



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# Compuestos heteropolinucleares de renio(II)

Tesis de Doctorado

FACULTAD DE QUÍMICA – UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA

Montevideo

2021





UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

Tesis

# COMPUESTOS HETEROPOLINUCLEARES DE RENIO(II)

por Mario Marcelo Pacheco Ferreiro

trabajo presentado con el objetivo de obtener  
el título de Doctor en Química de la Universidad de la República

Dirección de Tesis:

Dra. Alicia Cuevas (Profesora Adjunta)

Dr. Carlos Kremer (Profesor Titular)

Área Química Inorgánica

Departamento Estrella Campos

Montevideo, 2021





## Dedicatoria

A mis abuelos Mario y Nilda, por llenarme la vida de amor y felicidad.



## Agradecimientos

**En este largo camino he conocido un sinnúmero de personas y organizaciones que me ha ayudado de diferentes maneras a alcanzar la meta:**

PEDECIBA, ANII y Comisión Académica de Posgrado (CAP) por el patrocinio y apoyo económico que me permitieron realizar este doctorado. También a CSIC y ANII por la financiación de dos proyectos que me permitieron solventar la investigación y las estancias de investigación en España.

Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia. Quiero dar un especial y caluroso agradecimiento al Prof. Miguel Julve y al Prof. Francesc Lloret. Detrás de estos dos científicos de los más talentosos del mundo, se esconden dos personas maravillosas, quienes, cada uno a su manera, me han realizado increíbles aportes a esta tesis, durante mis 3 estancias en Valencia. También un agradecimiento no menor al Dr. Fernando Moliniers por la buena onda y por su preocupación para que las medidas magnéticas de esta tesis salgan. También, no quiero dejar de mencionar a todos los compañeros de laboratorio con quienes compartí en las pasantías y me hicieron sentir como en casa (Álvaro, Carlitos, Thais, Maricarmen, Marta, Renato, etc.).

El Prof. Javier González-Platas de la Universidad de La Laguna, por la medida y resolución de las estructuras por difracción de rayos X de monocristal.

A los Prof. Leopoldo Suescun y Ricardo Faccio del Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Química y la Prof. Natalia Álvarez un especial agradecimiento por la colaboración en la medida y resolución de estructuras por difracción de rayos X de monocristal.

Agradezco a la Dra. Fernanda Cerdá (Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Ciencias) por su supervisión para intentar estudiar el comportamiento electroquímico de los compuestos que presentaré en esta tesis. Otra especial mención al Dr. Jorge Castiglioni (Laboratorio de Físicoquímica de la Facultad de Química) por las medidas de termogravimetría.<sup>1</sup>

Al Prof. Dr. Álvaro Mambrú y la Dra. Anabel Palamarchuk, por su confianza.

Es muy difícil poder explicar en pocas palabras mis sentimientos durante la realización del trabajo de esta tesis, y luego durante la escritura. Para mí fue como un gran túnel, con muchos obstáculos, y pequeñas gratificaciones a lo largo de él. Pero la mayor desgracia de este túnel, era que era muy difícil poder ver la luz al final de él. La Prof. Alicia Cuevas logró acompañarme, tanto en lo académico como con las cuestiones personales, a lo largo de este “túnel”, y sé

---

<sup>1</sup> Las medidas electroquímicas o termogravimétricas no se presentarán en este texto.

que, con mucho esfuerzo de los dos, logramos encontrar esa luz. Espero me sepas perdonar si las cosas las hice más difíciles de lo que eran realmente. Es por todo esto, que el agradecimiento más especial de esta tesis es para ti.

Al Prof. Carlos Kremer, a quien, más allá de los conflictos laborales-personales, quiero reconocerle y agradecerle por los sustanciales aportes académicos a esta tesis.

A mis compañeros de la cátedra quiero darles un gigantesco agradecimiento por su ayuda, aportes, buena onda, cariño, terapia, y por, sobre todo, convencerme a no bajar los brazos cuando más quise hacerlo.

Finalmente, quiero agradecer a todos mis amigos (del colegio, facultad y la vida toda), pues ellos son la familia que he escogido.

## Resumen

La investigación de la correlación entre la estructura y las propiedades magnéticas de compuestos polinucleares de coordinación se ha incrementado, persiguiendo dos objetivos principales: a) sintetizar y caracterizar nuevos materiales con interesantes propiedades magnéticas al estado sólido y b) diseñar y estudiar nuevos compuestos de coordinación que puedan ser útiles como modelos para el estudio teórico de diferentes tipos de interacciones magnéticas. Esta tesis propone la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación polinucleares de Re (II) con iones paramagnéticos  $3d$  que puedan presentar propiedades magnéticas interesantes.

Para llevar a cabo estos estudios, se prepararon nitrosil complejos mononucleares de renio(II) que pudieran potencialmente actuar como "ligandos complejo". Catorce complejos mononucleares Re(II) de fórmula  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{L})]$  [ $\text{NBu}_4^+$  = catión *n*-tetrabutilamonio y L = piridina (**1**), 4-piridincarbonitrilo (**2**), ácido nicotínico (**3**), ácido 3,5-piridindicarboxílico (**4**)], pirazina (**5**), pirazincarbonitrilo (**6**), 2-metilpirazina (**7**), ácido pirazincarboxílico (**8**), ácido 2,6 pirazinodicarboxílico (**9**), pirimidina (**10**), piridazina (**11**), imidazol (**12**), pirazol (**13**) y triazol (**14**)] se han preparado mediante una reacción de sustitución directa de la molécula de etanol en el complejo  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  por los ligandos orgánicos L. Las estructuras cristalinas determinadas por difracción de rayos X muestran que L siempre está unido al renio (II) por un átomo de nitrógeno heterocíclico. Posteriormente, los compuestos **3**, **4** y **5** se ensayaron como "ligandos complejos" para obtener nuevos complejos heteropolinucleares de renio(II) con iones metálicos de la primera fila de transición [Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) o Co(II)]. Los compuestos obtenidos fueron:  $\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Ni}(\text{neo})_2 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$  (**3a**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 1/2 \text{MeOH}$  (**3b**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{neo}$  (**3c**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$  (**3d**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{neo})_2]$  (**3e**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CO}$  (**4a**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**4b**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4c**),  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5a**),  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (**5b**),  $[\text{Cu}(\text{neo})_2][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (**5c**),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5d**),  $[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5e**) y  $[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5f**) (nic = anión nicotinato, Hpydc = anión 3,5-pyridinecarboxylato, pyz = pirazina, neo = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, bipy = 2,2'-bipiridina, 4,4'-dmbipy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano). Las estructuras cristalinas estudiadas por difracción de rayos X de monocristal muestran que los compuestos **3a-3e** y **4a-4c** están formados por unidades heterodinucleares discretas de  $\text{Re}(\text{II})\text{M}(\text{II})$  en donde las entidades  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{nic})]^{2-}$  o  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpydc})]^{2-}$  actúan como ligandos didentados o monodentados a través de un grupo carboxilato hacia el metal catiónico  $3d$ . Por otro lado, la pirazina en  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  no pudo actuar como un ligando puente hacia un segundo catión metálico, y por consiguiente se obtuvieron las sales **5a-5f**. Las propiedades magnéticas de la mayoría de los complejos mononucleares y heterobinucleares se investigaron en el rango de temperatura de 1,9 a 300 K. El primero se comporta como dobletes de espín cuasi magnéticamente aislados con interacciones antiferromagnéticas muy débiles a través de contactos intermoleculares  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  o interacciones  $\pi\text{-}\pi$ . Sus propiedades magnéticas se discuten a través de un análisis profundo de la influencia del campo de ligando, acoplamiento espín-órbita, distorsión tetragonal y efectos de covalencia. Los valores del paramagnetismo independiente de la temperatura para estos complejos mononucleares también se corroboran y se comparan con los informados previamente en sistemas relacionados. Los complejos heterobinucleares también exhiben interacciones antiferromagnéticas débiles. La vía de intercambio intramolecular en esta familia se descarta debido a la simetría del orbital magnético del ión Re (II) ( $d_{xy}$ ) impide cualquier deslocalización de espín en los orbitales puentes nic o Hpydc. Por tanto, las interacciones magnéticas observadas probablemente estén mediadas por interacciones de tipo  $\pi\text{-}\pi$  entre los ligandos quelantes N bidentados periféricos o los contactos  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  que se producen en ellos.

Palabras clave: Renio(II), Complejos polinucleares, Complejos nitrosilados, Magnetismo molecular.

## Abstract

The investigation of the correlation between the structure and magnetic properties of polynuclear coordination compounds has increased pursues two main objectives: a) synthesize and characterize new materials with interesting magnetic properties in solid state and b) design and study novel coordination compounds that may be useful as models for the theoretical study of different types of magnetic interactions. This thesis proposes the synthesis and characterization of new polynuclear coordination compounds of Re(II) with 3d paramagnetic ions that may exhibit interesting magnetic properties.

To carry out these studies, appropriate mononuclear nitrosyl complexes as precursors are prepared. Fourteen novel Re(II) mononuclear complexes of formula  $\text{NBu}_4[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{L})]$  [ $\text{NBu}_4^+$  = tetra-*n*-butylammonium cation and L = pyridine (**1**), 4-pyridincarbonitrile (**2**), nicotinic acid (**3**), 3,5- pyridinedicarboxylic acid (**4**)], pyrazine (**5**), pyrazinecarbonitrile (**6**), 2-methylpyrazine (**7**), pyrazinecarboxylic acid (**8**), 2,6 pyrazinedicarboxylic acid (**9**), pyrimidine (**10**), pyridazine (**11**), imidazole (**12**), pyrazole (**13**) and triazole (**14**)] have been prepared by a substitution reaction involving  $\text{NBu}_4[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  and L. The crystal structures determined by X-ray diffraction shows that L is always bonded to the rhenium(II) by a nitrogen heterocyclic atom.

Afterwards, compounds **3**, **4** and **5** were tested as “complex ligands” to obtain new heteropolynuclear complexes of rhenium(II) and metal ions from the first transition row [Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) or Co(II)]. The compounds obtained are:  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN}$  (**3a**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 1/2 \text{MeOH}$  (**3b**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{neo}$  (**3c**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$  (**3d**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{neo})_2]$  (**3e**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CO}$  (**4a**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**4b**),  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4c**),  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5a**),  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (**5b**),  $[\text{Cu}(\text{neo})_2][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (**5c**),  $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5d**),  $[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5e**) and  $[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$  (**5f**) (nic = nicotinate anion, Hpydc = 3,5-pyridinecarboxylate anion, pyz = pyrazine, neo = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, bipy = 2,2'-bipyridine and cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). The structures studied by XRD shows that compounds **3a-3e** and **4a-4c** are made up of discrete heterodinuclear Re(II)M(II) units where the fully deprotonated  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{nic})]^{2-}$  or partially deprotonated  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpydc})]^{2-}$  entity acting as a didentate or monodentate ligands through a carboxylate group towards the 3d cationic metal. On the other hand, The pyrazine in  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  was not able to act as bridge towards a second metal ion, and the **5a-5f** salts were obtained.

The magnetic properties of most of the mononuclear and heterobinuclear complexes were investigated in the temperature range 1,9-300 K. The former behaves as quasi magnetically isolated spin doublets with very weak antiferromagnetic interactions through intermolecular  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  contacts or  $\pi\text{-}\pi$  interactions. Their magnetic properties are discussed through a deep analysis of the influence of the ligand field, spin-orbit coupling, tetragonal distortion and covalence effects. The values of the temperature-independent paramagnetism for these mononuclear complexes are also substantiated and compared to those previously reported in related systems. The heterobinuclear complexes also exhibit weak antiferromagnetic interactions. The intramolecular exchange pathway in this family being discarded because of the symmetry of magnetic orbital of the Re(II) ion ( $d_{xy}$ ) precludes any spin delocalization on the bridging nic or Hpydc orbitals. Thus, the observed magnetic interactions are most likely mediated by  $\pi\text{-}\pi$  type interactions between the peripheral bidentate N chelating ligands or  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  contacts which occur in them.

Keywords: Rhenium(II), Polynuclear complexes, Nitrosyl complexes, Molecular magnetism.

## Resumen de abreviaturas

Abreviación	
4,4'-dmbipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
4-pyCN	4-pirazincarbonitrilo
AE	análisis elemental
bipy	2,2'-bipiridina
dmbipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difracción de rayos X
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> (resonancia paramagnética nuclear)
EtOH	etanol
Hpydc	anión hidrogenopiridin-3,5-dicarboxilato
H <sub>2</sub> pydc	ácido piridin-3,5-dicarboxílico
Him	imidazol
Hnic	ácido nicotínico
Hpyzc	ácido pirazincarboxílico
Hpz	pirazol
Htri	1,2,4-triazol
<i>i</i> -prOH	isopropanol
MeCN	acetonitrilo
MeOH	metanol
mpyz	metilpirazina
NBu <sub>4</sub>	tetrabutilamonio
neo	neocuproína (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)
NEt <sub>4</sub>	tetraetilamonio
nic	nicotinato
NMe <sub>4</sub>	tetrametilamonio
py	piridina
pyd	piridazina
pym	pirimidina
pyz	pirazina
pyzCN	pirazincarbonitrilo
SOC	<i>spin-orbit coupling</i> (acoplamiento espín-órbita)
TIP	<i>temperature independent paramagnetism</i> (paramagnetismo independiente de la temperatura)
zfs	<i>zero field splitting</i> (desdoblamiento a campo cero)





# Tabla de contenido

CAPÍTULO 1: Introducción y objetivos.....	13
1.1. Magnetismo molecular y la química de coordinación.....	15
1.2. Generalidades del renio.....	16
1.2.1. Propiedades del elemento.....	16
1.2.2. Métodos de obtención.....	17
1.2.3. Usos.....	17
1.2.4. Peligrosidad.....	17
1.2.5. Compuestos de renio.....	18
1.2.6. Re(IV): Experiencia previa del grupo.....	20
1.3. Nitrosil complejos de Re(II).....	20
1.3.1. Introducción.....	20
1.4. Caracterización magnetoquímica del Re(II).....	25
1.5. El planteo de los objetivos.....	27
1.6. Estrategia.....	27
1.7. Referencias bibliográficas.....	30
CAPÍTULO 2: Complejos mononucleares de renio(II).....	35
2.1. Preparación de los complejos.....	37
2.1.1. Procedimientos experimentales.....	37
2.1.2. Comentarios sobre las síntesis.....	40
2.2. Estudio por espectroscopia vibracional FT-IR.....	41
2.2.1. Introducción.....	41
2.2.2. Análisis del grupo Re-NO.....	41
2.2.3. Análisis de los ligandos orgánicos.....	43
2.3. Caracterización por DRX.....	45
2.4. Referencias bibliográficas.....	67
CAPÍTULO 3: Especies heteropolinucleares conteniendo el anión nicotinato como puente.....	69
3.1. Introducción.....	71
3.2. Preparación de los complejos.....	71
3.3. Caracterización por DRX.....	73
3.3.1. Estructura cristalina de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ (3a) y $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeOH}$ (3b).....	73
3.3.2. Estructura cristalina de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{neo}$ (3c).....	75
3.3.3. Estructura cristalina de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ (3d).....	78

3.3.4. Resumen de las interacciones intermoleculares observadas .....	79
3.4 Caracterización por FT-IR.....	79
3.5. Referencias bibliográficas .....	81
<b>CAPÍTULO 4: Especies heteropolinucleares conteniendo el anión hidropiridincarboxilato como puente.....</b>	<b>83</b>
4.1. Introducción .....	85
4.2. Síntesis de los complejos .....	85
4.3. Estudio por DRX.....	86
4.4. Caracterización por FT-IR.....	90
4.5. Referencias bibliográficas.....	91
<b>CAPÍTULO 5: Sales complejas conteniendo la unidad <math>[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-</math> y los iones Cu(II), Ni(II), Fe(II) y Cu(I)</b>	<b>93</b>
5.1. Introducción .....	95
5.2. Síntesis de los complejos .....	95
5.3. Caracterización por DRX.....	97
5.3.1. Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})_2]$ (5a) .....	97
5.3.2. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ (5b).....	99
5.3.3. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{neo})_2][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ (5c).....	102
5.4. Caracterización por FT-IR.....	104
5.5. Referencias bibliográficas .....	105
<b>CAPÍTULO 6: Estudio magnetoquímico .....</b>	<b>107</b>
6.1. Complejos mononucleares de Re(II) .....	109
6.1.1. Nuevo modelo teórico para la susceptibilidad.....	109
6.1.2. Resultados experimentales y discusión .....	113
6.2. Complejos polinucleares de Re(II).....	119
6.2.1. Complejos con nicotinato como puente .....	119
6.2.2. Complejos con piridindicarboxilato como puente .....	121
6.2.3. Consideraciones finales.....	123
6.3. Referencias bibliográficas.....	125
<b>CAPÍTULO 7: Consideraciones finales .....</b>	<b>127</b>
<b>APÉNDICE I: Antecedentes de las moléculas orgánicas utilizadas en esta tesis como ligandos ante cationes metálicos .....</b>	<b>131</b>
I.1. Piridina (py).....	133
I.2. 4-piridincarbonitrilo (4-pyCN) .....	136
I.3. Ácido nicotínico (Hnic) .....	138
I.4. Ácido piridin-3,5-dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pydc}$ ).....	143
I.5. Pirazina (pyz).....	147
I.6. Pirazincarbonitrilo (pyzCN) .....	150

I.7. Metilpirazina (mpyz).....	152
I.8. Ácido pirazincarboxílico (Hpyzc).....	153
I.9. Ácido pirazin-2,5-dicarboxílico (2,5-H <sub>2</sub> pyzdc) .....	158
I.10. Pirimidina (pym).....	161
I.11. Piridazina (pyd).....	163
I.12. Azoles: imidazol (Him) y pirazol (Hpz) .....	166
I.13. Triazol (Htri).....	170
I.14. Referencias bibliográficas.....	172
<b>APÉNDICE II: Introducción al magnetismo molecular .....</b>	<b>175</b>
II.1. Susceptibilidad magnética.....	177
II.2. Ecuación de van Vleck.....	179
II.3. Paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) .....	182
II.4. Acoplamiento espín-órbita (SOC = <i>spin-orbit coupling</i> ).....	182
II.6. Desdoblamiento a campo cero (zfs = <i>zero field splitting</i> ).....	183
II.7. Efectos intramoleculares.....	183
II.8. Referencias bibliográficas.....	186
<b>APÉNDICE III: Materiales y métodos .....</b>	<b>187</b>
III.1. Materiales.....	189
III.2. Difracción de rayos X de monocristal.....	189
III.3. Otros métodos físicos.....	190
III.4. Referencias bibliográficas.....	191
<b>APÉNDICE IV: Resumen de datos cristalográficos .....</b>	<b>192</b>
<b>APÉNDICE V: Resumen del análisis de estructuras realizado en la CCDC.....</b>	<b>192</b>
<b>APÉNDICE VI: Espectros infrarrojos .....</b>	<b>192</b>
<b>APÉNDICE VII: Gráficos de medidas magnéticas .....</b>	<b>192</b>







## I.1. Magnetismo molecular y la química de coordinación

La historia entre el magnetismo y la química de coordinación es menor de lo que parece. Fue apenas a mediados del siglo XX que los químicos inorgánicos comenzaron a estudiar la susceptibilidad magnética de compuestos de coordinación mononucleares como herramienta para determinar el estado de oxidación y la geometría del centro metálico.<sup>1</sup> La evolución de la síntesis racional de compuestos de coordinación polinucleares en la década de los 70', dio lugar a que también se abordaba el estudio de las propiedades magnéticas de complejos de mayor nuclearidad. Aún en esa época, el estudio de las propiedades magnéticas era simplemente una herramienta más de análisis estructural para los químicos. No obstante, algunos grupos de investigación comenzaron a interesarse por los fenómenos que se generaban por la interacción magnética de los centros metálicos en complejos polinucleares, y así tratar de comprender la función de los ligandos que conectan estos iones.<sup>2</sup> Sin dudas este estudio precisó de una perspectiva interdisciplinar de la Química, la Física y la Ingeniería de los Materiales. Al final de los '80s, ya se contaba con mucha información sobre el magnetismo de compuestos de coordinación, en especial de complejos con iones de la primera serie de transición. Fue así que nació una nueva disciplina, el “**magnetismo molecular**”, nombre con el que además Oliver Kahn tituló su famoso libro en el año 1993.<sup>3</sup> El objetivo de este campo de investigación se centra en el diseño, la síntesis y la investigación de los fundamentos de las propiedades magnéticas de los materiales magnéticos.<sup>4-6</sup>

Como se mencionó anteriormente, la mayor parte del conocimiento sobre las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación fue generada a partir de sistemas basados en la primera serie de transición (3d) y, en segundo lugar, sobre lantánidos (4f). En las últimas décadas, ha aumentado considerablemente el estudio de sistemas a partir de iones de la segunda (4d) y tercera serie (5d) de transición.

Uno de los descubrimientos más destacados en esta disciplina es el fenómeno de los *Single-Molecule Magnets* (SMMs), a comienzos de los 90s. Este permite que ciertas moléculas aisladas tengan la capacidad de actuar como un pequeño imán (magnetizarse), sin tener una disposición cooperativa de espines de largo alcance. A estas moléculas, en español, se les llamó **imanes moleculares**. Este fenómeno fue observado por primera vez en un compuesto de coordinación dodecanuclear de cationes manganeso(III) unidos por puentes oxo y acetato, de fórmula  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , el cual nombraremos genéricamente como  $[\text{Mn}_{12}]$  por simplicidad.<sup>7</sup> La propiedad más interesante de éste y otros compuestos similares que fueron preparados después, era que presentaban histéresis magnética y un comportamiento superparamagnético por debajo de una cierta temperatura, lo que implica que la histéresis magnética es de origen puramente molecular.<sup>7,8</sup> También se describieron en ellos otros fenómenos físicos, como el tuneo cuántico de la magnetización. Esto dio lugar a lo que se conoce como la era de los SMMs, ya que el foco del magnetismo molecular prácticamente estaba puesto en encontrar nuevas moléculas imán.<sup>9,10</sup> Por un lado, se estudiaron variaciones del sistema  $[\text{Mn}_{12}]$ , manteniendo la nuclearidad y el estado de oxidación del manganeso, pero empleando otros tipos de ligandos puente, como carboxilatos. Estas variaciones modificaban significativamente las propiedades químicas y estructurales de estos sistemas, pero sin lograr mejoras significativas en las propiedades magnéticas.<sup>11-17</sup> También fueron estudiados sistemas de Mn(III) de menor nuclearidad como  $[\text{Mn}_{10}]$ ,<sup>18</sup>  $[\text{Mn}_6]$ <sup>19</sup> o  $[\text{Mn}_4]$ .<sup>20-24</sup> Al mismo tiempo, fueron descubiertos sistemas con esta propiedad formados a partir de otros iones metálicos 3d como  $[\text{Fe}_8]$ ,<sup>25</sup>  $[\text{Fe}_4]$ ,<sup>26</sup>  $[\text{V}_4]$ ,<sup>26</sup>  $[\text{Ni}_{12}]$  o  $[\text{CrM}_6]$  (M = Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>).<sup>27-30</sup> En poco tiempo se consiguió preparar y caracterizar un gran número de moléculas imán y ciertas correlaciones entre las características del fenómeno observado y la estructura molecular de los complejos. Por lo general, estos sistemas eran compuestos de coordinación de iones paramagnéticos de nuclearidad intermedia (*clústeres*), en las que las interacciones magnéticas entre los iones metálicos se establecían a través de puentes diamagnéticos que los conectaban. Además, estos *clústeres* de espín que se

comportan como un imán molecular, tienen en común un estado electrónico fundamental con un valor elevado de espín  $S$ , resultante de las interacciones magnéticas de canje entre los iones individuales que constituyen el *cluster*, junto con una gran anisotropía magnética. También, parámetros estructurales como la simetría de los centros metálicos o los ángulos de torsión podían determinar la existencia o ausencia de anisotropía magnetoestructural, y por tanto el fenómeno de SMM.

Una estrategia para lograr una mayor anisotropía magnética de la que se observan en iones  $3d$  ha sido utilizar iones de metales de transición  $4d$  y  $5d$ . Desde el punto de vista magnético estos iones más pesados exhiben un importante factor de acoplamiento espín-órbita ( $\lambda$ ), de aproximadamente un orden mayor que los iones  $3d$ , el cual incrementa la magnitud del desdoblamiento a campo cero del estado fundamental y por tanto la anisotropía magnética.<sup>31</sup> Además, los iones  $4d$  y  $5d$  presentan orbitales  $d$  más difusos lo que permite una mejor deslocalización de espín a través de los ligandos y por tanto incrementan las interacciones magnéticas entre centros metálicos.<sup>32</sup>

El desarrollo de la investigación de este fenómeno para los metales más pesados ha sido mucho menor en comparación con los análogos  $3d$ , además de ser bastante posterior en el tiempo; aproximadamente una década después del descubrimiento del primer  $[Mn_{12}]$ , se publicó un imán molecular basado en un metal  $4d$  y  $5d$ .<sup>32</sup> El menor interés en su estudio pudo deberse a tres motivos. Por un lado, la química de los iones metálicos  $4d$  y  $5d$  es considerablemente más complicada que las de los iones  $3d$ ; este hecho es importante a la hora del diseño racional de compuestos de coordinación. También, las propiedades magnéticas son más difíciles de modelar e interpretar, como por ejemplo el acoplamiento espín-órbita en iones  $5d$ . Los cálculos resultan muy complejos y los modelos teóricos conocidos más simples no dan una interpretación satisfactoria del comportamiento observado. El tercer motivo, y no menor, es que los iones  $4d$  y  $5d$  suelen formar complejos de bajo espín, lo cual muchas veces significa carecer de electrones desapareados en el sistema, lo que los volvía menos atractivos como sistemas de estudio en esta disciplina.

El conocimiento de los SMMs, dio lugar a otros tipos de moléculas con propiedades magnéticas interesantes, como los *single ion magnets* (SIMs) o las *single chain magnets* (SCMs).<sup>33,34</sup> En la actualidad, ya se están estudiando posibles aplicaciones de las moléculas e iones imán, como por ejemplo en tecnologías de la información, almacenamiento de datos, o la computación cuántica.<sup>33,11,35,9,36-39</sup>

## 1.2. Generalidades del renio

### 1.2.1. Propiedades del elemento

El renio (Re) es el elemento químico de número atómico 75, peso atómico 186,207 que pertenece a la tercera serie de transición  $d$  de la tabla periódica. Su configuración electrónica corresponde a  $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$ . Pertenece al grupo 7, pero tiene características físicas similares a las del grupo 6 (Pt, Ru, Os). Además, en su forma metálica tiene una alta densidad,  $21,02 \text{ g/cm}^3$ , con un aspecto similar al acero. Tiene una alta temperatura de fusión de  $3182^\circ\text{C}$  (la mayor de la tabla periódica, después del W). La estructura cristalina del renio metálico presenta un empaquetamiento hexagonal compacto. La muestra natural es una mezcla de dos isótopos  $^{185}\text{Re}(37,40\%)$  y  $^{187}\text{Re}(62,60\%)$ .<sup>40,41</sup> El primero no es radiactivo, mientras que el segundo es un emisor beta con un periodo de semidesintegración de  $4,3 \times 10^{10}$  años, lo suficientemente alto como para considerarlo estable. La radiación es de  $0,3 \text{ Mev}$ , lo suficientemente débil como para no penetrar la piel.<sup>42</sup> Fue detectado por primera vez por su espectro de rayos X en 1925 por Noddack, Tacke y Berg, quienes obtuvieron cerca de un gramo de renio a partir de la molibdenita.<sup>43</sup> Fue el último de los elementos estables en ser descubierto. Es muy poco abundante (posición 79 en abundancia natural) ya sea en la corteza terrestre como en el sistema solar. Se estima que en la corteza terrestre existe



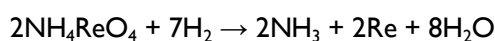
en una cantidad en el rango de 0,7-1 ppb. En la naturaleza se ha encontrado en depósitos de sulfuros de cobre y uranio.

