede no

encontrarse un valor de χT apreciable a temperatura ambiente, como sucede en los casos en que la constante de acoplamiento vale -1000 o -1500 cm^{-1} .

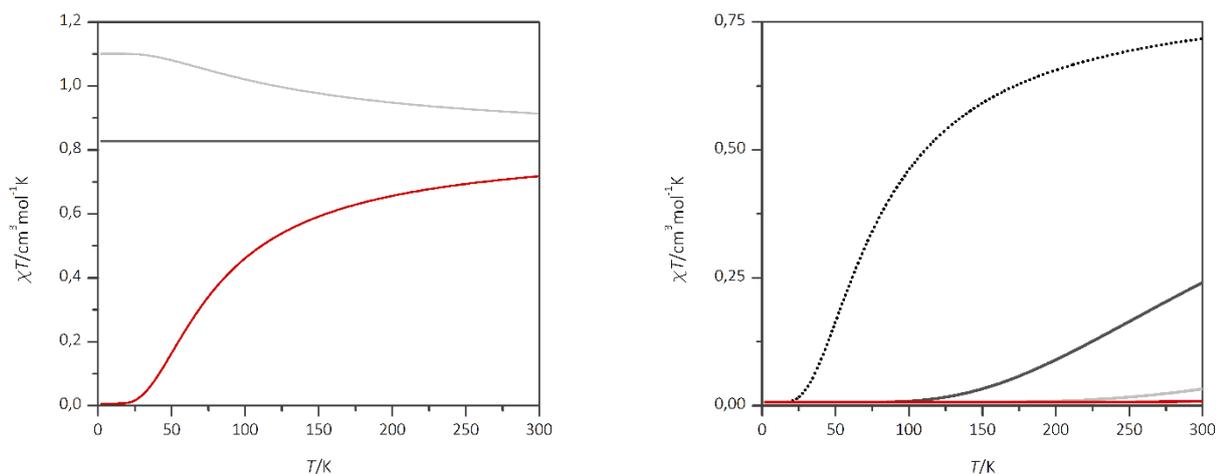


Figura V.5 - Efecto del valor de la constante de acoplamiento isotrópica J en la ecuación de Bleaney y Bowers para complejos dinucleares de Cu^{II} con $g = 2,1$. Izquierda: curva de χT para $J = 100 \text{ cm}^{-1}$ (gris claro), $J = 0$ (gris) y $J = -100 \text{ cm}^{-1}$ (rojo). Derecha: curva de χT para valores negativos de J ; -100 (línea punteada), -500 (gris), -1000 (gris claro) y -1500 cm^{-1} (línea roja).

En la figura V.6 se muestra la variación del producto χT con la temperatura para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tham})(\text{mpkO})(\text{pyCOO})(\text{NO}_3)]$ (**10**). Ya a temperatura ambiente los valores de χT son extremadamente bajos lo que indica un valor de acoplamiento antiferromagnético muy intenso. El ajuste de datos a la ecuación de Bleaney y Bowers con $\rho = 0$ resulta en un valor cercano a -1400 cm^{-1} para el parámetro J , lo que está de acuerdo con la observación anterior. Sin embargo, como se puede ver en la tabla V.3, el ajuste mejora al incluir la fracción de especies no acopladas ρ , en cuyo caso el valor ajustado de J es -1130 cm^{-1} . Esta fracción de especies no acopladas del orden de 0,01 explica el valor pequeño y prácticamente constante de χT que se observa por debajo de 200 K.

Tabla V.3 - Parámetros de ajuste para el complejo **10**.

	$J(\text{cm}^{-1})$	ρ	$R \times 10^4$
ec. 5.5	$-1429(108)$	-	2,6
ec. 5.7	$-1129(12)$	$9,4(3) \times 10^{-3}$	0,40

Para realizar el ajuste de los datos experimentales se consideró en este caso un valor fijo de g igual a 2,1. La inclusión de g en las variables a determinar da lugar a resultados que carecen de sentido físico y que son muy dependientes de los valores iniciales utilizados para hacer el cálculo correspondiente.

Si se tiene en cuenta que el compuesto **10** no es simétrico, en principio también podrían presentarse interacciones de canje no isotrópicas. Sin embargo, el modelo anterior resulta adecuado para representar el comportamiento observado ya que la interacción isotrópica suele ser el término más importante, y en este caso, es tan grande que oculta cualquier otro tipo de fenómeno.

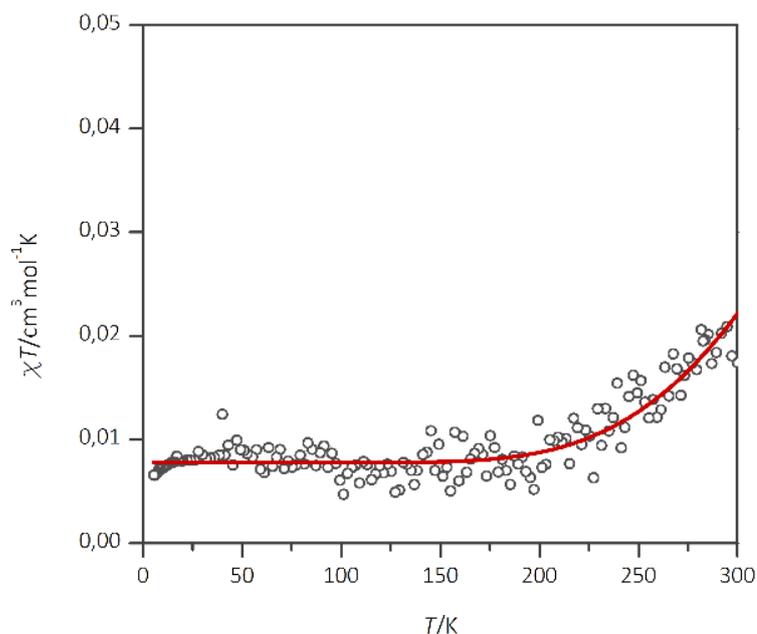


Figura V.6 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{tham})(\text{mpkO})(\text{pyCOO})(\text{NO}_3)]$ (**10**). En rojo se muestra la curva de ajuste según la ecuación 5.7.

También puede notarse que en la descripción anterior se ha asumido implícitamente que cualquier posible interacción intermolecular adicional sería despreciable comparada con el acoplamiento entre los iones Cu^{II} en la especie dinuclear.

La naturaleza de la interacción entre dos centros metálicos puede explicarse por medio del modelo de orbitales magnéticos naturales y la aproximación del electrón activo. Para definir estos orbitales en una especie AXB en la que A y B son los centros magnéticos y X es el ligando puente diamagnético, se consideran en forma arbitraria dos fragmentos AX y XB. El orbital magnético ϕ_A es el orbital con un único electrón en el fragmento AX y el orbital magnético ϕ_B se define de la misma forma para el fragmento XB. Los orbitales ϕ_A y ϕ_B son funciones propias de los Hamiltonianos locales y no son necesariamente ortogonales. Se puede considerar que la densidad de espín se encontrará localizada mayormente sobre cada centro metálico aunque con cierta deslocalización hacia los ligandos puente y terminales. La aproximación del electrón activo supone que la diferencia de energía entre los orbitales ocupados de los ligandos puente respecto a los orbitales magnéticos es lo suficientemente grande como para que se pueda asumir que en la interacción magnética participan solamente los electrones de los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B y que todos los demás electrones de la especie AXB son pasivos. De forma muy simplificada, se puede decir que la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete está conformada por una componente ferromagnética y una antiferromagnética:

$$J = 2K + 4BS \quad 5.8$$

siendo K la integral de canje, B la integral de resonancia y S la integral de solapamiento entre los orbitales ϕ_A y ϕ_B . El término 2K es positivo y por lo tanto favorece la interacción ferromagnética. B y S tienen signos opuestos por lo que el segundo término es negativo y da lugar a la interacción antiferromagnética. A su vez, usualmente el primer término es considerablemente menor que el segundo, en valor absoluto, lo que explica que las interacciones magnéticas entre centros vecinos sean

antiferromagnéticas en la gran mayoría de los casos.⁴ Entonces, sólo si el solapamiento entre orbitales magnéticos es nulo o muy bajo, se podrá encontrar un acoplamiento de tipo ferromagnético en el complejo. Por el contrario, si la integral de solapamiento es lo suficientemente grande, la interacción resultante será antiferromagnética.

La deslocalización del electrón desapareado de un catión (A) y su posible acoplamiento con el electrón desapareado en el catión vecino (B) dependerá entonces de la simetría de los orbitales y de factores estructurales, que determinan la posición relativa entre ϕ_A y ϕ_B .

En el complejo **10**, A y B se corresponden con los dos cationes Cu^{II} ; como resultado de la elongación del enlace en la posición apical, los orbitales magnéticos se encuentran en la base de la pirámide. En la figura V.7 se muestra de forma simplificada, un esquema de los orbitales magnéticos centrados en los cationes Cu^{II} y se indica α como el ángulo de enlace $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ que vale $117,7^\circ$. En este caso, se puede notar por consideraciones de simetría, que los orbitales no son ortogonales, y por lo tanto es de esperar que un solapamiento apreciable entre los orbitales ϕ_A y ϕ_B dé lugar a una interacción antiferromagnética significativa por los dos caminos, o sea, a través de los dos ligandos puente distintos.

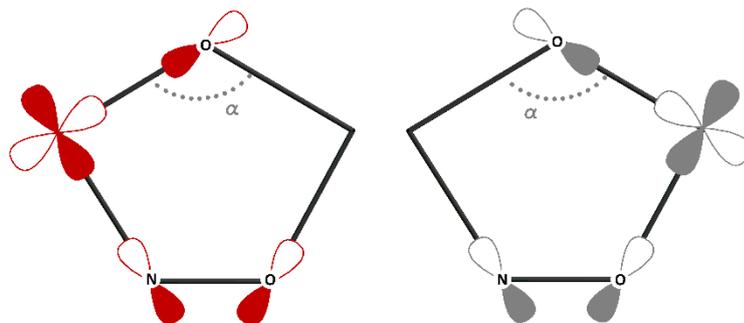


Figura V.7 - Representación de los orbitales magnéticos naturales ϕ_A (en rojo) y ϕ_B (en gris) en el complejo **10**.

Cadenas

En una cadena de iones cobre(II) igualmente espaciados, se puede considerar en primera instancia que la interacción entre iones vecinos es isotrópica. Esta interacción se describe por medio del Hamiltoniano que de acuerdo al esquema de la figura V.8 es:

$$H = -J \sum_1^{n+1} S_{A_i} \cdot S_{A_{i+1}} \quad 5.9$$

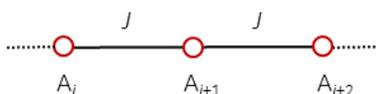


Figura V.8 - Esquema de acoplamiento magnético en una cadena de iones igualmente espaciados.

Cuando n tiende a infinito, no hay una ecuación explícita para determinar la energía del sistema ni la susceptibilidad magnética. En 1964 Bonner y Fischer estudiaron el comportamiento de anillos y cadenas cortas de iones con espín $\frac{1}{2}$ y propusieron un método de cálculo de la susceptibilidad magnética por medio de una extrapolación para n tendiente a infinito.⁵ En sistemas en los que el acoplamiento es

antiferromagnético ($J < 0$) se encuentran dos situaciones según la paridad de n : si n es par, el estado fundamental es diamagnético y la susceptibilidad magnética del sistema tiende a cero a medida que la temperatura disminuye. Por otra parte, si n es impar el estado fundamental del sistema será el de $S = \frac{1}{2}$ y conforme la temperatura baja, el valor de susceptibilidad diverge. Bonner y Fischer demostraron que el límite de la susceptibilidad al bajar la temperatura cuando $n \rightarrow \infty$ no es nulo, si no que se cumple:

$$\chi_{\text{baja}T} = 0,14692Ng^2\beta^2/|J| \quad 5.10$$

Si el acoplamiento es antiferromagnético la susceptibilidad alcanza un valor máximo a una temperatura que depende únicamente del valor de la constante de acoplamiento según la relación:

$$kT_{\chi_{\text{máx}}} / |J| = 0,641 \quad 5.11$$

A partir del trabajo de Bonner y Fisher, utilizando los valores teóricos obtenidos por ellos, Estes propuso una expresión numérica para la susceptibilidad:⁶

$$\chi = \frac{N\beta^2g^2}{kT} \frac{0,25 + 0,074975x + 0,075235x^2}{1,0 + 0,9931x + 0,172135x^2 + 0,757825x^3} \quad 5.12$$

con $x = |J|/kT$

Si la interacción es ferromagnética, tanto χ como χT aumentan continuamente a medida que la temperatura disminuye y divergen cuando T se acerca a cero. En este caso el sistema se resuelve utilizando una expansión en serie propuesta por Baker, que —a diferencia de la ecuación 5.12— es válida para valores de J positivos y negativos.⁷ La expresión para χ es:

$$\chi = \frac{N\beta^2g^2}{4kT} \left(\frac{X}{Y} \right)^{2/3} \quad 5.13$$

en donde las variables X e Y son series de potencias en función de $y = J/2kT$

$$\begin{aligned} X &= 1,0 + 5,7979916y + 16,902653y^2 + 29,376885y^3 + 29,832959y^4 + 14,036918y^5 \\ Y &= 1,0 + 2,7979916y + 7,0086780y^2 + 8,6538644y^3 + 4,574311y^4 \end{aligned}$$

En la figura V.9 se muestra el gráfico de χT por mol de átomos de cobre en función de la temperatura para el compuesto con estructura de cadena $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]_n$ (1). El valor de χT a temperatura ambiente es de aproximadamente $0,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, ligeramente superior al esperado para iones Cu^{II} no acoplados. Cuando la temperatura alcanza aproximadamente 50 K el producto χT empieza a aumentar rápidamente hasta alcanzar un valor de $0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 2 K, lo cual indica que existe una interacción ferromagnética en dicho compuesto. Adicionalmente, en el intervalo de temperaturas estudiado no se observa un máximo en el valor de susceptibilidad magnética. El ajuste de datos de χT se realizó empleando la expresión de Baker y como resultado se obtuvo un valor de constante de acoplamiento de $0,73 \text{ cm}^{-1}$ y g de 2,14.

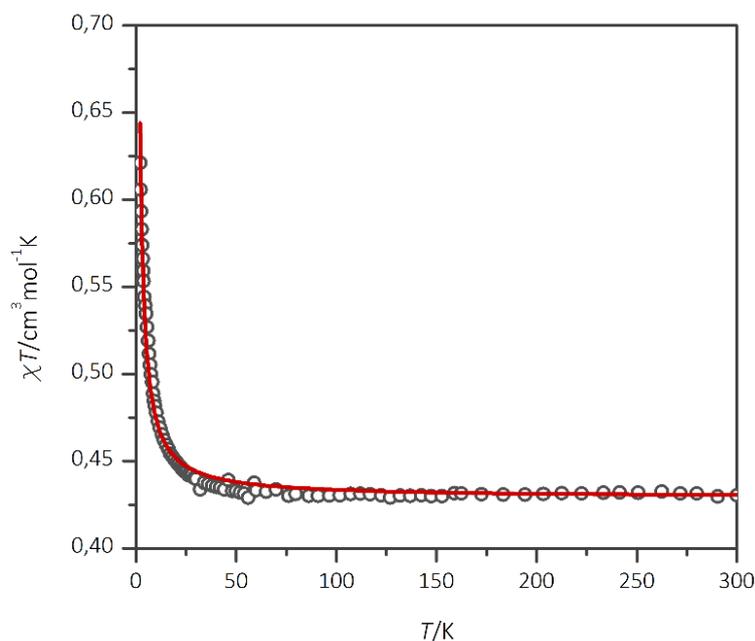


Figura V.9 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el compuesto $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{mpkO})(\text{mpkOH})]_n$ (**1**). En rojo se muestra la curva de ajuste según la ecuación 5.12.

A diferencia del comportamiento de **1**, en el complejo $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{mpkOH})]_n$ (**7**) se encontró que el acoplamiento entre los iones Cu^{II} en la cadena es antiferromagnético, como puede verse en el gráfico de χT que se muestra en la figura V.10. El valor de χT se mantiene prácticamente constante en aproximadamente $0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ desde temperatura ambiente hasta una temperatura cercana a 20 K, por debajo de la cual disminuye de forma abrupta.

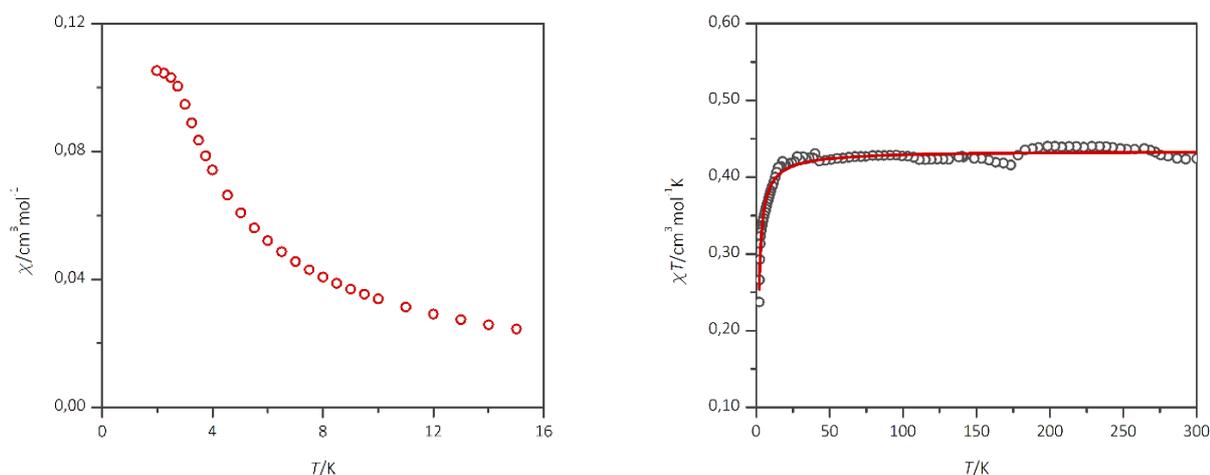


Figura V.10 - Izquierda: variación de la susceptibilidad magnética para el compuesto $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{mpkOH})]_n$ (**7**) entre 2 y 16 K. Derecha: variación del producto χT de **7** en función de la temperatura, en rojo se muestra la curva de ajuste según la ecuación 5.12.

A partir del ajuste de χT mediante la ecuación 5.12 se obtiene un valor de constante de acoplamiento J de $-1,24 \text{ cm}^{-1}$ y g de 2,15. En la figura V.10 (a la izquierda) se puede observar como la susceptibilidad magnética del complejo aumenta a medida que la temperatura disminuye. De acuerdo con la relación 5.11 propuesta por Bonner y Fisher, la susceptibilidad debería alcanzar un valor máximo a una temperatura de 1,15 K. Este valor se encuentra por fuera del intervalo de temperaturas estudiado, pero en el gráfico se puede apreciar como al acercarse a 2 K los valores de χ parecen acercarse a un máximo.

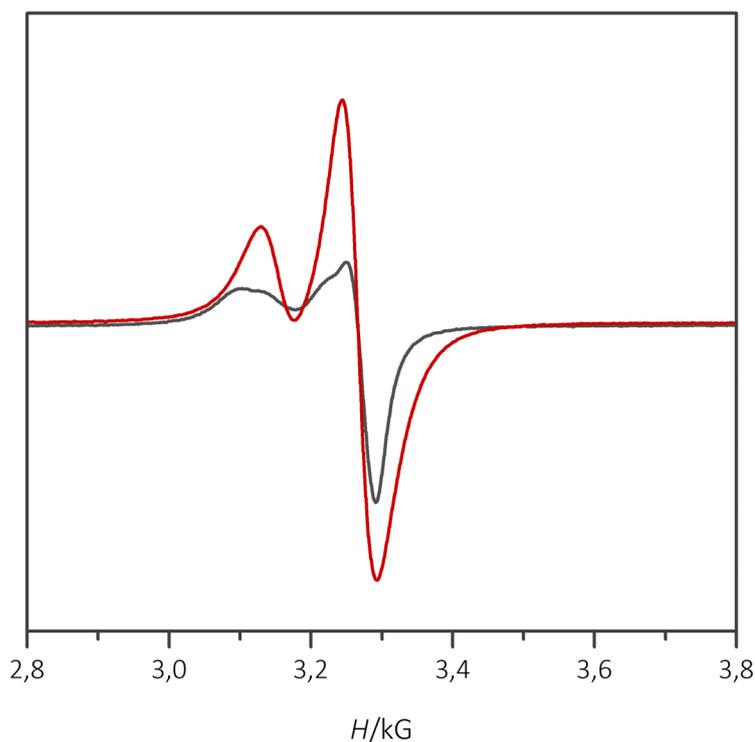
Tabla V.4 - Parámetros de ajuste para las cadenas **1** y **7**.

	ecuación	J	g	$R \times 10^4$
1	5.13	0,73(2)	2,139(4)	1,7
7	5.12	-1,24(3)	2,152(4)	2,4

El valor de g para ambos complejos es comparable a los valores obtenidos a partir de los espectros de RPE (ver figura V.11). A su vez, g paralelo es mayor que g perpendicular, de acuerdo con la simetría axial del entorno de coordinación del Cu^{II} en estas cadenas. Los resultados se encuentran en la tabla V.5.

Tabla V.5 - Valores de g determinados a partir de RPE.

	g_{\parallel}	g_{\perp}	g
1	2,17	2,08	2,11
7	2,19	2,08	2,12


Figura V.11 - Espectro de RPE de los complejos **1** (rojo) y **7** (gris).

Para entender los valores tan bajos de las interacciones entre los iones Cu^{II} en los compuestos **1** y **7**, se puede recurrir nuevamente a la descripción de los orbitales magnéticos naturales en un par de centros vecinos en la cadena, tratando de evaluar cualitativamente y en base a consideraciones de simetría, las posibilidades de solapamiento entre los mismos. Como resultado de la elongación axial de la geometría octaédrica alrededor de los iones Cu^{II} en **1**, los orbitales magnéticos se encuentran deslocalizados principalmente en el plano ecuatorial. En la representación de la figura V.12, el orbital magnético ϕ_A centrado en el Cu^{II} de la izquierda, se deslocaliza parcialmente sobre el mpkO^- puente. El ángulo entre los planos ecuatoriales de dos cationes adyacentes es cercano a los 60° y como resultado el solapamiento entre los orbitales ϕ_A y ϕ_B es pobre. Esto disminuye el impacto del segundo término en la ecuación 5.8, que representa la componente antiferromagnética de la interacción, lo cual finalmente da lugar a una interacción ferromagnética débil con un valor de J positivo pero pequeño.

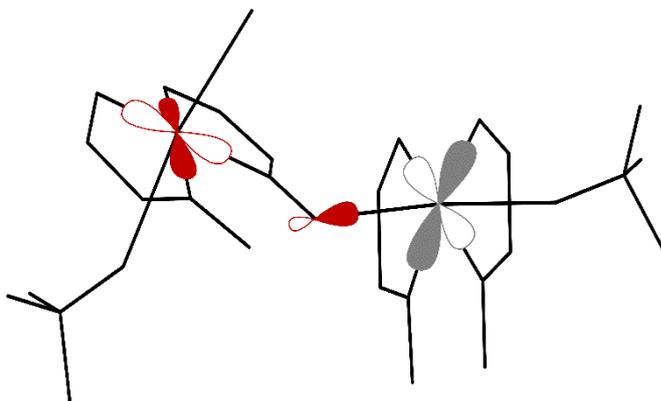


Figura V.12 - Representación de la estructura de **1** y orbitales magnéticos naturales ϕ_A (en rojo) y ϕ_B (en gris), centrados en dos átomos de cobre adyacentes en la cadena.

En un entorno de pirámide de base cuadrada, los orbitales magnéticos también se encuentran ubicados en el plano ecuatorial. En **7** el ligando puente es el tiocianato, que coordina por el átomo de nitrógeno al catión Cu^{II} de la izquierda (figura V.13). El orbital magnético representado en rojo, se obtiene por solapamiento de tipo sigma entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ del metal y el HOMO del tiocianato. Sin embargo, el puente coordina por el átomo de azufre al catión vecino en la posición axial y el ángulo que forma con la normal al plano ecuatorial del Cu^{II} de la derecha es cercano a los 60° , o sea que el solapamiento en este caso tampoco puede ser importante. Esto concuerda con el valor bajo de J obtenido por el ajuste de χT .

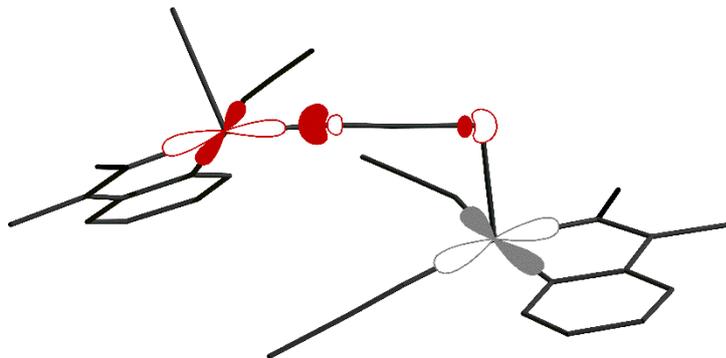


Figura V.13 - Representación de la estructura de **7** y orbitales magnéticos naturales.

Interacciones de canje en triángulos de Cu^{II}

El concepto general de frustración magnética refiere a redes en las que una fracción importante de los sitios magnéticos se encuentra sometida a restricciones de acoplamiento que se contraponen.⁸ El ejemplo típico lo constituye cualquier red basada en unidades cuya estructura sea de triángulo equilátero.

Los complejos triangulares de cobre pueden representarse según el esquema de la figura V.14,⁹ en el que, en el caso más sencillo, los tres pares de iones Cu^{II} presentan el mismo valor de J . Si el acoplamiento

es antiferromagnético, el sistema no puede satisfacer simultáneamente las interacciones de canje entre todos los pares de centros magnéticos.

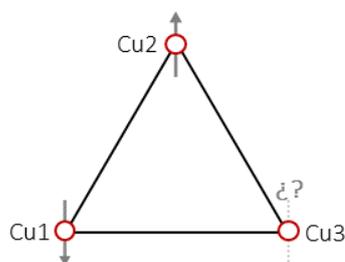


Figura V.14 - Esquema de acoplamiento en triángulos de Cu^{II}.

MODELO DE CANJE ISOTRÓPICO

El Hamiltoniano que describe el canje isotrópico en un triángulo de Cu^{II} es:

$$H_{iso} = -J_{12}S_1 \cdot S_2 - J_{13}S_1 \cdot S_3 - J_{23}S_2 \cdot S_3 \tag{5.14}$$

Esto da lugar a los distintos niveles de energías que se muestran en la figura V.15. La notación utilizada es la siguiente:

- $J_m = \frac{1}{3}(J_{12} + J_{13} + J_{23})$
- $\delta = J - j$ con $J = J_{12} = J_{23}$ y $j = J_{13}$
- $\delta' = \left[\frac{1}{8}(\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2) \right]^{1/2}$ con $\Delta_1 = J_{12} - J_{13}$, $\Delta_2 = J_{12} - J_{23}$ y $\Delta_3 = J_{13} - J_{23}$

En un triángulo equilátero, de simetría C_3 , hay un estado fundamental 2E (con dos dobletes degenerados) y un cuadruplete 4A , separados por una diferencia de energía igual a $3J_m/2$. Si hay una disminución en la simetría del sistema, se da el desdoblamiento de los dobletes de espín del estado 2E en un estado fundamental 2B y un estado excitado 2A separados por el valor de energía δ (o δ').