A temperatura ambiente, el renio metálico es estable, pero suele oxidarse a temperaturas mayores a 300 °C en presencia de agua formando oxoácidos (en especial HReO<sub>4</sub>). El renio metálico se disuelve en ácido nítrico, y más lentamente en ácido sulfúrico concentrado. Es insoluble en ácido clorhídrico o fluorhídrico, pero se disuelve con facilidad en agua de bromo tibia y peróxido de hidrógeno.<sup>40</sup>

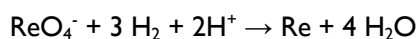
### 1.2.2. Métodos de obtención

Todos los métodos de obtención o recuperación parten de la conversión del renio a perrenato de amonio o potasio, o ácido perrénico. En la actualidad, la principal fuente de obtención es a partir de los polvos de chimenea en la combustión de minerales de MoS<sub>2</sub> y desde los residuos de la fundición de algunos minerales de cobre.<sup>44</sup> En este caso, cuando se quema la molibdenita en presencia de oxígeno por encima de 400 °C, esta pasa de MoS<sub>2</sub> a MoO<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub>, y el renio se oxida a Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> el cual sublima. Luego al hacer pasar los productos gaseosos en agua el Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> se disuelve como HReO<sub>4</sub>. Esta solución se purifica, y el renio se precipita como NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> o KReO<sub>4</sub>. Luego la sal se recristaliza varias veces y queda lista para ser comercializada.<sup>45</sup>

El método más empleado para obtener renio metálico es por la reducción del NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> o KReO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub> a 600-800°C según las siguientes ecuaciones:<sup>45</sup>



También es posible obtener renio metálico mediante reducción electrolítica de soluciones ácidas de sales de renio, empleando un ánodo de platino y un cátodo de renio.<sup>46</sup>



### 1.2.3. Usos

Hoy en día el renio que se obtiene se utiliza, la mayor parte (>70%), en la manufactura de superaleaciones, en especial para la elaboración de materiales para las turbinas de avión por su resistencia al calor. También se utiliza en la producción de termoelementos, como termocuplas o equipamientos que requieran alcanzar altas temperaturas ya que el material puede llegar a temperaturas de hasta 2000 °C sin sufrir alteraciones en su estructura. Además, como es un material refractario y resistente a la corrosión, se utiliza en aleaciones con níquel, cromo, molibdeno y/o titanio) para crear recubrimientos aislantes, por ejemplo, para recubrir las cubiertas de los barcos. Se utiliza en menor medida en: la fabricación de lámparas incandescentes, joyería, en la construcción de filamentos para espectrómetros de masas, y como catalizador de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación en la industria química.<sup>47</sup> Es importante destacar el uso del renio en medicina. Los isótopos <sup>186</sup>Re (emisor β; t<sub>1/2</sub> = 89,25 h, E<sub>max</sub> = 1,1 MeV) y <sup>188</sup>Re (emisor β; t<sub>1/2</sub> = 16,98 h, E<sub>max</sub> = 2,1 MeV) se emplean en el diagnóstico y destrucción de células tumorales.<sup>48,49</sup>

### 1.2.4. Peligrosidad

Pese a que poco se sabe sobre la toxicidad del renio, se cree que los riesgos son bajos. Incluso la radiactividad es tan baja que no es un peligro para los humanos. Además, suele emplearse en muy pequeñas cantidades, por lo que el peligro es aún menor. Las sales de renio se consideran en su mayoría seguras para ser manipuladas de manera cotidiana.<sup>44</sup> La toxicidad aguda ha sido probada en pocos compuestos de renio; dos ejemplos son el perrenato de potasio y el tricloruro de renio, que se inyectaron en solución en ratas. El perrenato tenía un valor de DL<sub>50</sub> de 2800 mg/kg después de siete días (esta es una toxicidad muy baja,

similar a la de la sal de mesa) y el tricloruro de renio mostró una  $DL_{50}$  de 280 mg/kg.<sup>50</sup> Los gases de heptóxido de renio se dice que pueden ser irritantes si se inhalan.<sup>44</sup>

### 1.2.5. Compuestos de renio

La química del renio es muy similar a la del tecnecio, pero bastante diferente a la del manganeso (ambos elementos del grupo 7). Se conocen compuestos en todos los estados de oxidación entre -1 a +7. Los estados de oxidación +1 y menores están representados por un gran número de derivados carbonílicos y compuestos organometálicos similares a aquellos observados en el caso de manganeso. Pero para el renio se conocen muchos más compuestos en estados de oxidación altos (+4, +5, +6, y +7) en comparación con el manganeso. Otra diferencia es que mientras el ion  $Mn^{2+}$  es estable en solución acuosa, no se conoce la existencia del catión  $Re^{2+}$  en agua. El renio, además, tiene la capacidad de formar clústeres donde hay enlaces metal-metal; en estos casos los compuestos suelen tener un estado de oxidación próximo al +3.<sup>44</sup>

El renio puede oxidarse o reducirse bajo condiciones redox no demasiado extremas, característica que comparte con el molibdeno, tungsteno, tecnecio y osmio. Por esta razón es que con frecuencia las síntesis dan lugar a mezclas de productos, con el metal en distintos estados de oxidación. Por ejemplo, tanto el  $Re(VI)$  como el  $Re(V)$  son inestables frente a la reacción de desproporción a  $Re(VII)$  y  $Re(IV)$ , pero mientras que el  $Re(V)$  es estabilizado por un gran número de ligandos, el  $Re(VI)$  no lo es, por lo que se ha logrado aislar relativamente pocos compuestos de esta especie. En consecuencia, para obtener resultados reproducibles, las condiciones de reacción deben ser controladas muy cuidadosamente.<sup>51</sup>

#### ✓ Renio(VII) – $d^0$

La química del  $Re(VII)$  está dominada por la alta estabilidad del ion perrenato, al que muchas especies se convierten por hidrólisis. Incluso en ausencia de agua, se forma perrenato frente a la formación de complejos. A pesar de que la variedad de complejos formados es escasa, se conocen especies con índices de coordinación de 4 a 9. De hecho, la coordinación tetraédrica se favorece únicamente cuando tiene lugar la formación del ion perrenato. El  $Re(VII)$  a su vez no participa de la formación de isopolianiones, como sucede con los análogos de  $W(VI)$  por ejemplo.<sup>51</sup>

#### ✓ Renio (VI) – $d^1$

Es el estado de oxidación menos estable. Su comportamiento es análogo al del  $Os(VII)$  pero muy distinto al del  $Mo(V)$  y  $W(V)$ . No son comunes los complejos de renio en este estado de oxidación y generalmente se presentan como estados de transición durante la reducción de renio(VII) u oxidación de renio(V), siendo rápidamente consumidos en una reacción redox posterior. En general forma parte de óxidos en entornos octaédricos, de compuestos moleculares como  $ReF_6$ ,  $ReF_5Cl$ ,  $ReOX_4$  ( $X = F, Cl, Br$ ),  $ReOCl_4L$  ( $L = MeCN, POCl_3$ ) y de algunos complejos aniónicos. El centro metálico también se ve estabilizado en un entorno prisma trigonal y en los oxocomplejos de renio (VI) la estabilidad se alcanza frente a ligandos duros, con átomos donores como oxígeno y nitrógeno.<sup>51</sup>

#### ✓ Renio(V) – $d^2$

La mayoría de los complejos de renio caracterizados estructuralmente contienen al metal en este estado de oxidación. La predominancia de los oxocomplejos puede atribuirse a que el ligando oxo es un excelente donador  $\pi$ , por lo que estabilizan el número de oxidación elevado del renio, dando lugar a la formación de cores muy estables. A su vez, el estudio de estos complejos ha sido impulsado por la posibilidad de utilizarlos como modelos no radiactivos para el desarrollo de radiofármacos de tecnecio, entre otras aplicaciones (catálisis, por ejemplo).<sup>41</sup>

Los oxocomplejos pueden clasificarse básicamente en tres grandes grupos: mononucleares con un oxígeno terminal, mononucleares con dos oxígenos terminales y dinucleares con un oxígeno terminal en cada átomo

de renio y un puente oxo. Son compuestos de coordinación de forma  $[\text{ReOX}_5]$ ,  $[\text{ReOX}_4\text{L}]$ ,  $[\text{ReOX}_3\text{L}_2]$ ,  $[\text{ReO}_2\text{X}_4]^{3-}$ ,  $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^{4-}$ ,  $[(\text{ReOX}_2\text{L}_2)_2]$  (L: fosfinas, arsinas, aminas alifáticas y aromáticas; X = Cl, Br, I). En casi todos los complejos el metal presenta un entorno octaédrico distorsionado, pero en las especies  $[\text{ReO}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{ReOX}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$  (X= Cl, Br) el renio se encuentra pentacoordinado. En los dioxocomplejos los dos grupos oxo se presentan en la mayoría de los casos en disposición *trans*.<sup>51</sup>

Un análisis químico-cuántico de la estructura electrónica de los oxo y nitrurocomplejos muestra que los enlaces múltiples  $\text{Re} \cdots \text{O}$  y  $\text{Re} \cdots \text{N}$  presentan un fuerte carácter covalente. Las contribuciones  $\sigma$  y  $\pi$  del enlace  $\text{Re} \cdots \text{O}$  se encuentran fuertemente polarizadas hacia el oxígeno, mientras que el enlace  $\text{Re} \cdots \text{N}$  se encuentra mucho menos polarizado y debe considerarse como un enlace triple.<sup>52</sup> Estas propiedades se traducen en un acoplamiento de espín en el orbital  $^2\text{B}$  (orbital  $d_{xy}$  del metal) y por tanto los oxo, imido y nitrurocomplejos de renio(V) son diamagnéticos o presentan un débil paramagnetismo dependiente de la temperatura.

#### ✓ Renio (IV) – $d^3$

El renio en este estado de oxidación es particularmente estable en presencia de ligandos donores  $\sigma$ . Así como sucede con otros iones  $d^3$ , sus complejos adoptan mayoritariamente geometría octaédrica. Se conocen varias especies estables de tipo  $[\text{ReX}_6]^{2-}$  (X=F,Cl,Br,I),  $[\text{ReX}_5\text{L}]^-$  (X= Cl; L=  $\text{H}_2\text{O}$ , MeCN, py, pyz, dmsO y otros), y  $[\text{ReX}_4\text{L}_2]$  (X= Cl,Br o I; L = tetrahydrofurano, dioxano, tioxano, MeCN), aunque no se conocen especies catiónicas a diferencia de lo que sucede con Tc(IV) y Mo(III). La estabilización del centro metálico para este estado de oxidación requiere ligandos con comportamiento balanceado de donoraceptor y por lo tanto no es común la formación de complejos con los ligandos dadores  $\pi$  comunes como  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$  o  $\text{NR}^{3-}$ , o aceptores  $\pi$  como grupos carbonilo o nitrosilo. Es entonces que no son conocidas especies que presenten grupos oxo terminales, pero sí complejos dinucleares con puentes oxo entre los dos átomos metálicos. Asimismo muchos complejos dinucleares presentan enlace metal-metal, de importancia capital en la química del renio (IV).<sup>51</sup>

#### ✓ Renio (III) – $d^4$

La química del metal en este estado de oxidación presenta propiedades intermedias a sus vecinos isoelectrónicos W(II) y Os(IV). Forma un amplio número de complejos mononucleares octaédricos en los que ligandos dadores  $\sigma$  coexisten con aceptores  $\pi$ . La disposición octaédrica y la formación de especies monoméricas es común para el renio en este estado de oxidación, no obstante se conocen algunas especies heptacoordinadas (la mayoría incluyendo CO como ligando) y pentacoordinadas.<sup>53,54</sup>

#### ✓ Renio (II) – $d^5$

Los complejos de renio (II) conocidos son relativamente escasos en comparación con los demás estados de oxidación. La configuración  $d^5$  necesita ligandos con una gran capacidad de aceptar electrones y reducir la densidad electrónica en torno al átomo metálico. Es así que la química del Re(II) está dominada por ligandos con átomos donores blandos como fósforo o sistemas  $\Pi$  como las aminas aromáticas.<sup>40</sup>

#### ✓ Renio (I) – $d^6$

Existe un gran número de derivados  $\sigma$ -alquil, aril y  $\pi$ -areno carbonilos octaédricos tipo  $\text{Re}(\text{CO})_6^+$ ,  $\text{ReL}(\text{CO})_3^+$ ,  $\text{ReL}_2(\text{CO})_4^+$ ,  $\text{Re}(\text{ArH})(\text{CO})_3^+$ ,  $\text{Re}(\text{ArH})_2^+$ ,  $\text{ReX}(\text{CO})_5$ ,  $\text{ReR}(\text{CO})_5$ ,  $\text{ReXL}(\text{CO})_4$ ,  $\text{ReXL}_2(\text{CO})_3$ ,  $\text{ReXL}_3(\text{CO})_2$ ,  $[\text{ReX}(\text{CO})_4]_2$ ,  $\text{ReX}_3(\text{CO})_3^{2-}$ , etc. Siendo X= Cl, Br y L = py, MeCN, etcétera.

### 1.2.6. Re(IV): Experiencia previa del grupo

En 1997 el grupo que integro comenzó a trabajar en la síntesis de nuevos compuestos de Re(IV), con el objetivo de estudiar las interacciones magnéticas que podrían darse entre un ion 5d y distintos iones 3d. La estrategia empleada para obtener complejos heteropolinucleares ha consistido en sintetizar compuestos de Re(IV) mononucleares estables que contengan uno o varios ligandos que puedan actuar como puente y transmitir efectos electrónicos entre dos centros metálicos.<sup>55</sup> Este compuesto puede ser usado como ligando hacia otro metal. Esta metodología se la suele catalogar como una vía de síntesis de diseño racional, en contraposición a la síntesis por serendipia (“confiar en la buena suerte”); en esta última la reacción se lleva adelante en una sola etapa simplemente por mezcla directa de alguna sal sencilla que aporta los iones metálicos, y de los ligandos terminales y puentes en un solvente no coordinante adecuado.<sup>33,56</sup>

Los estudios magnetoquímicos de Re(IV) incluyen tanto complejos mononucleares basados en las sales  $[\text{ReX}_6]^{2-}$  (X = Cl, Br, I, SCN),<sup>57-61</sup> así como una serie numerosa de especies heteropolinucleares construidas en base a los monómeros  $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ ,  $[\text{ReBr}_4(\text{ox})]^{2-}$ ,  $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$ ,  $[\text{ReBr}_4(\text{mal})]^{2-}$ ,  $[\text{ReX}_4(\text{bipym})]$  (X = Cl, Br),  $[\text{ReBr}_5(\text{Hpyzc})]^-$ ,  $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$  y  $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$  (ox = oxalato; mal = malonato; bipym = bipyrimidina; Hpyzc = ácido pirazincarboxílico; pym = pirimidina; pyz = piridazina). Estos trabajos han aportado una valiosa y novedosa información sobre el magnetismo del ion Re(IV) y las interacciones con metales de la primera serie de transición. Las principales contribuciones a destacar son:

(a) Estos complejos muestran un valor de desdoblamiento a campo cero del orden de 20-110  $\text{cm}^{-1}$  lo que indica una muy marcada anisotropía magnética.

(b) En base a los complejos mononucleares sintetizados, se pueden obtener complejos polinucleados que exhiben arquitecturas muy distintas. Podemos encontrar especies dinucleares aislados del tipo  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{M}^{\text{II}}(\text{neo})_2]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ), especies tetrámeras como  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{terpy})\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]$  (terpy = 2,2',6',2''-terpiridina) y cadenas infinitas como en el caso de  $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Cu}(\text{bpy})_2]$ .<sup>61-77</sup>

(c) Como consecuencia de los diferentes arreglos estructurales encontrados entre los centros portadores de espín, se observan comportamientos magnéticos muy distintos, desde acoplamientos antiferromagnéticos y ferromagnéticos con diferentes parámetros de canje, hasta de SMMs.

## 1.3. Nitrosil complejos de Re(II)

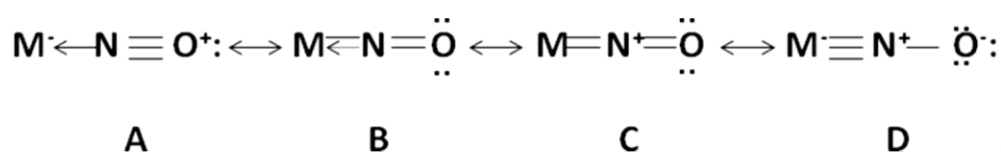
### 1.3.1. Introducción

En los últimos años, el uso de especies paramagnéticas de renio en estados de oxidación menores, como el Re(I) y el Re(II), ha recibido especial atención. En comparación con otros estados de oxidación del Re, como Re(V), Re(IV) y Re(III), la química del Re(II) ha sido menos explorada. Tal como se menciona en un *review*<sup>78</sup> sobre la química del Re “Los complejos de renio con el metal en el estado de oxidación formal +II son relativamente raros. La configuración  $d^5$  requiere ligandos con pronunciadas capacidadesceptoras para reducir la densidad electrónica sobre el átomo central.” La marcada inestabilidad de sus complejos, ha sido un claro impedimento para el desarrollo de la química del Re(II). A pesar de esto, se han preparado y caracterizado un conjunto de complejos nitrosílicos estables de Re(II), basados en el core  $\{\text{Re}(\text{NO})\}^{3+}$ .

Durante muchos años, se ha prestado especial importancia a la síntesis y estudio de una gran variedad de complejos nitrosilados de metales de transición. Estos compuestos de coordinación son el centro de atención de investigadores científicos, o por aquellos que buscan usar estos complejos en catálisis, en producción de compuestos organonitrogenados o en control de la contaminación atmosférica. La participación del óxido nítrico (NO) en la fisiología del sistema cardiovascular y nervioso, y en la respuesta

inmunológica a patógenos ha despertado aún más el interés por el estudio de esta clase de compuestos. El estudio de los mismos se basa tanto en síntesis como en aspectos estructurales, propiedades espectroscópicas, electroquímicas y magnéticas.<sup>78-83</sup>

A las sustancias que contienen el grupo NO se les llama como nitrosilcompuestos cuando la naturaleza química de la misma es inorgánica, mientras que cuando es orgánica se les conoce como nitrocompuestos. Es interesante conocer la forma en que puede encontrarse el NO formando compuestos químicos inorgánicos: se conocen compuestos donde el grupo nitrosilo se comporta como positivo, como negativo y como una entidad aparentemente neutra. Dado que la mayor parte de estos compuestos son sintetizados por reacciones que involucran directamente el óxido nítrico, es mejor comenzar investigando la naturaleza química de esta molécula. El óxido nítrico tiene un número impar de electrones, no tiene color y tiende a dimerizarse; su falta de reactividad con muchos materiales sugiere que existe una inherente diferencia entre él y otras moléculas que también tienen un número impar de electrones. En el tratamiento del enlace de valencia el modo de enlace lineal del grupo nitrosilo puede ser representado por las siguientes estructuras resonantes:



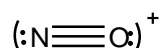
De todos modos, la estructura efectiva es un híbrido de resonancia que puede ser representado como:



Las características generales del óxido nítrico, como la distancia internuclear observada (11,4 nm), están de acuerdo con esta estructura. A modo de ejemplo, la forma resonante que domina es la D para el complejo  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{pyz})]$  mientras que la forma A tiene una contribución significativa en el complejo  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPPh}_3)]$  ( $\text{OPPh}_3$  = óxido de trifenilfosfina;  $\text{PPh}_3$  = trifenilfosfina).<sup>83,84</sup>

El óxido nítrico reacciona formando compuestos químicos de las siguientes maneras:

1. Como un ion positivo,  $\text{NO}^+$ . Este se conoce como **catión nitrosilo o nitrosonio**. Dado que la distancia internuclear en el óxido nítrico catiónico iguala la distancia del triple enlace  $\text{C} \equiv \text{N}$ , es razonable formular el catión nitrosilo como:



2. Como un ión negativo,  $\text{NO}^-$ , mediante ganancia de un electrón cedido por una entidad más electropositiva. En este caso se llama **catión nitróxido**, y es la base conjugada del nitrosilo.
3. Como un grupo coordinante mediante la donación de un par de electrones. Esta condición puede surgir, ya sea por donación directa de electrones por la molécula de óxido nítrico, o por coordinación de  $\text{NO}^+$  o  $\text{NO}^-$ .<sup>85</sup>

El NO, al formar compuestos de coordinación, puede hacerlo como ligando terminal o ligando puente.

Desde el enfoque de la teoría de orbitales moleculares, el enlace NO a un metal se puede considerar que consta de dos componentes. El primero involucra la donación de la densidad electrónica desde un orbital

$\sigma$  del NO al metal, y el segundo, una retrodonación desde orbitales  $d$  del metal a los orbitales  $\pi^*$  del NO (figura 1.1).

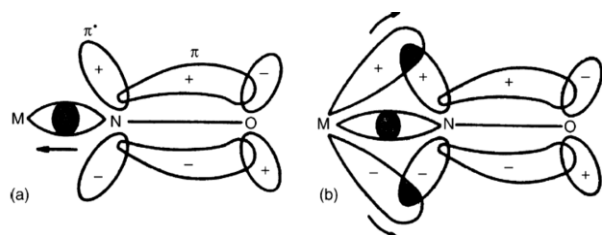


Figura 1.1 Enlace M-N-O según la teoría de orbitales moleculares. En (a) se representa la donación electrónica de tipo  $\sigma$  del NO al metal mientras que (b) representa la retrodonación electrónica dada por el del orbital  $d$  metálico a los orbitales  $\pi^*$  del NO.

En el formalismo de Enemark-Feltham,<sup>86</sup> las estequiometrias y las propiedades de los complejos mononitrosílicos octaédricos pueden ser racionalizadas considerando las unidades  $\{MNO\}^n$  como un grupo funcional, siendo  $n$  el número de electrones  $d$  del metal, sumado al número de electrones del NO en exceso respecto a aquéllos del  $NO^+$ . Para  $n \leq 6$ , todos los  $\{MNO\}^n$  son lineales o cercanos en coordinaciones octaédricas o pentacoordinadas. Para  $n > 7$ , adoptan geometrías dobladas (figura 1.2).<sup>78</sup>

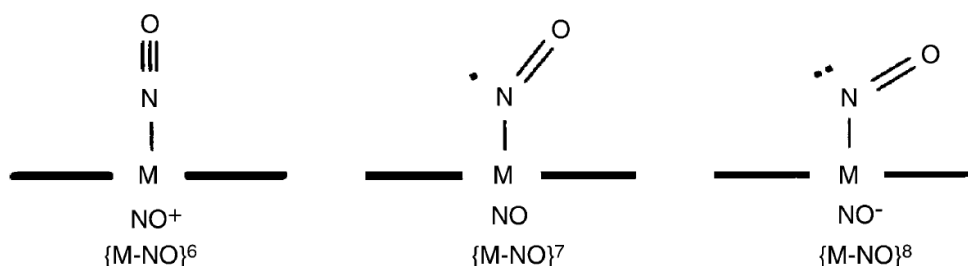


Figura 1.2. Esquemas sobre los posibles modos de coordinación del NO a un metal M.

La mayoría de los nitrosilcompuestos adoptan una disposición lineal M-N-O, donde se considera que formalmente posee un grupo  $NO^+$ , donador de 2 electrones, con transferencia del electrón impar al metal, que disminuye así su estado de oxidación formal.

*Los compuestos de coordinación de renio estudiados en este trabajo involucran la coordinación del ion nitrosilo  $NO^+$ , por lo que de aquí en adelante se centra el estudio en complejos con esta clase de ligando.*

### 1.3.2. Estructura de los complejos

Los complejos a sintetizar responden a la forma  $\{MNO\}^5$ . Un arreglo típico de los orbitales para estos compuestos se muestra en la figura 1.3. Si los átomos M-N-O definen un eje  $z$ , los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  interactúan con los orbitales  $\sigma$  de los ligandos los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  interactúan con los orbitales  $\pi^*_{NO}$ , mientras que  $d_{xy}$  está relativamente no perturbado en este arreglo.

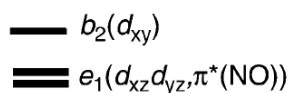
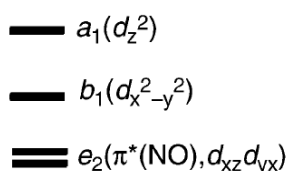


Figura 1. 3. Esquema de orbitales moleculares en complejos hexacoordinados para arreglos tipo  $\{MNO\}^n$  ( $n \leq 6$ ).

Solamente han sido caracterizados hasta el día de hoy, complejos con la forma  $\{ReNO\}^n$  con  $n = 4 \cdots 6$ . Los complejos sintetizados en este trabajo y también el complejo reactivo de partida responden a una forma  $\{ReNO\}^5$ . En cuanto a estos, existían escasos reportes sobre estructuras cristalinas determinadas por difracción de rayos X de monocristal al comienzo de la escritura de esta tesis (sin mencionar las publicadas en el marco de esta tesis):

- ✓  $[Re(NO)Cl_2(OPPh_3)_3](ReO_4)$ <sup>87</sup>
- ✓  $[Re(NO)Cl_3(PPh_3)(OPPh_3)]$ <sup>88</sup>
- ✓  $[Re(NO)Cl_3(OPPh_3)_2]$ <sup>89</sup>
- ✓  $[Re(NO)Br_3(OPPh_3)_2]$  y  $[Re(NO)Br_3(PPh_3)_2]$ <sup>90</sup>
- ✓  $Re(NO)_{0.87}Br_{2.13}(PPh_3)(PPh_2py-P,N)$ <sup>91</sup>
- ✓  $[Re(NO)Cl(dppe)_2](NO_3)_2$ <sup>92</sup>
- ✓  $K_2[Re(NO)(CN)_5] \cdot phen_6 \cdot 4,5H_2O$  y  $K[Re(NO)(H_2O)(CN)_4] \cdot phen_5 \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O$ <sup>93</sup>
- ✓  $(PhenH)[Re(NO)(CN)_4(H_2O)] \cdot (Phen) \cdot 3H_2O$  y  $Re(NO)_2(CN)_4 \cdot (Phen)_2 \cdot 2H_2O$ <sup>94</sup>
- ✓  $[Re(NO)Cl_3(OPPh_3)(pyz)]$ <sup>95</sup>
- ✓  $[Re(NO)Br_3(AsPh_3)(pzH)]$ <sup>96</sup>
- ✓  $[Re(NO)Cl_3(PPh_3)_2]$ <sup>84</sup>
- ✓  $(NEt_4)[Re(NO)Br_4(EtOH)]$  y  $(NEt_4)[Re(NO)Br_4(MeCN)]$ <sup>97</sup>
- ✓  $(NEt_4)[Re(NO)Cl_4(py)]$ <sup>98</sup>
- ✓  $[Re(NO)Br_3(OAsPh_3)_2]$  y  $[Re(NO)Br_3(AsPh_3)_2]$ <sup>79</sup>
- ✓  $[Re(NO)Br_3(OPPh_3)(pyz)]$ <sup>99</sup>

En estas 17 estructuras reportadas, podrían reconocerse tres puntos en común:<sup>78</sup>

- Uno es la geometría del átomo central, invariablemente octaédrica. Además del grupo NO, los otros cinco ligandos pueden ser neutros o aniónicos, dando lugar a la formación de complejos aniónicos, catiónicos o neutros. En el caso de formarse complejos aniónicos, los mismos resultan parcialmente solubles en agua, lo que constituye un punto importante para la posterior síntesis de complejos polinucleares.
- El segundo es la presencia de grupos NO lineales, lo que justifica la asignación  $NO^+$  al ligando y por consiguiente un estado de oxidación +II para el renio
- Además, los complejos anteriores de fórmula  $[Re(NO)X_4L]^+$  presentan una estructura octaédrica distorsionada en donde los cuatro ligandos X se ubican en el plano ecuatorial y el grupo nitrosilo y el ligando L en las posiciones axiales. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado del plano definido por los cuatro ligandos X hacia el grupo nitrosilo.

### I.3.3. Métodos de obtención

Las sales de fórmula  $A_2[Re(NO)X_5]$  ( $A = Cs, NEt_3$  y  $X = Cl, Br$ ) se conocen de hace aproximadamente 50 años.<sup>100,101</sup> Pese a los años de investigación, la dificultad a la hora de generar clústeres de Re(II) es la falta de estrategias sintéticas que permitan obtener complejos de Re(II) en forma sistemática. Gran parte de los complejos reportados han sido obtenidos como subproductos en la búsqueda de complejos de renio en estados de oxidaciones mayores. Los métodos generales de obtención parten de precursores de Re(V),  $[Re^{IV}Br_6]^{2-}$ , renio metálico o dímeros Re-Re, e involucran reducciones con NO,  $NO_2^-$  o hidroxilamina, el uso de agentes nitrosilantes como  $[NO][BF_4]$ ,  $[NO][PF_6]$  ó N-nitrosamidas.<sup>79,87,90,93,102-110</sup>

Pocas son las reacciones que parten directamente de perrenato,  $ReO_4^-$  (el material de partida de renio más asequible comercialmente en forma de sal de potasio o amonio). El primer reporte de un complejo nitrosílico de Re(II), a partir de perrenato en un solo paso, es del año 1988, cuando R. Bhattacharya *et al*,<sup>111</sup> prepararon el catión estable  $[Re^{II}(NO)(OH)_4]^+$ , aislándolo como sal de tetrafenilfosfonio. Si bien no fue posible resolver su estructura por DRX, la caracterización al estado sólido es inequívoca. La obtención de este complejo, implica algunos aspectos químicos muy interesantes. Por un lado, el proceso de síntesis se realiza en un solo paso a partir del anión perrenato en solución acuosa obteniéndose un producto con alto rendimiento (mayor a 70%), en condiciones de reacción suaves y en cortos tiempos de síntesis. Por otro lado, este complejo de Re(II) obtenido presenta una muy buena estabilidad termodinámica y cinética, y al mismo tiempo muestra una interesante reactividad química (Figura I.4).

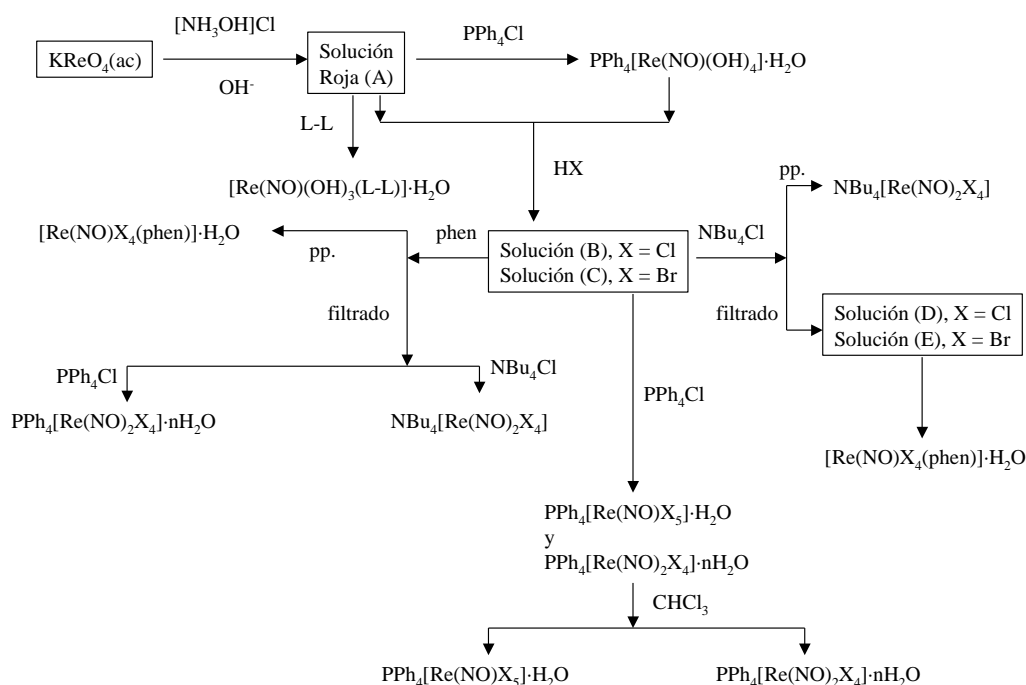


Figura I.4. Reactividad química de distintos complejos nitrosilados de renio(II).

Los dos puntos mencionados anteriormente resultan excelentes para la elección de este tipo de compuestos como monómeros utilizables para la construcción de complejos polinucleares. A pesar de ello, esta vía sintética ha sido muy poco explorada y no hay muchos ejemplos reportados en bibliografía. En 2015 se reportó la obtención de los complejos  $K_2[Re(NO)(CN)_5] \cdot phen_6 \cdot 4,5H_2O$  y  $K[Re(NO)(H_2O)(CN)_4] \cdot phen_5 \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O$  por nitrosilación reductiva.<sup>93</sup> Estos complejos, preparados con alto rendimiento, en corto tiempo y en solución acuosa, presentan la característica adicional de



incorporar el ligando cianuro. Este ligando ambidentado ha mostrado la capacidad de actuar como ligando puente y transmitir interacciones magnéticas en una variedad de complejos polinucleados.<sup>27,112-114</sup>

El óxido nítrico gaseoso, NO(g) puede ser empleado como agente nitrosilante de compuestos de renio.<sup>79,100</sup> Por ejemplo, se obtiene el anión complejo  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]^-$  al burbujear este gas en una solución etanólica de  $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ . Luego, este complejo de Re(II) puede ser utilizado como precursor para la preparación de otros complejos de Re(II) en donde el ligando en posición *trans* puede ser sustituido por un ligando neutro, por ejemplo, aminas aromáticas.<sup>97,115</sup> Esto permitiría la preparación de complejos estables de Re(II) que pudieran funcionar como ligando complejo para la síntesis de especies polinucleadas con metales de transición 3d.

## 1.4. Caracterización magnetoquímica del Re(II)

Al comienzo del trabajo experimental de esta tesis las propiedades magnéticas de complejos de renio(II) no habían sido estudiadas en profundidad. Los únicos estudios, que incluían solamente medidas magnéticas a temperatura ambiente, confirmaban una configuración de bajo espín  $t_{2g}^5$ . Los momentos magnéticos medidos, oscilaban entre 1,66 y 2,2  $\mu_B$  (el momento magnético calculado para un ion aislado con un electrón desapareado sin contribución orbital es 1,73  $\mu_B$ ).<sup>79,87,88,90,93,95,96</sup> La presencia de un único electrón desapareado había sido confirmada de forma independiente por medidas de EPR.<sup>79,87,93</sup> Es de esperar que los sistemas de Re(II) presenten una significativa anisotropía magnética que haga que la información que se obtenga de medidas de susceptibilidad a temperaturas altas (mayores a 80 K) no aporte información valiosa.

El único estudio a bajas temperaturas antes de que nuestro grupo comenzara el estudio de las propiedades magnéticas de Re(II), era sobre los compuestos  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{BF}_4)_2$  (compuesto A) y  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Re}^{\text{II}}(\text{triphos})(\text{CN})_3]$  (compuesto B) [triphos = 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano], los cuales fueron estudiados magnéticamente hasta 2,0 K.<sup>105,116,117</sup> Como se puede observar en la figura 1.5,  $\chi_M T$  en los compuestos anteriores tiende a 0,291 y 0,205  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  respectivamente a 2,0 K. Estos valores corresponden a momentos magnéticos efectivos de alrededor de 1,53 y 1,28  $\mu_B$  respectivamente, los cuales están significativamente por debajo del valor de 1,73  $\mu_B$  para un doblete de espín ( $S = 1/2$ ). Luego  $\chi_M T$  crece rápidamente con el aumento de la temperatura en el intervalo 2,0-300 K, lo que deja en evidencia un paramagnetismo independiente de la temperatura (de tipo Van-Vleck) de valor elevado del orden de  $1,5 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  en ambos complejos.

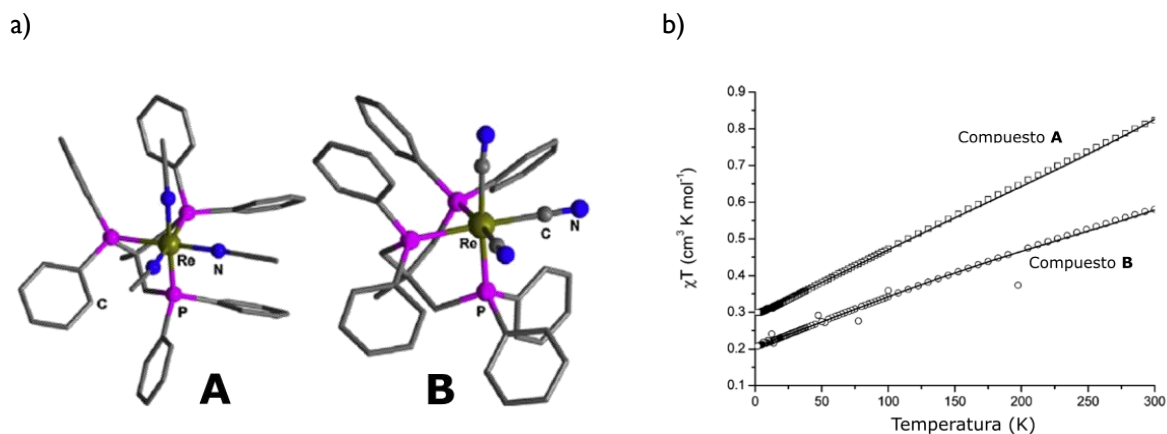


Figura 1. 5. a): Vista parcial de la estructura cristalina de  $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{MeCN})_3]\text{BF}_4$  (compuesto A) y  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CN})_3]$  (compuesto B). Los átomos de hidrógeno, contraiones y solventes se omiten por claridad. b) Dependencia con la temperatura de  $\chi_M T$  para los compuestos A y B.

Un modelo simple que tomara en cuenta solamente un esquema de acoplamiento tipo Russell-Saunders considerándose en el límite de un campo cúbico fuerte no resultaba suficiente para explicar los altos valores de TIP y los pequeños valores de  $g$  en los compuestos anteriores.<sup>117,118</sup> Hoy es sabido que esta aproximación es válida para elementos de la primera serie de transición en donde el acoplamiento espín-orbita puede ser ignorado.<sup>119</sup> Es así que, Tsukerblat y colaboradores desarrollaron un nuevo modelo que parte de un esquema de acoplamiento de tipo  $j-j$ , teniendo en cuenta un campo cristalino cúbico, un acoplamiento espín-orbita fuerte y la componente trigonal del campo cristalino producido por el campo ligando en los iones de Re(II).<sup>116</sup> Este modelo plantea que la mezcla del término fundamental  ${}^2E(t_2^5)$  con los términos excitados  ${}^6A_1(t_2^3e^2)$  (separado del anterior por unos  $470\text{ cm}^{-1}$ ) y  ${}^4T_1(t_2^4e)$  resulta en pequeños momentos magnéticos a bajas temperaturas y valores de TIP anormalmente altos, permitiendo así explicar el comportamiento magnético observado en los compuestos A y B (Figura 1.6).

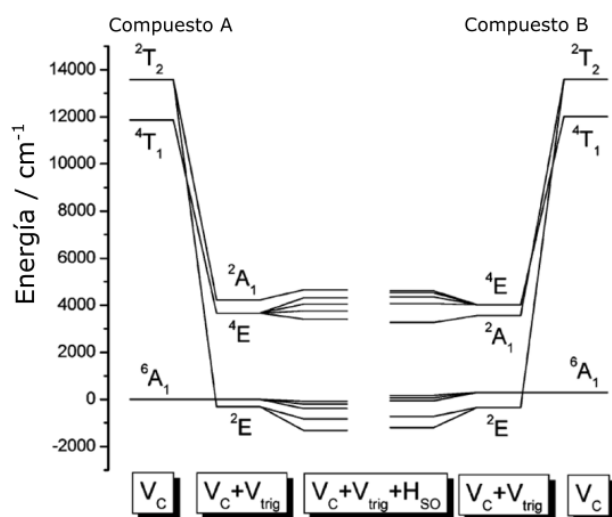


Figura 1. 6. Desdoblamiento de los cuatro términos de menor energía en un campo cristalino cúbico ( $V_c$ ), considerando la distorsión trigonal ( $V_{trig}$ ) y el acoplamiento espín-orbita ( $H_{SO}$ ) en los compuestos A y B.<sup>116</sup>

El anión complejo  $[Re(\text{triphos})(CN)_3]^-$  fue usado como precursor para la obtención de una familia de cubanos bimetalicos de Re(II) y cationes  $3d$  de fórmula  $[\{MX_4\}\{Re(\text{triphos})(CN)_3\}_4]$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ;  $X = Cl, I, -OCH_3$ ).<sup>120-123</sup> Es interesante notar que, pese a que todos ellos son isoestructurales, el único complejo que presenta comportamiento tipo imán molecular es  $[\{MnCl\}_4\{Re^{II}(\text{triphos})(CN)_3\}_4]$  (Figura 1.7.

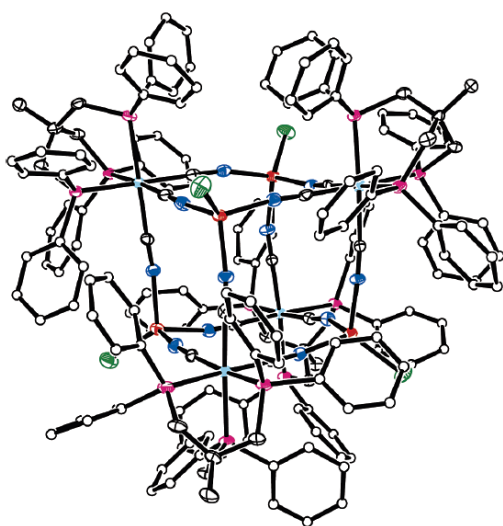


Figura 1.7. Vista en perspectiva del complejo  $[\{MnCl\}_4\{Re^{II}(\text{triphos})(CN)_3\}_4]$ . Los elipsoides térmicos están dibujados con un nivel de probabilidad del 25%. Los átomos de carbono se muestran con un radio único arbitrario y los átomos de hidrógeno se omiten por claridad. Código de colores: Re, celeste; Mn, rojo; C, blanco; N, azul oscuro; Cl, verde; P, púrpura. Figura tomada de [122].

## 1.5. El planteo de los objetivos

La química de coordinación ha jugado un rol fundamental en el desarrollo del magnetismo molecular, mediante la síntesis de una gran variedad compuestos y su estudio magnético. La búsqueda de la comprensión detallada de los fenómenos que influyen en el comportamiento magnético de las especies ha sido su principal guía. Si bien actualmente se ha alcanzado un nivel de comprensión al detalle de los mecanismos de interacción magnética entre iones  $3d$ , no sucede lo mismo con las interacciones que involucran los iones lantánidos y los elementos de transición del segundo y tercer período.<sup>124</sup> Todo esto ha motivado continuar la búsqueda de nuevas especies y el estudio de sus propiedades magnéticas, con el objeto de aumentar los datos disponibles, incrementar la variedad de especies y de familias de compuestos para así poder establecer correlaciones magneto-estructurales.

Al comienzo de esta tesis, las propiedades magnetoquímicas de complejos de Re(II) habían sido poco exploradas, tal como se mencionó anteriormente. Por un lado, surge el desafío de generar nuevas especies conteniendo este catión metálico y otros iones paramagnéticos. Entonces, a la vista de los interesantes resultados obtenidos por el grupo sobre la preparación de complejos de polinucleares de Re(IV) con metales  $3d$ , surgen las siguientes interrogantes: ¿Será posible utilizar la misma estrategia “racional” de síntesis usada en complejos de Re(IV) para preparar nuevas especies polinucleares de Re(II) y metales  $3d$ ? ¿Podremos controlar también la nuclearidad (finita o infinita) y topología de los compuestos a obtener mediante el agregado de uno o varios ligandos de bloqueo adecuados, y variando la relación molar entre el “ligando complejo”, las sales de metales  $3d$  y estos ligandos bloqueantes?

Por otro lado, estaba la gran interrogante de cómo sería el comportamiento magnético de estos nuevos compuestos conteniendo renio(II). ¿Tendrían estos un comportamiento magnético análogo a los compuestos ya reportados antes del inicio de esta tesis, tal como una alta anisotropía magnética o la presencia de elevados valores de TIP? ¿Cuál sería la naturaleza y magnitud de las interacciones magnéticas que se presentarán en los nuevos compuestos polinucleares? ¿Se observaría en los nuevos compuestos comportamiento interesantes, por ejemplo, de tipo imán molecular?

Con el fin de dar sentido a todas estas cuestiones, es que se ha guiado este trabajo de tesis, tratando de obtener nuevos compuestos de coordinación polinucleares conteniendo el ion Re(II), y de estudiar sus respuestas magnéticas. En concreto, los objetivos perseguidos en esta tesis doctoral son:

- Obtener y caracterizar al estado sólido nuevos compuestos mononucleares de Re(II) estabilizados por el ligando NO y que contengan en su esfera de coordinación un ligando que pueda actuar como ligando puente entre el Re(II) y otros iones metálicos.<sup>125,126</sup>
- Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación polinucleares bimetálicos de Re(II) con distintos iones metálicos de transición  $3d$ .
- Medir e interpretar las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos (tanto mono como polinucleares).

## 1.6. Estrategia

Para la preparación de los complejos polinucleares se empleará la estrategia del “complejo como ligando”, es decir, como una unidad de construcción preformada. De esta manera, en primer lugar, se plantea la obtención de nuevos compuestos mononucleares de Re(II) estabilizados por el ligando nitrosilo y que contengan en su esfera de coordinación un ligando que pueda actuar como puente (*building blocks*). Luego, a partir de estos monómeros,<sup>78,93</sup> se prepararán compuestos de coordinación polinucleares bimetálicos de Re(II) con metales de transición  $3d$  y eventualmente ligandos bloqueantes.

A continuación, se detalla la metodología a emplear en cada una de las etapas:

**a) Síntesis de los nuevos precursores mononucleares de Re(II).** Se seguirán las pautas generales ya reportadas para la obtención de nitrosil monómeros de Re(II), adecuándolas para los nuevos complejos a diseñar (ver sección 1.3.3). La vía de síntesis que se utiliza será, en preferencia, la que implica el precursor  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]^-$ . Este complejo ya ha sido reportado<sup>78,100</sup> y tanto sus ligandos  $\text{Br}^-$  como la molécula de EtOH pueden ser sustituidos parcialmente por otros ligandos, manteniendo el core  $\{\text{Re}(\text{NO})\}^{3+}$ .

En este sentido, se intentará sustituir al menos la molécula de EtOH coordinada por ligandos heterocíclicos de tipo diazina, triazina, diazol, pirazol, o piridina, así como por derivados sustituidos de algunos de ellos (figura 1.8). Estas coordinan a este catión metálico por un átomo de nitrógeno. Todos ellos, a excepción de la piridina, pueden actuar como ligandos puente frente a distintos metales. Por un lado, las diazinas no sustituidas y la metilpirazina pueden actuar como ligandos bisondentados hacia dos metales. Las demás pueden, potencialmente, actuar como monodentados hacia ambos metales o como monodentado hacia uno de ellos y bidentado hacia el otro.<sup>125,126</sup> Estas variaciones pueden afectar el grado de nuclearidad, la arquitectura del complejo y por tanto, el acoplamiento entre los portadores de espín. En el apéndice I de esta tesis se incluye una revisión bibliográfica sobre la capacidad ligante de las moléculas mostradas en la Figura 1.8.

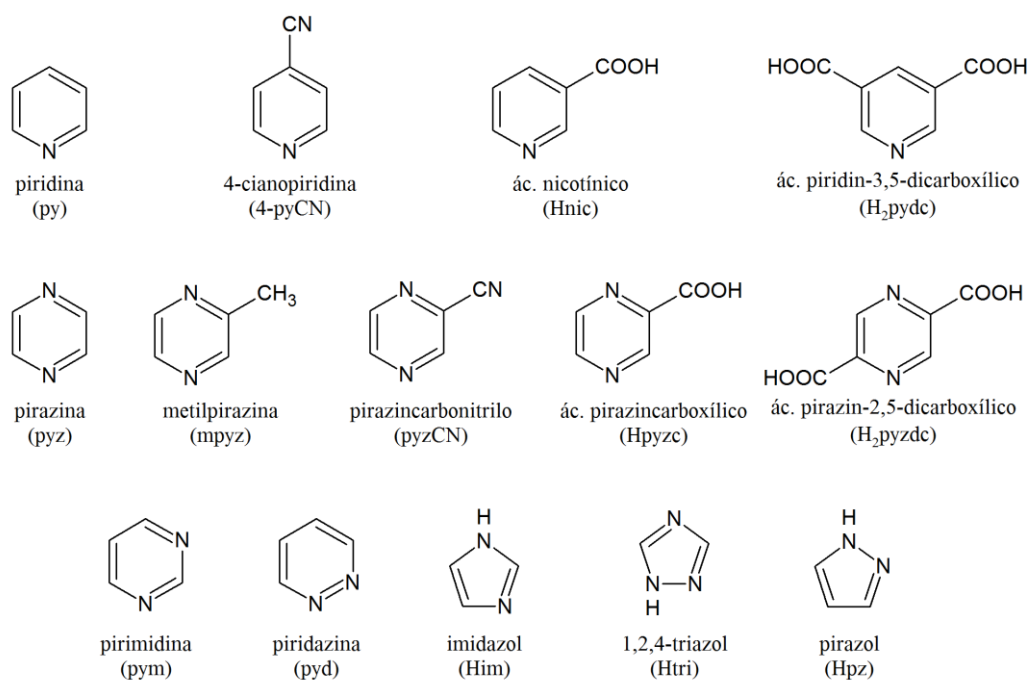


Figura 1. 8. Ligandos (L) empleados para la preparación de nuevos complejos mononucleares de renio(II). Entre paréntesis se indica la abreviación utilizada en esta tesis para referirse a dicho ligando.

Como resultado de esta etapa se espera obtener sólidos cristalinos a través de metodologías sintéticas reproducibles y con rendimientos aceptables. Algunos de estos complejos son luego utilizados como *building blocks* para las etapas posteriores.

**b) Síntesis de los complejos polinucleares.** A partir de los nuevos precursores de Re(II) sintetizados según se describe en a) y de sales de metales de la primera serie de transición, se pueden preparar las distintas especies heteropolinucleares. Se utilizarán iones paramagnéticos como Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II). Además, se podrá utilizar un ligando bloqueante para completar la esfera de coordinación del ion 3d.<sup>127</sup> La Figura 1.9 muestra los ligandos bloqueantes a ensayar. Las condiciones experimentales particulares

de estos procesos serán estudiadas en cada caso concreto (naturaleza de las sales, solvente, relación entre reactivos, ligandos de bloqueo, etcétera. Se seguirán los lineamientos generales ya reportados de acuerdo a la experiencia previa del grupo en el tema (vea la sección 1.2.6).

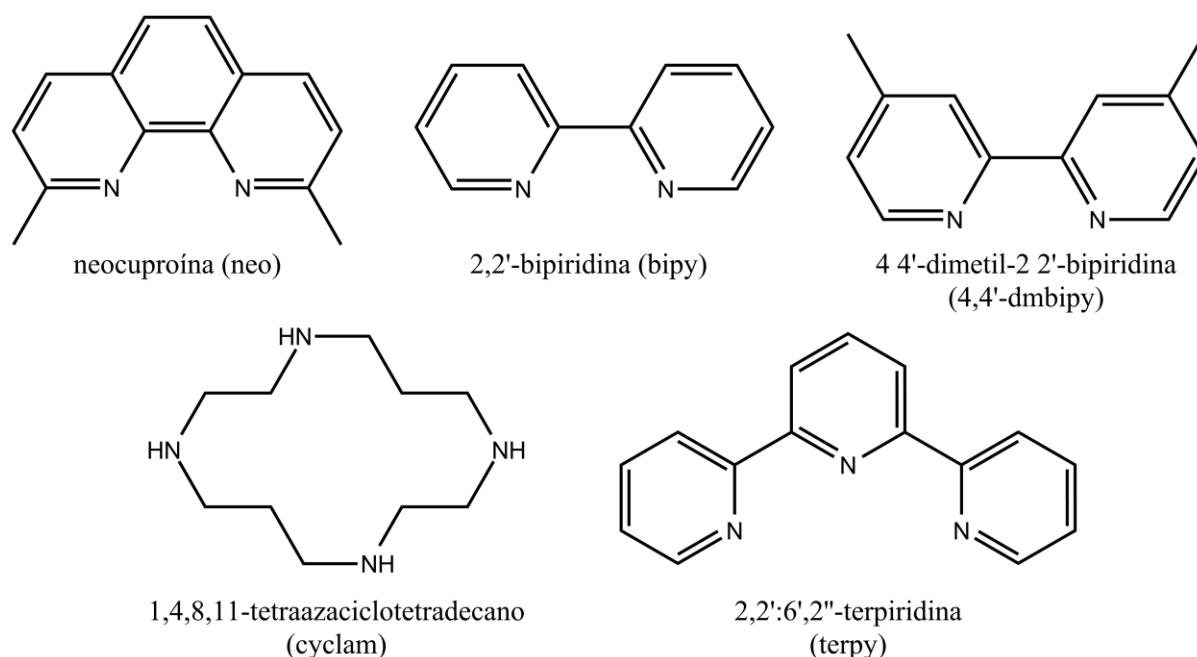


Figura 1.9. Ligandos bloqueantes a emplear. Entre paréntesis se indica la abreviación utilizada en esta tesis.

En este paso se espera también obtener sólidos cristalinos mediante un método de síntesis reproducible y con rendimientos aceptables.

**c) Caracterización al estado sólido y en solución de todos los complejos sintetizados.** Es muy importante lograr una caracterización estructural completa de todas las especies obtenidas, de manera de obtener una correcta interpretación del comportamiento magnético de las mismas. Por tanto, todos los compuestos deben ser caracterizados al estado sólido por técnicas tradicionales. Estas incluyen análisis elemental de elementos livianos, espectroscopia vibracional IR o microscopía electrónica. En todos los casos se realizó el mayor esfuerzo para obtener monocristales, de manera de poder determinar su estructura por difracción de rayos X y completar su caracterización. En algunos casos también se complementó con el estudio en solución de algunos complejos mediante espectroscopia UV-Vis. En el apéndice III se detallan las condiciones en que se han llevado a cabo estos experimentos.

**d) Estudio del comportamiento magnético de los compuestos obtenidos.** Las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos (tanto monómeros como complejos polinucleares) se estudian por medio de medidas de susceptibilidad magnética en un amplio intervalo de temperatura (1,8 a 300 K) y espectroscopia de resonancia paramagnética nuclear (EPR). En lo posible se intentará relacionar el comportamiento magnético observado con las estructuras de los compuestos. Para ello se ha de determinar el Hamiltoniano más adecuado al sistema en estudio que permita reproducir teóricamente los valores de susceptibilidad experimentales. Un buen ajuste de los resultados se consigue entonces con la elección adecuada de los distintos parámetros que describen el sistema (parámetros de canje, componentes del factor  $g$ , anisotropía magnética, TIP).

## I.7. Referencias bibliográficas

- 1 J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García and M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **339**, 17–103.
- 2 O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834–850.
- 3 O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, New York, 2001.
- 4 D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace and R. Sessoli, *Solid State Sci.*, 2008, **10**, 1701–1709.
- 5 O. Kahn, O. Cador, J. Larionova, C. Mathoniere, J. P. Sutter and L. Ouahab, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **305**, 1–16.
- 6 L. Que, Ed., *Physical methods in bioinorganic chemistry: spectroscopy and magnetism*, University Science Books, Sausalito, CA, 2000.
- 7 A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel and M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5873–5874.
- 8 C. Benelli and D. Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism: from transition metals to lanthanides*, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- 9 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- 10 L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nature*, 1996, **383**, 145–147.
- 11 R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1804–1816.
- 12 K. Takeda and K. Awaga, *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 14560–14565.
- 13 Z. Sun, D. Ruiz, E. Rumberger, C. D. Incarvito, K. Folting, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4758–4759.
- 14 D. Ruiz, Z. Sun, B. Albelá, K. Folting, J. Ribas, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 300–302.
- 15 J. An, Z.-D. Chen, J. Bian, J.-T. Chen, S.-X. Wang, S. Gao and G.-X. Xu, *Inorganica Chim. Acta*, 2000, **299**, 28–34.
- 16 G.-Q. Bian, T. Kuroda-Sowa, H. Konaka, M. Hatano, M. Maekawa, M. Munakata, H. Miyasaka and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 4790–4792.
- 17 S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 2127–2146.
- 18 A. L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, D. P. Goldberg and R. Sessolici, *J. Solid State Chem.*, 1999, **145**, 484–487.
- 19 C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes and A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 210–212.
- 20 S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L.-C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4991–5004.
- 21 E. K. Brechin, J. C. Huffman, G. Christou, J. Yoo, M. Nakano and D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.*, 1999, **0**, 783–784.
- 22 A. Yamaguchi, H. Ishimoto, K. Awaga, J. S. Yoo, M. Nakano, D. N. Hendrickson, E. K. Brechin and G. Christou, *Phys. B Condens. Matter*, 2000, **284–288**, 1225–1226.
- 23 J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L.-C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3615–3623.
- 24 S. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1501–1513.
- 25 C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt and D. Hanke, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3099–3103.
- 26 A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli and L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5302–5310.
- 27 T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdagner and P. Veillet, *Science*, 1993, **262**, 1554–1557.
- 28 T. Mallah, C. Auberger, M. Verdagner and P. Veillet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, **0**, 61–62.
- 29 Z. Salman, A. Keren, P. Mendels, A. Sculler and M. Verdagner, *Phys. B Condens. Matter*, 2000, **289–290**, 106–109.
- 30 A. Sculler, V. Marvaud, J. Vaissermanna, I. Rosenmanb and M. Verdaguera, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **335**, 453–462.
- 31 D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 268–297.
- 32 X.-Y. Wang, C. Avendaño and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3213–3238.