La distorsión en la geometría del triángulo conduce a la existencia de diferentes constantes de acoplamiento. En este caso se pueden escribir las siguientes expresiones para la susceptibilidad magnética:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2 \cosh(x/2kT) + 5e^{3J_{pr}/2kT}}{4kT \cosh(x/2kT) + e^{3J_{pr}/2kT}} \tag{5.15}$$

$$\chi = \frac{N\beta^2 g_{\frac{3}{2},1}^2 + g_{\frac{3}{2},0}^2 e^{\delta/kT} + 10g_{\frac{3}{2},1}^2 e^{3J/2kT}}{4kT (1 + e^{\delta/kT} + 2e^{3J/2kT})} \tag{5.16}$$

La variable x vale cero para triángulos equiláteros, δ para triángulos isósceles y δ' para triángulos escalenos. En la ecuación 5.15¹⁰ se considera un único valor de g . En la ecuación 5.16 se muestra el caso para un triángulo isósceles y se incluyen tres valores de $g_{S,S'}$ correspondientes a los tres estados de espín $|S,S'\rangle$ respectivamente, de acuerdo a lo siguiente:¹

- $S' = S_1 + S_3$ y $S = S' + S_2$

- $S' = (S_1+S_3), \dots |S_1-S_3|$ y $S = (S'+S_2), \dots |S'-S_2|$
- $g_{\frac{3}{2},1} = \frac{1}{3}(4g_1 - g_2)$; $g_{\frac{3}{2},1} = \frac{1}{3}(2g_1 + g_2)$ y $g_{\frac{1}{2},0} = g_2$

La energía relativa de los niveles depende de la diferencia entre los valores de J en el sistema, o sea, de las variables J_m y δ (o δ'). Como resultado, si el triángulo es escaleno no se pueden determinar los tres parámetros J independientes y por esta razón, el enfoque usual consiste en considerar una geometría isósceles. Esta aproximación ha probado ser una buena descripción del comportamiento para muchos complejos triangulares de Cu^{II} , aun en casos en los que su estructura determinada por DRX es efectivamente de triángulo equilátero.^{11,12} La explicación a esto radica en que a temperaturas bajas se vuelve relevante el efecto de la distorsión geométrica en el complejo debido al efecto Jahn-Teller (la distorsión geométrica por modo vibracional e remueve la degeneración orbital y se genera una configuración de triángulo isósceles).

De acuerdo al modelo isotrópico, a temperaturas bajas se debería cumplir la ley de Curie ya que el único estado térmicamente poblado es el estado fundamental 2B . En ese caso se encontraría que el producto χT tendría un valor de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ considerando un valor usual de g de 2,1.

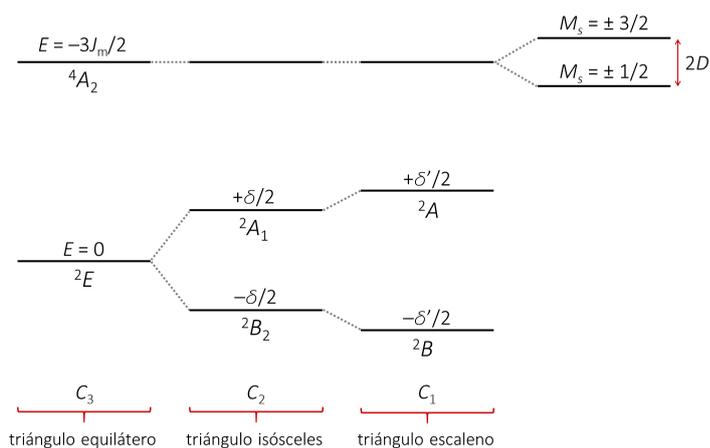


Figura V.15 - Niveles de energía para triángulos de Cu^{II} de distinta geometría según el modelo de canje isotrópico. Se muestra además el desdoblamiento del término 4A_2 en presencia de canje anisotrópico.

En la figura V.16 se muestra la variación del producto χT con la temperatura para el compuesto **2**, los círculos representan los datos experimentales. Se puede observar que a temperatura ambiente el valor de χT es considerablemente menor que el esperado para tres iones Cu^{II} no acoplados (aproximadamente $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$), por lo tanto existe un acoplamiento antiferromagnético dominante. A medida que la temperatura disminuye también lo hace χT , hasta un valor de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ cuando la temperatura alcanza los 100 K aproximadamente. Por debajo de 75 K hay un descenso marcado de χT hasta un valor de aproximadamente $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, o sea, menor que el esperado si se considera lo discutido en el párrafo anterior.

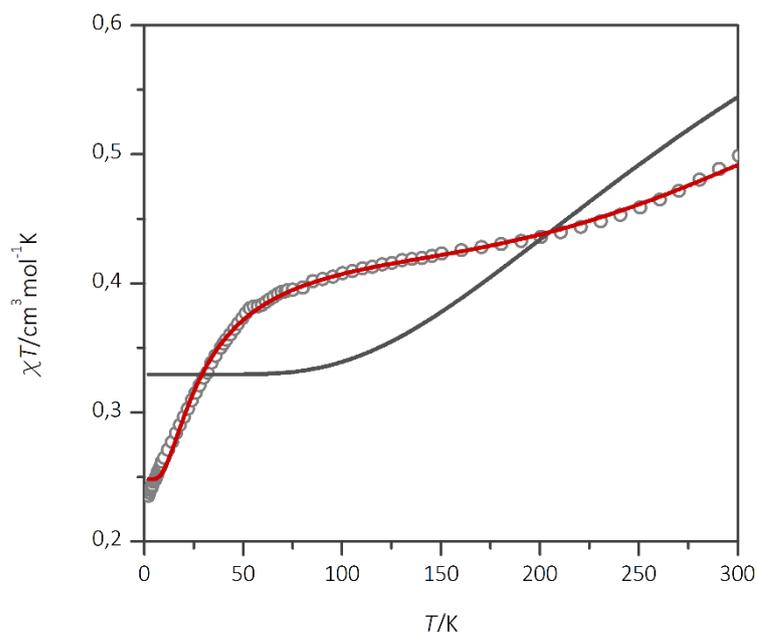


Figura V.16 - Variación del producto χT con la temperatura para el triángulo de cobre y ajuste según el modelo isotrópico. La línea negra corresponde al mejor ajuste con la ecuación 5.15 y la roja con la ecuación 5.16.

En el complejo **2**, las distancias Cu...Cu determinadas por difracción de rayos X son todas diferentes, por lo que estrictamente debería considerarse como un triángulo escaleno. No obstante, dado que hay un único Cu^{II} en un entorno de coordinación octaédrico, a diferencia de los otros dos que se encuentran pentacoordinados, y a que las diferencias en los parámetros estructurales de Cu1 y Cu3 son muy menores, es razonable considerar una geometría de triángulo isósceles.

Por lo tanto, se realizaron los ajustes de los datos experimentales con las ecuaciones 5.15 y 5.16, y ambas curvas se muestran en la figura V.16. El ajuste a partir de la ecuación 5.15, en la que se considera un único valor de g , se encuentra lejos de representar la forma de la curva experimental en todo el intervalo de temperatura. Este ajuste implica el cálculo de tres parámetros: g , J y δ (a partir del cual se calcula j), los valores iniciales que se utilizaron fueron $g = 2,1$, $J = -500 \text{ cm}^{-1}$ y $\delta = -50 \text{ cm}^{-1}$. Como resultado del cálculo se obtiene un valor de g menor a 2, lo cual no es razonable para complejos de Cu^{II}; además se obtienen dos valores de J y j prácticamente iguales, como si se tratara de un triángulo equilátero. Este modelo matemático resulta demasiado simplificado como para explicar el comportamiento de **2** y nuevamente, la forma de la curva teórica da la pauta de que no es útil en este caso.

Tabla V.6 - Resultados del ajuste a partir del modelo isotrópico para el compuesto **2**.

n° ajuste	ecuación	g_1	g_2	$J(\text{cm}^{-1})$	$j(\text{cm}^{-1})$
-	5.15	1,87	-	-227	-227
1	5.16	2,37	1,63	-451	-478
2	5.16	2,10†	1,67	-281	-294
3	5.16	2,10†	1,74	-451†	-465

† Estos valores se mantuvieron fijos para realizar el ajuste.

El ajuste mejora significativamente si se usa la ecuación 5.16. El primer cálculo (indicado como ajuste n° 1 en la tabla V.6) se realizó dejando variar los cuatro parámetros a ajustar (J , j , g_1 y g_2) con los valores

de g iniciales iguales a 2,10. Los valores de J obtenidos en este caso son adecuados para una interacción antiferromagnética fuerte pero los de g resultan demasiado diferentes entre sí, además de obtenerse un g_2 menor a 2. En el segundo cálculo se dejó fijo g_1 en 2,10. Esto da casi el mismo resultado que antes para g_2 pero los valores de J cambian significativamente, lo cual indica que los cuatro parámetros se encuentran muy correlacionados. Finalmente, se mantuvieron fijos los valores de g_1 y J (ajuste n° 3). En este caso, g_2 y J no se diferencian de los obtenidos en el primer cálculo.

Independientemente de los valores obtenidos en cada cálculo, se debe tener en cuenta la forma de la curva dada por la ecuación 5.16. En los tres casos, cualitativamente se observa una diferencia importante entre la curva experimental y la teórica a temperaturas menores a 8 K. La curva teórica da valores de χT que tienden a ser constantes mientras que los datos experimentales descienden continuamente hasta aproximadamente $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Esta diferencia no se logra representar incluyendo un parámetro θ en el ajuste, o sea que el descenso experimental del producto χT no se debe a una interacción antiferromagnética intermolecular, la cual difícilmente podría justificarse en base a los datos estructurales de las distancias entre iones Cu^{II} en triángulos vecinos.

En resumen, el modelo isotrópico para una geometría de triángulo isósceles en el que se consideran dos valores de g sirve para tener una idea aproximada del valor de las constantes de acoplamiento y es bueno representando los datos experimentales a temperatura ambiente, e incluso a temperaturas relativamente bajas. De todos modos, no resulta adecuado para explicar el comportamiento de triángulos de Cu^{II} a muy baja temperatura. Para ello se debe considerar la presencia de otro tipo de interacciones que puedan explicar la reducción del momento magnético del estado fundamental, tal como el canje anisotrópico.

MODELO DE CANJE ANTISIMÉTRICO

En su forma más general, la interacción magnética entre un par de iones paramagnéticos de espines S_1 y S_2 , se puede describir a partir del siguiente Hamiltoniano:

$$H_{\text{canje}} = S_1 \mathbf{J}_{12} S_2 \quad 5.17$$

\mathbf{J}_{12} es una matriz que contiene todos los parámetros de canje¹³

$$H_{\text{canje}} = J_{12} S_1 \cdot S_2 + \mathbf{G}_{12} S_1 \times S_2 + S_1 \cdot \mathbf{D}_{12} \cdot S_2 \quad 5.18$$

donde J_{12} es la constante de acoplamiento isotrópico, \mathbf{D}_{12} es el vector que describe el canje asimétrico $S_1 \mathbf{D}_{12} S_2$ y \mathbf{G}_{12} es un vector antisimétrico.

Como ya se ha mencionado, el término de canje isotrópico es el preponderante en la mayoría de los casos. Por otro lado, en complejos trinucleares el canje asimétrico opera únicamente sobre el estado 4A_2 dando lugar a su desdoblamiento en dos dobletes de Kramer (como se ve en el esquema de la figura V.15) pero no rompe la degeneración del estado 2E .¹⁴ Como el estado 4A_2 se encuentra a energías muy superiores respecto al estado fundamental, si existiera dicho desdoblamiento, este no podría ser observado dada la magnitud del acoplamiento isotrópico.

La inclusión del Hamiltoniano de canje antisimétrico puede mejorar el ajuste, debido a que este modelo sí considera la anisotropía de los iones y el desdoblamiento del estado fundamental. En principio el ASE

puede dar lugar a valores del momento magnético a temperatura baja que son menores a los esperados de acuerdo a la ley de Curie en el modelo isotrópico, que no toma en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Entre la literatura disponible sobre este fenómeno, se destacan los aportes realizados por Tsukerblat^{11,15-21} y por Boča,²² quienes han publicado varios trabajos en los que se detalla el tratamiento matemático que implica el estudio de sistemas en presencia de ASE. A continuación se presenta una descripción resumida del modelo, únicamente con el fin de introducir a las ecuaciones necesarias para realizar el ajuste correspondiente al complejo **2**.

La forma general del Hamiltoniano de canje antisimétrico es:

$$\mathbb{H}_{ASE} = \mathbf{G}_{12} [\mathbb{S}_1 \times \mathbb{S}_2] + \mathbf{G}_{23} [\mathbb{S}_2 \times \mathbb{S}_3] + \mathbf{G}_{31} [\mathbb{S}_3 \times \mathbb{S}_1] \quad 5.19$$

en donde \mathbf{G}_{ij} es el vector antisimétrico asociado a la interacción del par Cu^I-Cu^{II} que cumple con la condición $\mathbf{G}_{ij} = -\mathbf{G}_{ji}$. El término de canje antisimétrico $\mathbf{G}_{ij} [\mathbb{S}_i \times \mathbb{S}_j]$ fue introducido por Dzyaloshinskii²³ y el significado microscópico fue definido por Moriya,^{24,25} por lo que es conocido como el operador de Dzyaloshinskii-Moriya. De acuerdo a un conjunto de reglas formuladas por Moriya, se puede determinar la dirección de los vectores \mathbf{G}_{ij} según la simetría local de cada par Cu^I-Cu^{II}:

- \mathbf{G}_{ij} es nulo cuando hay un centro de inversión en el enlace. En complejos trinucleares triangulares la ausencia de un centro de inversión hace que haya una componente no nula del operador de canje antisimétrico en la dirección normal al plano de los metales.
- en un triángulo de simetría D_{3h} todos los vectores \mathbf{G}_{ij} serán iguales y perpendiculares al plano del triángulo; la única componente no nula es la axial (z).
- en un triángulo de simetría D_3 , en el que no hay un plano de simetría horizontal, hay dos componentes de \mathbf{G}_{ij} independientes y solamente G_y es nula.
- en un triángulo isósceles, del grupo puntual C_{2v} , hay seis parámetros independientes (ver tabla V.7).

Mientras que el término isotrópico dominante $-J\mathbb{S}_i \cdot \mathbb{S}_j$ tiende a una alineación paralela o antiparalela de \mathbb{S}_i con \mathbb{S}_j según el signo de J , el producto $\mathbf{G}_{ij} [\mathbb{S}_i \times \mathbb{S}_j]$ tiende a ubicar los espines perpendiculares entre sí y con \mathbf{G}_{ij} . Estos dos términos determinan interacciones que se contraponen y por lo tanto dan lugar a un pequeño *spin canting* entre \mathbb{S}_i y \mathbb{S}_j .

Tabla V.7 - Componentes de los vectores de canje antisimétrico según la simetría molecular.²²

Simetría	X	Y	Z
D_{3h}	$G_x = 0$	$G_y = 0$	$G_z = G_{12}^z = G_{23}^z = G_{31}^z$
D_3	$G_x = G_{12}^x = G_{23}^x = G_{31}^x$	$G_y = 0$	$G_z = G_{12}^z = G_{23}^z = G_{31}^z$
C_2	$G_{12}^x = G_{23}^x \neq G_{31}^x$	$G_{12}^y = G_{23}^y \neq G_{31}^y$	$G_{12}^z = G_{23}^z \neq G_{31}^z$

A medida que la simetría de la molécula disminuye, aumenta el número de parámetros que se deben considerar para realizar el ajuste. Esto resulta en que no se puedan determinar de forma no ambigua y resulta más realista hacer algunas aproximaciones. Se puede, por ejemplo, suponer que los parámetros estructurales del entorno de coordinación de los cationes Cu^I no son significativamente diferentes entre sí y por lo tanto considerar al triángulo como equilátero a los efectos del canje antisimétrico. De esta

forma se deberían calcular únicamente tres parámetros (G_z , G_x y G_y). Además, se sabe en base a estudios previos en compuestos análogos que G_x y G_y suelen ser despreciables respecto a G_z ,¹⁰ el problema se reduce entonces a la determinación de un único parámetro G_z .

El ASE en un triángulo equilátero desdobra al término 2E y da lugar a dos dobles. La componente normal al plano del triángulo, G_z , opera solamente en los dobles accidentalmente degenerados. Mientras, los términos en el plano que son asociados a G_x y G_y (o sea G_{\perp}) dan lugar a la mezcla del estado fundamental con el estado excitado 4A . Entonces, el nivel $S = \frac{3}{2}$ tiene un desdoblamiento a campo cero de magnitud $G_{\perp}^2/4J_m$ pero que no se ve afectado por G_z y es exclusivamente un efecto de segundo orden. Por esta razón el desdoblamiento a campo cero del término 4A es pequeño comparado con la diferencia de energía entre el estado singlete y el triplete. Esto se muestra en el esquema de la figura V.17.

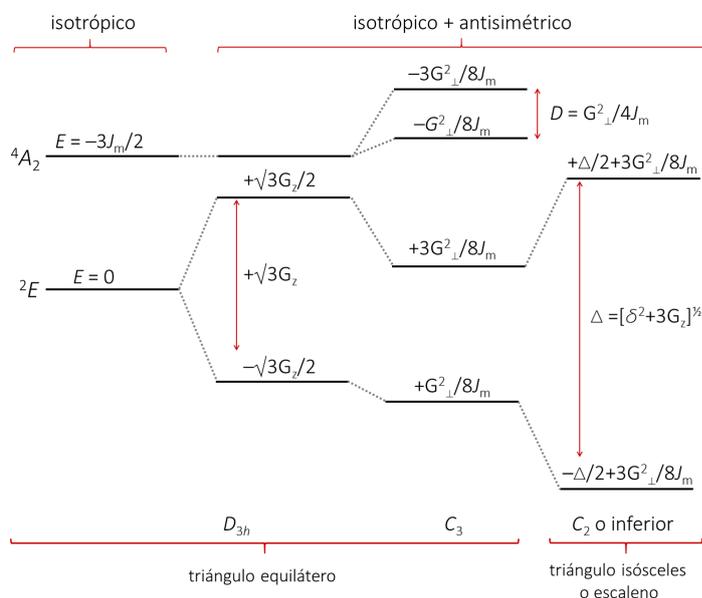


Figura V.17 - Diagrama de niveles de energía a campo cero para triángulos de Cu^{II} en presencia de canje antisimétrico (nótese que a diferencia del diagrama de la figura V.16, el término 2E ya se encuentra desdoblado en una simetría D_{3h}).

En resumen, el estudio del comportamiento magnético de **2** es necesario considerar:

- el canje isotrópico para un triángulo isósceles.
- el canje antisimétrico axial.
- la interacción de Zeeman axial.

El Hamiltoniano queda de la siguiente forma:

$$H = H_{\text{iso}} + H_{\text{ASE}} + H_{\text{ZE}} \quad 5.20$$

$$H_{\text{iso}} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - j\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 \quad 5.21$$

$$H_{\text{ASE}} = G_z [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_1] \quad 5.22$$

$$\mathbb{H}_{ZE} = g_{\parallel}\beta(S_{1Z} + S_{2Z} + S_{3Z})H_z + g_{\perp}\beta[(S_{1X} \times S_{2X} + S_{3X})H_x + (S_{1Y} \times S_{2Y} + S_{3Y})H_y] \quad 5.23$$

En este modelo axial las energías de los distintos niveles se pueden calcular haciendo la diagonalización exacta del Hamiltoniano:

$$E(S = \frac{1}{2}, H_z) = \pm \frac{1}{2}(\Delta \pm g_{\parallel}\beta H) \quad 5.24$$

$$E(S = \frac{1}{2}, H_{xy}) = \pm \frac{1}{2}(\Delta^2 \pm g_{\perp}\beta H + g_{\perp}^2\beta^2 H^2 \delta)^{\frac{1}{2}} \quad 5.25$$

$$E(S = \frac{3}{2}, H_u) = -J_{pr}/2 + g_u\beta H M_s \quad 5.26$$

con $u = z$ o xy y $\Delta = (\delta^2 + 3G_z^2)^{\frac{1}{2}}$

A valores bajos de campo, la ecuación 5.25 se reduce a

$$E(S = \frac{1}{2}, H_{xy}) = \pm \frac{1}{2}[\Delta \pm g_{\perp}\beta H \delta + (1 - \delta^2)g_{\perp}^2\beta^2 H^2 / 2\Delta] \quad 5.27$$

A partir de la ecuación de van Vleck se obtienen las expresiones para la susceptibilidad magnética perpendicular y paralela a campo cero:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \left[\frac{\cosh(x) + 5e^{3J_{pr}/2kT}}{\cosh(x) + e^{3J_{pr}/2kT}} \right] \quad 5.28$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4kT} \left[\frac{\rho^2 \cosh(x) + 5e^{3J_{pr}/2kT} + (1 - \rho^2)\sinh(x)/x}{\cosh(x) + e^{3J_{pr}/2kT}} \right] \quad 5.29$$

con $x = \Delta/2kT$ y $\rho = \delta/\Delta$.

Si se desprecia la contribución del cuadruplete ($kT \ll J_m$), la susceptibilidad de un triángulo equilátero ($\rho = 0$) o isósceles ($\rho \neq 0$) se simplifica a:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} = \frac{C_{\parallel}}{T} \quad 5.30$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2 \rho^2}{4kT} + \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2 (1 - \rho^2)}{\Delta} \tanh\left(\frac{\Delta}{2kT}\right) \quad 5.31$$

En estas condiciones la susceptibilidad paralela no se ve afectada significativamente por el ASE y sigue una ley de Curie. A temperaturas elevadas ($kT \gg \Delta$) la susceptibilidad perpendicular tiende a un valor de C_{\perp}/T (o sea, análogo a la susceptibilidad paralela pero con el g correspondiente). Este comportamiento es similar al esperado según el modelo isotrópico en la región de altas temperaturas, en la que el canje antisimétrico no se hace evidente. El comportamiento es diferente a temperatura baja y valores bajos de campo magnético, en que la susceptibilidad perpendicular se ve muy afectada por el ASE. En ese caso se cumple la ecuación 5.31 y se puede definir g efectivo como

$$g_{\perp,ef} = g_{\perp}\rho = g_{\perp} \frac{\delta}{(\delta^2 + 3G_z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad 5.32$$

Como $\rho < 1$ entonces $g_{\perp,ef} < 2$ y la susceptibilidad perpendicular resulta menor que la esperada según el modelo isotrópico. Se puede concluir que el canje antisimétrico induce la anisotropía en la susceptibilidad magnética, y este efecto se hace más pronunciado a medida que δ disminuye. En un triángulo equilátero δ vale cero, por lo que el producto $\chi_{\perp}T$ se anula. Si por el contrario, hay una diferencia importante entre los valores de constantes de acoplamiento $\delta \gg G_z$, $g_{\perp,ef} = g_{\perp}$ y la susceptibilidad perpendicular sigue la ley de Curie tal como se espera en el modelo isotrópico (este sería el caso extremo de un complejo trinuclear lineal).

Para una muestra policristalina y a baja temperatura, a partir de las ecuaciones 5.29 y 5.30, el producto χT se calcula como

$$\chi_{pr}T = \frac{4C_{\perp}(1-\rho^2)k}{3\Delta}T + \frac{C_{\parallel} + 2C_{\perp}\rho^2}{3} \quad 5.33$$

La ecuación anterior muestra que a bajas temperaturas, se espera que χT exhiba un comportamiento lineal como consecuencia del ASE, lo cual efectivamente se observa para el compuesto **2** experimentalmente. A partir del ajuste de datos experimentales de χT en la zona lineal de baja temperatura a la ecuación 5.33 se puede obtener valores aproximados de δ y G_z .

En la figura V.18 se muestra la variación del producto χT con la temperatura para el compuesto **2**, en que la línea roja representa la curva de mejor ajuste. Este corresponde a la susceptibilidad promedio, calculada para el intervalo completo de temperaturas a partir de las ecuaciones 5.28 y 5.29. Se puede notar que a temperatura baja la representación de los datos experimentales es la adecuada.

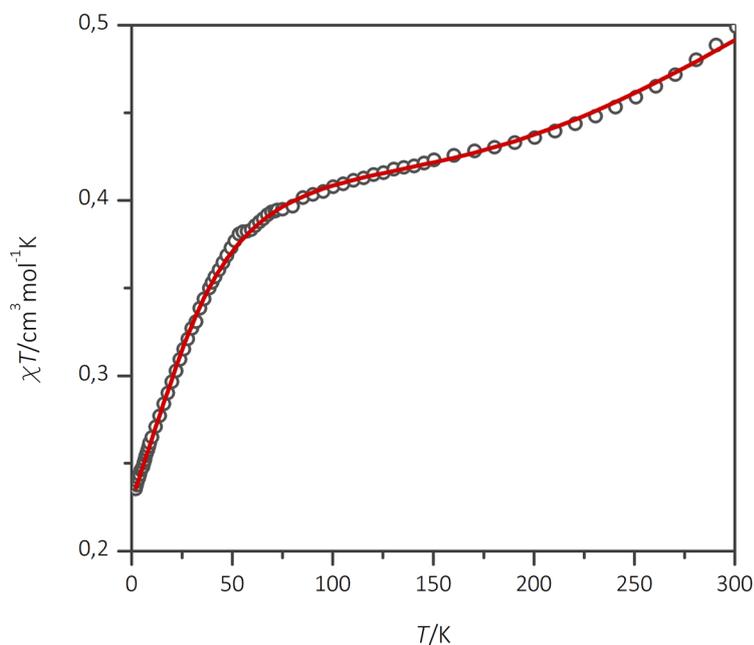


Figura V.18 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el compuesto **2** y curva de ajuste teniendo en cuenta el canje antisimétrico.

Se debe tener en cuenta que este ajuste involucra el cálculo de cinco parámetros que se encuentran correlacionados. Esto implica que, por ejemplo, haya variaciones en los resultados obtenidos dependiendo de los parámetros de entrada utilizados. Estas variaciones, sin embargo, no son lo

suficientemente importantes como para invalidar el modelo o los valores obtenidos. Para G_z y δ se tomaron como valores iniciales los estimados a partir de la ecuación 5.33 en el intervalo de temperaturas de 2 a 30 K. Asimismo, el modelo matemático permite calcular únicamente el valor absoluto de G_z . A su vez, sólo se obtienen valores razonables para las componentes de g si se considera $\delta > 0$.

La determinación de los valores de g se complementa con las medidas de magnetización y de resonancia paramagnética electrónica, que se presentan más adelante. Los parámetros del sistema obtenidos a partir de los ajustes de χT (las energías están expresadas en cm^{-1}) son:

J	j	J_m	δ	G_z	Δ	g_{\parallel}	g_{\perp}	$g_{\perp,ef}$
-428(3)	-468(2)	-441	40	39,7(7)	80	2,25(4)	2,03(2)	1,0

Una vez conocidos estos parámetros, a partir de los valores propios del Hamiltoniano (ecuaciones 5.24 a 5.26) se pueden calcular las energías de los distintos estados y su variación con el campo magnético se representa en los gráficos de la figura V.19. La gráfica de la izquierda corresponde al estado excitado 4A y la de la derecha a los niveles de menor energía provenientes del estado 2E . En todos los casos el desdoblamiento es mayor en la dirección paralela al campo magnético (representado en gris) que en la dirección perpendicular (representado en rojo). En la dirección paralela no se produce acoplamiento espín-órbita y la variación de la energía es lineal respecto al campo magnético aplicado, con un g_{\parallel} igual a 2,25 (el g_{\parallel} de cada uno de los iones Cu^{II}). El canje antisimétrico en la dirección perpendicular da lugar a la mezcla de los niveles de menor energía (-301 y -381 cm^{-1}) y el desdoblamiento no tiene una dependencia lineal con el campo, por lo cual las líneas rojas no son rectas, aunque su curvatura no resulte evidente. El efecto Zeeman es menor y como resultado se tiene un valor de $g_{\perp,ef} < 2$.