- 33 D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2006.
- 34 J. Bartolomé, F. Luis and J. F. Fernández, Eds., *Molecular Magnets: Physics and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- 35 J. Moritz, G. Vinai, S. Auffret and B. Dieny, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 083902.
- 36 E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi and J. S. Miller, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996.
- 37 B. Sieklucka and D. Pinkowicz, Eds., *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017.
- 38 E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5**, 87–104.
- 39 M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, F. R. Fortea-Pérez, S.-E. Stiriba, W. P. Barros, H. O. Stumpf, L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, G. de Munno, D. Armentano, Y. Journaux, F. Lloret and M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **303**, 110–138.
- 40 A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo and M. Brockmann, in *Group 7. En*, eds. A. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo and M., Brockmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 1999.
- 41 U. Abram, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, 2003, pp. 271–402.
- 42 W. M. Haynes, D. R. Lide and T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data.*, 2017.
- 43 L. C. Hurd, *J. Chem. Educ.*, 1933, **10**, 605.
- 44 T. A. Millensifer, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, 2010, pp. 1–22.
- 45 A. D. Dobrzańska-Danikiewicz and W. Wolany, 9.
- 46 B. P. Hahn, R. A. May and K. J. Stevenson, *Langmuir*, 2007, **23**, 10837–10845.
- 47 A. V. Naumov, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 2007, **48**, 418–423.
- 48 R. Phaeton, Z. Jiang, E. Revskaya, D. R. Fisher, G. L. Goldberg and E. Dadachova, *Cancer Med.*, 2016, **5**, 9–16.
- 49 J. L. Vučina and R. S. Han, *Med. Pregl.*, 2003, **56**, 362–365.
- 50 T. J. Haley and F. D. Cartwright, *J. Pharm. Sci.*, 1968, **57**, 321–323.
- 51 G. Rouschias, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 531–566.
- 52 A. Neuhaus and A. V., *Theor. Study Inorg Chem*, 1994, **33**, 5278.
- 53 W. J. Kirkham and A. G., *J Chem Soc.*, 1965, **1**, 550
- 54 P. G. Shaw, *Ournal Chem. Soc. A*, 1969, 1966–1971.
- 55 C. Kremer, *Commun. Inorg. Synth.*, 2013, **1**, 8–15.
- 56 R. H. Laye and E. J. L. McInnes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **2004**, 2811–2818.
- 57 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicolò, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2512–2518.
- 58 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3013–3019.
- 59 R. González, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorganica Chim. Acta*, 2005, **358**, 3995–4002.
- 60 R. González, N. Barboza, R. Chiozzzone, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno and J. Faus, *Inorganica Chim. Acta*, 2008, **361**, 2715–2720.
- 61 R. González, A. Acosta, R. Chiozzzone, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5737–5747.
- 62 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve and F. Lloret, *Inorganica Chim. Acta*, 2011, **370**, 394–397.
- 63 L. Arizaga, R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. D. Munno, F. Lloret and J. Faus, *Polyhedron*, 2008, **27**, 552–558.
- 64 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4745–4752.
- 65 A. Cuevas, C. Kremer, L. Suescun, S. Russi, A. W. Mombrú, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, **0**, 5305–5315.
- 66 A. Cuevas, M. Pacheco, L. Suescun, H. Pardo, J. Faus, C. Kremer and J. S. Gancheff, *Inorg. Chem. Indian J.*, 2013, **8**, 147–155.
- 67 A. Cuevas, R. Chiozzzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombrú, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7823–7831.
- 68 A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans*, 2007, 342–350.

- 69 R. Chiozzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno and J. Faus, *Inorganica Chim. Acta*, 2006, **359**, 2194–2200.
- 70 J. Martínez-Lillo, T. F. Mastropietro, E. Lhotel, C. Paulsen, J. Cano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, S. Nellutla and J. Krzystek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13737–13748.
- 71 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3027–3038.
- 72 R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1064–1069.
- 73 R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4242–4249.
- 74 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12405–12407.
- 75 A. H. Pedersen, M. Julve, J. Martínez-Lillo, J. Cano and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 16025–16033.
- 76 C. Rojas-Dotti, N. Moliner, R. González and J. Martínez-Lillo, *J. Coord. Chem.*, 2018, **71**, 737–747.
- 77 D. Armentano, M. A. Barquero, C. Rojas-Dotti, N. Moliner, G. De Munno, E. K. Brechin and J. Martínez-Lillo, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 5342–5348.
- 78 B. Machura, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2277–2307.
- 79 B. Machura, J. O. Dzięgielewski, S. Michalik, T. J. Bartczak, R. Kruszynski and J. Kusz, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2617–2629.
- 80 S. Rakshit, B. K. Sen and P. Bandyopadhyay, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, 1973, **401**, 212–216.
- 81 F. Doctorovich and F. Di Salvo, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 985–993.
- 82 L. Liu, S. Bi, M. Sun, X. Yuan, N. Zheng and P. Li, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 3343–3348.
- 83 M. G. Sauaia, R. G. de Lima, A. C. Tedesco and R. S. da Silva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14718–14719.
- 84 T. J. Bartczak, W. Czurak, J. O. Dzięgielewski, B. Machura, A. Jankowska, J. Kusz and J. Warczewski, *Polyhedron*, 1999, **18**, 2313–2320.
- 85 T. Moeller, *J. Chem.*, 1946, **23**, 441.
- 86 J. H. Enemark and R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **13**, 339–406.
- 87 U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, K. Ortner, R. Hübener, R. Carballo and E. Vazquez-Lopez, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, 1998, **624**, 1662–1668.
- 88 J. O. Dzięgielewski, B. Machura, T. Kupka, T. Bartczak and W. Czurak, *Pol. J. Chem.*, 1998, **72**, 1009–1016.
- 89 J. O. Dzięgielewski, B. Machura, T. J. Bartczak, W. Czurak, J. Kusz and J. Warczewski, *J. Coord. Chem.*, 1999, **48**, 125–135.
- 90 T. J. Bartczak, W. Czurak, J. O. Dzięgielewski, B. Machura, A. Jankowska, J. Kusz and J. Warczewski, *J. Coord. Chem.*, 2001, **52**, 361–373.
- 91 B. Machura and R. Kruszynski, *J. Mol. Struct.*, 2007, **837**, 92–100.
- 92 Y. Wang, João, F. D. Silva, A. J. L. Pombeiro, M. A. Pellinghelli and A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **430**, C56–C59.
- 93 S. RoyChowdhury, S. Dinda, S. Chakraborty, C. Simonnet, A. K. Mukherjee, K.-I. Okamoto and R. Bhattacharyya, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 61–64.
- 94 S. Ghosh, S. S. Paul, J. Mitra and K. K. Mukherjee, *J. Coord. Chem.*, 2014, **67**, 1809–1834.
- 95 B. Machura, M. Jaworska and R. Kruszynski, *Polyhedron*, 2005, **24**, 267–279.
- 96 B. Machura, M. Jaworska and R. Kruszynski, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2523–2531.
- 97 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero and M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 2156.
- 98 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero and M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 798–801.
- 99 B. Machura, R. Kruszynski and M. Jaworska, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 960–965.
- 100 D. Giusto and G. Cova, *Gazetta Chim. Ital.*, 1972, **102**, 265–272.
- 101 J. A. Casey and R. K. Murmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 78–84.
- 102 B. Machura, R. Kruszynski and J. Kusz, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 918–920.
- 103 D. Gusev, A. Llamazares, G. Artus, H. Jacobsen and H. Berke, *Organometallics*, 1999, **18**, 75–89.
- 104 U. Abram, in *Elsevier Pergamon*, ed. J. Meyer, 2004, p. 271.
- 105 E. J. Schelter, J. K. Bera, J. Bacsá, J. R. Galán-Mascarós and K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4256–4258.
- 106 B. Machura, M. Wolff and I. Gryca, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 904–908.



- 107 C. E. Uzelmeier, S. L. Bartley, M. Fourmigué, R. Rogers, G. Grandinetti and K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6706–6713.
- 108 F. Zobi, L. Kromer, B. Spingler and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 8965–8970.
- 109 B. Machura, R. Kruszynski, M. Jaworska, J. Kłak and J. Mroziński, *Polyhedron*, 2006, **25**, 2537–2549.
- 110 I. Booyesen, T. I. A. Gerber and P. Mayer, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 461–464.
- 111 R. Bhattacharyya, P. S. Roy and A. K. Dasmahapatra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 793.
- 112 K. R. Dunbar and R. A. Heintz, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Inc., 1996, pp. 283–391.
- 113 S. M. Holmes and G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5593–5594.
- 114 W. R. Entley and G. S. Girolami, *Science*, 1995, **268**, 397–400.
- 115 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero and M. Sansoni, *Gazzetta Chim. Ital.*, 1977, **107**, 429–430.
- 116 K. R. Dunbar, E. J. Schelter, A. V. Pali, S. M. Ostrovsky, V. Yu. Mirovitskii, J. M. Hudson, M. A. Omary, S. I. Klokishner and B. S. Tsukerblat, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11102–11111.
- 117 K. R. Dunbar, E. J. Schelter, B. S. Tsukerblat, A. V. Pali, S. M. Ostrovsky, V. Yu. Mirovitskii and S. I. Klokishner, in *Advances in Quantum Chemistry*, Elsevier, 2003, vol. 44, pp. 413–428.
- 118 K. R. Dunbar, E. J. Schelter, B. S. Tsukerblat, S. M. Ostrovsky, V. Yu. Mirovitsky and A. V. Pali, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2545–2556.
- 119 The Russell Saunders Coupling Scheme, <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/RScoupling.html>, (accessed August 20, 2019).
- 120 E. J. Schelter, A. V. Prosvirin, W. M. Reiff and K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 4912–4915.
- 121 E. J. Schelter, A. V. Prosvirin and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15004–15005.
- 122 E. J. Schelter, F. Karadas, C. Avendano, A. V. Prosvirin, W. Wernsdorfer and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8139–8149.
- 123 A. V. Pali, S. M. Ostrovsky, S. I. Klokishner, B. S. Tsukerblat, E. J. Schelter, A. V. Prosvirin and K. R. Dunbar, *Inorganica Chim. Acta*, 2007, **360**, 3915–3924.
- 124 R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986.
- 125 M. Inoue and M. Kubo, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **21**, 1–27.
- 126 P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **106**, 227–265.
- 127 E. C. Constable and P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **93**, 205–223.

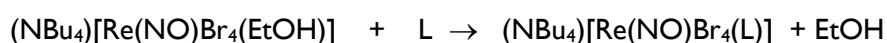






## 2.1. Preparación de los complejos

Los complejos mononucleares obtenidos se obtuvieron a partir del complejo precursor  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$ , ya reportado previamente al comienzo de esta tesis,<sup>1</sup> por sustitución de una molécula de etanol coordinada por los respectivos ligandos (L), de acuerdo a:



Los compuestos L empleados son las moléculas heterocíclicas aromáticas que fueron listadas en la Figura I.8. A continuación, se detallan las condiciones particulares de las síntesis de cada uno de los complejos, junto a un resumen de los resultados de las caracterizaciones al estado sólido. Estos últimos serán discutidos posteriormente en este capítulo.

### 2.1.1. Procedimientos experimentales

#### Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]$ (1)

Se disuelven 72 mg (0,91 mmol) de piridina (py) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Al cabo de 6 días se obtienen cristales verdes laminares adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los cristales obtenidos y se secan al aire. Rendimiento: 30%. AE experimental: C = 28,1; H = 5,9; N = 4,4%. AE calculado para  $\text{C}_{21}\text{N}_3\text{H}_4\text{O}_1\text{Re}_1\text{Br}_4$  es C = 29,4; H = 4,8; N = 4,9 %. IR: Bandas asociadas al ligando piridina aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1611(m), 1448(m), 1224(w), 1070(w), 1048(w), 764(w), 690(m) [ $\nu_{\text{ip}}$ ], 419(w) [ $\nu_{\text{oop}}$ ].<sup>2</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960 (m), 2873(m), 1469(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a 1770  $\text{cm}^{-1}$  (vs).  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH/nm): 669, 463, 437 y 374 [ $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ : 129, 853, 7970 y 4555 respectivamente].

#### Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]$ (2)

Se disuelven 95 mg (0,91 mmol) de 4-piridincarbonitrilo (4-pyCN) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla verdosa obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Si se observa la formación de un sólido amarillo/dorado, el mismo es filtrado y descartado. Al cabo de 20 días se obtienen cristales verdes laminares adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los cristales y se secan al aire. Rendimiento: 34 %. AE experimental: C = 30,15; H = 4,63; N = 6,36%. AE calculado para  $\text{C}_{22}\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_1\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C = 29,95; H = 4,57; N = 6,35%. IR: Bandas asociadas al ligando 4-pyCN aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2241(w) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ]; 1544(w), 1419(s), 1233(w), 1217(w), 824(s), 742(vw) y 559(s) [anillo aromático].<sup>3-5</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2962(m), 2937(m), 2873(m), 1474(m) y 882(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a 1751  $\text{cm}^{-1}$  (vs).

#### Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]$ (3)

Se disuelven 113 mg (0,91 mmol) de ácido nicotínico (Hnic) en 20 mL de una mezcla 4:1 (v/v) de *i*-prOH/acetona. Luego se agregan 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$ . La mezcla se agita por 4 horas a 50 °C dando lugar a una solución amarilla intensa. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se evapora hasta sequedad. El sólido se redisuelve en 5 mL de acetona, y el ácido nicotínico (insoluble) se filtra y se descarta. Se agregan 5 mL de *i*-prOH en la solución. Por evaporación lenta de esta solución se obtienen cristales verdes poliédricos adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 51%. AE experimental: C, 29,83; H, 4,92; N, 4,85%. AE calculado para  $\text{C}_{22}\text{N}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C, 29,31; H, 4,58; N, 4,66%. IR: Bandas asociadas al ligando Hnic aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3448(w) [ $\nu(\text{O}-\text{H})$ ], 1716(s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1058(m)

$\nu(\text{C-OH})$ , 748(m)  $\nu(\text{C-COOH})$ , 1610(m), 1471(s) 1295(s), 1205(m), 689(s) [anillo aromático];  $\nu(\text{NO})$  aparece a 1769  $\text{cm}^{-1}$  (vs).

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})] \cdot i\text{-prOH}$ (4)**

Se disuelven 310 mg (1,82 mmol) de ácido 3,5-piridindicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pydc}$ ) 98% de pureza en 40 mL de una mezcla 4:1 de *i*-prOH/acetona (si es necesario la mezcla se calienta para favorecer la disolución del  $\text{H}_2\text{pydc}$ ). Luego se agregan 100 mg (0,122 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$ . La mezcla se agita con calentamiento a reflujo por 4 horas. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla amarilla verdosa se evapora hasta sequedad. El complejo se redisuelve en 20 mL de acetona, y el ácido 3,5-piridindicarboxílico (muy poco soluble) se filtra y se descarta. Se agregan 5 mL de *i*-prOH en la disolución. Por evaporación lenta de esta solución se obtienen cristales verdes poliédricos adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 75%. AE experimental: C, 30,69; H, 4,50; N, 5,09%. AE calculado para  $\text{C}_{26}\text{N}_3\text{H}_{49}\text{O}_6\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C, 31,06; H, 4,91; N, 4,18%. IR: Bandas asociadas al ligando  $\text{H}_2\text{pydc}$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3094(w) [ $\nu_{\text{ip}}(\text{C-H})$ ], 1732(s) y 1705(s) [ $\nu(\text{C=O})$ ], 1313(m) y 1304(m) [ $\delta_{\text{ip}}(\text{O-H})$ ], 1458(m), 1238(m), 748(w), 694(w) y 677(w) [anillo aromático].<sup>6</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2965(s), 2930(s), 2874(ms), 2853(ms), 1470(m), 883(vw) y 738(vw).  $\nu(\text{NO})$  aparece a 1759  $\text{cm}^{-1}$  (s). Se observa una banda ancha en 3489  $\text{cm}^{-1}$  debida al  $\nu(\text{O-H})$  del *i*-prOH.

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ (5)**

Se disuelven 73 mg (0,91 mmol) de pirazina (pyz) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agrega 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Al cabo de 7 días se obtienen cristales verdes poliédricos adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los cristales y se secan al aire. Rendimiento: 38 %. AE experimental: C = 28,1; H = 5,0; N = 6,6%. AE calculado para  $\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{40}\text{O}_1\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C = 28,1; H = 5,0; N = 6,6%. IR: Bandas asociadas al ligando pirazina aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1418(m) [ $\nu(\text{ring})$ ], 1065(m) [ $\nu(\text{Hbend})$ ], 802(m) [ $\nu(\text{Hbend})$ ], 461(m) [ $\nu(\text{ring})$ ].<sup>7</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2961(m), 2873(m), 1470(m), 1380(m), 882(m), 737(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a 1754  $\text{cm}^{-1}$  (s).  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH/nm): 664, 465, 409 y 376 [ $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ : 110, 716, 6916 y 4679 respectivamente].

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyzCN})]$ (6)**

Se disuelven 106 mg (1,0 mmol) de pirazincarbonitrilo (pyzCN) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de una mezcla de *i*-prOH/acetona 4:1 (v/v). Luego se agregan 10 mL más de la mezcla y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución marrón claro obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Al cabo de 7 días se obtienen cristales marrones alargados adecuados para difracción de rayos X. Los cristales obtenidos se filtran y se secan al aire. Rendimiento: 58 %. AE experimental: C = 28,5; H = 4,8; N = 7,8%. AE calculado para  $\text{C}_{21}\text{N}_5\text{H}_{39}\text{O}_1\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C = 28,6; H = 4,4; N = 7,9%. IR: Bandas asociadas al ligando pirazincarbonitrilo aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2246(s) [ $\nu(\text{CN})$ ], 1401(m), 1070(m), 802(s), 445(m).<sup>2</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960(m), 2873(m), 1469(m), 1379(m), 877(m), 796(m), 445(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a 1760 $\text{cm}^{-1}$ (s).

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpyz})]$ (7)**

Se disuelven 83  $\mu\text{L}$  (86 mg, 0,91 mmol) de 2-metilpirazina (mpyz) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Al cabo de 15 días se obtienen cristales verdes laminares adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los cristales obtenidos y se secan al aire. Rendimiento: 30 %. AE experimental: C = 28,5; H = 4,16; N = 7,46%. AE calculado para  $\text{C}_{21}\text{N}_4\text{H}_{42}\text{O}_1\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C = 28,9; H = 4,85; N = 6,42%. IR: Bandas asociadas al ligando metilpirazina aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3099(vw), 1599(w), 1458(m),

1080(w), 1028(w), 736(w).<sup>8,9</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2963(s), 2934(m), 2874(m), 1470(s), 882(w), 428(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a  $1759\text{cm}^{-1}$  (vs).

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpyzc})]$ (8)**

Se disuelven 113 mg (0,91 mmol) de ácido pirazincarboxílico (Hpyzc) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de acetona. Luego se agregan 10 mL más de acetona y se agita con calentamiento a reflujo durante 4 horas. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se evapora hasta sequedad. El complejo se redissuelve en 5 mL de acetona, y el ácido pirazincarboxílico (insoluble) se filtra y se descarta. Se agregan 5 mL de *i*-prOH en la solución. Por evaporación lenta se obtiene un sólido policristalino verde oscuro. Se realizaron numerosos intentos de recrystalar el sólido con distintos solventes y mezclas para obtener monocristales adecuados para DRX lo cual no fue posible. Rendimiento: 42 %. AE experimental: C = 29,0; H = 5,1; N = 6,3%. AE calculado para  $\text{C}_{21}\text{N}_4\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C = 28,0; H = 4,5; N = 6,2%. IR: Bandas asociadas al ligando Hpyzc aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3115(w), 1726(sh) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1314(m) [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ], 1274(m) [ $\delta(\text{OH})_{\text{ip}}$ ], 1171(sh), 1150(sh), 1072(w), 1023(w), 1054(w), 882(w), 775(w) 698 (w) y 478(w) [anillo aromático].<sup>10</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2962(s), 2934(m), 2875(m), 1470(m), 1383(m), 1162(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a  $1759\text{ cm}^{-1}$  (s).

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pyzdc})]$ (9)**

Se disuelven 120 mg (0,59 mmol) de ácido 2,5-pirazindicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pyzdc}$ ) dihidratado en una mezcla preparada a partir de 28 mL de *i*-prOH y 15 mL de acetona (si es necesario se calienta). Luego se agregan 100 mg (0,121 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$ . La mezcla se agita a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla marrón verdosa obtenida se rotaevapora hasta sequedad. El complejo se redissuelve en 20 mL de acetona, y el  $\text{H}_2\text{pyzdc}$  (insoluble) se filtra y se descarta. La solución verde oscura obtenida se rotaevapora a sequedad. El sólido se suspende en éter dietílico (con un baño de ultrasonido se logra despegar más fácilmente el sólido del balón), se filtra y se deja secar al aire. Rendimiento: 75%. AE experimental: C, 26,56; H, 5,46; N, 5,00%. AE calculado para  $\text{C}_{22}\text{N}_4\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C, 27,92; H, 4,26; N, 5,92%. IR: Bandas asociadas al ligando  $\text{H}_2\text{pyzdc}$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3319(m,br) [ $\nu(\text{O}-\text{H})$ , sin enlace de hidrógeno]; 1736(w) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1602(m), 1277(w) [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ], 1172(w), 1032(w), 668(vw) y 420(vw) [anillo aromático].<sup>11</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2963(m), 2935(m), 2876(m), 1381(w), 887(w), 738(w).  $\nu(\text{NO})$  aparece a  $1751\text{cm}^{-1}$  (s).

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pym})]$ (10)**

Se disuelven 73 mg (0,91 mmol) de pirimidina (pym) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Al cabo de 7 días se obtienen cristales verdes poliédricos adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los cristales y se secan al aire. Rendimiento: 32 %. AE experimental: C = 27,5; H = 4,8; N = 6,5%. AE calculado para  $\text{C}_{20}\text{N}_4\text{H}_{40}\text{O}_1\text{Re}_1\text{Br}_4$ : C = 28,1; H = 5,0; N = 6,6%. IR: Bandas asociadas al ligando pirimidina aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3487(w), 3088(w), 1596(s), 1557(m), 1405(m), 1229(m), 1172(m), 816(m), 702(m), 641(w).<sup>12</sup> Bandas asociadas al  $\text{NBu}_4^+$  aparecen a ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2962(m), 2869(m), 1470(s), 897(w), 878(w), 743(m).  $\nu(\text{NO})$  aparece a  $1757\text{ cm}^{-1}$  (s).  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH/nm): 667, 467, 409 y 377 [ $\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ : 57, 791, 8096 y 4803 respectivamente].

#### **Síntesis de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]$ (11)**

Se disuelven 73 mg (0,91 mmol) de piridiazina (pyd) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta del solvente. Al cabo de 7 días se obtienen cristales verdes poliédricos adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los



cristales y se secan al aire. Rendimiento: 57 %. AE experimental: C = 28,0; H = 5,1; N = 6,5%. AE calculado para  $C_{20}N_4H_{40}O_1Re_1Br_4$ : C = 28,1; H = 5,0; N = 6,6%. IR: Bandas asociadas al ligando piridazina aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 3070(w), 1579(m), 1570(m), 1415(m), 1292(w), 1171(m), 1064 (m), 975(m), 772(s), 677(w).<sup>2</sup> Bandas asociadas al  $NBu_4^+$  aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 2963(s), 2868(s), 2369(w), 1471(s), 1376(w), 879(m), 736(s).  $\nu(NO)$  aparece a 1757  $cm^{-1}$ (s).  $\lambda_{max}$  (EtOH/nm): 666, 466, 409 y 376 [ $\epsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ : 63, 472, 4021 y 2669 respectivamente].

#### **Síntesis de $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(Him)]$ (12)**

Se disuelven 63 mg (0,91 mmol) de imidazol (Him) 99% de pureza y 50 mg (0,061 mmol) de  $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(EtOH)]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla verdosa obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta de la solución. Al cabo de 15 días se obtienen cristales verdes laminares adecuados para difracción de rayos X (si la cristalización ocurre más lentamente, el rendimiento disminuye). Se filtran los cristales obtenidos y se secan al aire. Rendimiento: 28 %. AE experimental: C = 28,2; H = 3,50; N = 6,44%. AE calculado para  $C_{19}N_4H_{40}O_1Re_1Br_4$ : C = 27,0; H = 4,76; N = 6,62%. IR: Bandas asociadas al ligando Him aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 3151(vw), 2371(vw), 2371(m), 2313(m), 1321(w), 1260(w), 1104(w), 1069(m), 653(m) y 606(m).<sup>13,14</sup> Bandas asociadas al  $NBu_4^+$  aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 2962(m), 2923(m); 2873(m) y 1470(m).  $\nu(NO)$  aparece a 1765  $cm^{-1}$ (s).

#### **Síntesis de $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(Hpz)]$ (13)**

Se disuelven 62 mg (0,91 mmol) de pirazol (Hpz) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(EtOH)]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta de la solución. Al cabo de 10 días cristaliza el producto como un sólido verde policristalino que se filtra y se deja secar al aire. Por evaporación lenta de la solución remanente se obtienen cristales verdes en forma de agujas adecuados para difracción de rayos X al cabo de 12 días. Rendimiento: 41%. AE experimental: C = 27,3; H = 4,95; N = 6,44%. AE calculado para  $C_{19}N_4H_{40}O_1Re_1Br_4$ : C = 27,0; H = 4,76; N = 6,62%. IR: Bandas asociadas al ligando Hpz aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 1457(m), 1355(m), 1152(w), 1135(s), 1135(s), 773(s), 665(m) y 619(w).<sup>15</sup> Bandas asociadas al  $NBu_4^+$  aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 2960(s), 2932(m), 2872(m), 1408(m), 1378(w), 1065(m), 1027(w), 886(w) y 737(m).  $\nu(NO)$  aparece a 1769  $cm^{-1}$ (s).

#### **Síntesis de $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(Htri)]$ (14)**

Se disuelven 63 mg (0,91 mmol) de 1,2,4-triazol (Htri) y 50 mg (0,061 mmol) de  $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(EtOH)]$  en 10 mL de EtOH. Luego se agregan 10 mL más de EtOH y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución amarilla obtenida se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta de la solución. Si al cabo de 48 horas aparece un sólido pulverento, filtrar la solución y descartar dicho sólido. Luego al cabo de 20 días se obtienen cristales verdes tipo agujas adecuados para difracción de rayos X. Se filtran los cristales obtenidos y se secan al aire. Rendimiento: 25 %. AE experimental: C = 25,2; H = 4,56 ; N = 8,04%. AE calculado para  $C_{18}N_5H_{39}O_1Re_1Br_4$ : C = 25,5; H = 4,64; N = 8,26%. IR: Bandas asociadas al ligando Htri<sup>2</sup> aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 3150(w), 3144(w), 1481(m), 1378(m), 1356(w), 1306(w), 1283(w), 1145(m), 1043(m), 997(m), 888(m) y 675(m). Bandas asociadas al  $NBu_4^+$  aparecen a ( $cm^{-1}$ ): 2960(m), 2933(w), 2871(m), 1470(m), 888(w), 738(w).  $\nu(NO)$  aparece a 1769 $cm^{-1}$  (s).