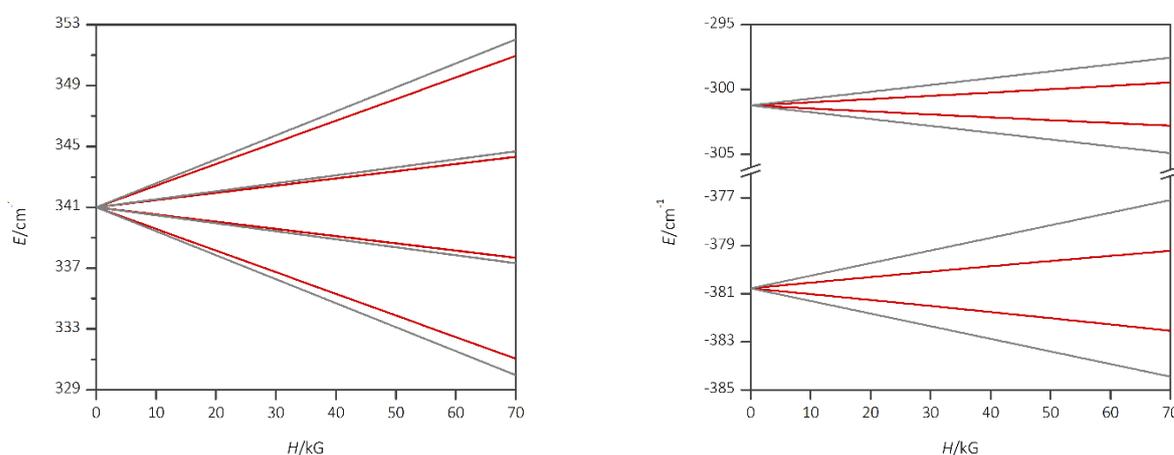


Figura V.19 - Diagramas de niveles de energía en función del campo magnético para triángulos de Cu^{II} considerando el modelo de canje antisimétrico axial. En gris se muestra la componente paralela y en rojo la perpendicular. Izquierda: niveles correspondientes al 4A_2 . Derecha: niveles correspondientes al 2E .

En el espectro de RPE de **2** (figura V.20) se observan dos señales a valores de campo de 3,0 y 9,1 kG aproximadamente. La primera de ellas corresponde al g_{\parallel} de 2,26 y la segunda a un valor de $g_{\perp,ef}$ de 0,75, similar al calculado a través del ajuste de χT . La presencia de esta segunda señal se encuentra en acuerdo con la geometría isósceles del triángulo, ya que una geometría de triángulo equilátero tendría un $g_{\perp,ef}$ nulo ($\rho = 0$) y entonces, no se observaría.

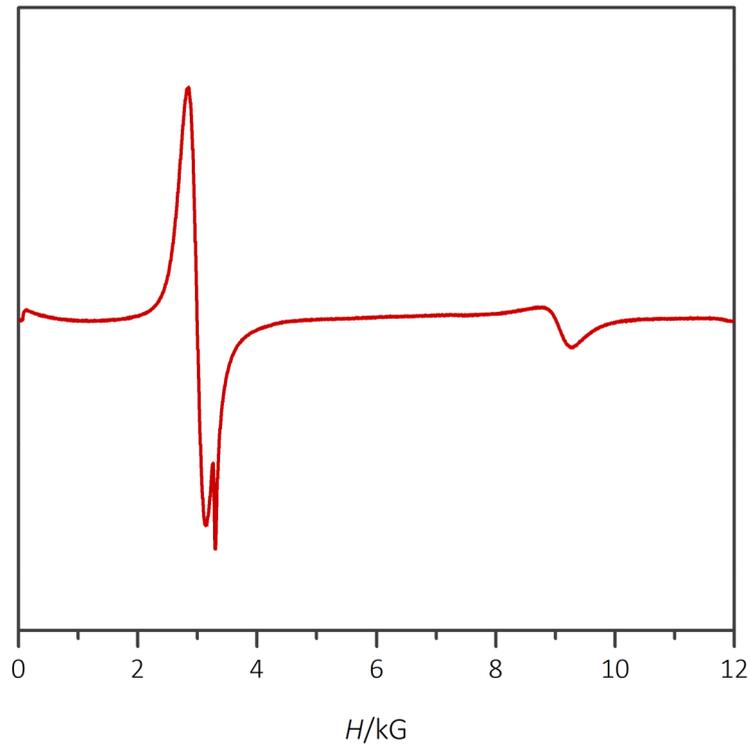


Figura V.20 - Espectro de RPE del compuesto 2.

La magnetización en función del campo magnético aplicado fue medida a diferentes temperaturas, y el gráfico correspondiente se muestra en la figura V.21. Las curvas se pueden ajustar a una ecuación de Brillouin para un espín efectivo de $\frac{1}{2}$ dando como resultado un valor de g medio igual a 1,48. Este valor g_m está vinculado con g_{\parallel} y $g_{\perp,ef}$ de acuerdo a la relación²⁶

$$g_m^2 = \frac{1}{3}(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp,ef}^2) \quad 5.34$$

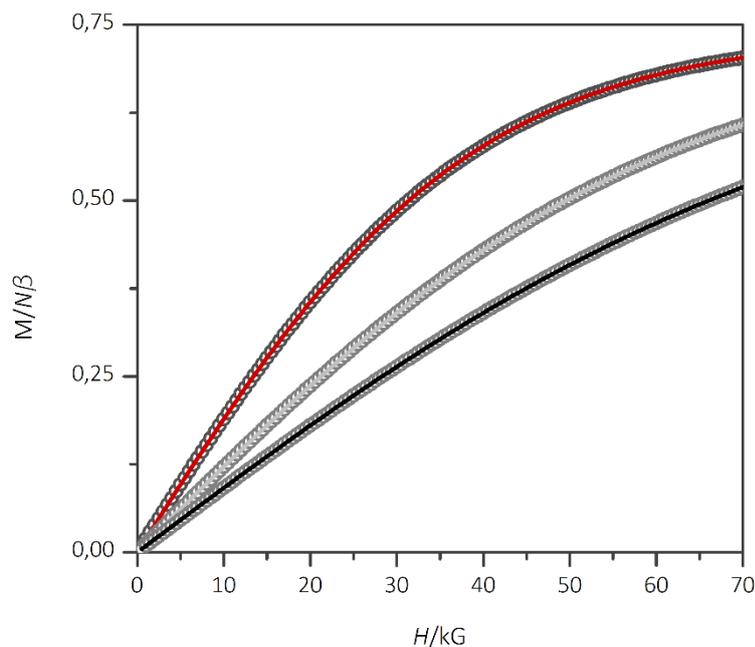


Figura V.21 - Magnetización en función del campo magnético aplicado y curvas de ajuste de acuerdo a la ecuación de Brillouin a 1,9 K (línea roja), 3 K (línea gris) y 4 K (línea negra) para el compuesto 2.

Es posible entonces, calcular este valor de g medio a partir de los valores de g determinados por RPE, lo que da como resultado un $g_m = 1,44$, en acuerdo con el obtenido a partir del ajuste de magnetización.

En la tabla V.8 se muestran los parámetros de ajuste considerando ASE para un conjunto de complejos de Cu^{II} con dpkO^- y ppkO^- que presentan el *core* $\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\}^{5+}$, reportados por Speed y colaboradores.²⁷ Como se puede ver, el valor del parámetro de canje antisimétrico G en **2** es similar al reportado para los compuestos de esta familia. Algo similar sucede con la constante de acoplamiento J_m , aunque en el caso particular de **2**, la diferencia entre las constantes de acoplamiento δ no es tan marcada.

Tabla V.8 - Parámetros de ajuste considerando el ASE para los complejos reportados por Speed²⁷ y **2**.

Compuesto	$-J_m$	δ	G	g_{\parallel}	g_{\perp}
$[\text{Cu}_3((\mu_3\text{-OH})\text{Cl}(\text{dpkO})_3(\text{tBuPO}_3\text{H}))]$	448	176	62	2,26	2,01
$[\text{Cu}_3((\mu_3\text{-OH})\text{Br}(\text{dpkO})_3(\text{tBuPO}_3\text{H}))]$	451	158	73	2,29	2,10
$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\text{Br}(\text{ppkO})_3(\text{tBuPO}_3\text{H})(\text{MeOH})]$	422	176	62	2,35	2,06
$[\text{Cu}_3((\mu_3\text{-OH})\text{Cl}_2(\text{ppkO})_3)]$	385	82	47	2,22	2,13
2	441	40	39,7	2,25	2,03

La magnitud de la constante de acoplamiento (J_m, J o j) está relacionada con los parámetros geométricos del *core* $\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\}^{5+}$. En particular, depende de los ángulos Cu-O-Cu que a su vez determinan la distancia a la que se encuentra el oxígeno del puente $\mu_3\text{-OH}$ respecto al plano del triángulo. Algunos autores proponen que —para compuestos similares— cuanto menor es esta distancia, más fuerte es el acoplamiento.²⁸ Speed y colaboradores proponen la siguiente relación:

$$J = -19,08 \theta + 1656$$

En la que $\theta = \alpha, \beta$ o γ para J_m, J y j respectivamente y $\alpha = (2\beta + \gamma)/3$, de acuerdo al esquema de la figura V.22.

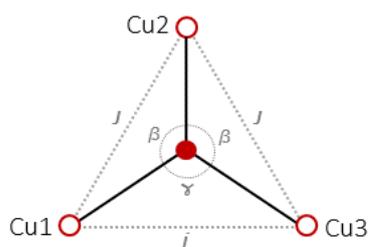


Figura V.22 - Esquema de la geometría del *core* en el triángulo **2**.

El compuesto **2** presenta ángulos de enlace $\beta = 112,5^\circ$ y $\gamma = 110,0^\circ$ lo cual da como resultado un valor de $\alpha = 112,0^\circ$. Siendo que en general se cumple que la constante de acoplamiento en el triángulo será mayor cuanto más grande sea el ángulo de enlace, es razonable que para estos valores de β y γ el valor resultante de δ sea bajo.

Los valores elevados y negativos de J son los esperados para complejos con puentes oximato y oxo o hidroxilo. Ambos son mediadores de la interacción magnética entre pares de cationes Cu^{II} en **2** así como en el complejo dinuclear **10**. En comparación con este último, el solapamiento de los orbitales magnéticos centrados en los cationes Cu^{II} de **2** es un poco menor, diferencia que queda determinada por el ángulo de enlace Cu-O-Cu más pequeño.

Referencias

- 1 Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, 1993.
- 2 Bersuker, I. B. *Electronic structure and properties of transition metal compounds. Introduction to the theory*, segunda ed.; Wiley, 2010.
- 3 Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **1952**, 214 (1119), 451.
- 4 Launay, J.-P.; Verdagner, M. *Electrons in Molecules: From Basic principles to Molecular Electronics*.; Oxford University Press, 2014.
- 5 Bonner, J. C.; Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **1964**, 135 (3A), A640.
- 6 Estes, W. E.; Gavel, D. P.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17 (6), 1415.
- 7 Baker, G. A.; Rushbrooke, G. S.; Gilbert, H. E. *Phys. Rev.* **1964**, 135 (5A), A1272.
- 8 Toulouse. *Commun. Phys.* **1977**, 2, 115.
- 9 Greedan, J. E. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (1), 37.
- 10 Ferrer, S.; Lloret, F.; Pardo, E.; Clemente-Juan, J. M.; Liu-González, M.; García-Granda, S. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (2), 985.
- 11 Tsukerblat, B.; Tarantul, A.; Müller, A. *J. Mol. Struct.* **2007**, 838 (1–3), 124.
- 12 Angaridis, P. A.; Baran, P.; Boča, R.; Cervantes-Lee, F.; Haase, W.; Mezei, G.; Raptis, R. G.; Werner, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41 (8), 2219.
- 13 Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications, Incorporated, 2012.
- 14 Tsukerblat, B. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, 361 (14–15), 3746.
- 15 Gatteschi, D.; Tsukerblat, B. *S. Chem. Phys.* **1996**, 202 (1), 25.
- 16 Tsukerblat, B. S.; Belinskii, M. I.; Kuyavskaya, B. Y.; Fainzil'berg, V. E. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98 (2), 149.
- 17 Tsukerblat, B. S.; Kuyavskaya, B. Y.; Fainzilberg, V. E.; Belinskii, M. I. *Chem. Phys.* **1984**, 90 (3–4), 361.
- 18 Tsukerblat, B. S.; Kuyavskaya, B. Y.; Fainzilberg, V. E.; Belinskii, M. I. *Chem. Phys.* **1984**, 90 (3–4), 373.
- 19 Belinskii, M. I.; Tsukerblat, B. S.; Ablov, A. V. *Mol. Phys.* **1974**, 28 (1), 283.
- 20 Fainzil'berg, V. E.; Belinskii, M. I.; Kuyavskaya, B. Y.; Tsukerblat, B. S. *Mol. Phys.* **1985**, 54 (4), 799.
- 21 Tsukerblat, B. S.; Botsan, I. G.; Belinskii, M. I.; Fainzil'berg, V. E. *Mol. Phys.* **1985**, 54 (4), 813.
- 22 Boča, R.; Herchel, R. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (23–24), 2973.
- 23 Dzyaloshinsky, I. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 4 (4), 241.
- 24 Moriya, T. *Phys. Rev.* **1960**, 120 (1), 91.
- 25 Moriya, T. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, 4 (5), 228.
- 26 Escuer, A.; Vlahopoulou, G.; Lloret, F.; Mautner, F. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (1), 83.
- 27 Speed, S.; Font-Bardía, M.; El Fallah, M. S.; Vicente, R. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (44), 16919.
- 28 Butcher, R. J.; O'Connor, C. J.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1981**, 20 (2), 537.

Capítulo VI

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL

Estrategia para la síntesis de complejos de níquel(II)

En una primera etapa se estudió la obtención de complejos de níquel con el ligando mpkOH partiendo de distintas relaciones molares de los reactivos en diferentes disolventes. De esta manera fue posible aislar monocristales adecuados para difracción de rayos X de los nuevos compuestos $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{mpkOH})_2]$ (**12**) y $[\text{Ni}(\text{mpkOH})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**13**).

En una síntesis típica, de forma análoga a los estudios con Cu^{II} , se parte de una mezcla de la sal metálica, mpkOH, el ligando auxiliar y cuando corresponde, una base en el disolvente elegido. La mezcla se deja agitando durante 24 horas a temperatura ambiente o se mantiene en condiciones de temperatura y presión elevadas (120 °C a presión autógena) en reactores de acero inoxidable con recubrimiento de Teflón durante 96 horas. Una vez alcanzada temperatura ambiente, la disolución obtenida se filtra y se separa en dos porciones, una de ellas se conserva tapada y la otra se deja evaporar lentamente. Los productos formados pueden aislarse de la solución madre por cristalización directa, por evaporación del disolvente, cambios en la solubilidad por diferencia de temperatura o cristalización por difusión de un segundo disolvente.

Para la síntesis de nuevos complejos de níquel con mpkOH y distintos ligandos auxiliares, se trabajó en base a un diseño experimental factorial en el que se tomaron como variables la sal metálica de partida (nitrato o cloruro), el disolvente (MeOH o MeCN), el ligando auxiliar empleado (PhCOOH, pd o pyCOOH) y la presencia o ausencia de base (se utilizó hidróxido de sodio o trietilamina). La relación molar entre los reactivos se mantuvo constante siendo la cantidad empleada de cada uno igual a 1 mmol (excepto para pd en que se empleó una cantidad de 10 mmol). Estas combinaciones dan lugar a 64 ensayos iniciales, a partir de los que se realizaron variaciones adicionales tales como:

- disminución de la temperatura a -4 °C y -20 °C de soluciones concentradas.
- agregado de contraiones (NBu_4^+ y CF_3SO_3^-).

- agregado de base en exceso.
- eliminación del disolvente a vacío, extracción del residuo en distintos disolventes (EtOH, ⁱPrOH, CH₂Cl₂, CHCl₃, Et₂O, AcOEt, tolueno, benceno, hexano) y posterior evaporación.
- agregado de disolventes miscibles en el medio de reacción.
- difusión en tubos o de vapor de disolventes miscibles con MeOH o MeCN según correspondiera.

Como resultado de estos ensayos se logró obtener dos complejos mononucleares de níquel con mpkOH: [Ni(Bz)₂(mpkOH)₂] (**14**) y [NiCl₂(mpkOH)₂] (**15**). Las síntesis realizadas con nitrato de níquel y en ausencia de ligando auxiliar, dieron lugar únicamente a los productos mononucleares **12** y **13**, independientemente de la relación molar Ni^{II}:mpkOH en el intervalo que va desde 1:0,2 hasta 1:3. En todos los casos se obtienen disoluciones de color anaranjado de diferente intensidad, que por evaporación del disolvente no dan lugar a la formación de cristales sino de sólidos amorfos o aceites. La difusión con éter etílico fue el único procedimiento que probó ser útil para la obtención de monocristales, y la cantidad relativa de un complejo respecto al otro resultó ser dependiente principalmente de la cantidad de éter agregada sobre la mezcla de reacción: mayor volumen de éter dio lugar a la formación relativa de más cantidad de compuesto **12** (que contiene menor cantidad de mpkOH por mol de cobre), lo cual puede relacionarse con la disminución en la precipitación del mpkOH en la mezcla resultante.

En aquellos ensayos en los que se agregó benzoato como ligando auxiliar (ya sea como ácido benzoico o como sal de sodio), siempre se obtuvo el producto **14** y con un rendimiento cercano al 50 % en todos los casos. Esto se cumple cualquiera sea la sal de níquel empleada y además, en presencia o ausencia de base. Desafortunadamente, en las condiciones estudiadas el agregado de una base no da lugar a la obtención de especies polinucleares ni a complejos con oximato como ligando. El compuesto **14** puede obtenerse también por reacción solvotérmica de disoluciones diluidas de Ni(NO₃)₂·6H₂O, mpkOH, PhCOOH y NEt₃ en etanol, seguida de evaporación lenta del disolvente. En cambio, a alta temperatura y presión pero partiendo de disoluciones más concentradas se obtiene un producto sólido diferente. En el espectro IR de este compuesto puede observarse la presencia tanto de mpkOH como de ácido benzoico, pero su estructura cristalina no ha sido resuelta debido a la imposibilidad de obtener cristales adecuados para difracción de rayos X.

Existen varios complejos de metales de transición 3d con polialcoholes como ligandos,¹⁻⁶ sin embargo el empleo de pd, aún en exceso, no dio lugar la formación de un complejo mixto de mpkOH con este ligando, sino a los productos **12** o **15** dependiendo de cuál fuera la sal de níquel utilizada. El compuesto **15** había sido reportado previamente por Mukherjee *et al.*⁷ aunque obtenido por un procedimiento diferente. Una situación similar tiene lugar cuando se combina pyCOOH con mpkOH, pero en este caso además de aislarse los productos **12** y **15** también se obtienen cristales del complejo [Ni(pyCOO)₂]₂·4H₂O.⁸

Finalmente, es importante mencionar que se observó además la formación de sólidos de otras especies distintas, lo cual se verificó por sus espectros vibracionales y análisis elemental, aunque no se completó su caracterización dado que no fue posible obtenerlos en forma cristalina y con la pureza adecuada. A

continuación se detalla el procedimiento optimizado de obtención de los cuatro complejos de níquel obtenidos en este trabajo.

[Ni(NO₃)₂(mpkOH)₂] (12) y [Ni(mpkOH)₃](NO₃)₂·0,5H₂O (13)

Se disuelve Ni(NO₃)₂·6H₂O (1 mmol, 291 mg) y mpkOH (3 mmol, 408 mg) en 10 mL de MeOH. La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución de color anaranjado que se concentra hasta un volumen de 4 mL y se difunde Et₂O (10 mL). Luego de una semana se obtienen conjuntamente láminas violetas de **12** y prismas de color anaranjado de **13**. Rendimiento: 70 % y 25 % respectivamente.

Compuesto **12**:

Análisis elemental experimental (calculado): C, 37,05 (36,96); N, 18,49 (18,47); H, 3,65 (3,54) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3427 m, 3178 m, 3084 m, 3030 m, 2867 m, 1603 i, 1482 d, 1438 mi, 1385 i, 1309 i, 1288 i, 1162 d, 1139 m, 1103 m, 1063 m, 1041 i, 966 d, 893 d, 821 d, 779 i, 748 d, 682 m, 645 d, 571 d, 468 d, 426 d.

Compuesto **13**

Análisis elemental experimental (calculado): C, 42,37 (42,67); N, 18,33 (18,96); H, 4,70 (4,09) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3401 ma, 3198 ma, 1600 i, 1481 d, 1384 i, 1329 m, 1258 d, 1162 d, 1139 d, 1100 d, 1063 m, 1037 i, 966 d, 829 d, 781 i, 749 d, 681 m, 643 d, 570 d, 420 d.

[Ni(PhCOO)₂(mpkOH)₂] (14)

Se disuelve Ni(NO₃)₂·6H₂O (1 mmol, 291 mg) en 10 mL de MeOH y se agrega PhCOONa (1 mmol, 144 mg) y mpkOH (1 mmol, 136 mg). Se forma una disolución de color verde brillante que se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución se deja concentrar lentamente y se obtienen cristales azules de **14** con un rendimiento de 50 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 58,08 (58,67); N, 9,79 (9,77); H, 4,95 (4,57) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3108 d, 3061 d, 1845 ma, 1600 i, 1548 i, 1480 m, 1395 mi, 1328 m, 1298 d, 1257 m, 116 d, 1143 i, 1099 m, 1071 i, 1047 d, 1026 d, 835 m, 793 m, 783 m, 723 i, 688 m, 676 i, 568 m, 464 i.

[NiCl₂(mpkOH)₂] (15)

Se disuelve NiCl₂·6H₂O (1 mmol, 238 mg) en 10 mL de MeOH y se agrega mpkOH (1 mmol, 136 mg). Se forma una disolución de color verde brillante que se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución se deja concentrar lentamente y se obtienen cristales prismáticos color turquesa de **15** con un rendimiento de 75 %.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 41,52 (41,84); N, 13,62 (13,94); H, 3,99 (4,01) %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm^{-1}): 3132 m, 3064 m, 3020 m, 2935 m, 2690 m, 1662 d, 1599 i, 1477 m, 1448 m, 1381 m, 1327 m, 1257 m, 1165 m, 1141 m, 1102 m, 1062 m, 1050 i, 1015 d, 970 m, 892 d, 783 i, 747 m, 704 i, 682 m, 642 m, 568 m, 478 d, 416 m.

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

En todos los complejos estudiados el níquel se encuentra hexacoordinado en un entorno octaédrico distorsionado y el ligando principal se encuentra sin deprotonar.

[Ni(NO₃)₂(mpkOH)₂] (12)

El complejo **12** es un compuesto mononuclear neutro, cuya estructura puede verse en la figura VI.1. En este caso dos mpkOH coordinan al níquel a través de ambos nitrógenos. Las restantes posiciones están ocupadas por oxígenos de aniones nitrato en disposición *cis*. Debido a la presencia de los anillos quelatos, el complejo es quiral y cristaliza únicamente en la forma Δ . Como la oxima se encuentra en su forma protonada, se forman enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el hidrógeno de la oxima y un oxígeno libre de los nitratos. Los parámetros estructurales correspondientes a estos enlaces se encuentran en la tabla VI.2.

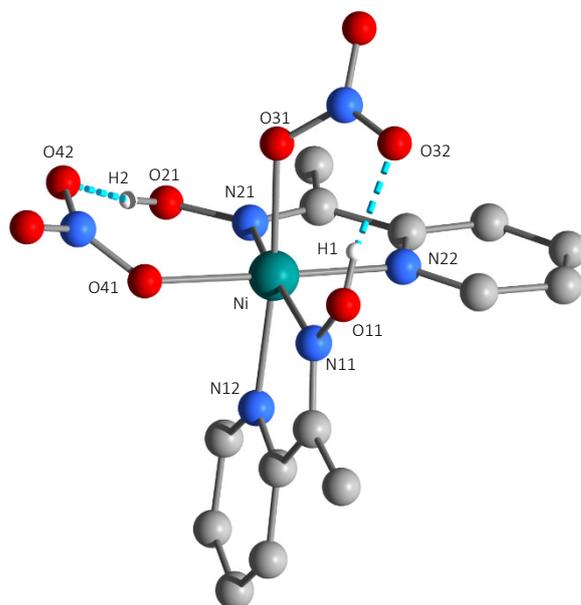


Figura VI.1 - Estructura del complejo [Ni(NO₃)₂(mpkOH)₂] (**12**). Las líneas cortadas azules representan los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Tabla VI.1 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **12**.

Distancias			
Ni-N11	2,069(2)	Ni-N22	2,061(2)
Ni-N12	2,052(2)	Ni-O31	2,074(2)
Ni-N21	2,059(2)	Ni-O41	2,070(2)
Ángulos			
N11-Ni-N12	77,19(6)	N21-Ni-O31	86,53(7)
N21-Ni-N22	77,74(9)	N21-Ni-O41	102,55(8)
N11-Ni-N21	169,88(8)	N12-Ni-O31	172,67(9)
N12-Ni-N22	94,67(8)	N12-Ni-O41	86,84(8)
N11-Ni-N22	94,66(8)	N22-Ni-O31	92,47(8)
N21-Ni-N12	96,60(8)	N22-Ni-O41	178,43(9)
N11-Ni-O31	100,60(9)	O31-Ni-O41	86,01(9)
N11-Ni-O41	85,23(8)		

Las distancias promedio Ni-N_{ox} y Ni-N_{py} valen 2,06 Å, lo cual coincide con las distancias encontradas en otros complejos octaédricos de Ni^{II} con piridiloximas.⁹ Las seis distancias de enlace del entorno de coordinación del níquel tienen valores similares (ver tabla VI.1), sin embargo los ángulos de enlace dejan en evidencia que existe cierta distorsión respecto a la geometría octaédrica. Los dos nitrógenos piridínicos y los átomos de oxígeno (N12, N22, O31 y O41) definen el plano ecuatorial del complejo, siendo la distancia del átomo de níquel a este plano de 0,0182(11) Å. La desviación de los enlaces Ni–N11 y Ni–N21 respecto a la normal al plano ecuatorial es de 12,690(58) y 13,444(55)° respectivamente.

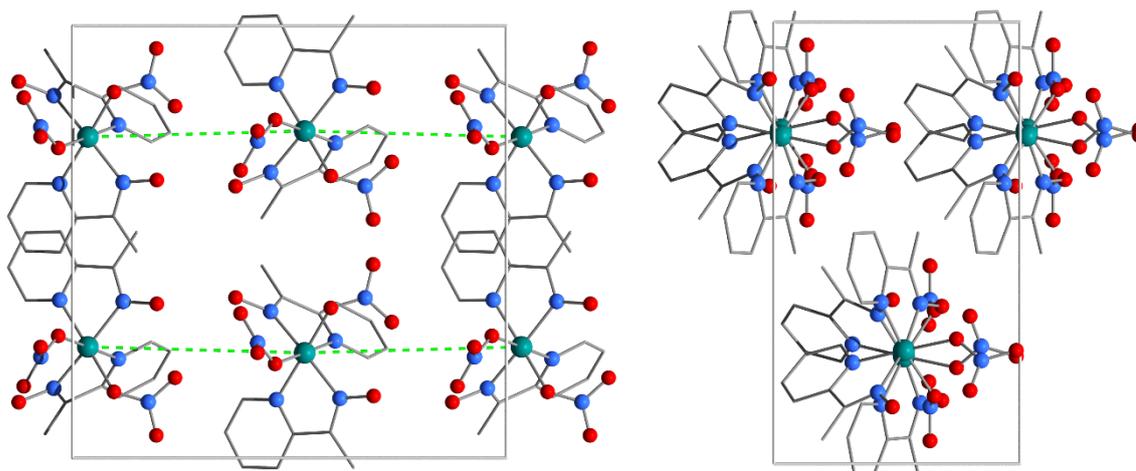


Figura VI.2 – Vista del empaquetamiento de **12** a lo largo del eje *a* (izquierda) y a lo largo del eje *c* (derecha).