### **2.1.2. Comentarios sobre las síntesis**

Los complejos mononucleares anteriores se obtienen fácilmente a partir del complejo precursor  $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(EtOH)]$  por sustitución de una molécula de etanol coordinada por los respectivos ligandos (L) mediante la ecuación mencionada al comienzo de este capítulo. Para que ocurra la sustitución parece importante agregar un exceso de ligando respecto al complejo precursor. La relación molar



precursor:ligando utilizada en la mayoría de los casos es de 1:15. Cantidades mayores de ligando no producen un aumento significativo en el rendimiento ni tampoco se logra obtener el complejo disustituído. Además, en la mayoría de los casos resulta en la co-cristalización de producto impurificado con el ligando. Por otro lado, la disminución del exceso de ligando disminuye la cantidad obtenida del producto de interés.

El etanol fue una buena elección como solvente de reacción en los complejos **1**, **2**, **5**, **7**, **10**, **11**, **12**, **13** y **14** ya que los reactivos son solubles y además permite obtener muestras monocristalinas por evaporación lenta sin necesidad de recristalización. En los demás casos la mezcla de isopropanol/acetona fue lo más adecuado. Por un lado, la acetona permite aumentar la solubilidad de los ligandos en el isopropanol y por tanto tener todos los reactivos en disolución durante la reacción química. Además, al ser los productos muy solubles en acetona y poco solubles en isopropanol, permite obtener compuestos cristalinos por evaporación lenta de los complejos en esta mezcla de solventes. Es destacable que fueron medidas y resueltas las estructuras cristalinas en la mayoría de los complejos. Todos los complejos anteriores son solubles en metanol, etanol, acetona y acetonitrilo, y ligeramente solubles en agua e isopropanol.

En algunas ocasiones es necesario el calentamiento de la mezcla de reacción ya que por un lado se favorece la disolución de los reactivos, y por otro se favorece cinéticamente la reacción química.

En ciertas ocasiones se obtiene un sólido rojo oscuro en baja cantidad durante el agregado del precursor a la solución etanólica de ligando en la síntesis del complejo **5**, el cual resultó ser el complejo  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{O})_2(\text{pyz})_4][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ .<sup>41</sup>

## 2.2. Estudio por espectroscopia vibracional FT-IR

### 2.2.1. Introducción

Los espectros de los complejos mononucleares sintetizados se caracterizan por presentar bandas asociadas a los ligandos orgánicos y también al grupo Re-N-O. También es de esperar bandas asociadas al catión  $\text{NBu}_4^+$ , así como tensiones debido al enlace Re-Br. Respecto al catión, este presenta un patrón característico de tres bandas intensas en la región entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente correspondientes a estiramientos de enlaces C-H. Por otro lado, la energía de absorción en el infrarrojo del estiramiento del enlace Re-Br es usualmente bastante baja (menor a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) y por tanto no puede ser observada con los espectrómetros FT-IR empleados en esta tesis.

### 2.2.2. Análisis del grupo Re-NO

Un resumen no muy extenso respecto al comportamiento vibracional de los nitrosilcompuestos inorgánicos puede encontrarse en el libro de Nakamoto de espectroscopia infrarroja y Raman,<sup>15</sup> pero en particular el comportamiento vibracional en el infrarrojo para el core Re-NO fue vastamente estudiado y descrito por Machura en un review relativamente reciente.<sup>16</sup> Varios puntos son interesantes de destacar ya que los mismos también son observados en los nitrosilcomplejos de renio(II) sintetizados en esta tesis:

- Es de esperar que el grupo MNO presente  $\nu(\text{NO})$ ,  $\nu(\text{MN})$  y  $\delta(\text{MNO})$  en el espectro de estos complejos nitrosilados, pero por lo general solo se observa e identifica la  $\nu(\text{NO})$ .  $\nu(\text{MN})$  y  $\delta(\text{MNO})$  por lo general están solapadas dado que sus frecuencias son muy similares entre sí.
- La frecuencia de estiramiento para el NO no coordinado es 1870  $\text{cm}^{-1}$ , y cuando se une a un metal esta puede sufrir un corrimiento tanto a mayores como menores frecuencias. Este valor depende esencialmente del balance entre la interacción  $\sigma$  del NO a los orbitales  $d$  del metal, y la retrodonación de densidad electrónica del metal al NO. Si domina la donación de densidad electrónica del grupo NO al metal el enlace N-O se fortalece y por tanto la  $\nu(\text{NO})$  se corre a energías mayores. Por otro lado,

si predomina la retrodonación electrónica del metal al NO produce el llenado de orbitales  $\pi_{NO}^*$  y por tanto decrece  $\nu(\text{NO})$ . Otros factores como la configuración electrónica del metal, efectos electrónicos de otros ligandos, así como la carga total del complejo pueden generar un efecto sobre la  $\nu(\text{NO})$ . Por ejemplo al cambiar X en los complejos tipo  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{NO})\text{X}_5]$  (X = halógeno) la energía de la  $\nu(\text{NO})$  aumenta (aunque en forma opuesta a lo que se esperaría según la tendencia de la electroafinidad de los halógenos).

- Particularmente, las vibraciones  $\nu(\text{NO})$  de los complejos nitrosilados de renio suelen aparecer a números de onda menores que las del NO libre, generalmente entre  $1870$  y  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Esto refleja una considerable retrodonación electrónica desde el centro metálico y los orbitales  $\Pi_{\text{NO}}^*$ .

En todos los complejos obtenidos tanto mononucleares como polinucleares se observa la presencia de una banda en el infrarrojo correspondiente a  $\nu(\text{NO})$  bastante intensa alrededor de  $1759 \text{ cm}^{-1}$  (menor a  $1870 \text{ cm}^{-1}$ ) tal como se describe en la literatura,<sup>16</sup> La Figura 2.1 muestra el espectro infrarrojo del complejo  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  en donde se señala la banda correspondiente al estiramiento del enlace N-O.

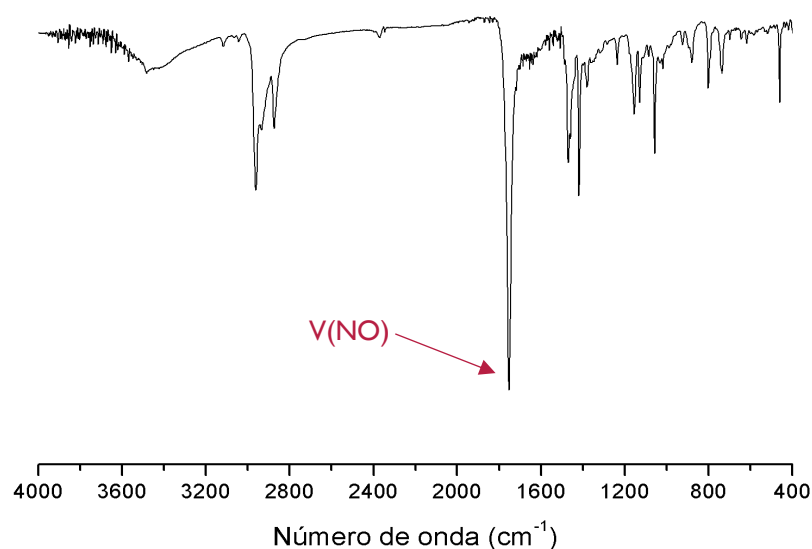


Figura 2. 1. Espectro FT- IR de  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ .

Como se observa en la figura 2.1, esta banda identifica claramente la presencia del grupo NO en los complejos sintetizados. Por tanto permite, por un lado, seguir la sustitución del EtOH por los diferentes ligandos L y por otro, asegurar que no hayan cambios en el core  $\{\text{Re}(\text{NO})\}^{3+}$ . Experimentalmente se observa que la sustitución de la molécula de EtOH (que posiblemente se encuentre en posición *trans* respecto al NO) por otro ligando neutro  $\Pi$ -aceptor en el complejo de partida, causa un incremento en  $\nu(\text{NO})$ . El ligando L compite con la transferencia electrónica del metal al grupo NO. Sin embargo, la variación en el  $\nu(\text{NO})$  no puede tomarse como una medida de la capacidad aceptora  $\Pi$  del ligando.<sup>16</sup> La Tabla 2.1 reúne las energías del  $\nu(\text{NO})$  de todos los complejos mononucleares de Re(II) sintetizados en esta tesis.

Tabla 2. 1. Frecuencias de absorción del estiramiento N-O para los complejos sintetizados.

Complejo	$\nu(\text{NO}) / \text{cm}^{-1}$	Complejo	$\nu(\text{NO}) / \text{cm}^{-1}$
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]^*$	1750	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpyzc})]$	1759
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]$	1770	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pyzdc})]$	1751
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]$	1751	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pym})]$	1757
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]$	1769	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]$	1757
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pyzdc})]$	1759	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]$	1765
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$	1754	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpz})]$	1769
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyzCN})]$	1760	$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Htri})]$	1769
$(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpz})]$	1759		

\* Este complejo se encuentra reportado en el apéndice III.

Los espectros de absorción en el infrarrojo de los demás complejos mononucleares pueden encontrarse en el apéndice VI. Estos no fueron incluidos aquí en el capítulo por ser todos muy similares al mostrado en la Figura 2.1.

### 2.2.3. Análisis de los ligandos orgánicos

Las bandas de absorción de los ligandos orgánicos (L) pueden clasificarse en dos grupos:

1. Bandas del anillo aromático (siempre presentes)
2. Bandas de los grupos funcionales sustituyentes

El corrimiento de las bandas características de los ligandos orgánicos da información valiosa acerca de la coordinación del ligando, ya que todos estos tienen la posibilidad de unirse a un metal ya sea a través de un heteroátomo del anillo aromático, a través del grupo funcional sustituyente si corresponde o de ambos dando lugar a especies polinucleadas. Las bandas en el IR pueden ser asignadas simplemente mediante comparación con el espectro infrarrojo del ligando orgánico libre correspondiente. En varios casos también se puede correlacionar los diferentes modos vibracionales de los ligandos con las absorciones correspondientes con la información disponible en bibliografía.

#### Efecto de la coordinación al centro metálico a través de un heteroátomo del anillo aromático

Comúnmente, las energías de los modos vibracionales donde interviene exclusivamente el anillo aromático suelen tener pequeñas modificaciones durante la coordinación en comparación con el ligando en la forma no coordinada (en general, corrimientos a mayores frecuencias).

La mayoría de los ligandos utilizados son derivados de la piridina o de la pirazina. Podemos entonces ver qué sucedería en el caso más simple de ambos, es decir cuando el sustituyente es un átomo de hidrógeno:

- **Pirazina:** Se observa que la banda a  $412 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al ligando libre es la más sensible a la coordinación, corriéndose a una frecuencia más alta ( $461 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando está coordinada, fenómeno observado también en otros complejos de pirazina.<sup>12,17</sup>
- **Piridina:** es de esperar también que las bandas correspondientes a la vibración del anillo aromático se corran a energías mayores.<sup>18,19</sup> La Tabla 2.2 muestra el corrimiento de las bandas más sensibles a la coordinación del anillo de piridina<sup>18</sup> en el compuesto  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]$  con respecto al ligando libre, y también la correspondiente asignación de las formas de vibración.

Tabla 2. 2 Influencia de la coordinación en algunas bandas del anillo de piridina en el compuesto I. Todos los valores fueron medidos experimentalmente.

Forma de vibración <sup>18</sup>	Ligando libre (cm <sup>-1</sup> )	Complejo (cm <sup>-1</sup> )
Q(C—C), β(CCH)	1581	1610
β(CCH)	1437	1450
Q(C—C), γ(CHC)	1030	1068
Q(N—C), Q(C—C)	748	760
γ(CHC), γ(CCC)	604	615
ρ(C—H), χ(C—C)	406	419

### Efectos en la coordinación a través de los grupos funcionales sustituyentes

Estas bandas refieren a los grupos funcionales unidos al anillo aromático, como el grupo ácido carboxílico (-COOH) en los complejos donde L = Hnic, Hpyzc, H<sub>2</sub>pydc y H<sub>2</sub>pyzdc, y el grupo nitrilo (-CN) en los complejos con L = 4-pyCN y pyzCN. Las energías de las bandas en las que el grupo sustituyente participa en el modo vibracional podrán verse más o menos alteradas con la coordinación. Veamos los dos casos:

- **Grupo ácido carboxílico:** El patrón de absorción en el IR es sustancialmente diferente si el carboxilato se encuentra protonado o no. El ácido carboxílico protonado dará lugar a una banda de absorción correspondiente al estiramiento del grupo C=O entre 1679 y 1750 cm<sup>-1</sup> y a otra banda debida al estiramiento del enlace C-OH entre 1200 y 1300 cm<sup>-1</sup>. Al deprotonarse, ambos oxígenos pasan a ser equivalentes por resonancia, y por tanto habrá dos bandas características referentes al modo simétrico y asimétrico de estiramiento del grupo -COO<sup>-</sup>. Una de ellas (ν<sub>as</sub>) se observa en el rango 1540-1650 cm<sup>-1</sup> mientras que la otra (ν<sub>s</sub>) entre 1300 -1420 cm<sup>-1</sup>.<sup>20</sup> Asimismo, si el ligando está deprotonado es posible distinguir de qué modo se encuentra coordinando el mismo a un catión metálico (Figura 2.2) teniendo en consideración el valor de Δ[ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) - ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)].<sup>15</sup> Sin duda, la espectroscopía infrarroja es una herramienta poderosa para poder identificar el modo de coordinación de un ligando con más de un átomo donador como los que se emplean en esta tesis, cuando no se puede determinar la estructura por difracción de rayos X.

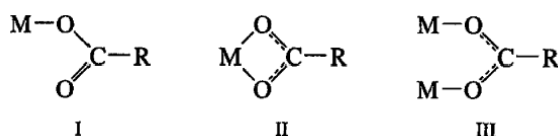


Figura 2. 2. Modos de coordinación del grupo carboxilato.<sup>15</sup>

- **Grupo nitrilo:** Los nitrilos orgánicos (R-C≡N) pueden coordinar centros metálicos a través de su átomo de nitrógeno terminal. Al formarse el complejo por lo general se observa un aumento de la energía de ν(CN) respecto al ligando libre (usualmente entre 2210 y 2260 cm<sup>-1</sup>).<sup>15</sup>

Todos los compuestos de coordinación sintetizados que presentan un ligando orgánico con un grupo sustituyente (ya sea ácido carboxílico o nitrilo) presentan un corrimiento despreciable de las bandas de absorción asociadas a dichos grupos sustituyentes (Tabla 2.3). Esto apoya la hipótesis de que dichos grupos sustituyentes no se encuentran coordinados al metal, y que, por tanto, esta se da a través de un heteroátomo del anillo aromático. Dicha hipótesis pudo ser verificada en la mayoría de los casos mediante DRX de monocristal.

Tabla 2. 3. Energías de los modos vibracionales característicos de los sustituyentes –COOH y –CN en los complejos sintetizados. Entre paréntesis se muestra el valor medido de dicha energía en el ligando libre.

Compuesto	$\nu(\text{C=O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) / \text{cm}^{-1}$
<b>3</b> (L = Hnic)	1716 (1716)	1058 (1053)	--
<b>4</b> (L = H <sub>2</sub> pydc)	1732 y 1705* (1725)	1313 y 1304* (*)	--
<b>8</b> (L = Hpyzc)	1726 (1718)	1274 (1273)	--
<b>9</b> (L = H <sub>2</sub> pyzdc)	1736 (1720)	1277 (1274)	--
<b>2</b> (L = 4-pyCN)	--	--	2241 (2242)
<b>6</b> (L = pyzCN)	--	--	2246 (2247)

♦ Se observan dos valores distintos dado que uno de los dos grupos –COOH del ligando interacciona mediante un enlace de hidrógeno con una molécula de isopropanol de cristalización mientras que el otro no. ♠ No se observa al estado sólido por la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre grupos –COOH.<sup>6</sup>

## 2.3. Caracterización por DRX

A continuación, se analizan las estructuras cristalinas de los compuestos mononucleares en que fue posible la obtención de cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Los parámetros de resolución estructural se encuentran agrupados en el apéndice IV, y los códigos de colores empleados para la representación de los átomos en las figuras está listado en el apéndice III.

### Estructura cristalina de (NBu<sub>4</sub>)[Re(NO)Br<sub>4</sub>(py)]

El complejo **I** consiste en unidades discretas de aniones [Re(NO)Br<sub>4</sub>(py)]<sup>-</sup> y cationes NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> los cuales se mantienen unidos entre sí mediante interacciones electrostáticas e interacciones de Van de Waals. Una vista en perspectiva de la estructura se observa en la Figura 2.3 y en la Tabla 2.4 se muestran algunas distancias de enlace seleccionadas.

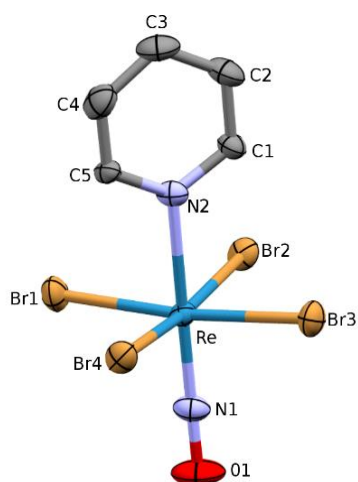


Figura 2. 3. Vista en perspectiva del anión [Re(NO)Br<sub>4</sub>(py)]<sup>-</sup> de **I** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 4. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo I.

Distancias (Å)			
Re-N1	1,731(5)	Re-Br3	2,5048(8)
Re-N2	2,219(4)	Re-Br4	2,5172(8)
Re-Br1	2,5063(9)	N1-O1	1,175(6)
Re-Br2	2,5268(8)		
Ángulos (°)			
N1-Re-N2	178,53(19)	Br4-Re-Br2	89,76(2)
Re-N1-O1	178,8(5)	N1-Re-Br2	95,04(16)
Br3-Re-Br2	173,02(2)	N2-Re-Br2	85,67(10)

Cada unidad de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]^-$  contiene un átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada, unido a cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial y por el grupo nitrosilo y el ligando piridina en las posiciones axiales. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado 0,144(3) Å del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo. La distancia Re-NO vale 1,731(5) Å y la distancia N1-O1 es de 1,175(6) Å. El ángulo entre los átomos Re-N1-O1 es prácticamente lineal siendo de 178,8(5) Å.

Las distancias de enlace Re-Br varían entre 2,5048(5) Å y 2,5268(8) Å por lo que puede decirse que son significativamente similares y que coinciden con lo esperado en bibliografía.<sup>16</sup> Los ángulos de enlace Br1-Re-Br4 y Br2-Re-Br3 son 173,8(5)° y 173,02(2)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia la py. Con respecto a los otros ángulos de enlace Br-Re-Br, estos varían entre 88,0(3)° y 91,7(2)°. Los ángulos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-Re-N, en especial Br2-Re-N2 (85,9(10)° y Br2-Re-N1 (91,98(16)°) cerrándose hacia la py. El anillo de py es plano, y las distancias C-C y C-N están en acuerdo con lo reportado al estado sólido para la piridina libre.<sup>21</sup>

Los monómeros  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]^-$  se encuentran dispuestos espacialmente formando dímeros unidos por interacciones tipo  $\pi$ -stacking entre anillos de piridina. La distancia entre los centroides de los anillos de piridina es de 3,823 Å y el ángulo de desplazamiento vale 10,57°. Éste último es el ángulo definido entre el vector que une los centroides de los anillos y el vector normal al plano de unos de los anillos<sup>22</sup>; el mismo es utilizado para caracterizar las interacciones de  $\pi$ -stacking. Teniendo en cuenta estos valores se espera que las interacciones por  $\pi$ -stacking sean débiles. Asimismo, las unidades aniónicas interactúan entre sí mediante contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  intermoleculares ( $d_{\text{Br1-Br4i}} = 3,9927(13)$  Å, código de simetría(i) = 1-x, 1-y, 1-z) que se propagan a lo largo del eje cristalográfico *a* (observar las líneas celestes punteadas en la Figura 2.4). De esta manera, las distancias  $\text{Re}\cdots\text{Re}$  intermoleculares más próximas encontradas se dan tanto a través del eje cristalográfico *a* a través de los contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  ( $d_{\text{Re-Reii}} = 8,894$  Å, código de simetría (ii) = 1-x, 1-y, 1-z) como del eje cristalográfico *c* ( $\pi$ -stacking;  $d_{\text{Re-Reii}} = 8,580$  Å, código de simetría (ii) = 1-x, 2-y, 1-z).

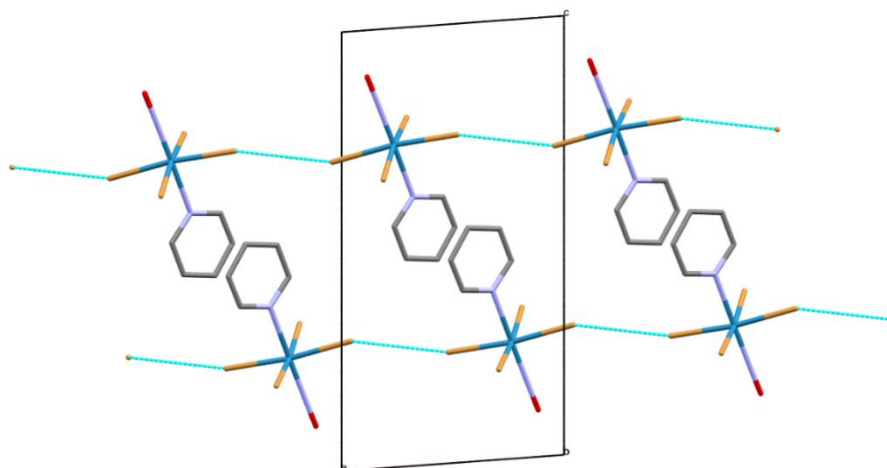


Figura 2. 4. Empaquetamiento de los aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]^-$  en el complejo **1** visto a lo largo del eje  $a$ . Las líneas punteadas celestes representan los contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ . Los hidrógenos y los cationes  $\text{NBu}_4^+$  se omiten por claridad.

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]$

El complejo **2** consiste en unidades discretas de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]^-$  y cationes  $\text{NBu}_4^+$  en relación molar 1:1 los cuales se mantienen unidos entre sí principalmente por atracciones electrostáticas. Una vista en perspectiva de la estructura del anión se observa en la Figura 2.5 y en la Tabla 2.5 se muestran algunas distancias de enlace seleccionadas.

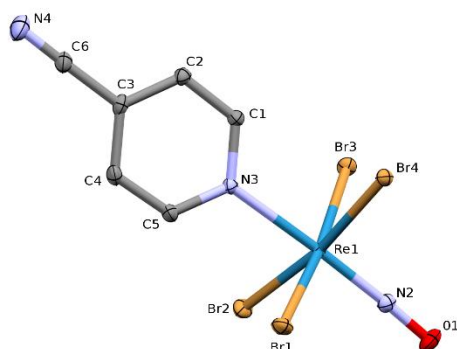


Figura 2. 5. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]^-$  de **2** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 5. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **2**.

Distancias (Å)			
Re1-N2	1,743(2)	Re1-Br3	2,5235(4)
Re1-N3	2,232(2)	Re1-Br4	2,5324(4)
Re1-Br1	2,5142(4)	N2-O1	1,177(3)
Re1-Br2	2,5211(4)		
Ángulos (°)			
N2-Re1-N3	177,70(9)	Br2-Re1-Br4	171,69(1)
Re1-N2-O1	176,2(18)	N2-Re1-Br2	92,10(7)
Br1-Re1-Br3	174,44(1)	N3-Re1-Br2	85,79(5)

Cada unidad de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]^-$  consiste en un átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada rodeado por cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial, el grupo nitrosilo y el ligando 4-pyCN en las posiciones axiales. El ligando orgánico se encuentra coordinado a través del nitrógeno piridínico, dejando el grupo nitrilo libre. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado 0,146 Å del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo. Las distancias de enlace Re1-N2 y N2-O1 son 1,743(2) Å y 1,177(3) Å respectivamente. El ángulo definido por los átomos Re1-N2-O1 es de 176,2(18)°, por lo que el grupo NO es prácticamente lineal.

Las distancias de enlace Re-Br varían entre 2,5142(4) Å y 2,5324(4) Å por lo que puede decirse que son similares entre sí. Los ángulos de enlace Br1-Re1-Br3 y Br2-Re1-Br4 son 174,44(1)° y 171,69(1)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia el ligando orgánico. Los ángulos rectos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-Re-N, en especial Br2-Re1-N3 (85,79(5)°) y Br4-Re-N2 (95,63(7)°). El anillo aromático de la 4-pyCN es plano, y las distancias C-C y C-N en él son similares a las encontradas en la molécula libre al estado sólido.<sup>23</sup>

En cuanto al empaquetamiento de aniones en el cristal no se observa la formación de enlaces de hidrógeno, interacciones tipo  $\pi$ -stacking o contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ . La distancia más próxima entre átomos de renio es de 7,1397(6) Å [ $\text{Re1-Re1}^{\text{ii}}$ ; código de simetría (ii) = 1-x, -y, -z].

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]$

El empaquetamiento del complejo **3** está dado por interacciones electrostáticas entre aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]^-$  y cationes  $\text{NBu}_4^+$ . Hay dos unidades cristalográficamente independientes de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]^-$  con parámetros estructurales significativamente similares (Tabla 2.6). Una vista en perspectiva del anión se observa en la Figura 2.6.

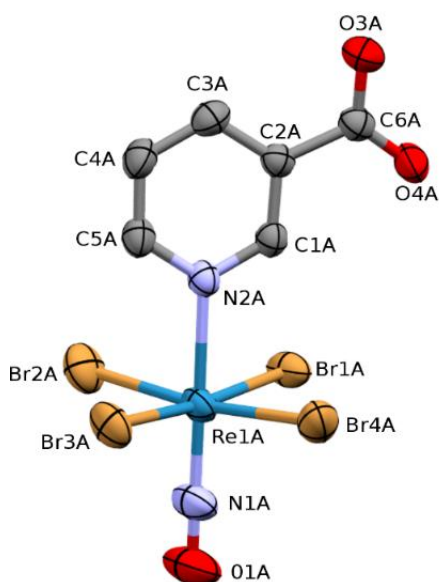


Figura 2. 6. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]^-$  de **3** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad. La otra unidad cristalográfica presenta la misma numeración, pero con la letra B.



Tabla 2. 6. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **3**.

Distancias (Å)			
ReIA-NIA	1,743(6)	ReIB-NIB	1,738(5)
ReIA-N2A	2,226(4)	ReIB -N2B	2,228(4)
ReIA-ABrIA	2,5255(9)	ReIB -BrIB	2,5227(9)
ReIA-Br2A	2,5073(9)	ReIB -Br2B	2,5171(8)
ReIA-Br3A	2,5137(10)	ReIB -Br3B	2,5104(7)
ReIA-Br4A	2,5253(9)	ReIB -Br4B	2,5175(7)
NI-OIA	1,164(9)	NI-OIB	1,167(8)
Ángulos (°)			
ReIA-NIA-OIA	176,9(7)	ReIB-NIB-OIB	179,7(7)
NIA-ReIA-N2A	177,3(3)	NIB-ReIB-N2B	178,2(2)
BrIA-ReIA-Br3A	174,03(3)	BrIB-ReIB-Br3B	173,23(3)
Br2A-ReIA-Br4A	172,23(3)	Br2B-ReIB-Br4B	173,51(3)
NIA-ReIA-BrIA	91,7(2)	NIB-ReIB-BrIB	92,8(2)
NIA-ReIA-Br3A	94,3(2)	NIB-ReIB-Br3B	94,0(2)
N2A-ReIA-BrIA	86,49(12)	N2B-ReIB-BrIB	86,86(12)
N2A-ReIA-Br3A	87,55(12)	N2B-ReIB-Br3B	86,37(12)
O2A-C6A-O3A	123,9(5)	O2B-C6B-O3B	123,5(5)

Cada unidad de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]^-$  consiste en un átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada unido a cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial y por el grupo nitrosilo y el ligando ácido nicotínico en las posiciones axiales. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado 0,149 Å en la unidad A y 0,144 Å en la unidad B del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo. La distancia Re-NO es 1,769(6) Å en la unidad A y 1,738(5) Å en la unidad B. En cuanto a las distancias NI-OI son 1,164(9) y 1,167(8) Å en la unidad A y B respectivamente. Las distancias de enlace Re-Br varían entre 2,5073(9) Å y 2,5255(9) Å por lo que puede decirse que son similares entre sí. Los ángulos de enlace BrIA-ReIA-Br3A y Br2A-ReIA-Br4A son 174,03(3)° y 172,23(3)° respectivamente. Los ángulos de enlace BrIB-ReIB-Br3B y Br2B-ReIB-Br4B son 173,23(3)° y 173,51(3)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia el Hnic. Con respecto a los otros ángulos de enlace Br-Re-Br estos varían entre 89,23(2)° y 90,52(3)°.