El compuesto **12** cristaliza en una celda unidad monoclinica con el grupo espacial *Ia*. Las moléculas se ubican de forma que los cationes metálicos están aproximadamente alineados a lo largo del eje *c*. En la figura VI.2 se indica la distancia mínima Ni...Ni (marcada en verde) de 7,4754(6) Å, entre moléculas vecinas. No se observan interacciones de tipo π - π entre moléculas de complejo.

Tabla IV.2 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **12**.

D–H...A	<i>d</i> D–H (Å)	<i>d</i> H...A (Å)	<i>d</i> D...A (Å)	\angle D–H...A (°)
O11–H1...O32	0,820	1,882(2)	2,6764(32)	166,58(13)
O21–H2...O42	0,820	1,883(2)	2,6859(24)	162,48(16)

[Ni(mpKOH)₃](NO₃)₂·0,5H₂O (**13**)

El complejo **13** está formado por dos cationes mononucleares [Ni(mpKOH)₃]²⁺ cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica (I y II). La figura VI.3 muestra la estructura de los estos cationes y su posición relativa en el espacio. En la tabla VI.3 se listan algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

El entorno de coordinación del Ni^{II} es octaédrico, todas las posiciones de coordinación están ocupadas por átomos de nitrógeno. El ligando coordina al centro metálico través de los nitrógenos N_{ox} en disposición *mer*. El grupo espacial en que cristaliza este complejo es *P2₁/c*, por lo que la celda unidad posee un centro de inversión y la estructura cristalina es una mezcla racémica de los isómeros Δ y Λ . La carga positiva del ion complejo se encuentra compensada por cuatro aniones nitrato.

El entorno de coordinación se encuentra distorsionado respecto a la geometría octaédrica ideal. Los átomos que forman el plano ecuatorial se encuentran desplazados en aproximadamente 0,09 Å y 0,04 Å respecto al plano medio en las unidades I y II respectivamente. Los enlaces en las posiciones axiales se encuentran formando un ángulo de 11,39(8)° en la unidad I, mientras que en la unidad II forman ángulos diferentes, que valen 12,200(48)° y 11,349(60)°.

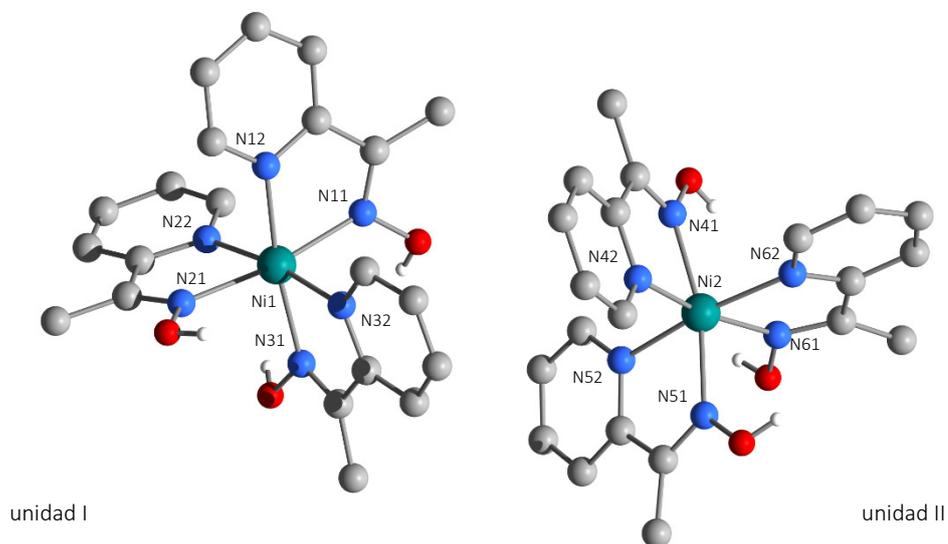


Figura VI.3 - Cationes $[\text{Ni}(\text{mpkOH})_3]^{2+}$ que conforman la unidad asimétrica de **13**.

En la figura VI.4 se muestra en forma esquemática cómo se disponen los cationes en la celda unidad monoclinica. Vista en relación al eje *c*, los cationes se ven «agrupados» de a pares (unidad I y II). El elemento de simetría que los vincula es un plano con deslizamiento paralelo a la cara *ac*. En esta figura también se han señalado tres distancias $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ diferentes: la distancia más corta (en color anaranjado) vale 8,4349(21) Å y es la distancia entre los centros metálicos de dos cationes tipo II. La distancia entre los átomos de níquel de cationes tipo I vale 9,1399(22) Å (señalada en violeta). Por último, en verde se ve la distancia $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ más corta entre dos unidades diferentes que vale 8,3436(4) Å.

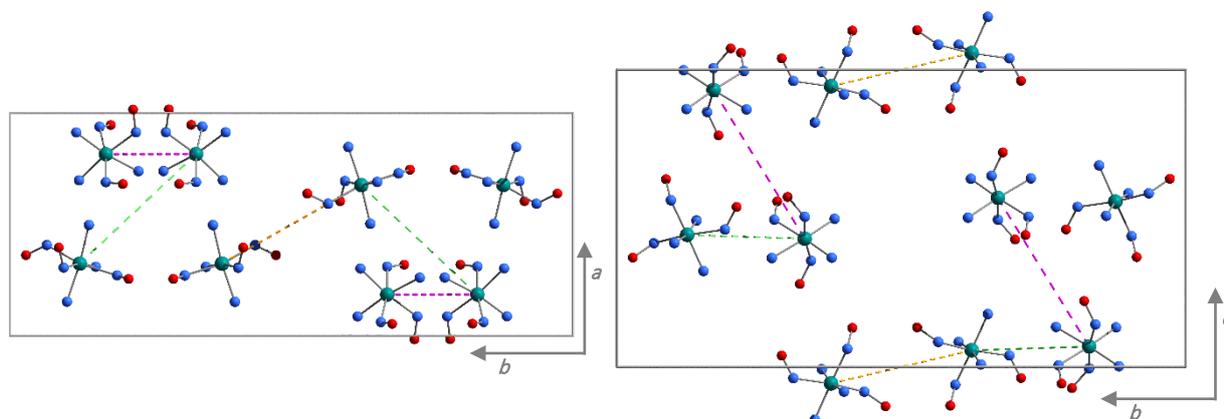


Figura VI.4 - Disposición de las unidades de **13** en la celda unidad a lo largo de los ejes *c* (izquierda) y *a* (derecha). Se muestra solamente la esfera de coordinación del níquel y los oxígenos de mpkOH. Las líneas cortadas refieren a distancias especiales $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ (ver texto).

En la figura VI.5 se muestran los átomos involucrados en los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **13**. Estos enlaces se forman entre los grupos OH del ligando oxima y los aniones nitrato, los parámetros estructurales correspondientes se presentan en la tabla IV.4. Hacia el centro de la celda unidad se encuentran dos aniones y dos moléculas de agua.

Tabla VI.3 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **13**

Distancias							
Ni1-N11	2,079(2)	Ni1-N22	2,069(2)	Ni2-N41	2,069(2)	Ni2-N52	2,095(2)
Ni1-N12	2,068(2)	Ni1-N31	2,076(2)	Ni2-N42	2,056(2)	Ni2-N61	2,063(2)
Ni1-N21	2,087(2)	Ni1-N32	2,082(2)	Ni2-N51	2,077(2)	Ni2-N62	2,094(2)
Ángulos							
N11-Ni1-N12	77,32(7)	N22-Ni1-N32	171,74(8)	N41-Ni2-N42	77,43(7)	N52-Ni2-N62	169,94(7)
N21-Ni1-N22	77,18(8)	N11-Ni1-N22	96,52(8)	N51-Ni2-N52	77,28(7)	N41-Ni2-N52	92,66(7)
N31-Ni1-N32	76,48(7)	N11-Ni1-N32	89,10(7)	N61-Ni2-N62	76,84(7)	N41-Ni2-N62	90,91(7)
N11-Ni1-N21	171,01(8)	N21-Ni1-N12	96,07(7)	N41-Ni2-N51	166,57(7)	N51-Ni2-N42	94,74(7)
N11-Ni1-N31	97,51(7)	N21-Ni1-N32	97,87(8)	N41-Ni2-N61	99,69(7)	N51-Ni2-N62	100,51(7)
N21-Ni1-N31	89,68(7)	N31-Ni1-N12	172,16(8)	N51-Ni2-N61	89,86(7)	N61-Ni2-N42	169,71(7)
N12-Ni1-N22	89,76(7)	N31-Ni1-N22	96,73(7)	N42-Ni2-N52	96,71(7)	N61-Ni2-N52	93,28(7)
N12-Ni1-N32	97,39(7)			N42-Ni2-N62	93,25(7)		

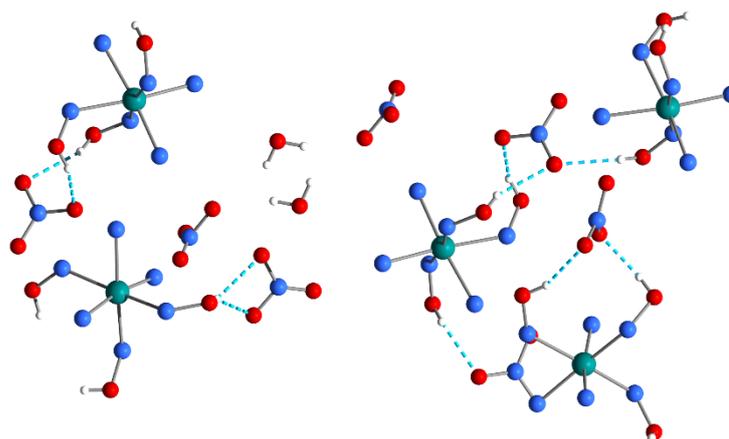


Figura VI.5 - Enlaces de hidrógeno presentes en la estructura de **13**.

Tabla IV.4 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **13**.

D-H...A	dD-H (Å)	dH...A (Å)	dD...A (Å)	∠ D-H...A (°)
O11-H11...O82*	0,820	2,0759(21)	2,810(3)	148,900
O11-H11...O83*	0,820	2,4500	3,210(3)	154,300
O21-H21...O82*	0,820	2,0654(23)	2,757(3)	141,800
O31-H31...O83*	0,820	1,9636(29)	2,689(3)	146,900
O41-H41...O71	0,820	1,9815(22)	2,733(3)	152,300
O41-H41...O72	0,820	2,5400	3,190(3)	136,500
O51-H51...O91†	0,820	2,1046(27)	2,854(3)	151,900
O51-H51...O92†	0,820	2,1942(32)	2,818(4)	133,100
O61-H61...O72	0,820	1,8331(23)	2,626(3)	162,100

* $x, 1/2-y, -1/2+z$; † $1-x, 1/2+y, 3/2-z$

[Ni(PhCOO)₂(mpkOH)₂] (**14**)

El entorno de coordinación del átomo de níquel en **14** presenta las mismas características que en **12**. Dos mpkOH coordinan al átomo central a través de ambos nitrógenos en disposición *cis* y los oxígenos que completan la esfera de coordinación del níquel corresponden a los ligandos benzoato.

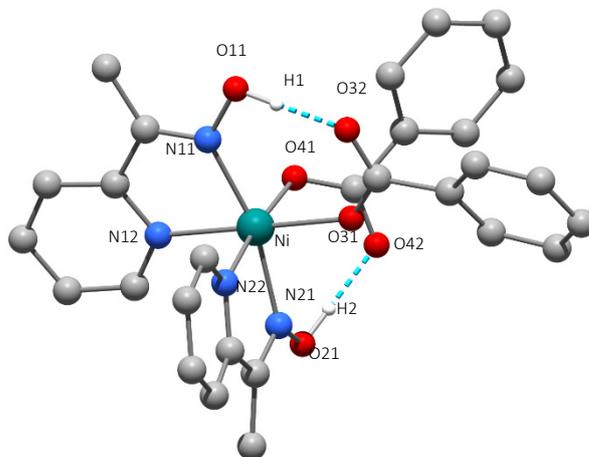


Figura VI.6 - Estructura del complejo **14**. Las líneas cortadas azules representan los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Las distancias de enlace Ni–N son en promedio apenas más largas que en **12**, con un valor de 2,08 Å, por el contrario las distancias Ni–O se acortan a 2,05 Å. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para **14** se encuentran en la tabla VI.5. En este caso el plano ecuatorial se define de la misma forma que en **12** y la distancia del Ni a dicho plano es de 0,035 Å. Los enlaces axiales Ni–N11 y Ni–N21 se separan de la normal al plano ecuatorial en 10,15 y 13,11°.

Tabla VI.5 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **14**.

Distancias			
Ni-N11	2,0793(8)	Ni-N22	2,1003(8)
Ni-N12	2,0662(9)	Ni-O31	2,0442(8)
Ni-N21	2,0670(8)	Ni-O41	2,0632(7)
Ángulos			
N11-Ni-N12	77,65(3)	N21-Ni-O31	90,52(3)
N21-Ni-N22	76,82(3)	N21-Ni-O41	102,92(3)
N11-Ni-N21	165,30(3)	N12-Ni-O31	174,23(3)
N12-Ni-N22	90,92(3)	N12-Ni-O41	89,45(3)
N11-Ni-N22	90,80(3)	N22-Ni-O31	93,09(3)
N21-Ni-N12	94,43(3)	N22-Ni-O41	179,56(3)
N11-Ni-O31	98,14(3)	O31-Ni-O41	86,56(3)
N11-Ni-O41	89,50(3)		

Como se puede ver en la figura anterior, los átomos de oxígeno del benzoato que no coordinan al níquel quedan dirigidos hacia los átomos de hidrógeno del grupo oxima. Se forman entonces dos enlaces de hidrógeno O–H–O intramoleculares. Los parámetros geométricos correspondientes se presentan en la tabla VI.6.

El compuesto **14** también es quiral, sin embargo cristaliza en el grupo espacial *P*–1 y por lo tanto no es ópticamente activo. En la figura VI.7, se muestra la vista de la celda unidad de **14** a lo largo del eje *a* y

dos moléculas de complejo. Los isómeros Δ y Λ se vinculan por un centro de inversión cristalográfico ubicado en el centro de la celda unidad. La distancia mínima Ni...Ni vale 7,881 Å.

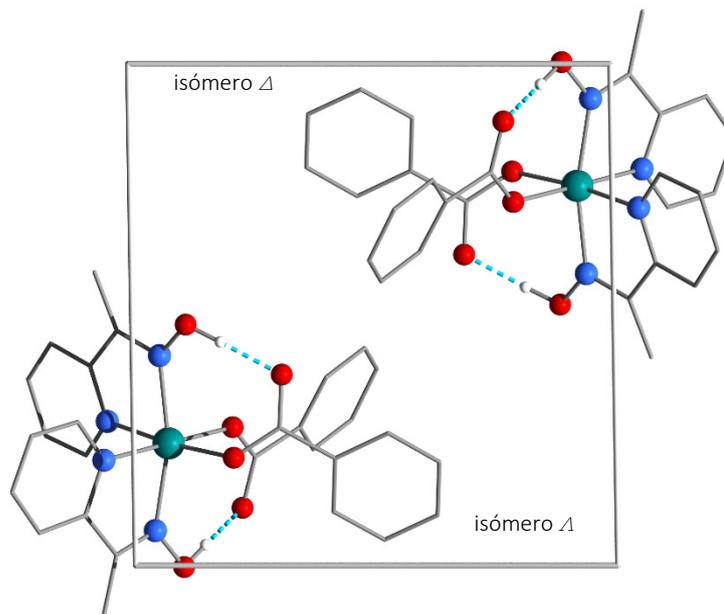


Figura VI.7 - Vista a lo largo del eje a de la celda unidad de **14**. Se muestra la posición relativa de los isómeros Δ y Λ .

Tabla IV.6 - Parámetros estructurales correspondientes a los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **14**.

D—H...A	d_{D-H} (Å)	$d_{H...A}$ (Å)	$d_{D...A}$ (Å)	$\angle D-H...A$ (°)
O11—H11...O32	0,91(2)	1,58(2)	2,5190(11)	178,3(19)
O21—H21...O42	0,90(2)	1,616(9)	2,2847(10)	176,0(18)

[NiCl₂(mpkOH)₂] (**15**)

En la figura VI.8 se puede ver un diagrama de la estructura del complejo **15**. También en este caso, dos mpkOH coordinan al átomo central en disposición *cis* a través de los nitrógenos y la esfera de coordinación del níquel se completa con dos cloruros. Un análisis detallado de esta estructura se encuentra en el trabajo de Mukherjee.⁷ La distancia Ni...Ni mínima en este complejo es de 7,6903 Å.

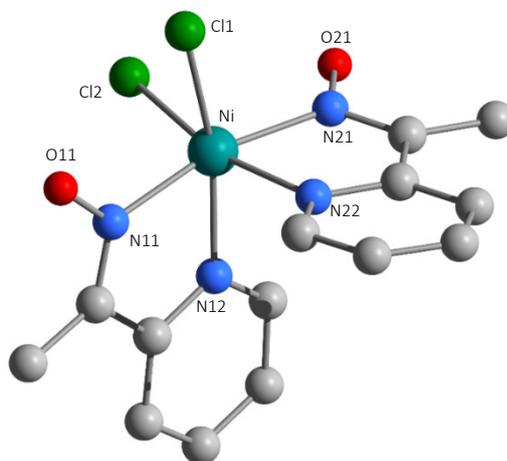


Figura VI.8 - Diagrama del complejo [NiCl₂(mpkOH)₂] (**15**), se omiten los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

Espectros vibracionales

En la figura VI.9 se muestra el espectro infrarrojo de $[\text{NiCl}_2(\text{mpkOH})_2]$ (**15**) por debajo de 1650 cm^{-1} . Este es el espectro más sencillo de los cuatro compuestos de níquel, ya que en este caso únicamente se observan bandas debidas al mpkOH coordinado. Por esta razón, es fácil reconocer la frecuencia de estiramiento del doble enlace C–N del grupo oximato, que aumenta desde 1592 cm^{-1} en el ligando libre a 1599 cm^{-1} al coordinar al níquel. También se pueden observar las tres señales originadas por el estiramiento del enlace N–O de la oxima, la de mayor frecuencia se encuentra desdoblada a 1141 y 1102 cm^{-1} , las restantes a 1050 y 970 cm^{-1} .

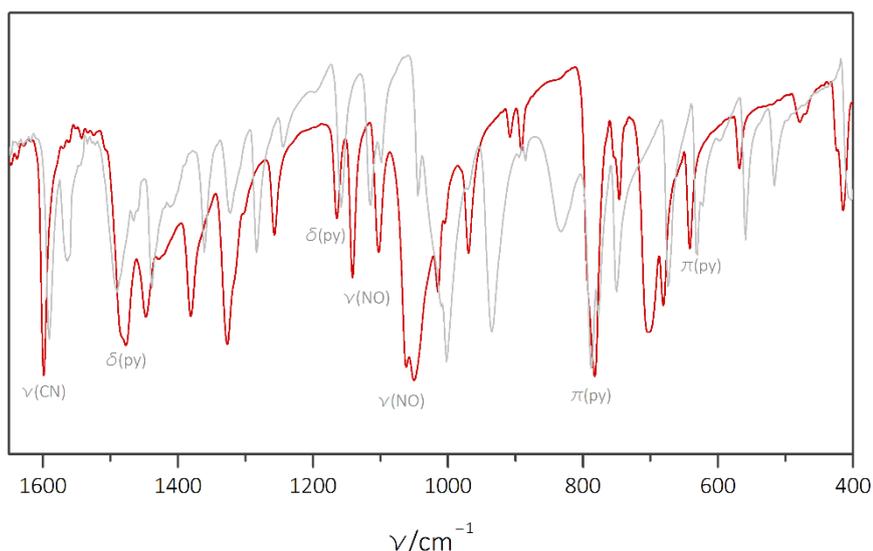


Figura VI.9 - Espectro infrarrojo del complejo **15** (rojo) y mpkOH (gris).

Este mismo patrón se encuentra en los espectros de los otros tres complejos: La señal del estiramiento C–N aumenta su frecuencia a 1600 cm^{-1} en **13** y **14** y a 1603 cm^{-1} en **12**. A su vez, las correspondientes al estiramiento N–O también aumentan su frecuencia a valores cercanos a 1100 y 1140 cm^{-1} la primera y 1040 cm^{-1} la segunda, como se detalla en la tabla VI.7. En todos los casos también se observa una señal intensa alrededor de 790 cm^{-1} que se debe a la deformación en el plano del anillo piridínico.

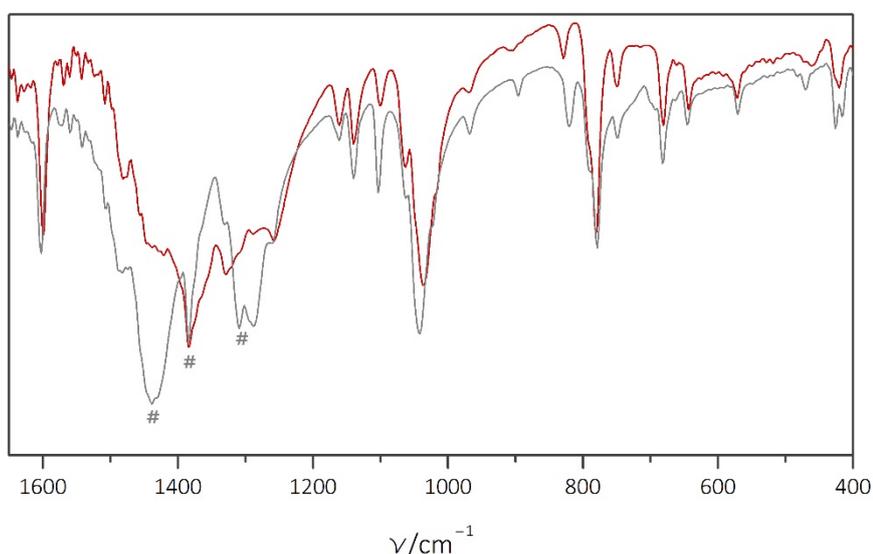


Figura VI.10 - Espectro infrarrojo de los complejos **12** (gris) y **13** (rojo).

En la figura VI.10 se muestran los espectros vibracionales de los complejos **12** y **13** entre 1650 y 400 cm^{-1} . Como es de esperar para estos dos compuestos, los espectros vibracionales son prácticamente idénticos, excepto en la región entre 1250 y 1450 cm^{-1} , donde se encuentra el conjunto de señales correspondiente al anión nitrato.

En el caso más simple, cuando el nitrato no está coordinado, aparece una señal característica a 1385 cm^{-1} , como se puede observar en el espectro de **13**.¹⁰ En cambio en el complejo **12** el nitrato coordina al níquel como ligando monodentado. En una simetría local C_{2v} se esperarían tres bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces N–O, que ordenadas según su frecuencia son: $\nu_a(\text{NO}_2) > \nu_s(\text{NO}_2) > \nu(\text{NO})$. De acuerdo a los valores reportados,¹¹ se asignan las frecuencias de 1438 y 1309 cm^{-1} para los estiramientos asimétrico y simétrico de NO_2 respectivamente. La señal correspondiente al enlace N–O del oxígeno que coordina suele encontrarse alrededor de 1000 cm^{-1} , cercana a la señal correspondiente al estiramiento del enlace N–O del mpkOH, y por lo tanto, haciendo incierta su asignación. Estas señales se encuentran marcadas con # en la figura VI.10.

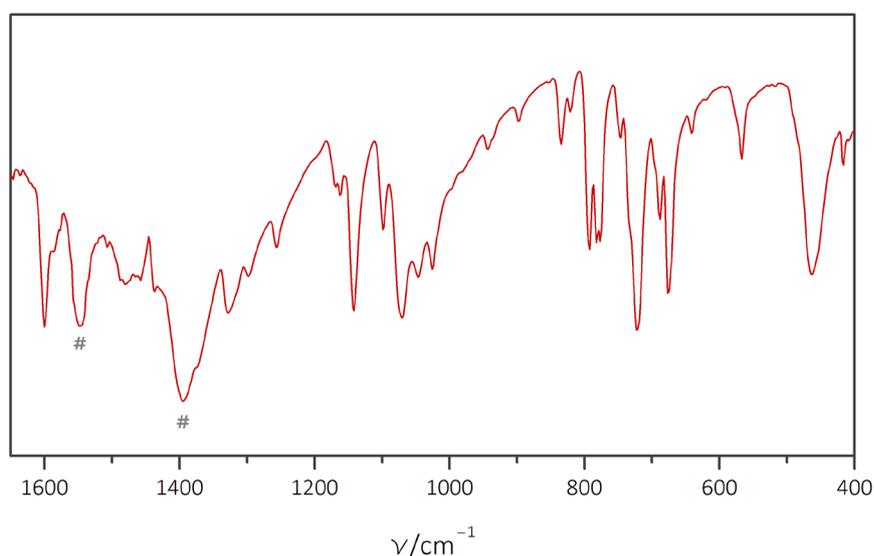


Figura VI.11 - Espectro infrarrojo del complejo **14**, se señalan las bandas correspondientes al grupo carboxilato.

Tabla IV.7 - Posición de algunas bandas características de mpkOH en los complejos **12-15** (frecuencias en cm^{-1}).

	mpkOH	12	13	14	15
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1592	1603	1600	1600	1599
$\delta(\text{py})$	1491	1482	1481	1480	1477
	1159	1162	1162	1162	1165
$\nu(\text{NO})$	1100, 1116	1103, 1139	1100, 1139	1099, 1143	1102, 1141
	1003	1041	1037	1026	1050
$\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$	1045	1063	1063	1047	1062
$\pi(\text{py})$	788	779	781	778, 788	783
	632	645	643	-	642

Para el complejo **14** (figura VI.11) se observa la presencia de dos bandas a 1548 y 1395 cm^{-1} que se asignan al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato, respectivamente. La separación entre las mismas, de 153 cm^{-1} , corresponde a lo observado para un carboxilato actuando como puente,

lo cual es coherente considerando que el átomo de oxígeno que no coordina al níquel se encuentra formando un enlace de hidrógeno intramolecular.¹¹

Espectros electrónicos

La configuración electrónica del Ni^{II} es [Ar]3d⁸. De acuerdo con la teoría del campo cristalino, cuando un ion de esta configuración se encuentra en un entorno octaédrico, el término ^{3F} del ion libre se desdobra en un estado fundamental ^{3A_{2g}} y los estados excitados ^{3T_{2g}} y ^{3T_{1g}}. Esto da lugar a las transiciones electrónicas ^{3T_{2g}} ← ^{3A_{2g}} y ^{3T_{1g}(F)} ← ^{3A_{2g}}, de energía ν_1 y ν_2 respectivamente. Además, tiene lugar una tercera transición d-d correspondiente al término ^{3T_{1g}} proveniente del estado excitado ^{3P} del ion libre ^{3T_{1g}(P)} ← ^{3A_{2g}}, de energía ν_3 . En algunos casos también puede observarse una cuarta banda (ν_p) de muy baja intensidad, correspondiente a la transición prohibida por espín ^{1E_g} ← ^{3A_{2g}}. Dependiendo de cuál sea el Δ_o del complejo, esta última banda puede encontrarse muy cercana en energía a ν_1 .

En la figura VI.11 se muestran los espectros electrónicos de disoluciones de **12** (en CH₃NO₂), **13** (en CH₃OH), y **14** y **15** (en CH₂Cl₂) que fueron obtenidos en el intervalo de 400 a 900 nm. La elección de distintos disolventes se ha debido a la distinta solubilidad de los compuestos. De todos modos, ello no impide la comparación de los espectros ya que las bandas d-d son poco sensibles a la polaridad del disolvente.

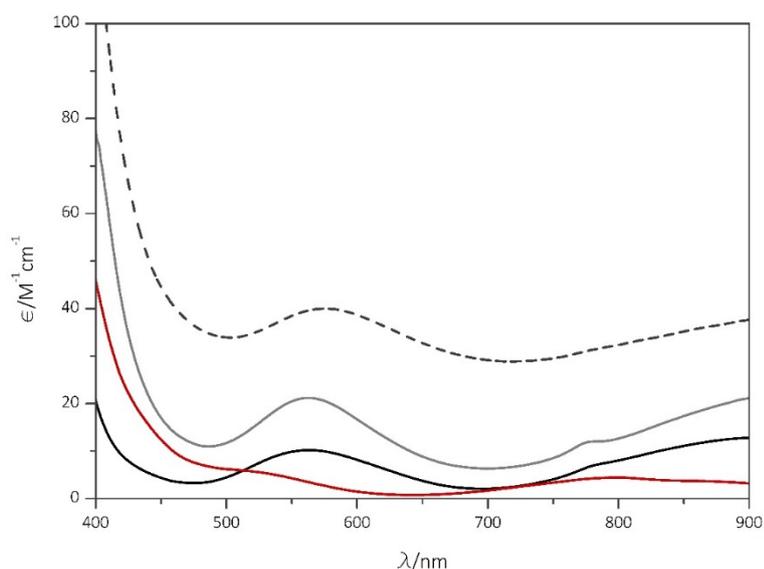


Figura VI.11 - Espectros electrónicos de **12** (negro), **13** (rojo), **14** (gris) y **15** (línea cortada).

La banda ancha que se observa en el entorno de longitudes de onda entre 500 y 600 nm para los cuatro complejos se asigna a la transición ν_2 (tabla VI.8). De acuerdo a lo esperado según la serie espectroquímica, se verifica que los máximos de longitudes de onda para esta transición aumentan en el orden $\lambda_2(\mathbf{13}) < \lambda_2(\mathbf{12}) \approx \lambda_2(\mathbf{14}) < \lambda_2(\mathbf{15})$, siguiendo el cambio de los entornos de coordinación N₆, N₄O₂ y N₄Cl₂, respectivamente. En muchos complejos octaédricos de Ni^{II} la banda ν_1 no se observa ya que se encuentra por encima de 900 nm.¹² Este es el caso en los espectros de **12**, **14** y **15**. Por otro lado, la transición de mayor energía ν_3 , puede ocultarse en bandas de transferencia de carga de mayor intensidad y para estos complejos se encontrarían debajo de 400 nm.

Se puede ver también en algunos de los espectros una señal muy débil con forma de hombro cerca de 790 nm. La posición de esta banda no se modifica significativamente en los distintos complejos. Por estas razones esta señal se atribuye a la transición ν_p cuya energía es poco sensible al valor de Δ_o del complejo.¹²

Tabla VI.8 - Posición de los máximos de absorción en el visible para los compuestos **12-15** y absorptividad molar.

compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon/M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
12	563	10
13	530	5,5
14	562	21
15	575	40

A partir del análisis de los espectros electrónicos se puede estimar el valor de Δ_o y del parámetro B de Racah, que se relaciona con la repulsión interelectrónica en el complejo. El valor de Δ_o en el complejo **13** se puede determinar directamente conociendo la energía de la transición ν_1 , que en este caso vale 11500 cm^{-1} . Empleando el diagrama de Tanabe-Sugano (figura VI.12) correspondiente y la relación ν_2/ν_1 se puede estimar el parámetro B en 820 cm^{-1} . Este valor es comparable con el reportado para otros complejos octaédricos de Ni^{II} coordinado por seis átomos de nitrógeno.¹²

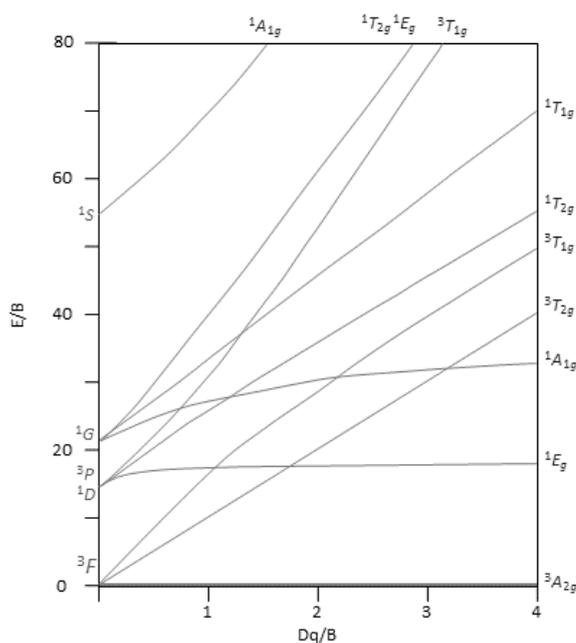


Figura VI.12 - Diagrama de Tanabe-Sugano para iones d^8 en un campo octaédrico.

Para profundizar los estudios sobre la estructura electrónica de los compuestos obtenidos, se realizó el cálculo teórico de sus espectros electrónicos en disolución a partir de la metodología TD-DFT. La simulación de los espectros reproduce adecuadamente el orden de los máximos de las bandas de absorción correspondientes a ν_2 , presentando un corrimiento de entre 94 y 115 nm hacia longitudes de onda mayores. Por último, la simulación permite tener una idea de cuáles son los orbitales moleculares involucrados en las transiciones que dan origen a las bandas de absorción. En la figura VI.13 se presentan, a modo de ejemplo, los orbitales HOMO y LUMO de los complejos **13** y **15**. Estos orbitales

muestran un grado importante de deslocalización de carga entre el Ni^{II} y los ligandos, dejando en evidencia las limitaciones de una descripción de los espectros electrónicos de estos complejos basada en un modelo que considera los orbitales de carácter metálico exclusivamente. Por el contrario, los cálculos teóricos muestran que las transiciones electrónicas implican la transferencia de electrones de HOMOs a LUMOs ambos de carácter mixto metal-ligando. Este tipo de transiciones se conocen como MLMLCT (*metal-ligand-metal-ligand charge transfer*).

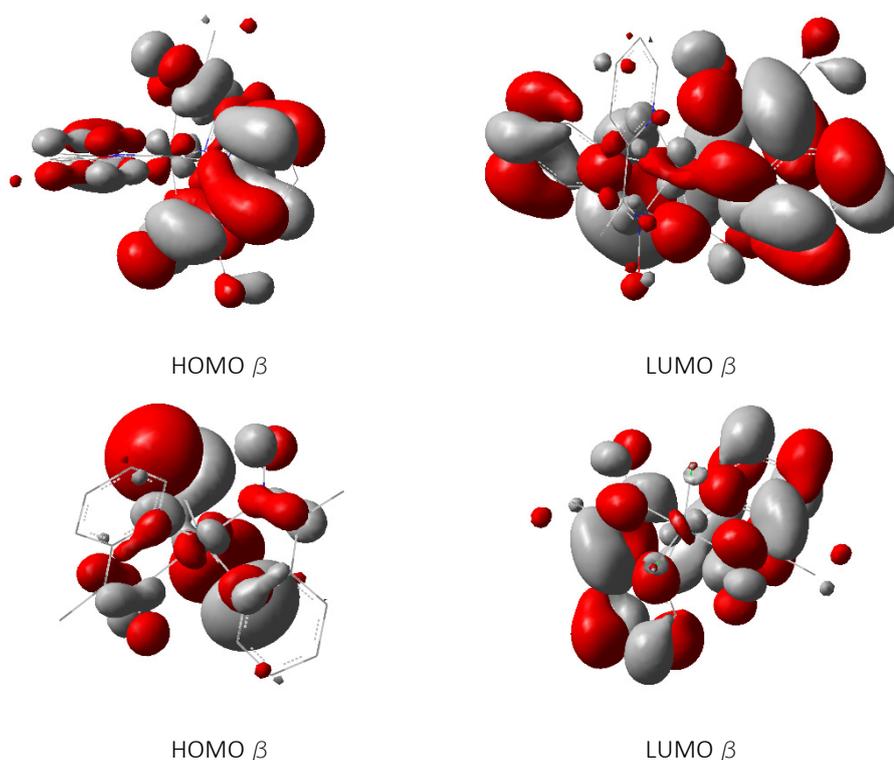


Figura VI.13 - Orbitales moleculares HOMO β y LUMO β de los complejos **13** (arriba) y **15** (abajo).

Caracterización magnética: desdoblamiento a campo cero en complejos de níquel(II)

Como se ha mencionado en el capítulo III, el comportamiento magnético de complejos octaédricos de níquel(II) está caracterizado por el desdoblamiento a campo cero (ZFS). A continuación se presentarán las ecuaciones que describen este fenómeno y se comentarán los resultados obtenidos en la caracterización magnética de los cuatro complejos de níquel estudiados en este trabajo.

El ion Ni^{II} presenta un espín $S = 1$ y por tanto M_s toma los valores de -1 , 0 y 1 . El término fundamental (${}^3A_{2g}$ en un entorno octaédrico) no presenta contribución orbital de primer orden. Sin embargo, el acoplamiento espín-órbita de segundo orden con los estados excitados, en conjunto con la distorsión respecto a la simetría cúbica que presentan los complejos en estudio, genera un desdoblamiento en la energía de las tres funciones del término fundamental, aun en ausencia de campo magnético aplicado (figura VI.14).

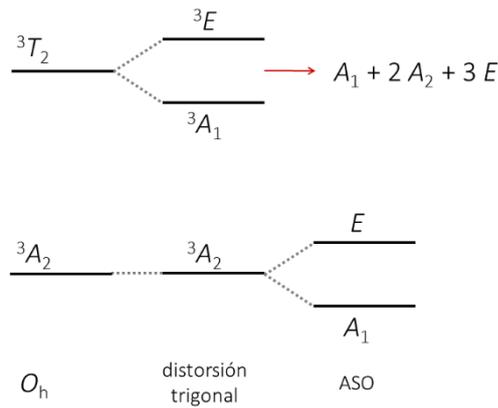


Figura VI.14 - Desdoblamiento del estado fundamental y primer estado excitado para un catión Ni^{II} en una simetría octaédrica distorsionada.

Como resultado, el comportamiento magnético de estos complejos se desvía de la ley de Curie y son magnéticamente anisótropos. Por lo tanto las ecuaciones que describen este fenómeno deben tomar en cuenta la dirección del campo aplicado respecto a un sistema de coordenadas x, y, z definido de acuerdo con la simetría de la molécula en estudio.

El ZFS se puede representar fenomenológicamente por medio de un Hamiltoniano que opera únicamente sobre las funciones de espín $|S, M_s\rangle$ y toma la siguiente forma:

$$\mathbb{H}_{ZFS} = \mathbb{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbb{S} \quad 6.1$$

donde \mathbb{S} es el operador de espín y \mathbf{D} es un tensor simétrico de traza nula que caracteriza el desdoblamiento del término fundamental. Si se considera que los ejes principales de g y \mathbf{D} son colineales, el Hamiltoniano total de espín (que incluye también el efecto Zeeman) puede escribirse como

$$\mathbb{H} = g_u \beta S_u H_u + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 + S_y^2) \quad 6.2$$

En este caso u es la dirección del campo aplicado y g_u y \mathbf{S}_u son las componentes de g y \mathbf{S} en dicha dirección. D y E son los parámetros de desdoblamiento a campo cero axial y rómbico respectivamente. Éstos cumplen la relación $E < 1/3 D$ y se relacionan con el tensor \mathbf{D} de acuerdo a:

$$D = \frac{3D_{zz}}{2} \quad \text{y} \quad E = \frac{|D_{xx} - D_{yy}|}{2} \quad 6.3$$

Cuando la distorsión presente en el complejo es primordialmente axial, se puede considerar que $E \ll D$ lo cual hace despreciable el último término del Hamiltoniano. En este caso, cuando el campo aplicado es paralelo al eje z la matriz de energías para el ion Ni^{II} (tomando como origen la energía del estado $M_s = 0$) queda de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} g_z \beta H_z + D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -g_z \beta H_z + D \end{bmatrix} \quad 6.4$$

Los valores propios de esta matriz son:

$$E_0 = 0 \quad \text{y} \quad E_{1,2} = D \pm g_z \beta H_z \quad 6.5$$

A través de la ecuación de Van Vleck se llega a la expresión para la susceptibilidad paralela:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2 \beta^2}{kT} \frac{e^{-\frac{D}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \quad 6.6$$

Cuando el campo aplicado es perpendicular a la dirección principal, por ejemplo H_x , la matriz de energías es la siguiente:

$$\begin{bmatrix} D & \frac{1}{2}\sqrt{2}g_x\beta H_x & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{2}g_x\beta H_x & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2}g_x\beta H_x \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2}g_x\beta H_x & D \end{bmatrix} \quad 6.7$$

Los valores propios en este caso son

$$E_0 = D \quad \text{y} \quad E_{1,2} = \frac{\pm\sqrt{4g_x^2\beta^2 H_x^2 + D^2} + D}{2} \quad 6.8$$

Dado que el campo aplicado puede ser tan bajo como se desee, se puede asumir que $|D| \gg g_x\beta H_x$ y aproximar $E_{1,2}$ como una expansión en serie de potencias en H que permite llegar a la expresión para la susceptibilidad perpendicular:

$$\chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2 \beta^2}{D} \frac{1 - e^{-\frac{D}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \quad 6.9$$

En conclusión, el comportamiento magnético de los complejos en estudio queda caracterizado por tres parámetros: D , g_{\perp} y g_{\parallel} . Sin embargo, la determinación simultánea de estos tres parámetros mediante medidas de susceptibilidad en muestras policristalinas no es confiable y la única forma inequívoca de establecer los valores de g perpendicular y paralelo en complejos de Ni^{II} sería a partir de medidas de susceptibilidad en monocristales orientados o por medidas de RPE. En una muestra policristalina, en la que los cristales se ubican de forma aleatoria, se observa un valor promedio entre ambas susceptibilidades, y de acuerdo con la ecuación 3.6 finalmente se llega a:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2 \beta^2}{k(T - \theta)} \frac{e^{-\frac{D}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \quad 6.10$$

$$\chi_{\perp} = 0,37515 \frac{2g_{\perp}^2}{(T - \theta)} \frac{kT}{D} \frac{1 - e^{-\frac{D}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \quad 6.11$$

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{3k(T - \theta)} \frac{2kT/D - e^{-\frac{D}{kT}} - (2kT/D)e^{-\frac{D}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{D}{kT}}} \quad 6.12$$

en donde se ha agregado un término Θ que tiene en cuenta la presencia de posibles interacciones magnéticas entre átomos de níquel cercanos, y se ha considerado $g_{\perp} = g_{\parallel} = g$ para evitar la sobreparametrización del sistema. Adicionalmente, sólo es posible estimar el valor absoluto del parámetro D , pero no es posible llegar a determinar con certeza el signo de dicho parámetro únicamente a través de medidas de susceptibilidad magnética promedio ya que los valores de χT no son lo suficientemente sensibles a la variación en el signo del mismo.¹³

Los valores de g y D también pueden estimarse a partir de las curvas de magnetización en función del campo magnético, para lo cual se emplea la expresión general de la magnetización macroscópica molar de la ecuación 3.11. La magnitud observada será un promedio de las magnetizaciones perpendicular y paralela. El ajuste de la ecuación 6.12 a los datos experimentales, partiendo de valores iniciales de D tanto positivos como negativos, da los resultados que se presentan en la tabla VI.9.

Tabla VI.9 - Resultados del ajuste de datos experimentales de χT .

Complejo	D inicial	g	D (cm ⁻¹)	$-\Theta$ (K)	$R \times 10^{-5}$
12	$D > 0$	2,356(1)	2,11(6)	0,13(1)	1,80
	$D < 0$	2,354(1)	-3,5(2)	0,01(2)	1,35
13	$D > 0$	2,128(1)	0,9(1)	0,05(1)	1,09
	$D < 0$	2,128(1)	-1,0(1)	0,05(1)	1,12
14	$D > 0$	2,204(2)	1,6(1)	0,35(3)	6,20
	$D < 0$	2,202(1)	-2,4(3)	0,29(4)	5,90
15*	$D > 0$	2,161(2)	2,8(1)	1,06(4)	4,11
	$D < 0$	2,153(2)	-5,4(4)	0,75(8)	2,32

* El ajuste correspondiente a χT del complejo **15** se realizó entre 2 y 50 K.

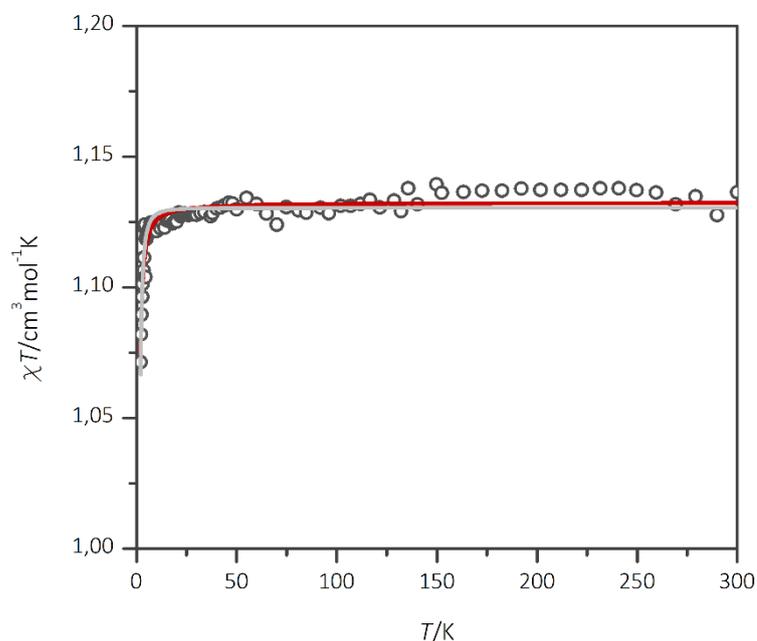


Figura VI.15 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el complejo **13**. Se muestran las curvas de ajuste según la ecuación 6.12 con el valor calculado de Θ (rojo) y con $\Theta = 0$ (gris).

En la figura VI.15 se muestra a modo de ejemplo la variación de χT con la temperatura para **13**. A temperatura ambiente el valor de χT es $1,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, de acuerdo con lo esperado para un ion con $S = 1$ magnéticamente aislado ($\chi T = -1,10$ para $g = 2,1$). Este valor permanece casi constante a medida

que la temperatura disminuye hasta 20 K aproximadamente, temperatura a la cual χT desciende de forma abrupta y alcanza un valor de $1,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 2 K. Se puede ver que el ajuste reproduce perfectamente los puntos experimentales en todo el intervalo de temperatura. Para este compuesto, el valor de θ es muy pequeño, y puede cuestionarse la necesidad de incluir este parámetro en el ajuste. De hecho, haciendo $\theta = 0$ la curva se ajusta razonablemente con un valor absoluto de D entre 1,34 y 1,55 (valores calculados con D inicial positivo y negativo, respectivamente).

Por otro lado en la figura VI.16 se muestra la curva de la magnetización simulada tanto para un valor positivo ($0,9 \text{ cm}^{-1}$) como para un valor negativo ($-1,0 \text{ cm}^{-1}$) de D . Se puede ver que la representación de los datos experimentales es la adecuada. Ambas curvas coinciden, por lo que no se puede llegar a una conclusión acerca del signo de D . Por otro lado, el ajuste de estas curvas, reafirma el hecho de que las interacciones intermoleculares, en caso de estar presentes, no son significativas.

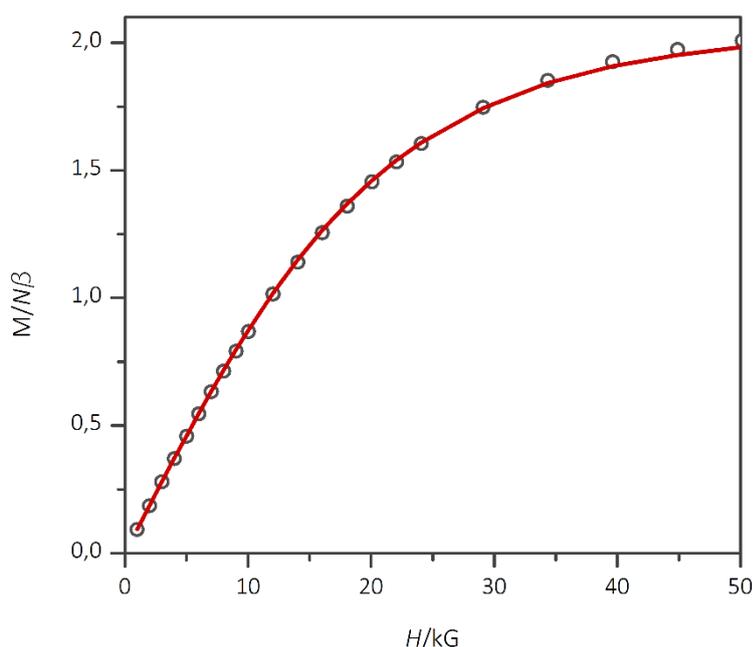


Figura VI.16 - Variación de la magnetización en función del campo aplicado para **13**.

En los compuestos restantes la situación es diferente. Los resultados sugieren que existe cierta interacción magnética en el sólido. Si bien el valor mínimo experimental de χT se encuentra por encima del valor límite esperado cuando la temperatura llega a 0 K, los datos experimentales a temperaturas bajas no resultan bien representados a menos que se incluya un parámetro θ distinto de cero.

En la figura VI.17 se muestra el gráfico de χT en función de la temperatura y la curva de ajuste obtenida para el compuesto **15**. En este caso se puede ver que el ajuste es satisfactorio para $\theta = -1,06 \text{ K}$. Por otro lado, la forma de la curva de magnetización no puede ser simulada mediante el ajuste de la ecuación 3.11 que considera especies aisladas magnéticamente. En la figura VI.18 se puede ver las curvas simuladas de la magnetización para un ion aislado $S = 1$, sin desdoblamiento a campo cero, y para iones aislados $S = 1$ con los valores de D de la tabla VI.9 para **15**. La comparación de estas curvas con los puntos experimentales confirma la existencia de interacciones antiferromagnéticas significativas entre los iones. La situación es análoga en **12** y **14** con valores de θ que si bien no son altos, resultan en una

diferencia apreciable en la forma de la curva de ajuste. Las curvas correspondientes para estos compuestos se incluyen en el apéndice D.

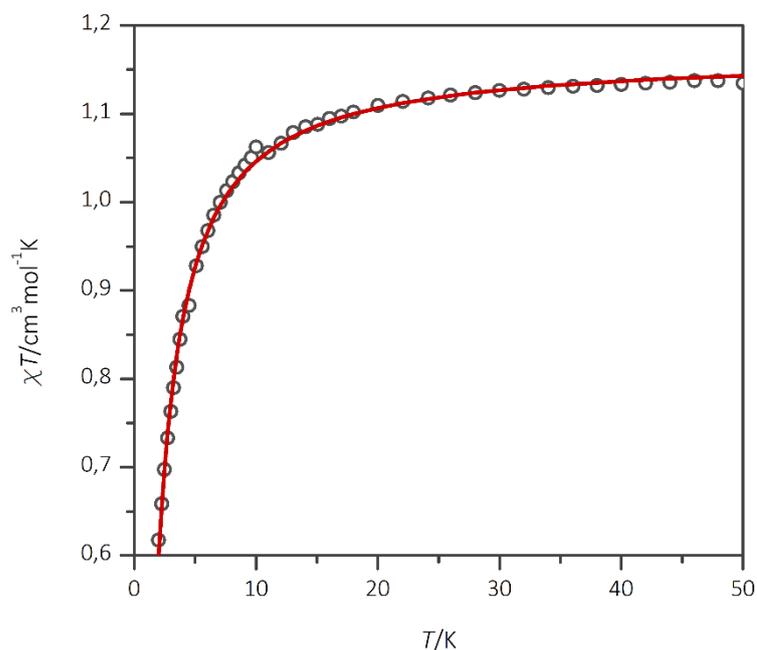


Figura VI.17 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el complejo **15**.

En resumen, si bien las distancias Ni...Ni en los cuatro complejos son similares por lo que no se esperaría una diferencia muy marcada en el comportamiento magnético, los cationes Ni^{II} se comportan como magnéticamente aislados solamente en **13**, lo cual está de acuerdo con el hecho de que en este complejo la distancia mínima Ni...Ni es la mayor de todas.

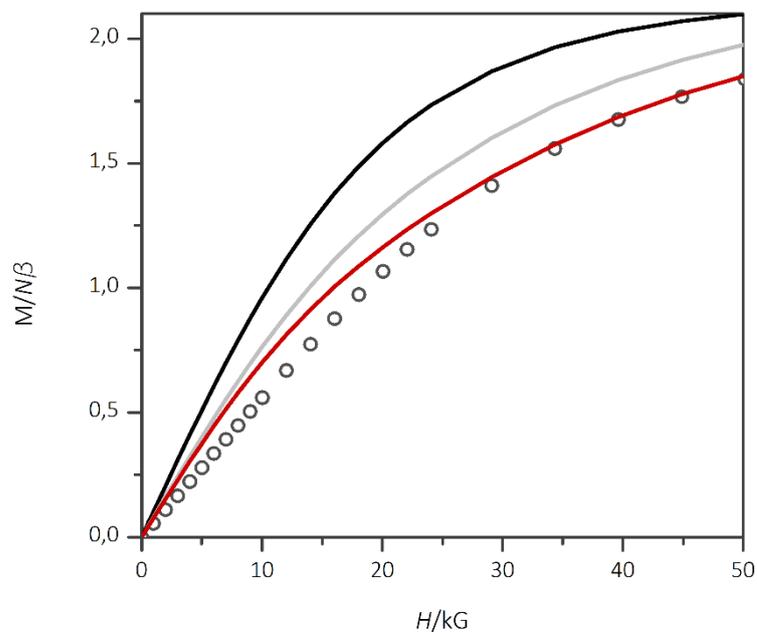


Figura VI.18 - Magnetización en función del campo aplicado para el complejo **15**. Se muestran las curvas de ajuste sin desdoblamiento a campo cero (línea negra), con $D > 0$ (gris) y $D < 0$ (rojo).

Referencias

- 1 Tandon, S. S.; Bunge, S. D.; Sanchiz, J.; Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (5), 3270.
- 2 Alley, K. G.; Bircher, R.; Güdel, H. U.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Abrahams, B. F.; Boskovic, C. *Mod. Inorg. Chem. Aust. N. Z.* **2007**, *26* (2), 369.
- 3 Aromi, G.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L. *Chem. Commun.* **2005**, No. 40, 5038.
- 4 Shaw, R.; Tidmarsh, I. S.; Laye, R. H.; Breeze, B.; Helliwell, M.; Brechin, E. K.; Heath, S. L.; Murrie, M.; Ochsenbein, S.; Gudel, H.-U.; McInnes, E. J. L. *Chem. Commun.* **2004**, No. 12, 1418.
- 5 Du, M.; Bu, X.-H.; Guo, Y.-M.; Zhang, L.; Liao, D.-Z.; Ribas, J. *Chem. Commun.* **2002**, No. 14, 1478.
- 6 Xu, Z.; Read, P. W.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Abdul Malik, K. M.; Patrick, B. O.; Rettig, S. J.; Seid, M.; Summers, D. A.; Pink, M.; Thompson, R. C.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (3), 508.
- 7 Mukherjee, S.; Patel, B. A.; Bhaduri, S. *Organometallics* **2009**, *28* (10), 3074.
- 8 Kostakis, G. E.; Perlepes, S. P.; Blatov, V. A.; Proserpio, D. M.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (11–12), 1246.
- 9 Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2006**, *25* (1), 134.
- 10 Gulyan, G. M.; Kurtikyan, T. S.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (3), 787.
- 11 Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, quinta ed.; Wiley-Interscience, 2009.
- 12 Lever, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*, 2nd ed.; Studies in physical and theoretical chemistry; Elsevier: Amsterdam ; New York, 1984.
- 13 Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, 1993.