El anillo de Hnic es plano, y las distancias C-C y C-N están en acuerdo con lo reportado para la Hnic libre.<sup>21</sup> El grupo ácido carboxílico es prácticamente coplanar con el anillo aromático, siendo el ángulo diedro entre el plano del anillo aromático y el plano definido por los átomos del grupo carboxilato (C6, O2 y O3) de 10,83° para el anión A y 14,49° en el anión B.

En cuanto al arreglo supramolecular de aniones en **3** se observa un doble enlace de hidrógeno que conecta un grupo ácido carboxílico de un anión A con otro de un anión B, dando lugar a dímeros de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]^-$ . Estos se caracterizan por tener una distancia  $\text{O}A \cdots \text{O}B$  de 2,571(5) y 2,703(5) Å, una distancia  $\text{O}2A \cdots \text{H}$  de 2,066 Å y una distancia  $\text{O}3B \cdots \text{H}$  de 2,184 Å. El ángulo  $\text{O}2A\text{-H-O}2B$  vale 119,5° y el ángulo  $\text{O}3A\text{-H-O}3B$  vale 121,35°. Una vista en detalle de estos enlaces de hidrógeno se muestra en la Figura 2.7.

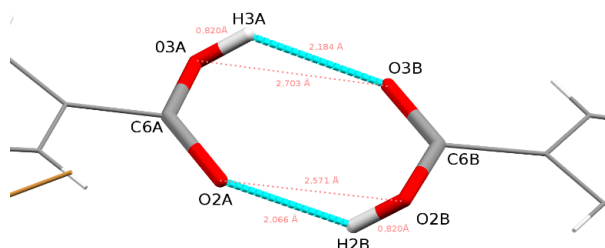


Figura 2. 7. Enlaces de hidrógeno diméricos en el compuesto **3** (líneas celestes). En rojo se denotan las distancias características de dicho enlace.

Además, existen interacciones tipo  $\Pi$ -stacking entre anillos de piridina cristalográficamente equivalentes de dos dímeros contiguos, dando lugar a tetrámeros supramoleculares de aniones (mostrado en la Figura 2.8). No se observan contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ . Las distancias Re-Re más cercanas son 8,3794(5) Å [ $\text{ReIA}\cdots\text{ReIB}^i$ ; código de simetría(i) = 1+x, y, z] y 8,582(5) Å [ $\text{ReIB}\cdots\text{ReIB}^{ii}$ ; código de simetría(ii) = 1-x, 1-y, 1-z].

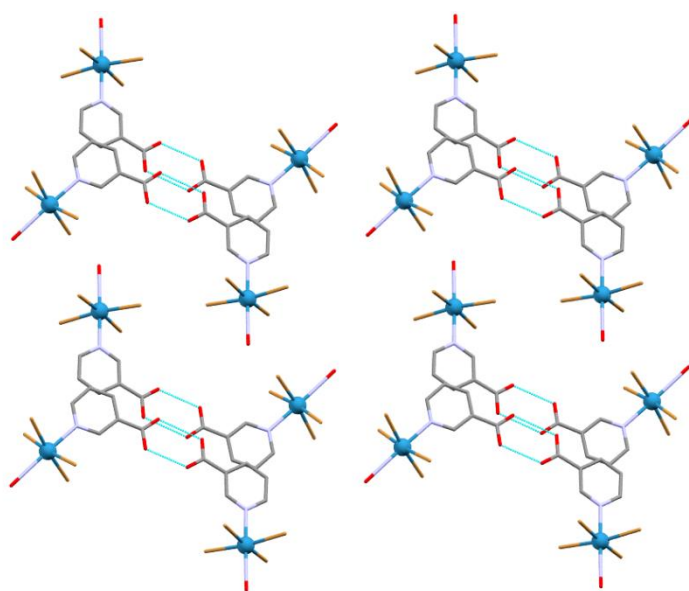


Figura 2. 8. Proyección a lo largo del eje cristalográfico *a* donde se puede apreciar el arreglo supramolecular de los aniones en **3**. Las líneas punteadas refieren a los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Los cationes  $\text{NBu}_4^+$  así como los hidrógenos se omiten por claridad.

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})] \cdot i\text{-prOH}$

El complejo **4** consta de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})]^-$ , cationes  $\text{NBu}_4^+$  y moléculas de isopropanol de cristalización, en relación molar 1:1:1. Una vista parcial en perspectiva de la estructura del anión se observa en la Figura 2.9 y en la Tabla 2.7 se han seleccionado algunas distancias y ángulos de enlace.

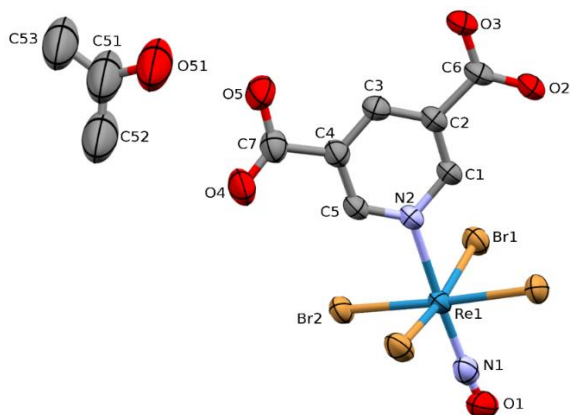


Figura 2. 9. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})]^-$  y la molécula de *i*-prOH en **4** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 7. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo 4.

Distancias (Å)			
ReI-NI	1,830(6)	ReI-Br3	2,5092(8)
ReI-N2	2,230(4)	ReI-Br4	2,5413(8)
ReI-Br1	2,5092(7)	NI-OI	0,976(9)
ReI-Br2	2,5087(7)		
Ángulos (°)			
NI-ReI-N2	177,6(2)	Br2-ReI-Br4	176,59(3)
ReI-NI-OI	176,1(7)	NI-ReI-Br2	93,5(2)
Br1-ReI-Br3	170,49(3)	N2-ReI-Br2	88,0(1)

Cada unidad de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})]^-$  consiste en un átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada unido a cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial, y por el grupo nitrosilo lineal y el ligando  $\text{H}_2\text{pydc}$  en las posiciones axiales. El ligando  $\text{H}_2\text{pydc}$  se encuentra coordinado al átomo de renio a través del nitrógeno aromático, y los grupos ácidos carboxílicos se encuentran protonados y no coordinados. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado 0,141 Å del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo. La distancia de enlace Re-NO es 1,830(6) Å y la distancia NI-OI es de 0,976(9) Å.

Las distancias de enlace Re-Br varían entre 2,5087(7) Å y 2,5413(8) Å por lo que puede decirse que son significativamente iguales y que coinciden con lo encontrado en otros nitrosil compuestos de Re(II)<sup>16</sup>. La ligera desviación de la distancia de enlace ReI-Br4 respecto a los otras tres puede deberse a la participación del bromo como aceptor en un enlace de hidrógeno (ver más adelante). Los ángulos de enlace BrI-Re-Br3 y Br2-Re-Br4 son 170,49(3)° y 176,59(3)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia el ligando orgánico. Con respecto a los otros ángulos de enlace Br-Re-Br estos varían entre 89,35(3)° y 90,50(2)°. Los ángulos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-Re-N, en especial BrI-ReI-N2 (84,6(1)°) y Br3-ReI-NI (96,0(2)°) cerrándose hacia el ligando  $\text{H}_2\text{pydc}$ .

El anillo aromático del ligando  $\text{H}_2\text{pydc}$  es plano, y las distancias C-C y C-N están en acuerdo con lo reportado en bibliografía para la molécula libre al estado sólido.<sup>24</sup> El ángulo interplanar entre el plano del anillo y el plano definido por los átomos C6-O2-O3 es 6,65° y el homólogo con el plano definido por los átomos C7-O4-O5 es 10,23°; esto significa que ambos grupos ácido carboxílico son prácticamente coplanares con el anillo aromático.

El arreglo supramolecular es un poco más complejo que los observados en los compuestos analizados anteriormente. Se pueden observar los siguientes enlaces de baja energía:

- *Enlaces de hidrógeno entre grupos ácido carboxílico:* Se observa un doble enlace de hidrógeno que conecta un grupo ácido carboxílico de dos aniones equivalentes, dando lugar a dímeros de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})]^-$ . Estos se dan a través de los grupos ácidos carboxílicos numerados como C6, y conecta el O2 de una unidad con el O3 de la otra unidad (Figura 2.10). Ambas distancias O2...O3 miden 2,605(9)Å.

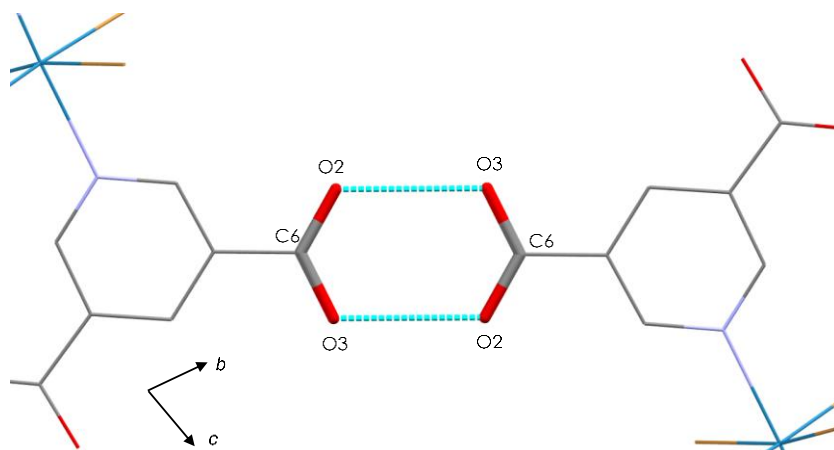


Figura 2. 10. Vista parcial del complejo **4** mostrando el doble enlace de hidrógeno entre grupos ácido carboxílico (línea punteada celeste) y la numeración de los átomos involucrados.

- *Enlaces de hidrógeno grupo ácido carboxílico-isopropanol (Figura 2.11)*: Se observa la presencia de enlaces de hidrógeno O5 de un grupo ácido carboxílico (el definido por C7) y el oxígeno de la molécula de isopropanol de cristalización (O5I). La distancia observada entre O5 y O5I es de 2,57(1) Å (Figura 2.11).
- *Enlaces de hidrógeno isopropanol-ligando bromuro (Figura 2.11)*: Este tipo de enlace se observa entre Br3 (aceptor) y el oxígeno O5I de la molécula de isopropanol (donor). La distancia Br3...O5I observada es 3,62(1) Å, y la distancia Br3...H5I mide 2,679 Å. El ángulo definido por los átomos Br3-H5I-O5I es de 163,8°. Dada las características de los átomos involucrados así como por los parámetros estructurales entre el átomo aceptor y donador (ángulo y distancias) es de esperar que este enlace de hidrógeno sea significativamente débil.<sup>25</sup>
- *Contactos Br...Br (Figura 2.11)*: Se observan distancias intermoleculares Br...Br bastante pequeñas, cuya separación mide 3,7315(7) Å (< 3,90 Å que corresponde a la suma de los radios de van der Waals).<sup>26-29</sup> Es a lo largo de ellos que se observan la menor distancia Re...Re intermolecular, siendo esta de 8,6877(4) Å.

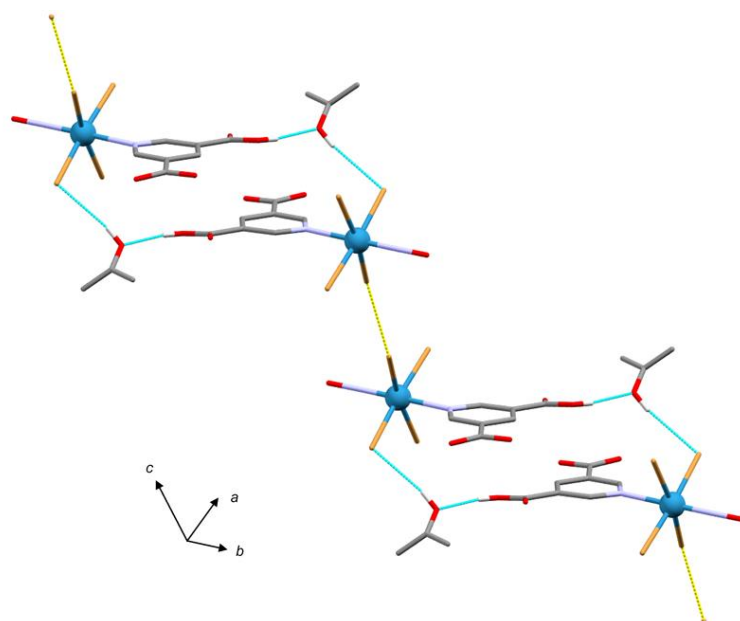


Figura 2. 11. Vista parcial del empaquetamiento de **4**. La línea punteada amarilla representa los contactos Br...Br intermoleculares, y las líneas celestes punteadas representan los enlaces de hidrógeno O-H...Br y O-H...O.

Los enlaces de hidrógeno isopropanol-COOH junto con los enlaces de hidrógeno isopropanol-bromuro dan lugar a arreglos de forma rectangular que implica dos aniones complejos y dos moléculas de isopropanol. A su vez, estos se conectan mediante contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ , dando un arreglo tipo escalera paralelo a la diagonal de cara de la celda unidad. Los planos definidos por las interacciones supramoleculares anteriores se encuentran interconectados perpendicularmente mediante enlaces de hidrógenos diméricos entre grupos ácido carboxílicos adyacentes. La Figura 2.12 muestra una proyección de la estructura a lo largo del eje cristalográfico  $b$ , donde se pueden observar desde otra perspectiva los distintos enlaces de baja energía que contribuyen al empaquetamiento cristalino.

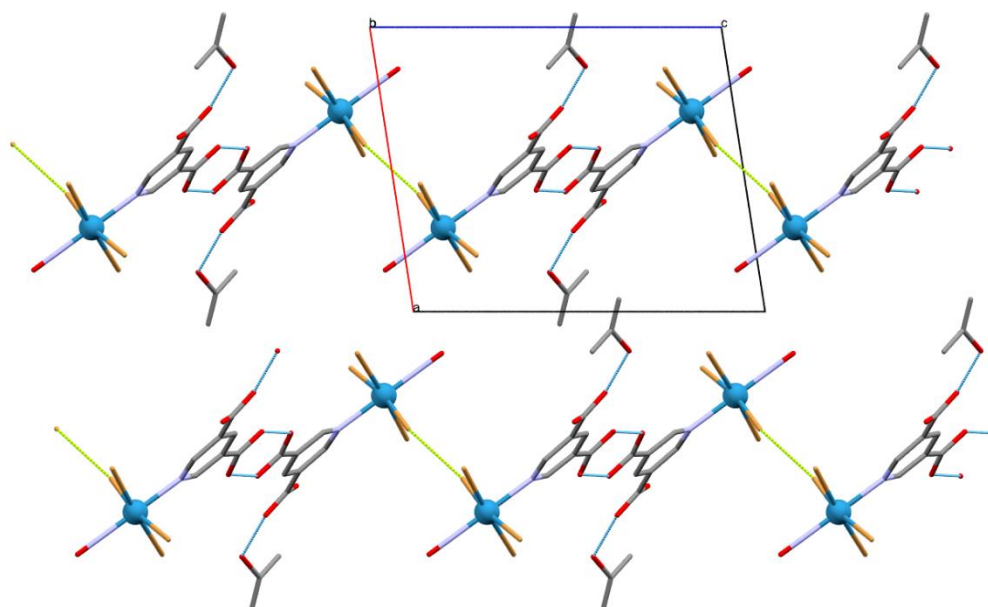


Figura 2. 12. Vista de **4** a lo largo del eje cristalográfico  $b$ , mostrando interacciones de hidrógeno intermoleculares (línea punteada celeste) así como los contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  (línea punteada amarilla).

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$

El complejo **5** consiste en unidades discretas de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4\text{pyz}]^-$  y cationes  $\text{NBu}_4^+$  los cuales se mantienen unidos entre sí mediante interacciones electrostáticas. Una vista en perspectiva de la estructura se observa en la Figura 2.13 y en la Tabla 2.8 se han seleccionado algunas distancias y ángulos de enlace relevantes.

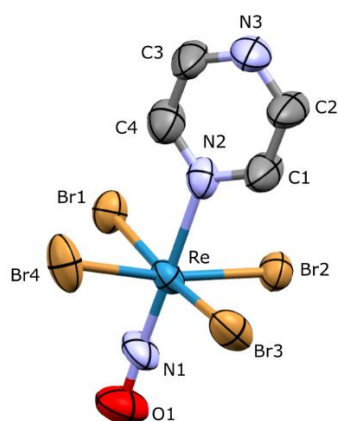


Figura 2. 13. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  de **5** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 8. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo 5.

Distancias (Å)			
Re-N1	2,215(14)	Re-Br3	2,517(4)
Re-N2	1,688(15)	Re-Br4	2,517(4)
Re-Br1	2,518(5)	N1-O1	1,21(2)
Re-Br2	2,513(3)		
Ángulos (°)			
N1-Re-N2	177,6(7)	Br2-Re-Br3	89,49(9)
Re-N1-O1	176,2(18)	N1-Re-Br2	96,3(7)
Br1-Re1-Br4	174,05(7)	N2-Re-Br2	83,0(4)

El anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  está compuesto por el átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada, unido a cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial y por el grupo nitrosilo y el ligando pirazina en las posiciones axiales. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo (0,160 Å). El fragmento Re-NO es prácticamente lineal, siendo el ángulo Re-N1-O1 de 176,2(18) Å, y a su vez se encuentra prácticamente alineado con el nitrógeno de la pirazina ( $\angle \text{N1-Re-N2} = 177,6(7) \text{ Å}$ ). La distancia Re-NO es de 1,688(15) Å y distancia N1-O1 vale 1,21(2) Å. Las distancias de enlace Re-Br son significativamente similares, variando entre 2,513 Å y 2,517 Å. Los ángulos de enlace Br2-Re-Br4 y Br1-Re-Br3 son 174,6(1)° y 174,06(1)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia la pyz. Con respecto a los otros ángulos de enlace Br-Re-Br estos varían entre 83,0(4)° y 90,6(1)°. Los ángulos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-Re-N, en especial Br2-Re-N2 (83,0(4)°) y Br1-Re-N2 (86,7(4)°) cerrándose hacia la pyz, siendo los principales responsables de la distorsión. El anillo de pirazina es plano, y las distancias C-C y C-N son similares con las reportadas en bibliografía para la pirazina libre al estado sólido.<sup>30</sup>

El empaquetamiento de los aniones forma un arreglo supramolecular particular en forma de dímeros. La distancia  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  intermolecular más corta da lugar a contactos bromo-bromo ( $d_{\text{Br}2-\text{Br}2\text{i}} = 3,639(6) \text{ Å}$ , código de simetría(i) = -x, 1-y, 2-z. Dicha distancia  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  es menor a la de la suma de los radios de Van der Waals. La distancia Re-Re intermolecular más corta es de 8,61(1) Å, y se observa a través del mencionado contacto  $\text{Br}2-\text{Br}2\text{i}$  (Figura 2.14). No se observa interacción tipo  $\pi$ -stacking entre anillos aromáticos dada la poca proximidad entre ellos (la distancia entre centroides es 8,91 Å, a través del eje a).

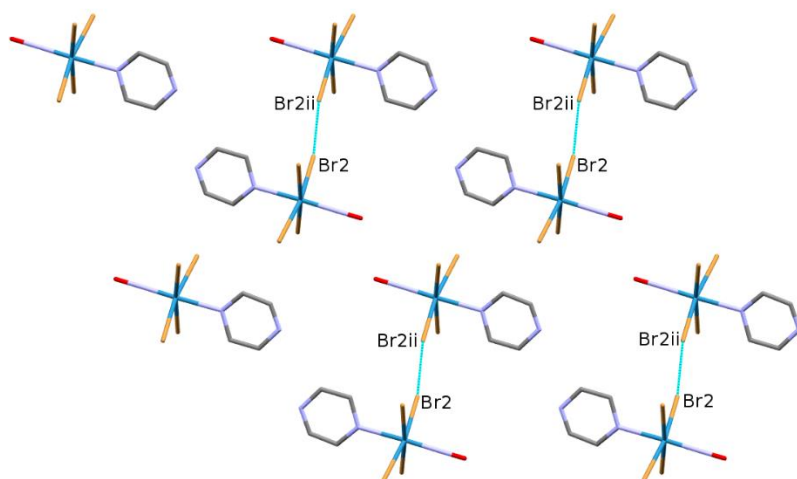


Figura 2. 14. Vista parcial del empaquetamiento del anión complejo 5 a lo largo del eje cristalográfico b, en donde se muestran las distancias  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  más cortas (línea celeste). Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad.

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpyz})]$

El estudio estructural del compuesto **7** revela que el mismo está compuesto por cationes  $\text{NBu}_4^+$  y aniones complejos  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpyz})]^-$  en una relación molar 1:1, los cuales se mantienen unidos por interacciones electroestáticas. Una vista en perspectiva del anión se observa en la Figura 2.15.

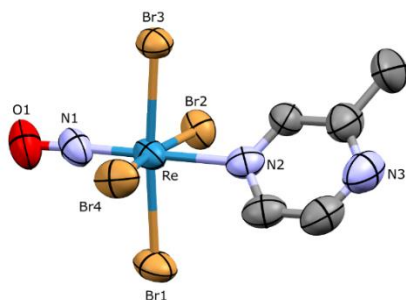


Figura 2. 15. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpyz})]^-$  de **7** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 9. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **7**.

Distancias (Å)			
Re-N1	1,749(7)	Re-Br3	2,5161(7)
Re-N2	2,241(5)	Re-Br4	2,507(1)
Re-Br1	2,5150(9)	N1-O1	1,18(1)
Re-Br2	2,5087(9)		
Ángulos (°)			
N1-Re-N2	179,7(3)	Br4-Re-Br1	90,99(4)
Re-N1-O1	178,1(7)	N2-Re-Br1	87,5(1)
Br4-Re-Br2	171,62(3)	N2-Re-Br2	85,9(1)

En la Tabla 2.9 pueden observarse algunos ángulos y distancias de enlace del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpyz})]^-$ . El átomo de renio se encuentra coordinado a cuatro ligandos bromuro, un ligando nitrosilo, y a un ligando metilpirazina. La geometría alrededor del renio es octaédrica, y los bromuros definen el plano ecuatorial. El renio se encuentra 0,149 Å desplazado hacia el nitrosilo del plano delimitado por los bromuros. Las distancias Re-Br están en el rango de 2,507(1)-2,5150(9) Å. Los ángulos N2-Re-Br2 y N2-Re-Br4, los cuales miden 85,71(1)° y 85,9(1)° respectivamente, dan cuenta de cómo los ligandos bromuro se cierran hacia el ligando orgánico. La distancia Re-N1 es de 1,749(7) Å y la distancia N1-O1 es de 1,18(1) Å. El grupo Re-NO es prácticamente lineal, siendo el ángulo definido por los tres átomos de 178,1(7)°. El ligando mpyz se encuentra coordinando al renio a través del nitrógeno aromático que se encuentra más alejado del grupo metilo. La distancia Re-N(ligando) vale 2,241(5) Å. El anillo de mpyz es plano, y sus ángulos y enlaces no se ven afectados prácticamente por la coordinación, en comparación con lo reportado en bibliografía para la metilpirazina al estado sólido.<sup>31</sup>



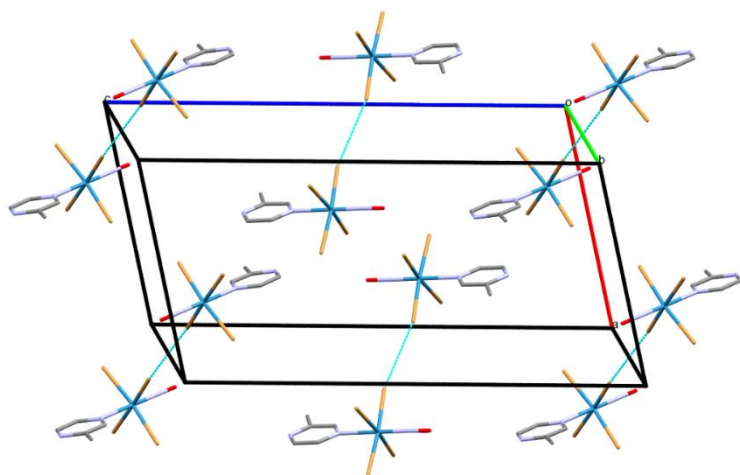


Figura 2.16. Vista parcial del empaquetamiento del anión complejo **7** a lo largo del eje cristalográfico *b*, en donde se muestran las distancias Br...Br más cortas (línea celeste). Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad.

Se observan interacciones de tipo  $\pi$ -stacking entre anillos de mpyz de diferentes aniones [ $d(C-C) = 3,646$  Å;  $\angle P_{CC} = 21,60^\circ$ ] tal como se observa en la Figura 2.16. Además, existen contactos Br...Br interanionicos [ $d_{Br3-Br3i} = 3,9125(9)$  Å; operación de simetría (i) =  $2-x, 1-y, 1-z$ ]. Ambas interacciones dan lugar a un arreglo supramolecular de cadenas de aniones, a lo largo del eje cristalográfico *c*. La menor distancia Re...Re observada es de  $8,1481(6)$  Å, dada entre átomos relacionados por la operación de simetría  $1-x, y, 1/2-z$ .

### Estructura cristalina de $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(pym)]$

La estructura del compuesto **10** muestra aniones  $[Re(NO)Br_4(pym)]^-$  y cationes  $NBu_4^+$  en una relación molar 1:1. Una vista en perspectiva de la estructura del anión se observa en la Figura 2.17, y en la Tabla 2.10 se han seleccionado algunos ángulos y distancias de enlace.

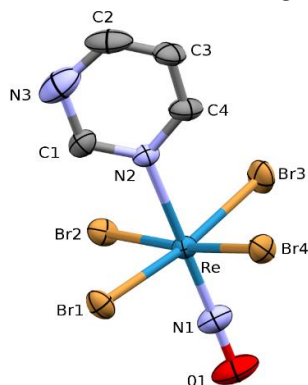


Figura 2. 17. Vista en perspectiva del anión  $[Re(NO)Br_4(pym)]^-$  de **10** mostrando la numeración de los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 10. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **10**.

Distancias (Å)			
Re-N1	1,733(6)	Re-Br3	2,5237(13)
Re-N2	2,228(5)	Re-Br4	2,5232(11)
Re-Br1	2,5199(12)	N1-O1	1,190(9)
Re-Br2	2,5176(10)		
Ángulos (°)			
N1-Re-N2	178,8(2)	Br4-Re-Br1	89,96(3)
Re1-N1-O1	178,0(6)	N2-Re-Br1	86,5(1)
Br4-Re-Br2	172,86(3)	N2-Re-Br2	86,2(1)



Cada unidad de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pym})]^-$  consiste en un átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada unido a cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial y por el grupo nitrosilo y el ligando pirimidina en las posiciones axiales. La distancia Re-NO es 1,733(6) Å y la distancia N3-O3 es 1,190(9) Å. Las distancias de enlace Re-Br varían entre 2,5176(10) Å y 2,5237(13) Å por lo que puede decirse que son significativamente iguales. Los ángulos de enlace Br2-Re-Br3 y Br1-Re-Br4 son 172,86(3)° y 172,53(3)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia la pym. Con respecto a los otros ángulos de enlace Br-Re-Br, estos varían entre 86,1° y 86,6°. Los ángulos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-Re-N al cerrarse hacia el ligando pym, en especial Br2-Re-NI (94,8(2)°) y Br3-Re-NI (94,5(2)°). El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado en 0,160 Å del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo. El anillo aromático de pym es plano, y las distancias C-N y C-C no se ven alteradas significativamente por el efecto de la coordinación al compararlo con la molécula libre.<sup>32</sup>

Se observan interacciones por  $\pi$ -stacking entre anillos de pirimidina (Figura 2.18). La distancia entre centroides de los anillos observada es de 3,84 Å y el desplazamiento entre centroides es de 0,863 Å con un ángulo de desplazamiento de 12,95°. El complejo análogo  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{pym})]$ ,<sup>73</sup> sintetizado por nuestro grupo de investigación presenta también este tipo de interacciones (ver apéndice I). Asimismo, el complejo **10** muestra interacciones interaniónicas a través de contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  a lo largo del eje cristalográfico a  $\text{Br1}-\text{Br3}^i$  (código de simetría: (i) = 1-x, 1-y, -z;  $d_{\text{Br1}-\text{Br3}^i} = 4,022(2)$  Å). Las distancias metal-metal interaniónicas más próximas se observan a lo largo del eje *a*, coincidiendo con los contactos tipo  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ , y tienen un valor de 8,909 Å.