Capítulo VII

COMPLEJOS TRINUCLEARES DE HIERRO Y COBALTO

Estudio de las posibilidades de obtención de complejos de hierro y cobalto con oximas.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos a partir de los estudios anteriores con los sistemas $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{mpkOH}$ y $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{mpkOH}/\text{ligando auxiliar}$, se exploraron las posibilidades de obtención de nuevos compuestos de hierro y cobalto. El procedimiento general se desarrolló de la forma análoga a lo detallado en el capítulo IV, partiendo de sales sencillas de Fe^{II} , Fe^{III} y Co^{II} . En el caso del hierro, se estudiaron además los resultados del uso de los precursores $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{PhCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{PhCOO})$ y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{t-BuCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$. Finalmente, también con hierro, se hicieron nuevos ensayos con las oximas ppkOH y dpkOH .

Las sales de cobalto(II) empleadas en los ensayos con mpkOH fueron nitrato, cloruro y perclorato. Se pudo observar que en las mismas condiciones de reacción, en general, las síntesis en las que se utilizó cloruro dieron lugar únicamente a la formación de sólidos amorfos. Por el contrario, tanto nitrato como perclorato permitieron obtener sólidos microcristalinos en la mayoría de los casos, aunque de calidad insuficiente como para ser caracterizados de forma completa.

Otra variable que se incluyó en este sistema fue la base utilizada. Se realizaron ensayos en ausencia de base y también empleando NaOH y NEt_3 . Igual que se ha observado en otros sistemas, la naturaleza de la base no incidió sobre el producto obtenido pero sí en la cantidad formada. Finalmente, a partir de nitrato de cobalto(II) y utilizando H_3tham como base se logró aislar y caracterizar el complejo trinuclear de valencia mixta $[\text{Co}_3(\text{mpkO})_6](\text{NO}_3)_2$.

Por otro lado, en todos los ensayos realizados con sales o precursores de hierro(III) que dieron resultados positivos, los productos obtenidos se aislaron cuando el disolvente de la mezcla de reacción se había evaporado casi por completo. Estos sólidos microcristalinos, de color rojo oscuro, resultaron muy solubles en acetona, EtOH , $^i\text{PrOH}$, CH_2Cl_2 , y CHCl_3 y excepto en el caso del trinuclear

[Fe₃(dpkO)₆]ClO₄, no se encontró una forma satisfactoria de recristalizarlos con la pureza requerida como para una caracterización adecuada.

A continuación se detalla el procedimiento optimizado de síntesis de los dos compuestos anteriormente mencionados.

Síntesis de [Co₃(mpkO)₆](NO₃)₂ (16)

Se disuelve Co(NO₃)₂·6H₂O (1 mmol, 291 mg) en 10 mL de MeOH. Se agrega H₃tham (1 mmol, 121 mg) y se agita hasta disolver. Se forma una disolución anaranjada sobre la que se agrega mpkOH (2 mmol, 272 mg) y se agita durante 15 minutos a temperatura ambiente. El color de la disolución se vuelve rojo oscuro. No se observa la formación de precipitado. El disolvente se evapora y el residuo se redissuelve en agua. Luego de una semana se obtienen cristales de **16**, de color rojo oscuro, que se lavan con agua y se dejan secar al aire. Rendimiento: 10 %. Algunos de los cristales obtenidos son adecuados para difracción de rayos X.

Análisis elemental experimental (calculado): C, 45,09 (45,38); N, 17,41 (17,64); H, 3,41 (3,81) %. Bandas de IR seleccionadas (ν/cm⁻¹): 3389 m, 2999 d, 1603 i, 1574 d, 1530 i, 1477 i, 1439 m, 1383 mi, 1356 m, 1261 d, 1194 i, 1117 i, 1082 m, 1061 m, 993 d, 825 d, 777 i, 749 d, 696 i, 656 m, 509 m, 465 d, 447 m.

Síntesis de [Fe₃(dpkO)₆]ClO₄ (17)

Se disuelve Fe(ClO₄)₂·6H₂O (0,25 mmol, 90 mg) en 15 mL de una mezcla MeOH:H₂O 2:1. Se agrega dpkOH (0,5 mmol, 100 mg) y se agita hasta disolver. Se forma una disolución de color rojo que se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente. La disolución se deja semitapada y luego de diez días se obtienen cristales prismáticos de color rojo que se pueden lavar con agua fría. Rendimiento: 10 %.

Bandas de IR seleccionadas (ν/cm⁻¹): 3473 i, 3386 i, 1637 d, 1593 i, 1587 i, 1561 m, 1464 i, 1452 mi, 1423 mi, 1359 d, 1303 m, 1270 m, 1237 m, 1218 m, 1166 m, 1159 i, 1139 mi, 1102 m, 1091 d, 1046 d, 1020 d, 993 m, 977 m, 966 d, 779 i, 786 m, 748 i, 740 m, 703 i, 634 d.

DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

La estructura del catión complejo en **16** se puede ver en la figura VII.1. Se trata de una especie trinuclear lineal de valencia mixta, con dos cationes Co^{III} en los extremos y un catión Co^{II} en el centro. Todos se encuentran hexacoordinados en un entorno octaédrico. El ligando mpkO⁻ se encuentra en modo de coordinación 2.111.

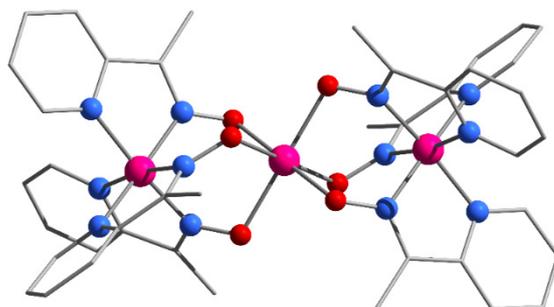


Figura VII.1 - Estructura del catión [Co₃(mpkO)₆]²⁺, se omitieron los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

Los cationes Co^{III} están coordinados por seis átomos de nitrógeno de mpkO^- . Los N_{ox} se ubican en disposición facial, de forma que todos los átomos de oxígeno quedan ubicados hacia el mismo lado y coordinan al catión Co^{II} central.

El complejo cristaliza en una celda unidad hexagonal, en el grupo espacial $R\bar{3}$. Los cationes Co^{II} y Co^{III} se encuentran en posiciones especiales de la celda, por lo que se genera una estructura de alta simetría. La unidad asimétrica de este complejo está formada por un catión Co^{II} , un Co^{III} y un anión mpkO^- (ver figura VII.2). El Co^{II} se encuentra sobre un centro de inversión y el Co^{III} sobre un eje de orden tres. Entonces, el entorno de coordinación de ambos cationes es prácticamente simétrico y de hecho la distorsión respecto a la geometría octaédrica ideal es baja para Co^{II} . Los átomos de oxígeno en posiciones ecuatoriales y también el Co^{II} son coplanares y los enlaces axiales se apartan de la normal en no más de $1,58^\circ$. En el entorno del ion Co^{III} la distorsión es muy pequeña, este se encuentra a $0,031(1)$ Å del plano ecuatorial medio, mientras que los átomos de nitrógeno que definen este plano (N11 , N12 , N11^* , N12^\dagger) están a una distancia de entre $0,0914$ y $0,105$ Å del mismo. Los enlaces de las posiciones axiales se apartan de la normal al plano ecuatorial en un máximo de $6,68^\circ$. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para **16** se encuentran en la tabla VII.1.

Tabla IV.1 - Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados para **16**.

Distancias					
Co1-O11	2,0777(46)	Co2-N11	1,8949(63)	Co2-N12	1,9537(52)
Co1-O11*	2,0769(32)	Co2-N11*	1,8939(48)	Co2-N12*	1,9526(64)
Co1-O11 [†]	2,0765(41)	Co2-N11 [†]	1,8939(47)	Co2-N12 [†]	1,9536(46)
Co1-O11 [‡]	2,0784(41)				
Co1-O11 [§]	2,0780(32)				
Co1-O11 ^{**}	2,0773(46)				
Ángulos					
O11-Co1-O11*	91,106(145)	O11 [†] -Co1-O11 [§]	88,915(152)	N11*-Co2-N11 [†]	90,940(212)
O11-Co1-O11 [†]	91,117(155)	O11 [†] -Co1-O11 ^{**}	88,936(155)	N11*-Co2-N12	93,752(214)
O11-Co1-O11 [‡]	88,873(155)	O11 [‡] -Co1-O11 [§]	91,053(151)	N11*-Co2-N12*	81,453(213)
O11-Co1-O11 [§]	88,883(145)	O11 [‡] -Co1-O11 ^{**}	91,074(155)	N11*-Co2-N12 [†]	171,121(201)
O11-Co1-O11 ^{**}	179,935(147)	O11 [§] -Co1-O11 ^{**}	91,085(145)	N11 [†] -Co2-N12	171,039(225)
O11*-Co1-O11 [†]	91,139(152)	N11-Co2-N11*	90,909(213)	N11 [†] -Co2-N12*	93,788(216)
O11*-Co1-O11 [‡]	88,894(152)	N11-Co2-N11 [†]	90,908(223)	N11 [†] -Co2-N12 [†]	81,427(215)
O11*-Co1-O11 [§]	179,944(141)	N11-Co2-N12	81,397(238)	N12-Co2-N12*	94,456(229)
O11*-Co1-O11 ^{**}	88,925(145)	N11-Co2-N12*	171,087(221)	N12-Co2-N12 [†]	94,426(217)
O11 [†] -Co1-O11 [‡]	179,971(160)	N11-Co2-N12 [†]	93,726(212)	N12*-Co2-N12 [†]	94,462(210)

Operaciones de simetría: *($1-y, x-y, z$); [†]($1-x+y, 1-x, z$); [‡]($1/3+x-y, -1/3+x, 5/3-z$); [§]($1/3+y, 2/3-x+y, 5/3-z$); ^{**}($4/3-x, 2/3-y, 5/3-z$).

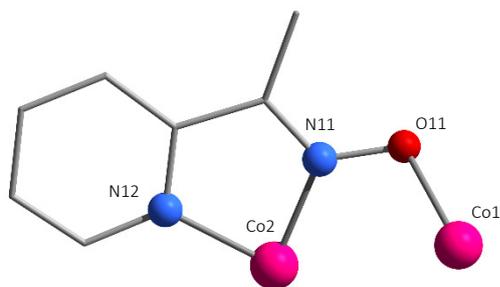


Figura VII.2 - Unidad asimétrica del catión $[\text{Co}_3(\text{mpkO})_6]^{2+}$, se omitieron los átomos de hidrógeno para mejorar la visualización.

En la figura VII.3 se muestra la celda unidad de **16**. Los cationes complejos se ubican paralelos entre sí, de modo que los cationes Co^{II} se encuentran sobre un plano diagonal de la celda de índices (202). En esta estructura los cationes metálicos de iones vecinos se encuentran separados por una distancia particularmente grande. La distancia mínima es la que separa a los cationes Co^{III} y vale $8,3515(4) \text{ \AA}$ (indicada con líneas anaranjadas en la figura). La distancia $\text{Co}^{\text{II}} \cdots \text{Co}^{\text{II}}$ es aún mayor, de $11,4240(4) \text{ \AA}$.

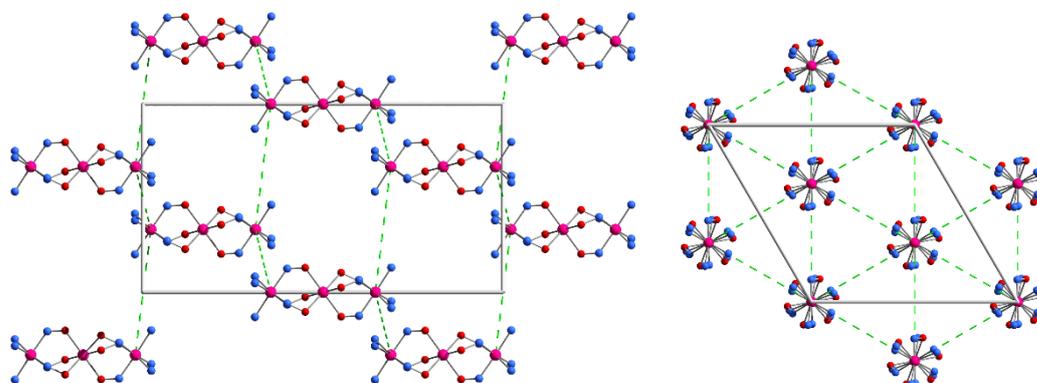


Figura VII.3 - Celda unidad de **16**, en verde se muestran las distancias mínimas entre cationes Co^{III} . Izquierda: vista en dirección al eje a . Derecha: vista en dirección al eje c .

En la vista en dirección al eje c se puede ver cómo las unidades de complejo se disponen en las aristas de la celda y en el interior, sobre los centros de los triángulos en los que se puede dividir la cara ab .

Los aniones nitrato en la estructura de **16** se encuentran muy desordenados, por lo que sus posiciones no pueden ser determinadas. Con el programa PLATON¹ se calculó el volumen vacío en la celda unidad, que vale 1434 \AA^3 , un 34 % del volumen total (ver figura VII.4). Este espacio no sólo permitiría alojar a los dos aniones nitrato sino a un número importante de moléculas huésped.

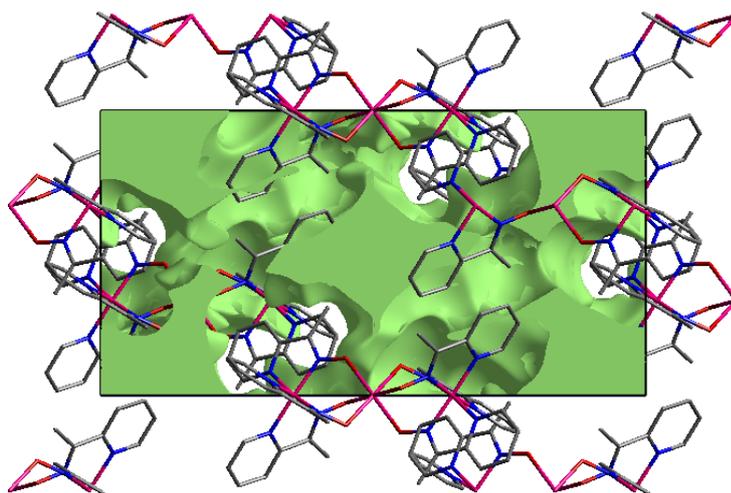


Figura VII.4 - Representación del volumen vacío en la celda unidad de **16**.

Se observan interacciones π - π entre los anillos piridínicos de dos cationes complejos. Los planos de los anillos se encuentran paralelos y a una distancia de $3,85 \text{ \AA}$ en promedio.

En la figura VII.5 se muestra la estructura del catión complejo en **17**. También es un compuesto lineal de valencia mixta, el catión central es Fe^{III} y los terminales, Fe^{II} . Todos se encuentran hexacoordinados en un entorno octaédrico. El ligando dpkO^- se encuentra en modo de coordinación 2.1110. La unidad asimétrica de este compuesto está conformada por dos cationes Fe^{III} y dos Fe^{II} no equivalentes, por lo tanto en la celda unidad hay dos iones $[\text{Fe}_3(\text{dpkO})_6]^+$ diferentes. La disposición de los cationes complejos en la celda unidad se muestra en la figura VII.6.

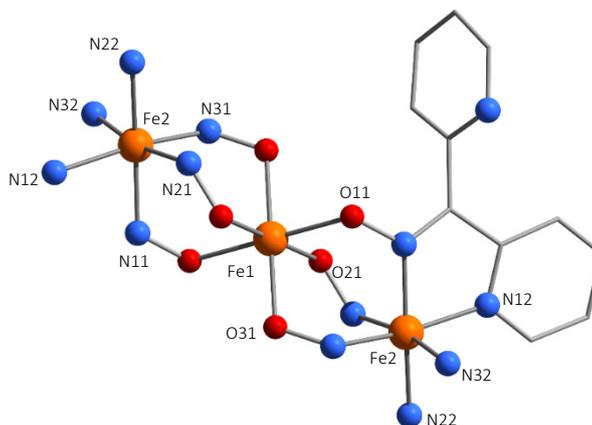


Figura VII.5 – Representación simplificada del entorno de coordinación de los centros metálicos en uno de los cationes $[\text{Fe}_3(\text{dpkO})_6]^+$ en **17**. Se muestra una sola molécula de dpkO^- para facilitar la visualización.

Los cationes Fe^{II} están coordinados por seis átomos de nitrógeno de dpkO^- , que se ubican en disposición facial en forma similar a la observada en **16**. Todos los átomos de oxígeno quedan ubicados de un mismo lado y coordinan al catión Fe^{III} central.

El complejo cristaliza en una celda unidad monoclinica, en el grupo espacial $P 1 2_1/c 1$. Los dos cationes Fe^{III} se encuentran sobre centros de inversión de la celda unidad, por lo que en cada unidad $[\text{Fe}_3(\text{dpkO})_6]^+$ el catión central se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico casi perfecto. Cualquiera de los tres posibles planos «ecuatoriales» contiene tanto a los átomos de oxígeno como al catión metálico. Los ángulos de enlace O–Fe–O (entre átomos de oxígeno adyacentes) valen en promedio $89,691^\circ$.

Por otro lado, los dos cationes terminales son equivalentes. En este caso, la distorsión es un poco mayor ya que se encuentran coordinados por el ligando dpkO^- . Este presenta un ángulo de mordida que vale en promedio $80,46^\circ$. Los átomos de nitrógeno se apartan en un máximo de $0,168 \text{ \AA}$ del mejor plano ecuatorial, y el catión central solamente se encuentra a una distancia de $0,017 \text{ \AA}$. En ese caso, los enlaces Fe–N axiales se apartan de la normal al plano en $6,972$ y $6,345^\circ$. Las distancias de enlace son un poco menores para Fe– N_{ox} que para Fe– N_{py} , tal como se ha observado en otros complejos ($1,91$ y $1,98 \text{ \AA}$ respectivamente). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para **17** se encuentran en la tabla VII.2.

En la celda unidad, la distancia mínima intermolecular entre cationes metálicos es de $7,9376(2) \text{ \AA}$ para los pares $\text{Fe}^{\text{II}} \cdots \text{Fe}^{\text{II}}$ y $11,4771(4) \text{ \AA}$ para $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$.

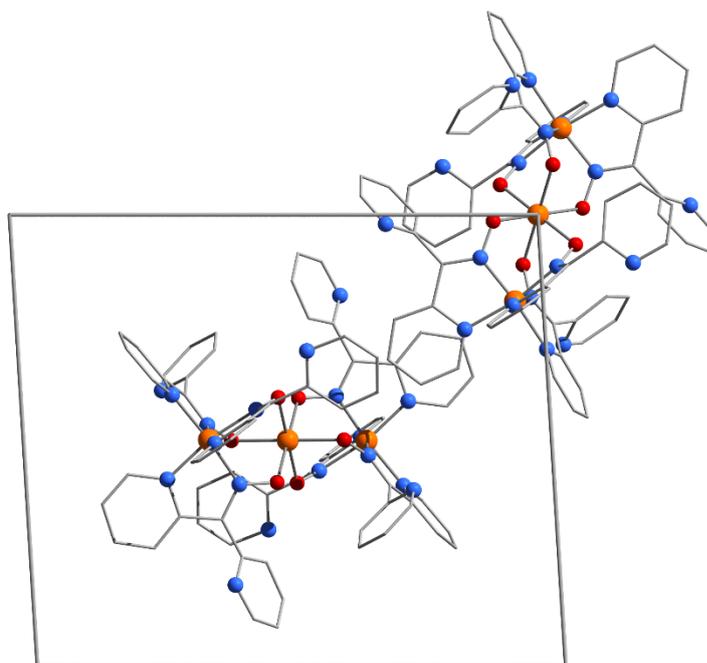


Figura VII.6 - Celda unidad de **17** vista en dirección al eje *c*. Se muestran las dos unidades no equivalentes del complejo $[\text{Fe}_3(\text{dpkO})_6]^+$.

Tabla VII.2 - Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **17**.

Distancias							
Fe1-O11	2,019(1)	Fe2-N11	1,925(1)	Fe3-O41	2,004(4)	Fe4-N41	1,984(4)
Fe1-O11*	2,019(1)	Fe2-N12	1,985(1)	Fe3-O41*	2,004(4)	Fe4-N42	1,901(5)
Fe1-O21	2,038(1)	Fe2-N21	1,893(1)	Fe3-O51	2,020(4)	Fe4-N51	1,919(5)
Fe1-O21*	2,038(1)	Fe2-N22	1,957(1)	Fe3-O51*	2,020(4)	Fe4-N52	1,977(5)
Fe1-O31	1,996(1)	Fe2-N31	1,902(1)	Fe3-O61	2,023(3)	Fe4-N61	1,983(5)
Fe1-O31*	1,996(1)	Fe2-N32	1,987(1)	Fe3-O61*	2,023(3)	Fe4-N62	1,986(5)
Ángulos							
O11-Fe1-O11*	180,000	N12-Fe2-N21	167,470(2)	N51-Fe4-N61	88,203(2)		
O11-Fe1-O21	92,341(3)	N12-Fe2-N22	93,191(2)	N51-Fe4-N62	16,905(2)		
O11-Fe1-O21*	87,659(3)	N12-Fe2-N31	97,218(2)	N52-Fe4-N61	97,277(2)		
O11-Fe1-O31	91,047(3)	N12-Fe2-N32	91,423(3)	N52-Fe4-N62	92,304(2)		
O11-Fe1-O31*	88,953(3)	N21-Fe2-N22	80,312(2)	N61-Fe4-N62	80,899(2)		
O11*-Fe1-O21	87,659(3)	N21-Fe2-N31	90,268(2)	O41-Fe3-O41*	180,000		
O11*-Fe1-O21*	92,341(3)	N21-Fe2-N32	99,716(3)	O41-Fe3-O51	90,105(2)		
O11*-Fe1-O31	88,953(3)	N22-Fe2-N31	168,652(3)	O41-Fe3-O51*	89,895(2)		
O11*-Fe1-O31*	91,047(3)	N22-Fe2-N32	94,508(3)	O41-Fe3-O61	90,770(2)		
O21-Fe1-O21*	180,000	N31-Fe2-N32	80,312(2)	O41-Fe3-O61*	89,229(2)		
O21-Fe1-O31	88,582(2)	N41-Fe4-N42	80,323(3)	O41*-Fe3-O51	89,895(2)		
O21-Fe1-O31*	91,418(2)	N41-Fe4-N51	98,356(3)	O41*-Fe3-O51*	90,105(2)		
O21*-Fe1-O31	88,953(3)	N41-Fe4-N52	93,173(4)	O41*-Fe3-O61	89,229(2)		
O21*-Fe1-O31*	91,047(3)	N41-Fe4-N61	90,258(2)	O41*-Fe3-O61*	92,624(2)		
O31-Fe1-O31*	180,000	N41-Fe4-N62	93,916(3)	O51-Fe3-O51*	180,000		
N11-Fe2-N12	80,812(2)	N42-Fe4-N51	90,183(3)	O51-Fe3-O61	90,770(2)		
N11-Fe2-N21	89,183(3)	N42-Fe4-N52	98,726(2)	O51-Fe3-O61*	89,229(3)		
N11-Fe2-N22	90,092(4)	N42-Fe4-N61	90,258(3)	O51*-Fe3-O61	89,229(3)		
N11-Fe2-N31	90,041(3)	N42-Fe4-N62	168,489(4)	O51*-Fe3-O61*	90,771(2)		
N11-Fe2-N32	167,175(4)	N51-Fe4-N52	80,167(2)	O61-Fe3-O61*	180,000		

* -*x*, -*y*, -*z*

Espectros vibracionales

El espectro infrarrojo del complejo **16** se presenta en la figura VII.7. Ya que en este compuesto la única especie presente además del ligando mpkO^- es el anión nitrato que no se encuentra coordinado al cobalto, las bandas correspondientes a la oxima se pueden distinguir fácilmente. La banda característica de NO_3^- se observa como una señal muy intensa a 1383 cm^{-1} .

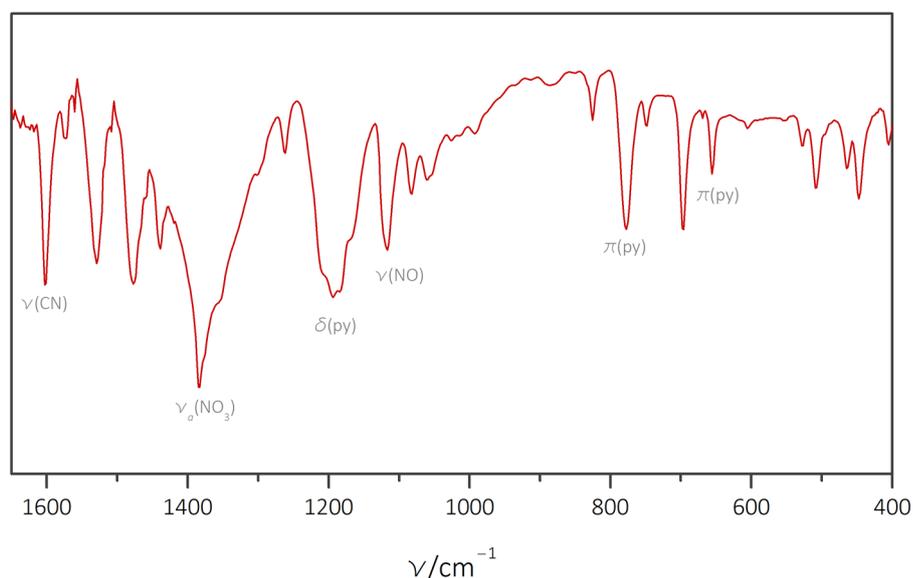


Figura VII.7 - Espectro vibracional del complejo **16** en la región de 1650 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Las señales de estiramiento del enlace doble C–N de mpkO^- se encuentran en las posiciones usuales, a 1603 y 1574 cm^{-1} , aunque esta última disminuye su intensidad significativamente. Las señales originadas por el anillo piridínico aumentan su frecuencia respecto a lo observado en los espectros de los complejos de cobre y níquel. Por ejemplo, la banda de deformación en el plano que se encuentra a 632 cm^{-1} en el ligando libre, se presenta a 656 cm^{-1} en este caso.

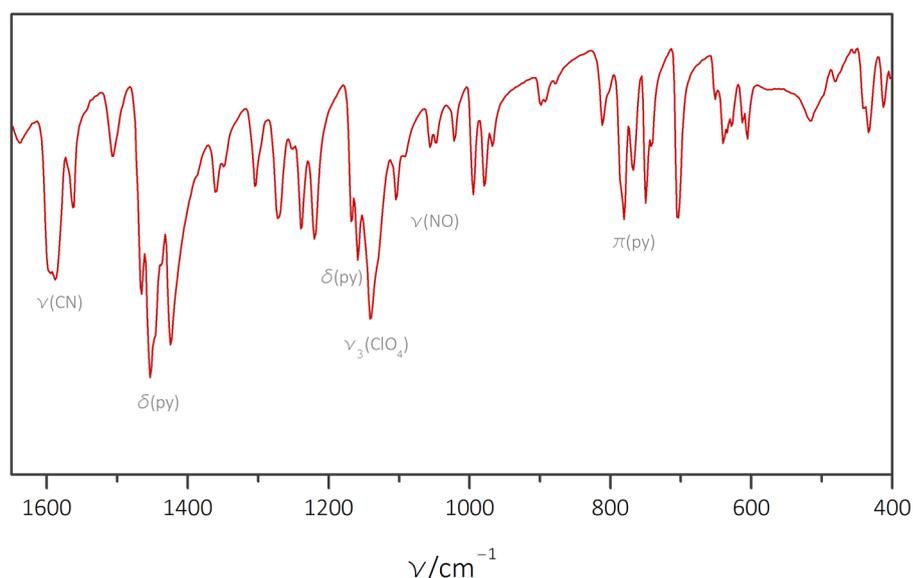


Figura VII.8 - Espectro vibracional del complejo **17** en la región de 1650 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

En la figura VII.8 se puede ver el espectro del complejo **17**. En este espectro se observa la banda ν_3 de ClO_4^- no coordinado, al igual que en ejemplos anteriores, en la misma región en la que se encuentran las señales correspondientes al estiramiento del enlace N–O de la oxima. En base a los valores de frecuencia observados en los espectros de los complejos de cobre, se puede asignar, en forma tentativa, la señal presente a 1141 cm^{-1} a la banda ν_3 de perclorato.

El espectro infrarrojo del ligando dpkO^- es prácticamente idéntico al de mpkO^- , a excepción de las señales originadas por el grupo metilo. Adicionalmente, el estiramiento del enlace doble C–N da lugar a tres bandas en 1599 , 1587 y 1575 cm^{-1} en vez de dos, como era el caso del mpkO^- . Es por esta razón que en el espectro de **17** se observan dos señales de intensidad elevada, en esa región del espectro. La de mayor frecuencia es una banda ancha que parece ser originada por superposición de dos señales a 1593 y 1588 cm^{-1} y la otra, más fina y de intensidad media, se encuentra a 1563 cm^{-1} . Las señales de deformación de la piridina se encuentran en las posiciones usuales.

En la siguiente tabla se presenta una asignación tentativa de las señales de los oximatos mpkO^- y dpkO^- en **16** y **17** respectivamente.

Tabla VII.3 - Asignación tentativa de bandas en el infrarrojo para **16** y **17** (frecuencias en cm^{-1}).

	16	17
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1603 1574	1593, 1588 1563
$\delta(\text{py})$	1477 1194	1452, 1464 1159
$\nu(\text{NO})$	1082, 1117	1091, 1102
$\pi(\text{py})$	777	779
	656	638
$\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$	1061	no corresponde

Caracterización magnética

En los complejos **16** y **17** el único catión metálico paramagnético es el central, Co^{II} en el primer caso y Fe^{III} en el segundo. A su vez, como se vio en la descripción de las estructuras, las distancias intermoleculares más cortas $\text{Co}^{\text{II}} \cdots \text{Co}^{\text{II}}$ y $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$ son muy grandes ($11,424$ y $11,477\text{ \AA}$ respectivamente). Por lo tanto, es esperable que las propiedades magnéticas de estos compuestos queden determinadas por las características de cada uno de estos cationes individualmente y no sea necesario considerar el acoplamiento magnético con los iones vecinos.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN COMPLEJOS DE COBALTO(II)

El comportamiento magnético de complejos hexacoordinados de Co^{II} de alto espín se desvía sustancialmente de la ley de Curie ya que existe una contribución orbital al momento magnético. En un entorno cúbico, esta contribución proviene del estado fundamental triplete $^4T_{1g}(F)$.

El estado fundamental en un Co^{II} libre es un término 4F y el primer estado excitado 4P se encuentra muy por encima en energía, con una separación aproximada de 15000 cm^{-1} ($15B$, siendo B el parámetro de Racah que toma en cuenta la repulsión bielectrónica). La mayoría de los complejos de Co^{II} son

hexacoordinados y de geometría octaédrica. Para el grupo O_h , el estado fundamental 4F se desdobla en dos tripletes orbitales y un singulete (${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g}$) siendo el de menor energía el ${}^4T_{1g}$. Los otros dos términos no se encuentran térmicamente poblados a temperatura ambiente. El estado ${}^4T_{1g}$ presenta momento orbital de primer orden y momento angular de espín. El acoplamiento espín-órbita desdobla entonces este estado fundamental en un sexteto ($J = 5/2$) $G' + E'_2$, un cuatriplete ($J = 3/2$) G' y un doblete ($J = 1/2$) E' , donde este último es el de menor energía. Por último, el estado 4P da lugar a un término ${}^4T_{1g}(P)$, que interacciona con el término ${}^4T_{1g}(F)$ mediante ASO de segundo orden.

La degeneración orbital de estos términos disminuye si disminuye la simetría del campo de los ligandos. Si existe distorsión axial, el término ${}^4T_{1g}$ se convierte en un singulete ${}^4A_{2g}$ y un doblete 4E_g separados por una diferencia de energía Δ , cuya magnitud dependerá del grado de distorsión, y que toma valores positivos cuando el estado fundamental es el ${}^4A_{2g}$.

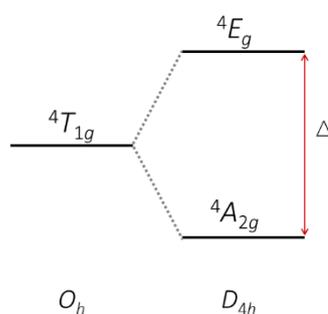


Figura VII.9 - Desdoblamiento del término ${}^4T_{1g}$ para un ion Co^{II} en simetría axial.

El Hamiltoniano que representa la energía de este sistema es el siguiente:

$$\mathbb{H} = \kappa \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \Delta \left(L_z^2 - L(L+1)/3 \right) + \beta (\kappa \mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad 7.1$$

en el que el primer término representa el ASO, el segundo término describe la distorsión axial y el último corresponde a la interacción con el campo magnético. λ es la constante de acoplamiento espín-órbita (que para un catión Co^{II} vale cerca de -172 cm^{-1}) y κ es el factor de reducción orbital.³ Para simplificar los cálculos, se puede tomar en cuenta el isomorfismo entre el triplete orbital T_1 proveniente del término 4F y el triplete $L = 1$ del término P ($M_L = 0, \pm 1$). Los elementos matriciales de \mathbf{L} correspondientes al T_1 son exactamente los mismos que los contenidos en la matriz de $(-3/2)\mathbf{L}$ para el estado P asociado. Esto significa que $\|\mathbf{T}_1\| = (-3/2)\|\mathbf{P}\|$, donde el factor $(-3/2)$ tiene en cuenta la mezcla entre el triplete fundamental (proveniente del término 4F) y el término excitado (proveniente del término 4P), para un campo puramente iónico. En forma más general, se utiliza la relación $\|\mathbf{T}_1\| = -\alpha\|\mathbf{P}\|$, donde el parámetro α tiene en cuenta la fuerza del campo de los ligandos y los efectos de covalencia. De esta manera, se pueden utilizar las funciones de base más sencillas para el término 4P en vez de las del término 4T_1 , y el Hamiltoniano anterior se puede reescribir como:

$$\mathbb{H} = -\alpha \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \Delta \left(L_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \beta \left[(-\alpha \mathbf{L}_u + g_e \mathbf{S}_u) \right] \cdot \mathbf{H}_u \quad 7.2$$

El factor α se puede relacionar con el factor de reducción orbital según:

$$\alpha = \kappa A \quad 7.3$$

donde κ varía entre cero y uno, siendo menor cuanto más covalente es el enlace, y el parámetro A se refiere a la mezcla entre los estados $^4T_{1g}$ y su valor se encuentra entre uno (en el límite de campo fuerte) y $3/2$ (para campo débil).

El Hamiltoniano anterior se aplica a conjuntos de funciones $|M_L, M_S\rangle$, con $M_L = 0, \pm 1$ y $M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$, donde el momento angular orbital (L) es considerado un momento angular ficticio ($L = 1$) con un factor efectivo de Landé definido por $g_L = -\alpha$, en base al isomorfismo $T_1 - P$. En este esquema, cada ion Co^{II} es tratado como una especie «dinuclear efectiva» A-A' de espines $S = 1$ y $S = 3/2$ respectivamente, en la que A presenta un desdoblamiento a campo cero Δ , y acoplados con una constante $\alpha\lambda$, con $g_A = 2,0023$ y $g_{A'} = -\alpha$ (ver figura VII.10).

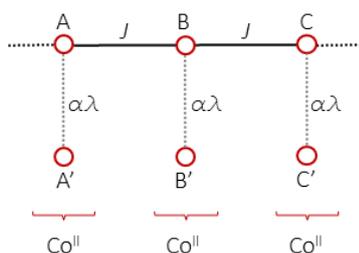


Figura VII.10 - Esquema de acoplamiento entre especies «dinucleares efectivas» de iones Co^{II} . Cada catión se representa por un par A-A', B-B' etc. que se encuentran acoplados con una constante igual a $\alpha\lambda$.

La variación del producto χT con la temperatura para el complejo **16** se puede ver en la figura VII.11. A temperatura ambiente el valor de χT es de $3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Este valor se mantiene aproximadamente constante hasta los 150 K y a medida que la temperatura desciende, también lo hace χT hasta un valor cercano a $2,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 2 K.

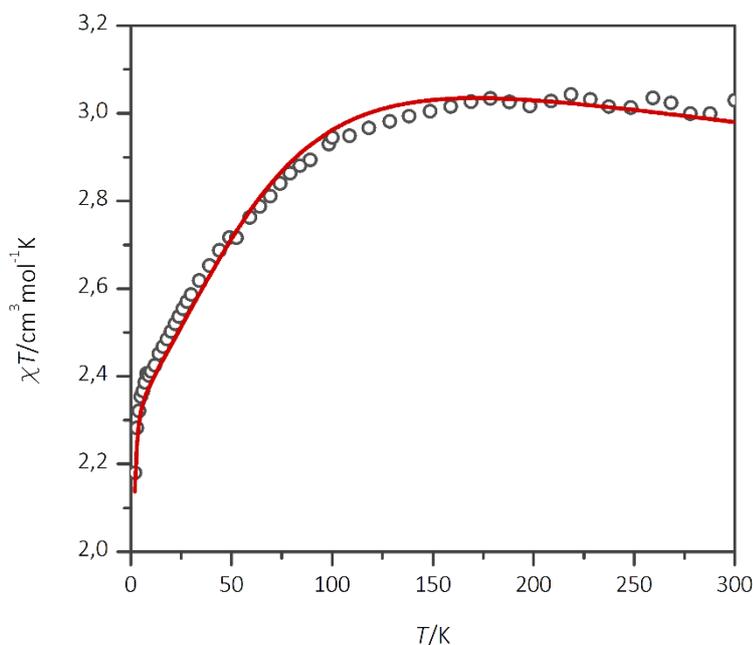


Figura VII.11 - Variación del producto χT con la temperatura para el compuesto **16**. En rojo se muestra la curva de mejor ajuste.

En la figura VII.12 se muestra la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado. Esta tiende a un valor de $2,33 N\beta$ cuando el campo magnético es lo suficientemente elevado. Dado que el catión Co^{II} presenta un estado fundamental con momento orbital de primer orden, la magnetización no cumple con la ecuación de Brillouin. Este hecho se verifica experimentalmente ya que el valor de saturación esperado para M según la ecuación 3.25 (para un ion de espín $S = 3/2$ y con $g = 2$) es de $3 N\beta$.

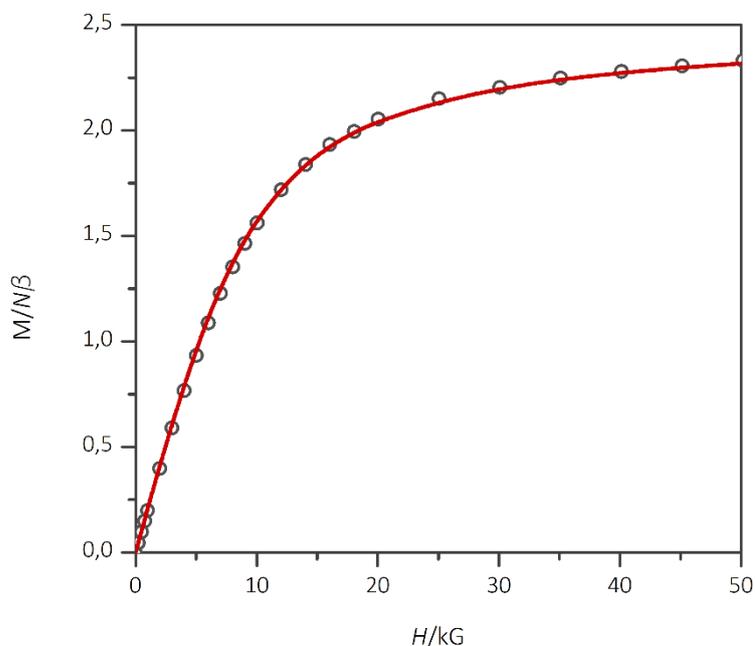


Figura VII.12 - Variación de la magnetización en función del campo aplicado para el compuesto **16**.

El ajuste de los datos experimentales implica el cálculo de éstos tres parámetros λ , α y Δ , que pueden encontrarse correlacionados, por lo que su determinación no es sencilla. Para ello se procedió a realizar el ajuste simultáneo de las curvas de χT y magnetización, tratando de minimizar la función de error

$$R_{\text{total}} = R_{\chi T} + R_M \tag{7.4}$$

La función R_M se calcula de forma análoga a $R_{\chi T}$ (ecuación 5.1).

Para el cálculo de los valores de χT y de la magnetización a partir del Hamiltoniano 7.2, se diagonalizaron numéricamente las matrices construidas para un campo magnético paralelo y perpendicular, obteniéndose los valores propios de energía y su variación con el campo. Las componentes de la magnetización M_{\parallel} y M_{\perp} se calculan entonces a partir de la ecuación 3.11 y en función de estas se determinan las componentes de la susceptibilidad a campos bajos, como $\chi = M/H$. Debido a la alta anisotropía de este sistema, la ecuación 3.6 y la expresión análoga para la magnetización ya no son válidas y por lo tanto, los valores medios esperados para la muestra policristalina se calcularon con las ecuaciones generales respectivas:⁴

$$\chi = \int_0^{\pi} \frac{1}{2} (\chi_{\perp}^2 \sin^2 \theta + \chi_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{1/2} \sin \theta d\theta \tag{7.5}$$

$$M = \int_0^\pi \frac{1}{2} \left(M_{\perp}^2 \sin^2 \theta + M_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \right)^{1/2} \sin \theta d\theta \quad 7.6$$

De esta forma se obtuvieron las curvas de ajuste que se muestran en las figuras anteriores, simuladas con los valores que se muestran en la tabla VII.4.

Tabla VII.4 - Parámetros de ajuste para el complejo **16**.

α	Δ (cm ⁻¹)	λ (cm ⁻¹)	R_{total}	$R_{\chi T}$	R_M
0,95	-625	-185	17,1 x 10 ⁻⁵	9,1 x 10 ⁻⁵	8,0 x 10 ⁻⁵

Durante las simulaciones se pudo comprobar que efectivamente existe una correlación importante entre los parámetros del sistema. El ajuste simultáneo de los datos de χT y M hizo posible disminuir dicha correlación, de forma que se logró obtener un único conjunto de parámetros que dan lugar a curvas de ajuste aceptables.

El valor de Δ está relacionado con la magnitud de la distorsión en el entorno de coordinación del Co^{II}. Considerando la geometría en el catión central de **16**, se esperaría una separación menor entre el estado fundamental 4E_g y el estado $^4A_{2g}$. Sin embargo, la forma de los gráficos de χT y M en conjunto con el valor obtenido para la función de error R , deja en evidencia que este resultado es adecuado para representar el comportamiento magnético del sistema. Por el contrario, si para realizar los cálculos se parte de valores absolutos de Δ menores a 600 cm⁻¹ o de Δ positivos, no es posible simular una curva que se adecue a los datos experimentales en todo el intervalo de temperatura o campo aplicado, según corresponda a χT o M .

DESDOBLAMIENTO A CAMPO CERO EN COMPLEJOS DE HIERRO(III) DE ALTO ESPÍN

En el complejo **17** el catión central se encuentra coordinado por seis átomos de oxígeno, lo que permite una configuración de alto espín para el Fe^{III}. Para este ion en un entorno octaédrico el estado fundamental $^6A_{1g}$ no presenta momento orbital de primer orden y como el espín del sistema es $S = 5/2$, puede observarse el fenómeno de desdoblamiento a campo cero.

El Hamiltoniano total de espín que describe el comportamiento magnético de este sistema ya se ha presentado en el capítulo VI (ecuación 6.2).³ Suponiendo el caso más simple, de distorsión axial, el estado fundamental se desdobra a campo cero en tres dobletes de Kramer, $M_s = \pm 5/2, \pm 3/2$ y $\pm 1/2$, y las expresiones para las componentes paralela y perpendicular de la susceptibilidad son

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng_{\parallel}^2 \beta^2}{4kT} \frac{1 + 9e^{-\frac{2D}{kT}} + 25e^{-\frac{6D}{kT}}}{1 + e^{-\frac{2D}{kT}} + e^{-\frac{6D}{kT}}} \quad 7.7$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2 \beta^2}{4kT} \frac{9/kT + 8/D - 11/2De^{-\frac{2D}{kT}} - 5/2De^{-\frac{6D}{kT}}}{1 + e^{-\frac{2D}{kT}} + e^{-\frac{6D}{kT}}} \quad 7.8$$

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2}{12k(T - \theta)} \frac{1 + 18/kT + 16/D + (9 - 11/D)e^{-\frac{2D}{kT}} + (25 - 5/D)e^{-\frac{6D}{kT}}}{1 + e^{-\frac{2D}{kT}} + e^{-\frac{6D}{kT}}} \quad 7.9$$

En este caso, al igual que para el Ni^{II} , la susceptibilidad magnética se calculó como el promedio entre las componentes paralela y perpendicular, y también se ha incluido un término θ para contemplar las posibles interacciones intermoleculares presentes en la estructura.

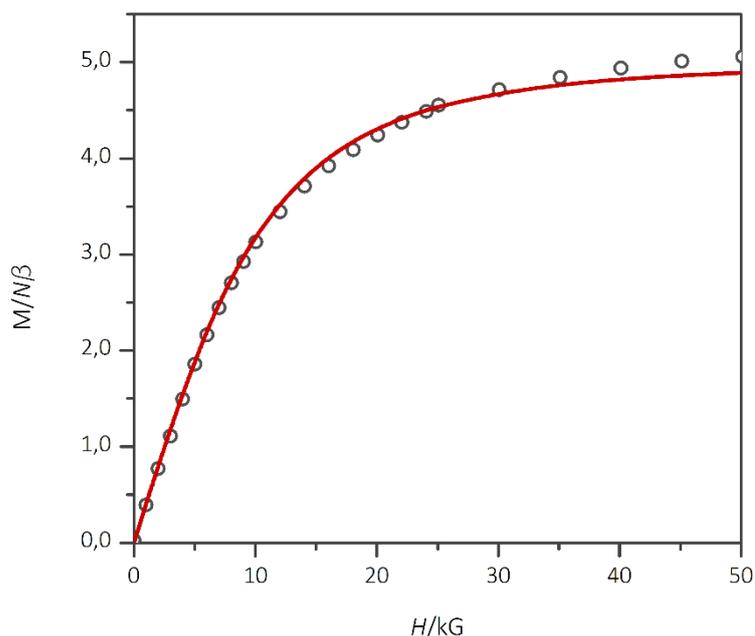


Figura VII.13 - Variación de la magnetización en función del campo aplicado para el compuesto **17**. La línea roja representa la curva de ajuste según la ecuación de Brillouin.

En la figura VII.13 se presenta el gráfico de magnetización en función del campo magnético aplicado para el complejo **17**.

El valor de la magnetización de saturación es de $5,1 N\beta$, en acuerdo con el esperado para un espín igual a $5/2$ por especie trinuclear. A partir del resultado del ajuste con la ecuación de Brillouin se obtuvo un valor de g de $1,981(5)$ con $R = 4,7 \times 10^{-4}$.

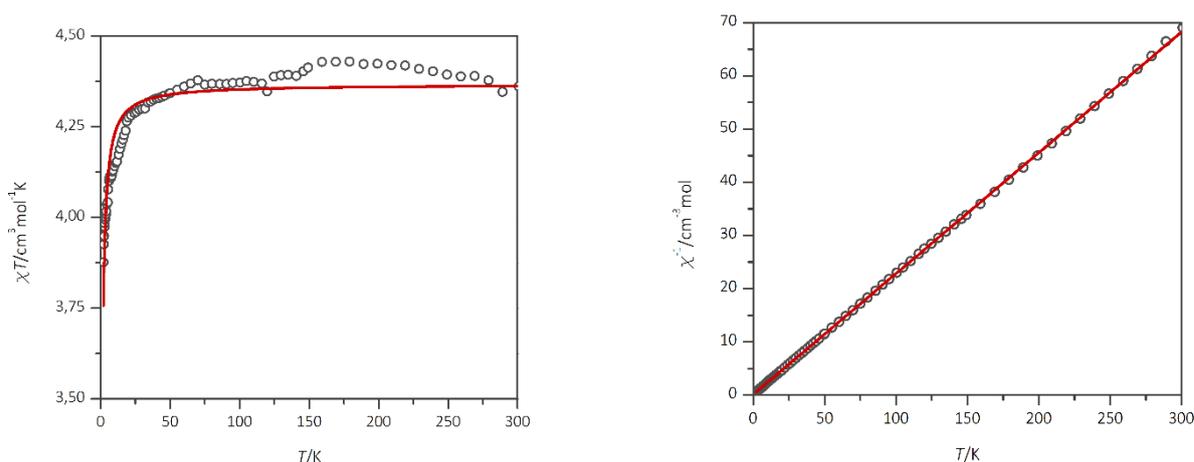


Figura VII.14 - Izquierda: variación del producto χT con la temperatura para el compuesto **17**. Derecha: gráfico χ^{-1} en función de T y curva de ajuste según la ley de Curie-Weiss (rojo).

En la figura VII.14 se muestra el gráfico de la variación del producto χT con la temperatura y del inverso de la susceptibilidad. A temperatura ambiente χT vale aproximadamente $4,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ y se mantiene aproximadamente constante a medida que la temperatura disminuye hasta 25 K , en que χT comienza

a disminuir de forma abrupta hasta un valor de $3,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. El valor de χT a temperatura ambiente coincide con el esperado de acuerdo a la ley de Curie para un ion magnéticamente aislado con un término fundamental A y espín igual a $5/2$. Esto confirma la presencia de un catión Fe^{III} de alto espín por molécula de complejo.

Las distancias $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ en **17** son lo suficientemente largas como para que haya presente una interacción antiferromagnética intermolecular apreciable. Por esta razón la disminución de χT a temperaturas bajas se debe explicar en base al fenómeno de desdoblamiento a campo cero. Sin embargo, en el gráfico de χT se puede notar que los datos experimentales están afectados de bastante error, debido a que la cantidad de muestra empleada para hacer la medida fue muy pequeña. Este hecho tiene como consecuencia que un ajuste de los datos a la ecuación 7.9 carece de sentido porque los valores de D obtenidos no serían confiables. Por esta razón, la descripción del comportamiento magnético de **17** solamente puede hacerse de forma cualitativa.

Referencias

- 1 Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36 (1), 7.
- 2 Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications, 2008.
- 3 Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, 1993.
- 4 Boča, R. *A handbook of magnetochemical formulae*, 1st ed. 2012.; Elsevier insights; Elsevier: London ; Waltham, MA, 2012.

CONSIDERACIONES FINALES

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado desde el punto de vista estructural y magnético un total de quince compuestos de coordinación nuevos. En el capítulo IV se presentó el estudio de los sistemas $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{mpkOH}$, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{mpkOH}/\text{seudohaluro}$ y $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{mpkOH}/\text{tris}(\text{hidroximetil})\text{aminometano}$. En cada caso se variaron de forma sistemática diversas condiciones de reacción para así poder explorar cuál es la influencia de cada una de ellas en el producto de la síntesis. Como resultado del primer conjunto de ensayos se obtuvieron tres complejos nuevos, la cadena **1**, el trinuclear **2** y el compuesto mononuclear **3**. Los dos primeros fueron obtenidos por variaciones en las relaciones molares metal:ligando, habiéndose probado la influencia del disolvente y la base utilizada en la cantidad de producto que se obtiene en cada ensayo. El tercero es el resultado de una reacción no deseada entre el ligando mpkOH y el anión tetrafluoroborato procedente de la sal de partida.

El segundo sistema implicó el uso de los seudohaluros azida, tiocianato y cianato como ligandos auxiliares. A partir de estos ensayos se logró aislar y caracterizar cinco nuevos complejos de Cu^{II} , dos de ellos son los compuestos mononucleares con azida y tiocianato **5** y **6**. El uso de azida como ligando auxiliar dio lugar a la formación de otro tipo de productos sólidos pero de calidad insuficiente como para ser caracterizados de forma adecuada. El anión tiocianato sin embargo, dio lugar también a la formación de la cadena **7**. La obtención de los productos **6** o **7** depende en mayor medida de la sal de cobre de partida. Los complejos **1** y **7** son, al momento, las únicas cadenas conocidas de Cu^{II} con $\text{mpkO}^-/\text{mpkOH}$ como ligando puente. Los ensayos que se realizaron con cianato como ligando auxiliar no resultaron en la formación de ninguna especie que contenga a dicho anión como ligando. Sin embargo se logró obtener un complejo de nuclearidad elevada que presenta CNO^- como contraión. El complejo **9** presenta una estructura bastante singular en la que dos unidades triangulares se unen por un puente OHO. Por último, también se obtuvo el compuesto triangular **8** de estructura análoga a **2** pero con el anión nitrato en vez de perclorato.

El tris(hidroximetil)aminometano se empleó en los ensayos debido principalmente a sus características como base. Las síntesis realizadas en presencia de este compuesto resultaron en la formación de dos

nuevos compuestos. Uno de ellos es un compuesto dinuclear de muy baja simetría y el otro es un complejo trinuclear lineal. En ambos casos el tris(hidroximetil)aminometano hace de puente entre dos cationes Cu^{II} .

La síntesis de diez nuevos complejos de Cu^{II} resulta un aporte valioso a la química de coordinación del mpkOH ya que solamente se conocían dos compuestos mononucleares con este ion.

La caracterización magnética de los complejos de cobre se presentó en el capítulo V, en el que los resultados se encuentran agrupados según el tipo de estructura obtenida. El comportamiento magnético de todos los compuestos se estudió por medio de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, la magnetización y en algunos casos, por resonancia paramagnética electrónica. Los compuestos mononucleares cumplen, como era de esperarse, con la ecuación de Curie-Weiss. A partir del ajuste de susceptibilidad magnética a dicha ecuación se obtuvo un valor de g_{Cu} adecuado y comparable con el determinado a partir de los espectros de RPE.

El complejo dinuclear **10** presenta una interacción antiferromagnética fuerte, mediada por los puentes oximato y oxo que mantienen unidos a los dos cationes metálicos. Este complejo presenta un valor de χT prácticamente nulo a temperatura ambiente, lo cual está de acuerdo con el valor elevado de la constante de acoplamiento J . Las cadenas **1** y **7** sin embargo, presentan un acoplamiento muy débil con valores de J pequeños, aunque de diferente signo. En el compuesto **1** la interacción es ferromagnética y en **7** es antiferromagnética, pero en los dos compuestos la interacción es débil debido al bajo solapamiento entre los orbitales magnéticos centrados en cationes metálicos adyacentes.

Desde el punto de vista magnético, el complejo más llamativo es el triángulo **2**, ya que al ser un compuesto frustrado magnéticamente presenta propiedades más interesantes, como ser el fenómeno de canje antisimétrico. El estudio de sus propiedades magnéticas involucró la aplicación de diferentes modelos teóricos y la interpretación de espectros de RPE que resultaron imprescindibles para complementar los resultados obtenidos a partir de las medidas de magnetización en función de la temperatura y el campo aplicado.