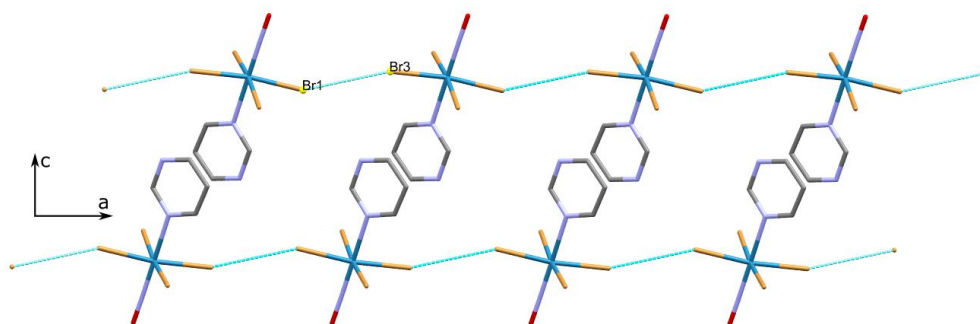


Figura 2. 18. Vista parcial del empaquetamiento del anión del complejo **10**, en donde se muestran las distancias  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  más cortas (líneas celestes). Se omiten los átomos de hidrógeno y los cationes  $\text{NBu}_4^+$  por claridad.

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]$

Unidades discretas de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]^-$  con cationes  $\text{NBu}_4^+$  conforman la estructura cristalina del compuesto **11**, mediada principalmente por atracciones electrostáticas entre ellas. La Figura 2.19 muestra una vista en perspectiva de la estructura del anión y en la Tabla 2.11 se presentan distancias y ángulos de enlace de interés.

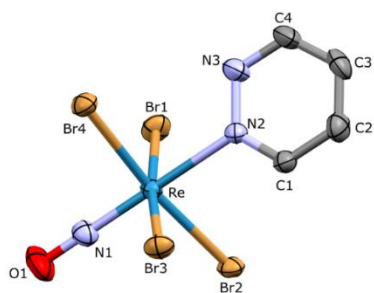


Figura 2. 19. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]^-$  del compuesto **II** mostrando la numeración utilizada para los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 11. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **II**.

Distancias (Å)			
Re-N1	1,736(3)	Re-Br3	2,5256(6)
Re-N2	2,234(3)	Re-Br4	2,5099(5)
Re-Br1	2,5115(6)	N1-O1	1,171(4)
Re-Br2	2,5333(5)		
Ángulos (°)			
N1-Re-N2	178,81(14)	Br4-Re-Br2	89,487(17)
Re-N1-O1	177,8(4)	N1-Re-Br2	94,48(12)
Br3-Re-Br2	173,782(14)	N2-Re-Br2	87,10(8)

Los aniones complejos  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]^-$  presentan una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de renio(II). A este se unen cuatro ligandos bromuro, los cuales conforman el plano ecuatorial, y por el grupo nitrosilo y el ligando piridazina en las posiciones axiales. El fragmento Re-NO es prácticamente lineal, siendo el ángulo Re-N1-O1 de 177,8(4)°, y a su vez se encuentra prácticamente alineado con el nitrógeno de la piridazina ( $\angle \text{N1-Re-N2} = 178,81(14)^\circ$ ). Las distancias Re-NO y N-O valen 1,736(3) Å y 1,171(4) Å respectivamente. La menor distancia de enlace Re-Br es 2,5099(5) Å y la mayor 2,5335(5) Å por lo que puede decirse que son significativamente iguales. Los ángulos de enlace Br1-Re-Br3 y Br2-Re-Br4 son 173,77(2)° y 173,00(2)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia la pyd. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo (0,145 Å). Con respecto a los otros ángulos de enlace Br-Re-Br estos varían entre 88,25(2)° y 91,47(2)°. Los cuatro ángulos Br-Re-N2 (y por tanto los complementarios Br-Re-N1) son los que más se apartan de los valores ideales, cerrándose hacia el ligando orgánico; el menos distorsionado mide 87,15(8)° (Br1-Re-N2) y el más distorsionado mide 86,02(8)° (Br2-Re-N2). El anillo de piridazina es plano, y las distancias C-C y C-N son similares con las reportadas en bibliografía para la piridazina libre en estado sólido.<sup>34</sup>

El empaquetamiento de los aniones complejos muestra la presencia de interacciones de baja energía a través de contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  intermoleculares. La distancia  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  intermolecular más pequeña se observa a través del contacto  $\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(3)^i$  (Código de simetría: (i) = 1-x, 1-y, -z] y mide 3,9916(9) Å. De esta manera la separación Re...Re intermolecular más corta se observa a través del eje cristalográfico b (a través de los contactos  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ) y vale 8,906(1) Å (Figura 2.20).

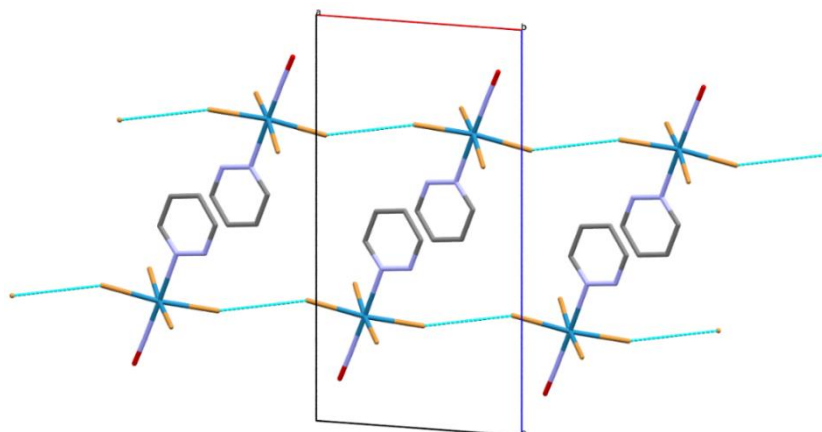


Figura 2. 20. Vista parcial del empaquetamiento del anión del complejo **11**, en donde se muestran las distancias Br...Br más cortas (líneas punteadas celestes). Se omiten los átomos de hidrógeno y los cationes  $\text{NBu}_4^+$  por claridad.

Asimismo, se observan interacciones tipo  $\Pi$ -stacking entre anillos de piridazina, con una distancia entre centroides de anillos de 3,823 Å, un ángulo interplanar nulo, y un desplazamiento entre planos bastante pequeño (0,62 Å). El ángulo de desplazamiento es de 9,45°, bastante menor a los ángulos más usuales para interacciones  $\Pi$ -stacking entre anillos de pym según un relevamiento en la CSD (entre 16 y 40°).<sup>35</sup> Teniendo en cuenta esto podría pensarse que las interacciones  $\Pi$ - $\Pi$  entre anillos de pyd no son particularmente importantes en este caso.

### Estructura cristalina de $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]$

El complejo **12** consiste en unidades discretas de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]^-$  y cationes  $\text{NBu}_4^+$  en relación molar 1:1, los cuales se mantienen unidos entre sí mediante interacciones electrostáticas. Una vista en perspectiva de la estructura del anión se observa en la Figura 2.21. En la Tabla 2.12 se han seleccionado algunos ángulos y distancias de enlace de dicho anión.

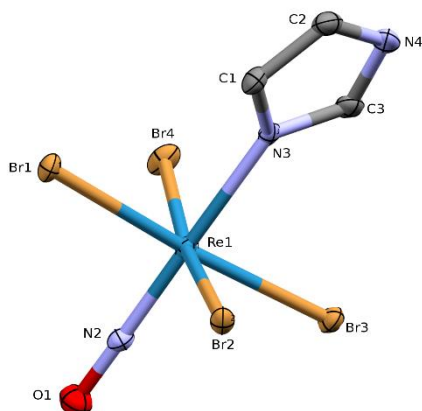


Figura 2. 21. Vista en perspectiva del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]^-$  del compuesto **12** mostrando la numeración utilizada para los átomos. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

Tabla 2. 12. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **12**.

Distancias (Å)			
Re1-N2	1,735(4)	Re1-Br3	2,5347(5)
Re1-N3	2,173(4)	Re1-Br4	2,5103(5)
Re1-Br1	2,5274(5)	N2-O1	1,185(5)
Re1-Br2	2,5628(5)		

Ángulos (°)			
N2-ReI-N3	178,7(2)	Br2-ReI-Br4	172,14(2)
ReI-N2-OI	177,8(3)	N2-ReI-Br2	95,8(1)
BrI-ReI-Br3	175,19(2)	N3-ReI-Br2	85,1(1)

Cada unidad de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]^-$  consiste en un átomo de renio(II) en una geometría octaédrica distorsionada unido a cuatro ligandos bromuro situados en el plano ecuatorial, y por el grupo Re-NO lineal y el ligando imidazol en las posiciones axiales. El ligando orgánico se encuentra coordinado al átomo de renio a través del nitrógeno aromático sin hidrógeno unido. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado 0,138 Å del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo nitrosilo. La distancia de enlace ReI-N2 es de 1,735(4) Å y la distancia N2-OI es de 1,185(5) Å. Los átomos ReI-N2-OI encuentran prácticamente dispuestos en forma lineal, siendo el ángulo definido por los tres átomos de 177,8(3)°. Las distancias de enlace Re-Br varían entre 2,5103(5) Å y 2,5628(5) Å por lo que puede decirse que son significativamente iguales. Los ángulos de enlace BrI-Re-Br3 y Br2-Re-Br4 son 175,19(2)° y 172,14(2)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia el ligando orgánico. Los ángulos rectos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-ReI-N, en especial Br2-ReI-N3 (85,1(1)°) y Br2-ReI-N2 (95,8(1)°). El anillo aromático del imidazol es plano, y las distancias C-C y C-N están en acuerdo con lo reportado para la molécula libre al estado sólido.<sup>36</sup>

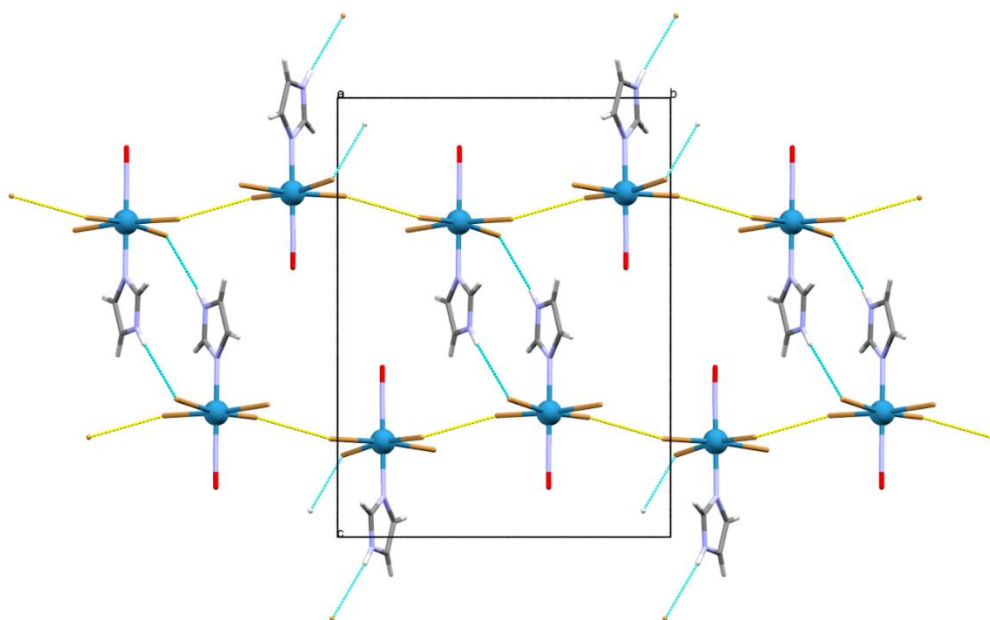


Figura 2. 22. Vista del empaquetamiento del complejo **12** a través del eje *a*. Las líneas punteadas celestes representan enlaces de hidrógeno y las líneas punteadas amarillas contactos Br...Br.

El empaquetamiento cristalino del complejo muestra la formación de cadenas unidimensionales de aniones  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]^-$  a través de contactos Br...Br intermoleculares a lo largo del eje cristalográfico *b* (Figura 2.22). A través de estos es que se observa la distancia Br...Br más corta [ $d_{\text{Br}3-\text{Br}4\text{ii}} = 3,7387(6)$  Å; código de simetría (ii) = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z]. Asimismo cada anión de una molécula se encuentra interactuando con otro relacionado por la operación 1-x, 1-y, 1-z a través de enlaces de hidrógeno débiles Br2...H4 [ $d(\text{Br}2\cdots\text{H}4) = 2,7036$  Å;  $d(\text{N}4\cdots\text{Br}2) = 3,531(4)$  Å;  $d(\text{N}4-\text{H}4) = 0,860$  Å] e interacciones tipo  $\Pi$ -stacking [ $d(\text{C}_-\text{C}_-) = 3,516$  Å;  $\langle \text{P}_-\text{CC} = 27,171^\circ$ ].<sup>25</sup> La distancia intermolecular Re...Re más cercana se da a través de

la operación de simetría  $I-x, I-y, I-z$  (inversión y traslación) y vale  $8,2623(6)$  Å, y la que se da a través de los contactos  $Br3-Br4^{ii}$  [código de simetría (ii) =  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ] mide  $8,6799(4)$  Å, también representadas en la Figura 2.22.

### Estructura cristalina de $(NBu_4)[Re(NO)Br_4(Hpz)]$

La estructura determinada por DRX del compuesto **13** revela la existencia de unidades discretas de cationes  $NBu_4^+$  y aniones  $[Re(NO)Br_4(Hpz)]^-$  las cuales se mantienen empaquetadas entre sí mediante fuerzas electrostáticas en una relación molar 1:1. Se puede ver en la Figura 2.23a una vista en perspectiva del anión, mientras que en la Tabla 2.13 se lista una selección de ángulos y distancias de enlace.

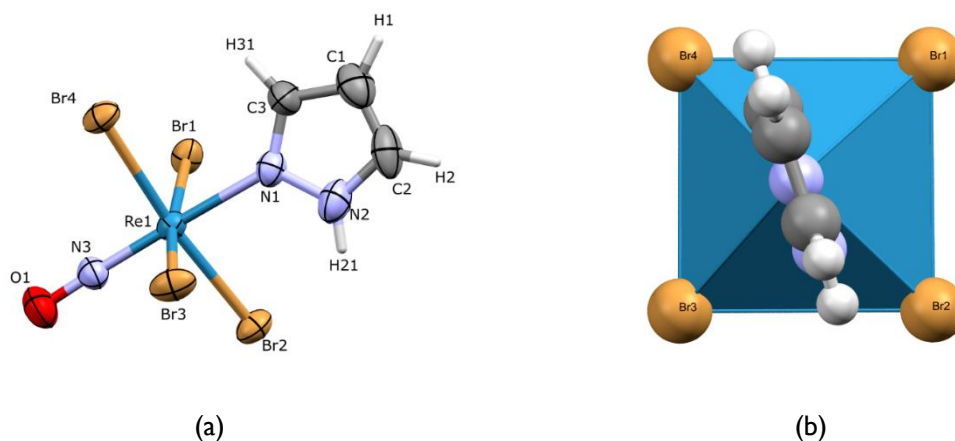


Figura 2. 23. (a) Vista en perspectiva del anión  $[Re(NO)Br_4(Hpz)]^-$  de **13** mostrando la numeración de los átomos. (b) Vista parcial de dicho anión a lo largo del eje axial del octaedro formado por los átomos donores al renio(II).

Tabla 2. 13. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **13**.

Distancias (Å)			
Re1-N3	1,732(4)	Re1-Br3	2,5130(5)
Re1-N1	2,191(4)	Re1-Br4	2,5251(5)
Re1-Br1	2,5347(5)	N3-O1	1,176(5)
Re1-Br2	2,5334(6)		
Ángulos (°)			
N1-Re-N3	177,7(1)	Br2-Re1-Br4	173,98(2)
Re1-N3-O1	177,5(3)	N1-Re1-Br2	87,34(9)
Br1-Re1-Br3	171,72(2)	N3-Re1-Br2	92,3(1)

El anión  $[Re(NO)Br_4(Hpz)]^-$  presenta un átomo de renio(II) central, unido a cuatro ligandos bromuro, un ligando NO, y un ligando Hpz coordinando a través del nitrógeno sin hidrógeno ( $N^2$  según la numeración orgánica IUPAC).<sup>37</sup> La geometría es octaédrica distorsionada, siendo los bromuros quienes definen el plano ecuatorial. La distancia Re-NO es de  $1,732(4)$  Å y la distancia N3-O1 es de  $1,176(5)$  Å. El grupo Re-N-O es prácticamente lineal, visto que el ángulo formado por estos átomos es de  $177,5(3)^\circ$ . Las distancias Re-Br están en el rango  $2,5130(5)$ - $2,5347(5)$  Å, por lo que son significativamente similares. El átomo de Re se encuentra desplazado ligeramente ( $0,125$  Å) del plano definido por los ligandos bromuro. Dicho desplazamiento se da hacia el grupo NO. El ángulo  $Br1-Re1-Br3 = 171,72(2)^\circ$  o el  $N1-Re1-Br2 = 87,34(9)^\circ$ , por ejemplo, también dan cuenta de este desplazamiento del átomo de renio. Los bromuros ecuatoriales

presentan prácticamente la misma separación angular, siendo el ángulo definido por Br1-Re1-Br4 el menor (89,07(2)°) y el ángulo definido por Br2-Re1-Br3 el mayor (90,46(2)°). El anillo de Hpz es plano y las distancias N-N, N-C, y C-C no se ven prácticamente alteradas por la coordinación en comparación con lo reportado en bibliografía para el ligando libre.<sup>38</sup> Como se observa en la Figura 2.23(b), el ligando Hpz se aleja de los ligandos bromuro, rotando el plano definido por los átomos del anillo 28,46° en sentido horario respecto al plano definido por Br2-Re1-Br4.

Se observan contactos Br...Br entre unidades de [Re(NO)Br<sub>4</sub>(Hpz)]<sup>-</sup> dando lugar a cadenas de aniones a lo largo del eje cristalográfico *b* (representados en la Figura 2.24). La menor distancia Br...Br es de 3.8810(7) Å, menor a la de la suma de los radios de Van der Waals [Br2...Br3<sup>ii</sup>; código de simetría (ii) = 1/2-x,-1/2+y,1/2-z].

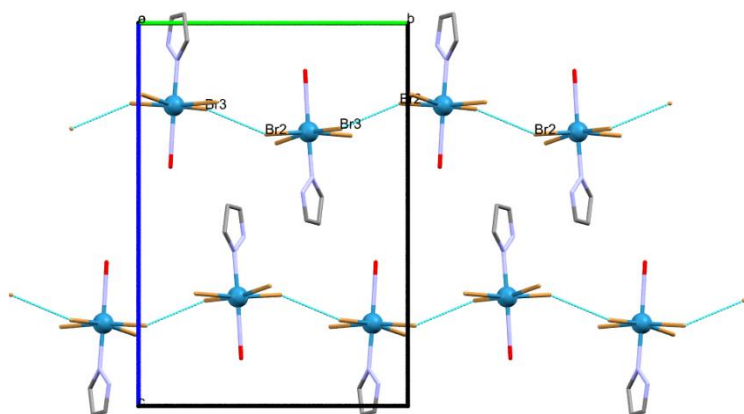


Figura 2. 24. Vista parcial del empaquetamiento del complejo **13** a través del eje *a*. Las líneas punteadas celestes representan contactos Br...Br. Los cationes NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> y los hidrógenos se omiten por claridad.

Además, los anillos de pirazol interactúan de a pares a través de atracciones tipo  $\Pi$ -stacking [ $d(C\_C) = 3,909$  Å;  $\angle P\_CC = 31,95^\circ$ ]. Estas interacciones se dan también a lo largo del eje cristalográfico *b*, pero de a pares de anillos de diferentes cadenas definidas por los contactos Br...Br, tal como se puede apreciar en la Figura 2.22. La menor distancia Re...Re intermolecular se observa en los dímeros por *stacking* anteriormente mencionados. La operación de simetría que relaciona dichos átomos de renio es 1-x,1-y,1-z y la distancia entre ellos es de 8,582(2) Å. La distancia Re...Re intermolecular dada a través de los contactos Br2-Br3<sup>ii</sup> es de 8,769(1) Å.

### Estructura cristalina de (NBu<sub>4</sub>)[Re(NO)Br<sub>4</sub>(Htri)]

La estructura del compuesto **14** consiste en aniones [Re(NO)Br<sub>4</sub>(Htri)]<sup>-</sup> y cationes NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> unidos por interacciones de tipo electroestático y fuerzas de Van de Waals. Una vista en perspectiva de la estructura del anión se puede ver en la Figura 2.25, y una lista de distancias y ángulos de enlace en la Tabla 2.14.

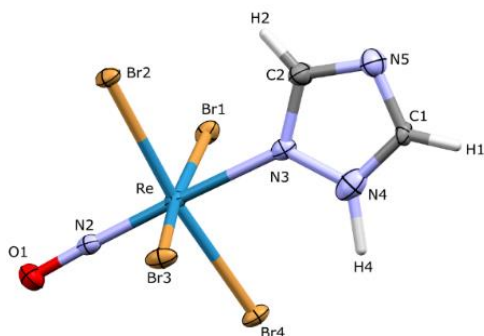


Figura 2. 25. Vista en perspectiva del anión [Re(NO)Br<sub>4</sub>(Htri)]<sup>-</sup> de **14** mostrando la numeración de los átomos.

Tabla 2. 14. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **14**.

Distancias (Å)			
Re-N2	1,745(4)	Re-Br3	2,5040(5)
Re-N3	2,195(4)	Re-Br4	2,5228(5)
Re-Br1	2,5558(5)	N2-O1	1,177(5)
Re-Br2	2,5292(5)		
Ángulos (°)			
N2-Re-N3	178,0(1)	Br2-Re-Br4	173,71(2)
Re-N2-O1	176,7(3)	N2-Re-Br2	94,1(1)
Br1-Re-Br3	171,41(2)	N3-Re-Br2	86,97(8)

El átomo de renio(II) presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, unido a cuatro ligandos bromuro que definen el plano ecuatorial, y por el grupo renio-nitrosilo lineal y el ligando 1,2,4-triazol en las posiciones axiales. El ligando orgánico se encuentra coordinado al átomo de renio a través de uno de los nitrógenos sin hidrógeno unido (N<sup>2</sup> según la numeración orgánica IUPAC)<sup>37</sup>. El átomo de renio se encuentra significativamente desplazado 0,161 Å del plano definido por los bromuros ecuatoriales hacia el grupo NO. La distancia de enlace Re-N2 y N2-O1 valen 1,745(4) Å y 1,177(5) Å respectivamente. El ángulo definido por los átomos Re-N2-O1 es de 176,7(3)°.

Las distancias de enlace Re-Br son similares, variando entre 2,5040(5) Å y 2,5558(5) Å. La distancia Re-Br1 es un poco mayor a las otras tres debido a que el bromo interviene en contactos Br...Br intermoleculares (ver más abajo). Los ángulos de enlace Br1-Re-Br3 y Br2-Re-Br4 son 171,41(2)° y 173,71(2)° respectivamente. Ambos ángulos se cierran levemente hacia el ligando orgánico. Los ángulos rectos que más se apartan de los ideales son los ángulos Br-Re-N, en especial Br1-Re-N2 (96,4(1)°) y Br1-Re-N3 (85,29(8)°). El anillo aromático del triazol es plano, y las distancias C-C y C-N prácticamente no se ven alteradas por la coordinación, en comparación con las del 1,2,4-triazol libre.<sup>39</sup>

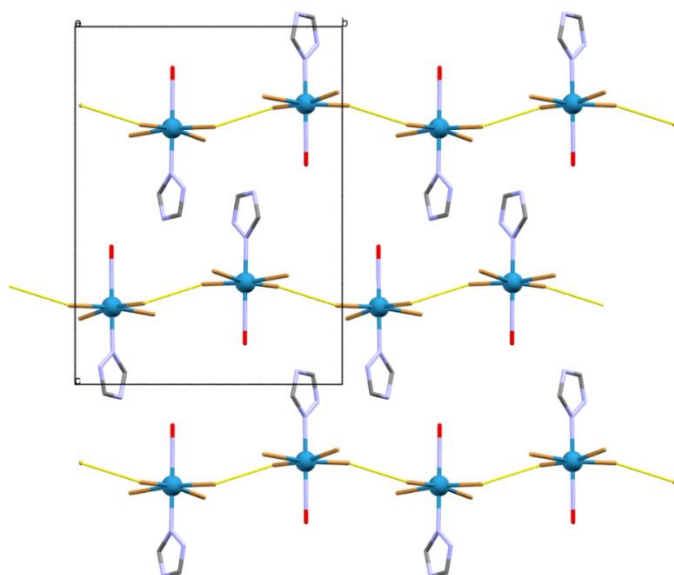


Figura 2. 26. Vista del empaquetamiento del complejo **14** a través del eje *a*. Las líneas punteadas amarillas indican los contactos Br...Br. Se omiten los hidrógenos y los cationes NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> por claridad.

Se observa la formación de contactos Br...Br entre unidades de [Re(NO)Br<sub>4</sub>(Htri)]<sup>-</sup> dando lugar a cadenas de aniones a lo largo del eje cristalográfico *b* (Figura 2.26). La distancia Br...Br es de 3,7817(5) Å [Br4...Br3<sup>ii</sup>];



código de simetría (ii) =  $1/2-x, -1/2+y, 1,5-z$ ]. Además, los anillos de triazol interactúan de a pares a través de atracciones tipo  $\Pi$ -stacking [ $d(C-C) = 3,677 \text{ \AA}$ ;  $\langle P_{CC} = 30,873^\circ$ ]. La menor distancia  $Re \cdots Re$  intermolecular se da entre átomos de renio relacionados con la operación de simetría  $2-x, 1-y, 1-z$ , y es de  $8,2476(5) \text{ \AA}$ , mientras que la que se da a través de los contactos  $Br3-Br4^{ii}$  es de  $8,7041(4) \text{ \AA}$ .

### Análisis comparativo de los resultados cristalográficos

El estudio por difracción de rayos X de monocristal de la gran mayoría de estos nitrosilcomplejos de  $Re(II)$  permite afirmar que existe una gran similitud estructural entre ellos. Todos los aniones complejos presentan un plano ecuatorial definido por los cuatro ligandos bromuro, un ligando NO y un ligando heterocíclico aromático. En todos los casos, el átomo de renio se encuentra ligeramente desplazado del plano delimitado por los ligandos bromuros hacia el nitrosilo (entre  $0,1$  y  $0,2 \text{ \AA}$ ). El ligando orgánico coordina siempre a través de uno de sus nitrógenos heterocíclicos libres. En caso de tener un sustituyente, el ligando siempre coordina al metal por el nitrógeno más lejano al sustituyente. La distancia  $Re-N(\text{ligando})$  es prácticamente independiente del ligando, teniendo un valor promedio de  $2,218 \pm 0,040 \text{ \AA}$ . El fragmento  $\{ReNO\}$  tiene una geometría prácticamente lineal en todos los complejos obtenidos.

Se hizo una búsqueda en la *Cambridge structural database (CSD)*<sup>40</sup> a los efectos de comparar los parámetros estructurales más relevantes observados en los complejos preparados en esta tesis con compuestos similares depositados en dicha base. En total se hallaron 565 estructuras que presentaron al menos un grupo NO terminal unido a un átomo de renio. Estos complejos son tanto mono como poli-nitrosiladas, y con diferentes números de coordinación para el renio. Se analizaron en total 740 fragmentos independientes de fragmentos  $\{ReNO\}$ .