También se estudiaron las posibilidades de obtención de complejos de níquel con $\text{mpkO}^-/\text{mpkOH}$. En este caso se logró obtener tres compuestos mononucleares nuevos. El comportamiento magnético de estos complejos se pudo explicar satisfactoriamente en base al desdoblamiento a campo cero característico de los complejos octaédricos de Ni^{II} y a la presencia de interacciones antiferromagnéticas débiles.

Por último, en el caso de hierro y cobalto se caracterizaron dos nuevos complejos trinucleares. El estudio y análisis de sus propiedades magnéticas confirmó que se trata de especies de valencia mixta del tipo Co^{III} (bajo espín)- Co^{II} (alto espín)- Co^{III} (bajo espín) y Fe^{II} (bajo espín)- Fe^{III} (alto espín)- Fe^{II} (bajo espín), que se comportan de forma similar a especies mononucleares aisladas de Co^{II} y Fe^{III} , respectivamente.

La variedad de estructuras obtenidas a partir de mpkOH, en procedimientos sencillos y con pequeñas diferencias en las condiciones de reacción, deja en evidencia la versatilidad de dicho ligando para coordinar metales de transición de la primera serie.

Apéndice A

EXPERIMENTAL

Todos los reactivos empleados en las síntesis realizadas durante este trabajo, a excepción del mpkOH, fueron obtenidos comercialmente, de calidad analítica y utilizados sin purificación posterior.

Los espectros vibracionales se realizaron en pastillas de KBr, en un espectrómetro FTIR Shimadzu Prestige-21. Los espectros electrónicos fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603. Los análisis elementales se realizaron con el analizador Thermo Flash 2000.

La determinación de las estructuras cristalinas de los complejos de níquel fue realizada por el Prof. Robert Burrow de la Universidad de Santa María, Brasil. Las estructuras de los complejos de cobre **1**, **2**, **5-10** fueron determinadas por Carla Bazzicalupi de la Universidad de Firenze, Italia.

Los estudios por difracción de rayos X de monocristal de los complejos **3**, **4**, **11**, **16** y **17** fueron realizados con el difractómetro Bruker Venture D8 de la Facultad de Química. La resolución de las estructuras se realizó con la colaboración del Prof. Leopoldo Suescun, la Dra. Natalia Alvarez y el Dr. Bruce Noll. Para realizar el refinado de datos se empleó el programa Shelx¹ y para realizar otros cálculos relevantes para el análisis de las estructuras, se empleó el programa PLATON.² En los compuestos **16** y **17** en los cuales los aniones se encuentran con un grado de desorden importante, se utilizó la rutina SQUEEZE incluida en PLATON para sustraer la densidad electrónica correspondiente.

Las medidas de magnetización en función de la temperatura se realizaron entre 2 y 300 K con un magnetómetro Quantum Design SQUID, con valores de campo aplicado variables de acuerdo a cada muestra. Las correcciones por diamagnetismo y por el posible magnetismo independiente de la temperatura se realizaron sustrayendo matemáticamente una constante a los valores experimentales. Todas las curvas de ajuste de datos (χT en función de T , M en función de H) se obtuvieron directamente con el programa Wolfram Mathematica.³ Los espectros de EPR en la banda X se midieron en muestras policristalinas a diferentes temperaturas empleando un espectrómetro Bruker ER 200 equipado con un criostato de helio de flujo continuo. Ambos equipos pertenecen al Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia, España.

Los cálculos DFT se realizaron con el programa Gaussian 09⁴ y para el análisis de los resultados se utilizó el programa GaussView.⁵

Referencias

- 1 Sheldrick, G. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64* (1), 112.
- 2 Spek, A. L. *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65* (2), 148.
- 3 *Mathematica*; Wolfram Research, Inc.: Champaign, Illinois, Estados Unidos, 2010.
- 4 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- 5 Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView*; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2009.

Apéndice B

METIL-2-PIRIDILCETOXIMA

Síntesis de metil-2-piridilcetoxima

La síntesis del ligando metil-2-piridilcetoxima (mpkOH) se lleva a cabo de acuerdo al procedimiento reportado por Chaudhuri,¹ mediante el agregado de clorhidrato de hidroxilamina (1,4 g, 20 mmol) sobre una disolución de carbonato de sodio (1,06 g, 10 mmol) en 20 mL de agua en baño de hielo. Una vez disuelto, se agrega 2-acetilpiridina (2,25 mL, 20 mmol) y la suspensión resultante se agita durante dos horas en un baño termostatzado a 4 °C. La mezcla se conserva en heladera hasta el día siguiente y se filtra a vacío. Finalmente, se lava con una mezcla fría de MeOH:H₂O 1:3; se seca por succión y se conserva en un desecador de sílica. Rendimiento: 88 %.

Análisis elemental experimental (calculado) para C₇H₈N₂O: C, 62,36 (61,82); N, 20,59 (20,56); H, 5,54 (5,92) %.

Caracterización en el infrarrojo

En la figura B.1 se muestra el espectro infrarrojo de mpkOH sólido en el intervalo de frecuencias de 4000 a 400 cm⁻¹. A los efectos de asignar las señales observadas en el infrarrojo se realizó la simulación de dicho espectro a través de la optimización de geometría y cálculo de frecuencias vibracionales de mpkOH. El cálculo se llevó a cabo al nivel de teoría de los funcionales de la densidad (DFT) empleando el método B3LYP y el conjunto de funciones de base 6-31G(d). Se utilizó el paquete de programas Gaussian 09² para realizar los cálculos y el programa GaussView para generar el espectro infrarrojo y analizar los resultados. Las frecuencias calculadas fueron corregidas según el factor de escala propuesto por Wong.³

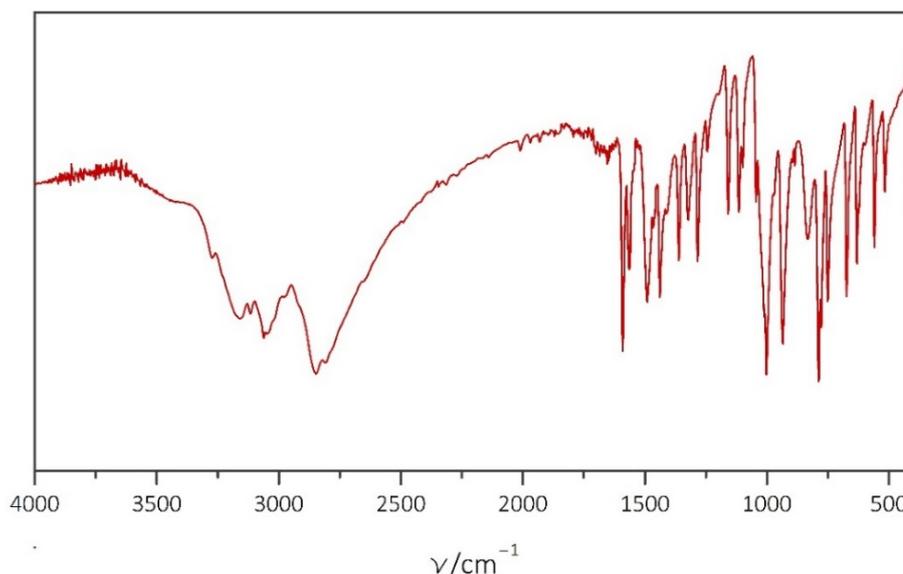


Figura B.1 - Espectro infrarrojo de mpkOH.

En la figura B.2 se muestran los espectros calculado y experimental en la región de 1650 a 400 cm^{-1} . De acuerdo a los resultados y por medio del análisis de los modos vibracionales y los vectores de desplazamiento de los átomos involucrados, se realiza la asignación tentativa de señales que se reporta en la tabla siguiente:

Tabla B.1 - Señales en el espectro infrarrojo de mpkOH y su asignación.

Frecuencia calculada (cm^{-1})	Asignación	Frecuencia observada (cm^{-1})
3611	$\nu(\text{OH})$	3275, 3163, 3118, 3063, 3047
3098, 3089, 3069, 3042	$\nu(\text{CH})_{\text{py}}$	
2934	$\nu_a(\text{CH}_3)$	2971, 2849, 2810
2134	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2141
1638	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NOH}) + \delta(\text{py})$	-
1578, 1561	$\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{py}) + \nu(\text{CN})_{\text{py}} + \delta(\text{NOH})$	1592, 1565
1465, 1457, 1454	$\delta(\text{NOH}) + \rho_t(\text{CH}_3) + \delta(\text{py}) + \rho_w(\text{CH})_{\text{py}}$	1491
1418	$\delta(\text{NOH}) + \rho_r(\text{CH})_{\text{py}} + \nu(\text{CN})_{\text{py}}$	1439
1373	$\rho_w(\text{CH}_3)$	1361
1363	$\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{NOH})$	
1298, 1254	$\delta(\text{NOH}) + \pi(\text{py}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1284, 1245
1144	$\delta(\text{py})$	1159
1105	$\nu(\text{NO})$	1100, 1116
1029	$\rho_t(\text{C}-\text{CH}_3)$	1045
990	$\nu(\text{NO}) + \rho_w(\text{CH}_3)$	1003
968	$\nu_a(\text{CC})_{\text{py}} + \nu_a(\text{CN})_{\text{py}}$	936
919	$\nu(\text{NO}) + \rho_w(\text{CH}_3)$	
770	$\pi(\text{py}) + \pi(\text{C}-\text{CH}_3)$	788, 778
730	$\pi(\text{py})$	751
656	$\pi(\text{py}) + \pi(\text{C}-\text{CH}_3) + \pi(\text{C}=\text{NOH})$	674
605	$\delta(\text{py})$	632
559, 486	$\pi(\text{py}) + \pi(\text{C}-\text{CH}_3) + \pi(\text{C}=\text{NOH})$	560, 516
431	$\pi(\text{py}) + \pi(\text{C}-\text{CH}_3) + \rho_w(\text{C}=\text{NOH})$	-

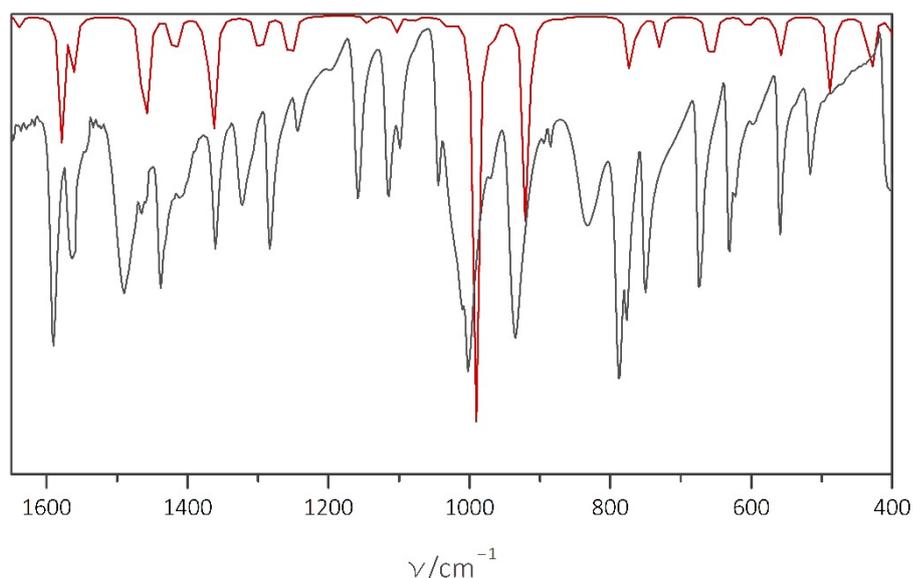


Figura B.2 - Espectro infrarrojo calculado (rojo) y experimental (gris) para mpkOH.

Referencias

- 1 Chaudhuri, P.; Weyhermüller, T.; Wagner, R.; Khanra, S.; Biswas, B.; Bothe, E.; Bill, E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (21), 9003.
- 2 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- 3 Frisch, Ae.; Foresman, J. B. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, segunda ed.; 1996.

Apéndice C

DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla C.1 - Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los complejos **3** y **11**.

Compuesto	3	11
fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₆ B ₂ CuF ₆ N ₄ O ₃	C ₂₂ H ₃₆ Cu ₃ N ₈ O ₁₅
peso fórmula	487,48	843,21
T (K)	293(2)	293(2)
longitud de onda	0,71073	0,71073
sistema cristalino	ortorrómbico	triclínico
grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>P-1</i>
dimensiones de la celda unidad		
<i>a</i> (Å)	18,0883(5)	7,2549(14)
<i>b</i> (Å)	13,6755(9)	10,4369(14)
<i>c</i> (Å)	7,6474(14)	21,339(4)
α (°)	90	83,840(9)
β (°)	90	88,937(7)
γ (°)	90	81,632(5)
volumen (Å ³)	1891,7(4)	1589,3(5)
Z	4	2
ρ _{calc} (Mg·m ⁻³)	1,712	1,762
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1,237	2,071
F(000)	980	862
tamaño del cristal (mm ³)	0,072 x 0,065 x 0,051	0,081 x 0,052 x 0,044
rango de recolección θ _{min} a θ _{máx} (°)	2,892 a 22,537	2,9934 a 25,1209
índices de Miller	-19 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -8 ≤ l ≤ 8	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
n° de reflexiones	24003	25330
reflexiones independientes	1303 [R(int)=0,089]	5509 [R(int)=0,0397]
completitud (%)	99,8	95,6
factores de transmisión máx. y mín.		0,7451 y 0,6432
datos/restricciones/parámetros	1303/18/165	5509/0/460
Bondad de ajuste en F ²	1,066	1,045
R ₁ , wR ₂ [>2σ(I)]	0,0490, 0,1138	0,0505, 0,1314
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0,0646, 0,1229	0,0704, 0,1468
ρ _{min} , ρ _{máx} (e ⁻ Å ⁻³)	-0,566, 0,741	-0,516, 1,043

Tabla C.2 - Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento para los complejos **16** y **17**.

Compuesto	16	17
fórmula empírica	C ₄₂ H ₄₂ CO ₃ N ₁₂ O ₆	C ₆₆ H ₄₈ Fe ₃ N ₁₈ O ₆
peso fórmula	987,66	71,63
T (K)	293(2)	100(2)
longitud de onda	0,71073	1,54178
sistema cristalino	romboédrico	monoclínico
grupo espacial	R-3	P 1 2 ₁ /n 1
dimensiones de la celda unidad		
a (Å)	14,356(7)	15,4552(7)
b (Å)	14,356	22,7164(11)
c (Å)	23,657(11)	17,9477(8)
α (°)	90	90
β (°)	90	93,520(2)
γ (°)	120	90
volumen (Å ³)	4222,0(4)	6289,3(5)
Z	3	4
ρ _{calc} (Mg·m ⁻³)	1,315	1,494
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0,941	6,104
F(000)	980	2904
tamaño del cristal (mm ³)	0,232 x 0,146 x 0,142	0,055 x 0,050 x 0,042
rango de recolección θ _{min} a θ _{máx} (°)	2,840 a 26,400	2,880 a 25,304
índices de Miller	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -29 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 27, -22 ≤ l ≤ 20
n° de reflexiones	22311	52244
reflexiones independientes	1533 [R(int)=0,0679]	12191 [R(int)=0,0965]
completitud (%)	99,8	98,2
factores de transmisión máx. y mín.	0,6564, 0,7454	0,5535, 0,7536
datos/restricciones/parámetros	1925/0/97	12191/900/881
Bondad de ajuste en F ²	1,039	1,391
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,0302, 0,0682	0,0505, 0,1314
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0,0462, 0,0743	0,0793, 0,2160
ρ _{min} , ρ _{máx} (e ⁻ Å ⁻³)	-0,294, 0,248	-0,513, 2,476

Apéndice D

GRÁFICOS DE MAGNETIZACIÓN

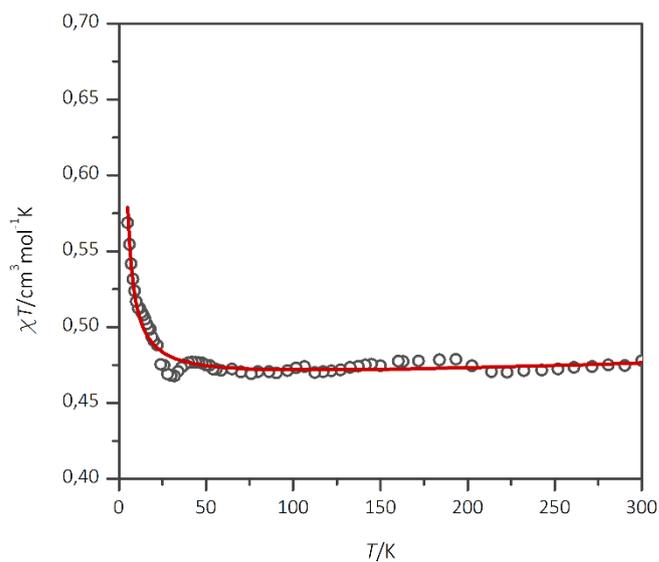


Figura D.1 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el complejo 3.

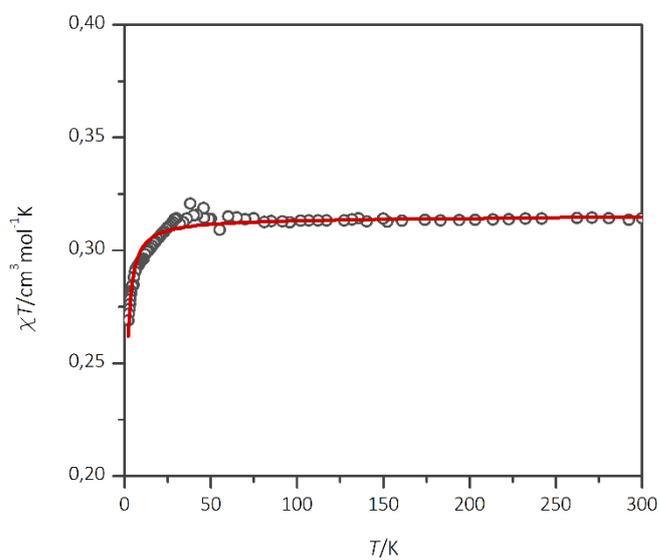


Figura D.2 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el complejo 6.

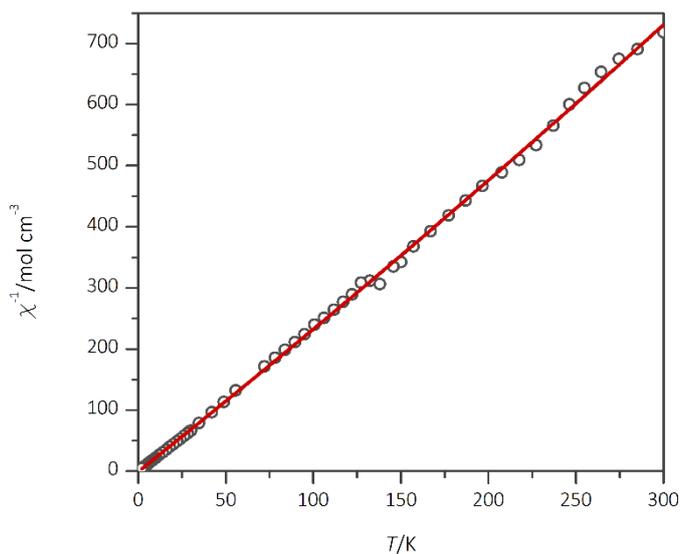


Figura D.3 - Gráfico de χ^{-1} en función de la temperatura para el complejo 3.

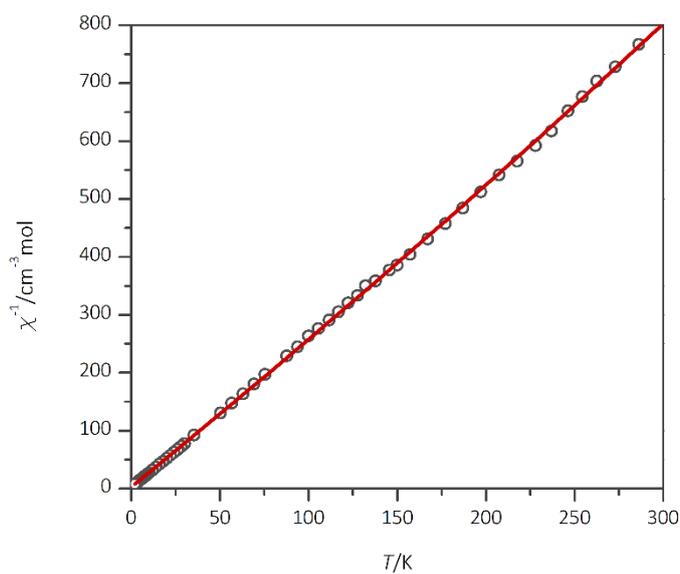


Figura D.4 - Gráfico de χ^{-1} en función de la temperatura para el complejo 4.

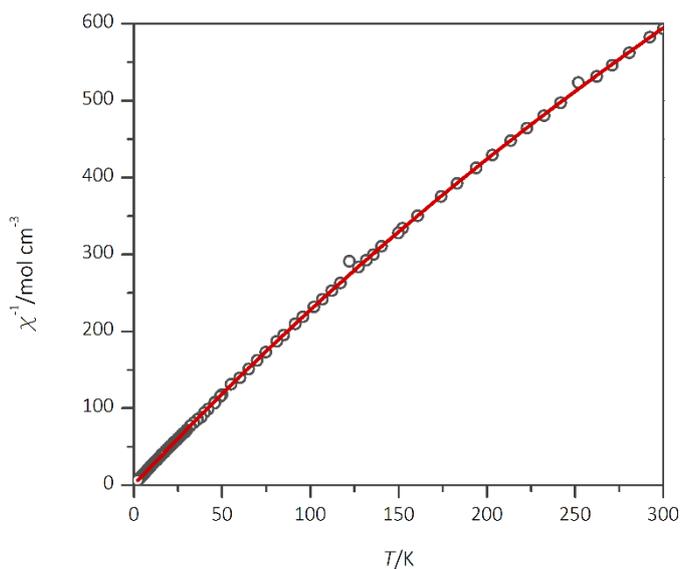


Figura D.5 - Gráfico de χ^{-1} en función de la temperatura para el complejo 6.

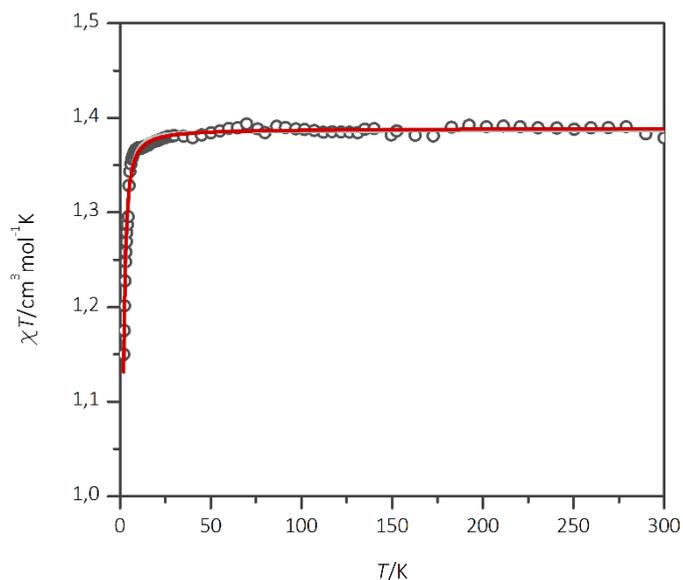


Figura D.6 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el complejo **12**. Se muestran las curvas de ajuste con $D > 0$ (rojo) y $D < 0$ (gris).

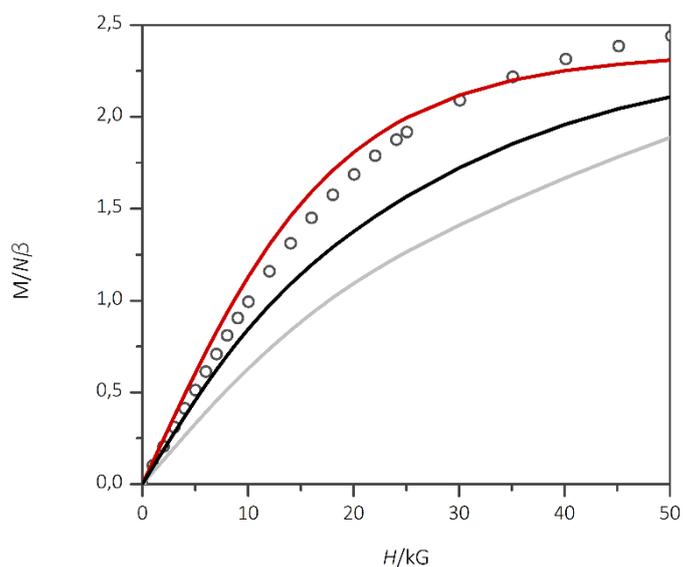


Figura D.7 - Magnetización en función del campo aplicado para el complejo **12**. Se muestran las curvas de ajuste con $D = 0$ (rojo), $D > 0$ (gris) y $D < 0$ (negro).

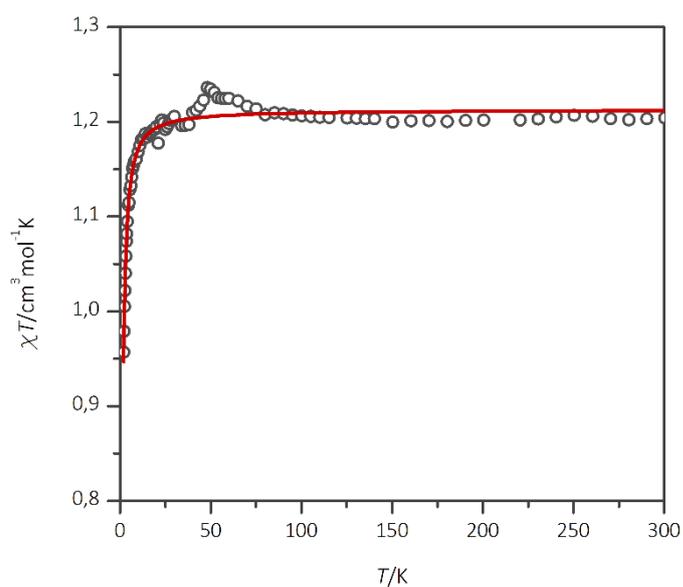


Figura D.8 - Variación del producto χT en función de la temperatura para el complejo **14**. La línea roja representa las curvas de ajuste con D tanto positivo como negativo.

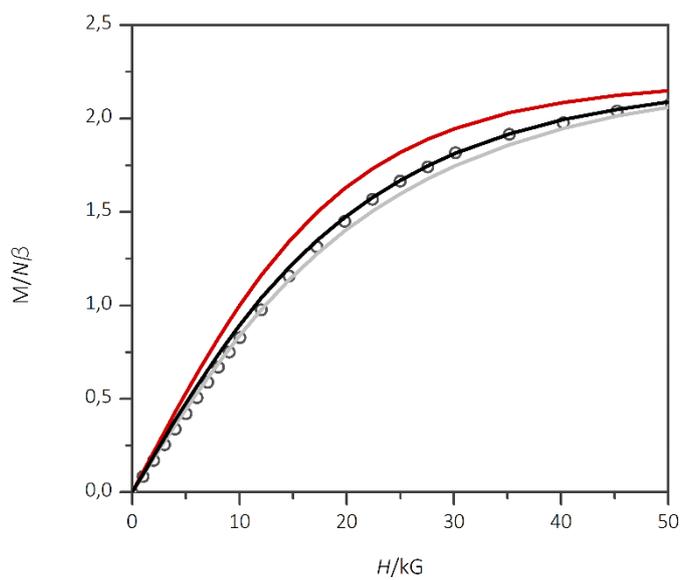


Figura D.9 - Magnetización en función del campo aplicado para el complejo **14**. Se muestran las curvas de ajuste con $D = 0$ (rojo), $D > 0$ (gris) y $D < 0$ (negro).