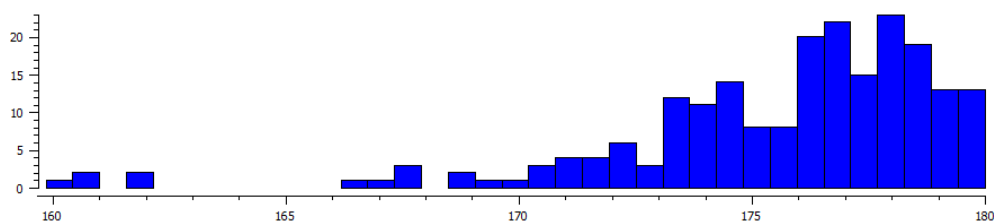


Figura 2. 27. Histograma del ángulo  $Re-N-O$  para nitrosilcomplejos de renio con  $IC=6$  reportados en la CSD. Gráfico en base a 212 fragmentos  $\{ReNO\}$  de 159 estructuras cristalinas.

La gran mayoría de los complejos reportados presentan un ángulo  $Re-N-O$  prácticamente lineal. El menor tiene un ángulo de  $150,865^\circ$  y el máximo  $180^\circ$ . Tal como se puede observar en la Figura 2. 27, el promedio es de  $174,334^\circ$  (vea también las figuras del apéndice V). Estos datos no varían mucho si restringimos la búsqueda a complejos de  $Re$  con índice de coordinación de seis. En este último caso, la búsqueda arrojó 212 fragmentos  $\{ReNO\}$  en 159 estructuras reportadas (Figura 2.27). El ángulo  $Re-N-O$  promedio es de  $175,548^\circ$  (valor mínimo =  $159,669^\circ$ ; valor máximo =  $180,0^\circ$ ). Esto es coincidente con que los únicos nitrosilcomplejos hexacoordinados de renio reportados hasta el momento tienen estados de oxidación bajos para el renio ( $\leq 3$ ). Arreglos con configuración tipo  $\{ReNO\}^7$  y  $\{ReNO\}^8$  (recordar la notación de Enemerck-Feltham del capítulo 1) deberían dar ángulos  $Re-N-O$  de  $145 \pm 10^\circ$  y  $125 \pm 10^\circ$  respectivamente según cálculos teóricos. En el primer caso correspondería a la coordinación del radical  $NO^\bullet$  y en el segundo al anión  $NO^-$ . Los ángulos  $Re-N-O$  medidos en las estructuras cristalinas determinadas en esta tesis están en el rango de los  $176-180^\circ$ , por lo que pueden considerarse lineales. Esto está de acuerdo con que el grupo NO presente una carga  $+1$  y por tanto el estado de oxidación del renio sea  $+2$ .



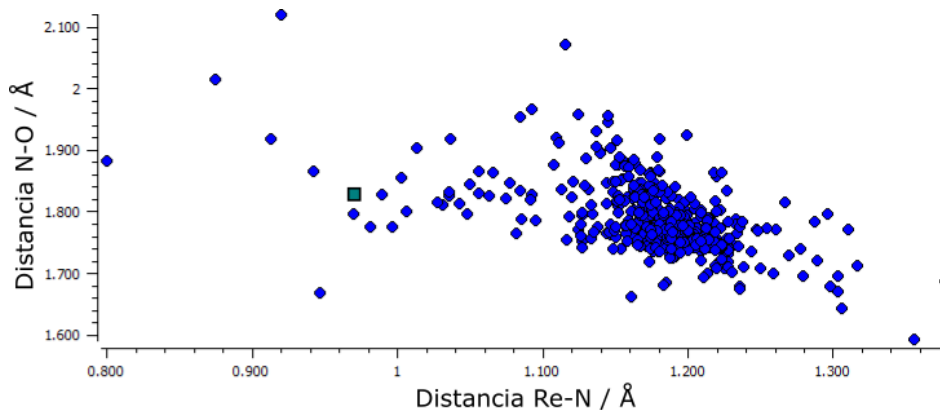


Figura 2. 28. Gráfico de dispersión que correlaciona las distancias N-O y Re-N en fragmentos {ReNO} encontrados en la base CSD (puntos azules). El cuadrado verde representa la ubicación del compuesto **4** en dicho gráfico.

La distancia Re-N en los fragmentos {ReNO} en los complejos estudiados están en el rango de 1,689-1,830 Å y las distancia N-O están en el rango de 0,976-1,196 Å. Estos parámetros están dentro de lo esperado según los antecedentes encontrados en la base tal como se aprecia en la Figura 2.28. Todos los complejos estudiados menos **4**, presentan distancias Re-N(O) y N-O en la zona de más densidad del gráfico. En el complejo **4** estas distancias parecen desviarse significativamente respecto a las encontradas en los otros complejos. Sin embargo, sigue estando dentro del rango de distancias posibles tanto para Re-N como para N-O. Además, sigue el comportamiento de los compuestos de la base que se ubican por fuera de la zona de mayor densidad de la gráfica: aquellos complejos que presentan menores distancias Re-N que la media, tienen una mayor distancia de enlace N-O, y viceversa. Esto simplemente puede deberse a efectos estéricos de los ligandos, problemas de desorden dinámico en el cristal o del propio movimiento térmico de los átomos.<sup>16</sup> No se encontró ninguna correlación entre el ángulo Re-N-O y las distancias Re-N o N-O (vea las figuras en el anexo V). Tampoco se observa correlación entre el valor de la frecuencia de estiramiento del grupo NO en el infrarrojo,  $\nu(\text{NO})$  y la distancia N-O.

Un análisis de la distancia Re-Br en nitrosilcomplejos de renio con el ligando bromuro a partir de reportes en la CSD se presenta en el histograma de la Figura 2.29.

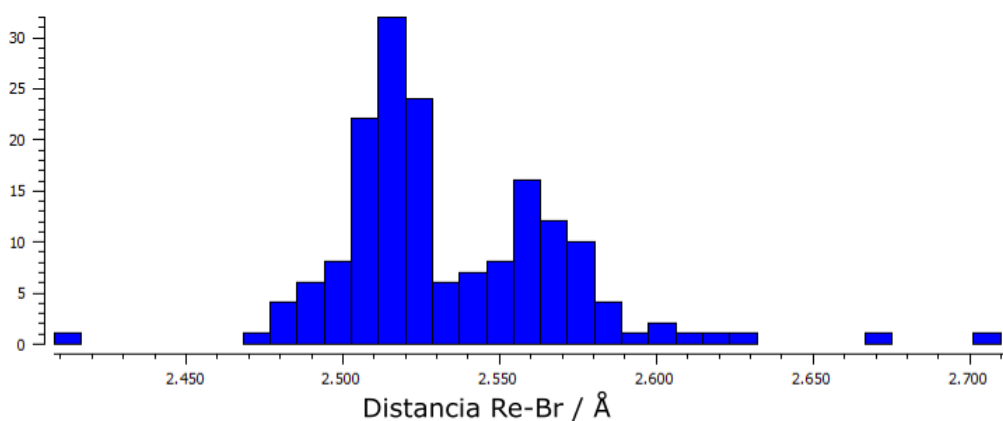


Figura 2. 29. Histograma de distancias Re-Br para nitrosilcomplejos de renio con IC=6 reportados en la CSD. Gráfico en base a 212 fragmentos {ReNO} de 159 estructuras cristalinas.

El promedio de las distancias Re-Br en los complejos mononucleares presentados en esta tesis es 2,521 Å, siendo el valor mínimo de 2,504 Å y el mayor de 2,5628 Å. Las mismas son semejantes a la encontrada en compuestos similares reportados en la CSD, tal como se aprecia en la Figura 2.29.

Las distancias y ángulos en los cationes tetrabutilamonio concuerdan con las esperadas (Tabla 2.15). La dispersión observada en las distancias de enlace N-C y C-C, y en los ángulos N-C-C y C-C-C sin duda tiene origen en la agitación térmica, lo que es observado comúnmente en cristales que contienen este catión orgánico.

Tabla 2. 15. Resumen de los valores observados en las distancias C-N y C-C en el catión tetrabutilamonio a partir de estructuras de la CSD.

	Mínima observada	Máxima observada	Promedio (n =8551)
distancia C-N / Å	1,072	1,915	1,52
distancia C-C / Å	0,778	2,339	1,51

El análisis de las estructuras cristalinas llevado a cabo implica, en parte, la observación de cualquier tipo de interacciones intermoleculares entre aniones, como ser enlaces de hidrógeno, o contactos Br $\cdots$ Br, ya que a través de estos pueden medirse también interacciones magnéticas. Un resumen de los tipos de interacciones observados se presenta en la Tabla 2.16. El arreglo supramolecular más frecuente consiste en cadenas de aniones mediadas por contactos Br $\cdots$ Br, con interacciones entre dichas cadenas a través de la interacción de dos ligandos L (ya sea por  $\pi$ -stacking o enlaces de hidrógeno).

Tabla 2. 16. Resumen de los contactos interanionicos en los compuestos estudiados por DRX.

Compuesto	Enlaces de hidrógeno	Contactos Br $\cdots$ Br	$\pi$ -stacking	Arreglo de aniones
1 (L= py)		Si	Si	Dimeros (por $\pi$ -stacking) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)
2 (L = 4-pyCN)				Monómeros aislados
3 (L= Hnic)	Si		Si	Dimeros (por E. de H.) + Dimeros (por $\pi$ -stacking) = tetrámeros
4 (L= H <sub>2</sub> pydc)	Si	Si		Dimeros (por E. de H.) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)
5 (L= pyz)		Si		Dímeros (por contactos Br $\cdots$ Br)
7 (L= mpyz)		Si	Si	Cadenas (contactos Br $\cdots$ Br y $\pi$ -stacking intercalados)
10 (L= pym)		Si	Si	Dimeros (por $\pi$ -stacking) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)
11 (L= pyd)		Si	Si	Dimeros (por $\pi$ -stacking) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)
12 (L= Him)	Si	Si	Si	Dimeros (por E. de H. y $\pi$ -stacking) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)
13 (L= Hpz)		Si	Si	Dimeros (por $\pi$ -stacking) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)
14 (L= Htri)		Si	Si	Dimeros (por $\pi$ -stacking) + cadenas (por contactos Br $\cdots$ Br)

## 2.4. Referencias bibliográficas

- 1 S. Rakshit, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 2271–2273.
- 2 AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS, [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi), (accessed October 15, 2016).
- 3 J. H. S. Green and D. J. Harrison, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, 1977, **33**, 75–79.
- 4 K. C. Medhi and M. K. Sarma, *Indian J. Phys.*, 1990, **64B**, 307–311.
- 5 A. Topaç and S. Bayari, *Spectrosc. Lett.*, 1996, **29**, 277–291.
- 6 K. McCann and J. Laane, *J. Mol. Struct.*, 2008, **890**, 346–358.
- 7 J. Bus, Th. J. Liefkens and W. Schwaiger, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1973, **92**, 123–126.
- 8 H. Endrédi, F. Billes and G. Keresztury, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2004, **677**, 211–225.
- 9 V. Krishnakumar and N. Prabavathi, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2009, **72**, 743–747.
- 10 S. Yoshida and M. Asai, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1959, **7**, 162–171.
- 11 M. J. Martín-Delgado, M. I. Suero, E. Román and F. Márquez, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1993, **282**, 91–96.
- 12 F. Billes, H. Mikosch and S. Holly, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1998, **423**, 225–234.
- 13 R. Ramasamy, *American J. Phys.*, 2015, **8**, 51–55.
- 14 de N. D. Marcia Cordes and J. L. Walter, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, 1968, **24**, 237–252.
- 15 K. Nakamoto, in *Part II: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. s.l.:John Wiley & Sons, 1997.
- 16 B. Machura, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2277–2307.
- 17 D. G. Tisley and R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 3409–3413.
- 18 I. S. Perelygin and M. A. Klimchuk, *J. Appl. Spectrosc.*, **24**, 43–46.
- 19 C. W. Frank and L. B. Rogers, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 615–622.
- 20 Molecular environmental Geochemistry Group de la Universidad de Princeton, Infrared Spectroscopy of Natural Organic Molecules, <https://geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/organics-carboxyl.html>, (accessed November 1, 2016).
- 21 D. Mootz and H. -G. Wussow, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 1517–1522.
- 22 J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester, UK, 2nd ed., 2009.
- 23 M. Laing, N. Sparrow and P. Sommerville, *Acta Crystallogr. B*, 1971, **27**, 1986–1990.
- 24 F. Takusagawa, K. Hirotsu and A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 2292–2299.
- 25 G. Gilli and P. Gilli, *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2009.
- 26 R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3013–3019.
- 27 R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve and F. Lloret, *Inorganica Chim. Acta*, 2011, **370**, 394–397.
- 28 A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 342–350.
- 29 J. Martínez-Lillo, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *J. Coord. Chem.*, 2009, **62**, 92–99.
- 30 P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.*, 1957, **10**, 182–187.
- 31 V. R. Thalladi, A. Gehrke and R. Boese, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 463–470.
- 32 P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.*, 1960, **13**, 80–85.
- 33 L. Arizaga, R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. D. Munno, F. Lloret and J. Faus, *Polyhedron*, 2008, **27**, 552–558.
- 34 M. Podsiadło, K. Jakóbek and A. Katrusiak, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 2561–2567.
- 35 C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
- 36 M. Bolte and A. Lemke, 2000.
- 37 *Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013.
- 38 H. W. Ehrlich, *Acta Crystallogr.*, 1960, **13**, 946–952.
- 39 P. Goldstein, J. Ladell and G. Abowitz, *Acta Crystallogr. B*, 1969, **25**, 135–143.
- 40 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 171–179.
- 41 M. Pacheco., A. Cuevas. J. González-Platas, C. Kremer. *Commun. Inorg. Synth.*, 2015 **1**, 2.







## 3.1. Introducción

A partir del complejo mononuclear (NBu<sub>4</sub>)[Re(NO)Br<sub>4</sub>(Hnic)] (**3**) y empleando la estrategia del “complejo como ligando” fue posible preparar los compuestos:

- [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Ni(neo)<sub>2</sub>] · 1/2 CH<sub>3</sub>CN (**3a**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Co(neo)<sub>2</sub>] · 1/2 MeOH (**3b**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Mn(neo)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · neo (**3c**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Cu(bipy)<sub>2</sub>] (**3d**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Cu(neo)<sub>2</sub>] (**3e**)

La estructura de la mayoría de ellos pudo ser determinada mediante difracción de rayos X de monocristal, y la misma consiste en unidades heterobinucleares de Re(II) y M(II) (M = Ni, Co, Cu y Mn) unidos mediante el ligando nicotinato puente, coordinando mediante el carboxilato en forma mono o bidentada al catión metálico de transición **3d**.

En este capítulo se muestra la síntesis y caracterización al estado sólido de dichos compuestos mediante espectroscopia infrarroja, análisis elemental de elementos livianos y difracción de rayos X de monocristal. Luego en el capítulo 6 se discutirán las propiedades magnéticas observadas.

## 3.2. Preparación de los complejos

### Síntesis de {[Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Ni(neo)<sub>2</sub>]} · 1/2 CH<sub>3</sub>CN (**3a**)

Se disuelven 10 mg (0,011 mmol) de **3** en 20 mL de acetonitrilo. Por otro lado, se disuelven 20,1 mg (0,055 mmol) de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O y 23,1 mg de neocuproína (0,111 mmol) en 16 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Luego, se mezclan ambas soluciones. Por evaporación lenta de la mezcla resultante, después de 12 días se obtiene un sólido verde cristalino. Los cristales se filtran y se secan al aire. Algunos de estos cristales son adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 57 %. AE experimental C, 37,85; H, 2,64; N, 8,17%. AE calculado para C<sub>35</sub>H<sub>29,5</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>6,5</sub>NiO<sub>3</sub>Re<sub>1</sub>: C, 36,44; H, 2,58; N, 7,89%. IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): Bandas asociadas al ligando nicotinato aparecen a 1058(w) [ν(C-O)], 731(m) [ν(C-COO)], 1616(m), 1293(w), 1200(m), 692(w) (vibraciones del anillo aromático); ν(NO) aparece a 1753 cm<sup>-1</sup> (vs).

### Síntesis de {[Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Co(neo)<sub>2</sub>]} · 1/2 MeOH (**3b**)

Se disuelven 10 mg (0,011 mmol) de **3** en 20 mL de metanol. Por otro lado, se disuelven 20,3 mg (0,055 mmol) de Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O y 23,1 mg de neocuproína (0,111 mmol) en 16 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Luego se mezclan ambas soluciones. Por evaporación lenta de la solución, después de 4 días se obtiene un sólido policristalino marrón verdoso, el cual se filtra y se seca al aire. Algunos de estos cristales son adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 70 %. AE experimental: C, 36,28; H, 2,57; N, 7,60%. AE calculado para C<sub>34,5</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>4</sub>Co<sub>1</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3,5</sub>Re<sub>1</sub>: C, 36,05; H, 2,63; N, 7,31%. IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): Bandas asociadas al ligando nicotinato aparecen a 1056 (w) [ν(C-O)], 731(m) [ν(C-COO)], 1618(s) [ν<sub>as</sub>(C-O-O)], 1396(m) [ν<sub>s</sub>(C-O-O)], 1293(w) y 692(w) (vibraciones anillo aromático); ν(NO) aparece a 1757 cm<sup>-1</sup> (vs).

### Síntesis de {[Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Mn(neo)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]} · neo (**3c**)

Se disuelven 10 mg (0,011 mmol) de **3** en 20 mL de etanol. Por otro lado, se disuelven 19,9 mg (0,055 mmol) de Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O y 23,1 mg de neocuproína (0,111 mmol) en 16 mL de etanol a temperatura ambiente. Ambas soluciones se mezclan y a la mezcla resultante se agregan 500 μL de dimetilformamida. Por evaporación lenta de la solución, luego de 12 días se obtiene un sólido policristalino verde, del cual

algunos cristales son adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 48 %. AE experimental: C, 36,13; H, 2,59; N, 7,01%. AE calculado para  $C_{34}N_6H_{32}O_5Br_4Re_1Mn_1$ : C, 35,04; H, 2,77; N, 7,21%. IR(KBr/cm<sup>-1</sup>): Bandas asociadas al ligando nicotinato aparecen a (cm<sup>-1</sup>) 1057(vw) [ $\nu$ (C-O)], 731(m) [ $\nu$ (C-COO)], 1616(m), 1291(w), 1200(m), 695(w) (vibraciones del anillo aromático);  $\nu$ (NO) aparece a 1755(vs) cm<sup>-1</sup>.

### Síntesis de $\{[Re(NO)Br_4(\mu\text{-nic})Cu(bipy)_2]\}$ (3d)

Se disuelven 10 mg (0,011 mmol) de **3** en 20 mL de acetonitrilo. Por otro lado, se disuelven 19,8 mg (0,055 mmol) de  $Cu(OSO_2CF_3)_2$  y 17,3 mg de 2,2'-bipiridina (0,111 mmol) en 20 mL de etanol a temperatura ambiente. Luego ambas soluciones se mezclan y a la mezcla resultante se agregan 500  $\mu$ L de dimetilformamida. Por evaporación lenta de la solución, después de 12 días se obtiene un sólido policristalino verde, de los cuales algunos cristales son adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 52 %. AE experimental: C, 30,30; H, 1,90; N, 7,91%. AE calculado para  $C_{26}H_{20}Br_4Cu_1N_6O_3Re_1$ : C, 30,30; H, 1,90; N, 7,91%. IR(KBr/cm<sup>-1</sup>): Bandas asociadas al ligando nicotinato aparecen a: 1058(m) [ $\nu$ (C-O)], 732(m) [ $\nu$ (C-COO)], 1620(m) [ $\nu_{as}$ (C-O-O)], 1375(m) [ $\nu_s$ (C-O-O)], 1313(m), 1200(m), 695(m) (vibraciones del anillo aromático);  $\nu$ (NO) aparece a 1757(s) cm<sup>-1</sup>.

### Síntesis de $[Re(NO)Br_4(\mu\text{-nic})Cu(neo)_2]$ (3e)

Se disuelven 10 mg (0,011 mmol) de **3** en 20 mL de acetonitrilo. Por otro lado, se disuelven 19,8 mg (0,055 mmol) de  $Cu(OSO_2CF_3)_2$  y 23,1 mg de neocuproína (0,111 mmol) en 15 mL de etanol a temperatura ambiente. Luego se mezclan ambas soluciones. Por evaporación lenta de la solución resultante, después de 1 semana se obtiene un sólido policristalino verde. Rendimiento: 78%. AE experimental: C, 35,74; H, 2,40; N, 7,07%. AE calculado para  $C_{34}H_{29}Br_4CuN_6O_3Re$ : C, 35,85; H, 7,38; N, 2,57%. IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): 1049(w) [ $\nu$ (C-O)], 730(m) [ $\nu$ (C-COO)], 1635(s) [ $\nu_{as}$ (C-O-O)], 1409(m) [ $\nu_s$ (C-O-O)], 1294(w), 1196(m), 697(m) (vibraciones del anillo aromático);  $\nu$ (NO) aparece 1760(s) cm<sup>-1</sup>.

### Discusión sobre las síntesis

Los complejos fueron obtenidos mediante la estrategia del complejo como ligando: se parte de la unidad preformada  $[Re(NO)Br_4(Hnic)]$ ; una sal del metal de transición **3d**, y un ligando bloqueante como la neocuproína o la 2,2'-bipiridina. En todos los casos se observa que el ligando ácido nicotínico se deprotona, permitiendo al grupo carboxilato coordinar al catión **3d**.

A efectos de optimizar el rendimiento de los complejos binucleares se ensayaron condiciones de exceso de catión M(II) de hasta 15 veces respecto al renio, resultando la relación 1:5 la más satisfactoria. Por tanto, el rendimiento en todas las síntesis fue calculada en base a la cantidad inicial de **3**. La cantidad de ligando bloqueante (2,2'-bipiridina o neocuproína) utilizada siempre fue la estequiométrica respecto al catión M(II), es decir 1:2 M/bloqueante, de modo de dejar sólo dos posiciones de coordinación libres (suponiendo un índice de coordinación ideal de 6 para todos los metales). Se utilizaron los trifluorometanosulfonatos y los percloratos de los cationes **3d** M(II) dado que ambos tienen poca capacidad coordinante. Fueron los primeros quienes dieron mejores resultados en cuanto a rendimiento o porque sus síntesis permitieron obtener monocristales aptos para difracción de rayos X.

Como solvente en la mayoría de los casos fueron utilizadas mezclas de acetonitrilo con etanol o metanol. Por un lado, el acetonitrilo es más volátil que los alcoholes y, además, disuelve satisfactoriamente los reactivos y productos de las síntesis. Esto último es importante ya que es posible obtener los productos con una alta pureza por evaporación lenta de la solución, ya que los reactivos son muy solubles en los solventes empleados. Por otro lado, estos complejos binucleares neutros obtenidos son poco solubles en los alcoholes, y, por tanto, al momento en que se ha evaporado la mayoría del acetonitrilo ocurre la cristalización lenta de los mismos.



En el caso del compuesto **3e** no fue posible obtener monocristales adecuados para difracción de rayos X. Se llevaron a cabo varios intentos de obtener monocristales a partir de varios solventes (EtOH, MeOH, *i*-prOH, acetona y MeCN) y combinaciones de estos, pero fueron insatisfactorias. Es de destacar también que se realizaron experimentos similares con Fe(II), pero no fue posible caracterizar ningún complejo.

También se ensayaron relaciones molares Re/M mayores a 1 disminuyendo la cantidad de ligando bloqueante respecto al metal M(II) para ver si era posible obtener un complejo de mayor nuclearidad, por ejemplo, trinucleares con dos unidades de metaloligando de renio por cada unidad de metal. Sin embargo, no pudo caracterizarse ningún complejo con esas características, obteniéndose muchas veces los correspondientes binucleares en muy bajos rendimientos.

### 3.3. Caracterización por DRX

Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X para los complejos **3a-3d**. Las similitudes en las bandas de absorción del grupo nicotinato en los espectros infrarrojos, el análisis elemental y las propiedades magnéticas (que son analizadas en el capítulo 8), sustenta la idea de que el complejo **3e** es un complejo heterodinuclear de Re<sup>II</sup>M<sup>II</sup> al igual que los complejos **3a-3d**. En el apéndice IV se encuentran los parámetros de resolución estructural.

#### 3.3.1. Estructura cristalina de [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Ni(neo)<sub>2</sub>] · ½ CH<sub>3</sub>CN (**3a**) y [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Co(neo)<sub>2</sub>] · MeOH (**3b**)

Estos dos compuestos son isoestructurales, consistiendo en unidades discretas de [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)M(neo)<sub>2</sub>] [M = Ni (**3a**), Co (**3b**)] y media molécula de solvente de cristalización [MeCN (**3a**) y MeOH (**3b**)]. Una vista en perspectiva de las unidades diméricas se observa en las Figuras 3.1. Algunas distancias y ángulos notables se muestran en la Tabla 3.1.

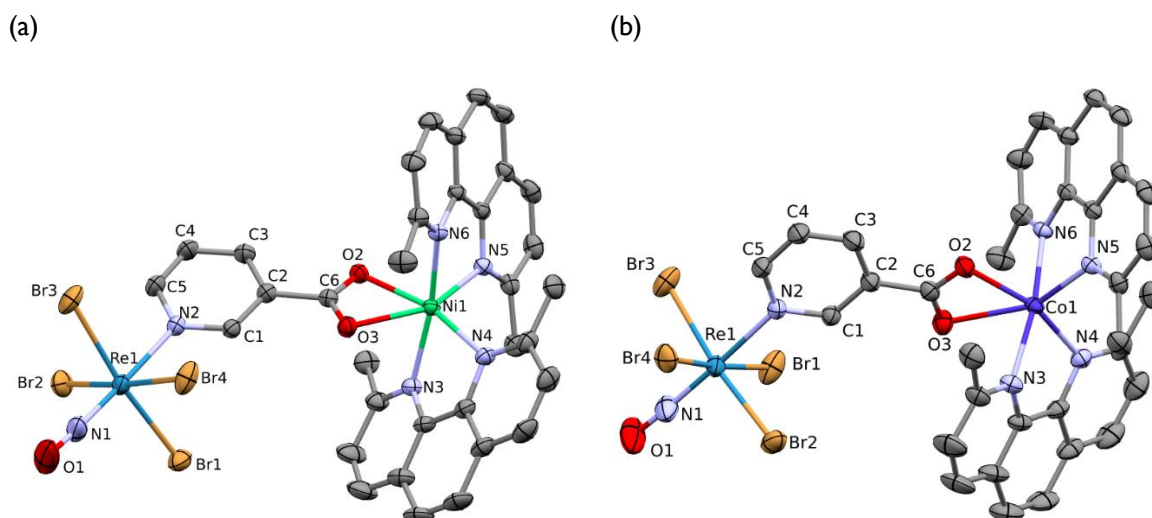


Figura 3. 1. Vista en perspectiva de (a) la unidad [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Ni(neo)<sub>2</sub>] en **3a** y (b) la unidad [Re(NO)Br<sub>4</sub>(μ-nic)Co(neo)<sub>2</sub>] en **3b** mostrando la numeración de alguno de los átomos. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 3. I. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para **3a** y **3b**.

Distancias (Å)			Ángulos (°)		
	<b>3a</b>	<b>3b</b>		<b>3a</b>	<b>3b</b>
ReI-N1	1.746(5)	1.732(7)	ReI-N1-O1	177.2(5)	176.0(9)
ReI-N2	2.225(3)	2.220(5)	N1-ReI-N2	177.9(2)	178.2(3)
ReI-Br1	2.5135(7)	2.5163(11)	Br1-ReI-Br3	172.37(3)	174.22(4)
ReI-Br2	2.5076(7)	2.5120(9)	Br2-ReI-Br4	174.09(3)	172.70(4)
ReI-Br3	2.5266(7)	2.5101(9)	N1-ReI-Br1	95.58(17)	92.3(3)
ReI-Br4	2.5229(7)	2.5238(9)	N1-ReI-Br3	92.05(17)	93.5(3)
N1-O1	1.173(8)	1.179(11)	N2-ReI-Br1	86.46(10)	87.88(11)
M1-O2	2.086(3)	2.093(5)	N2-ReI-Br3	85.92(10)	86.34(11)
M1-O3	2.305(3)	2.426(5)	O2-C6-O3	122.3(4)	122.4(6)
M1-N3	2.124(4)	2.154(6)	O2-M1-O3	59.86(11)	57.64(14)
M1-N4	2.083(4)	2.112(5)	N6-M1-O2	84.94(13)	83.40(17)
M1-N5	2.065(3)	2.103(4)	N3-M1-O3	76.92(13)	74.82(19)
M1-N6	2.082(3)	2.145(4)	N6-M1-N5	81.50(13)	79.78(16)
			N3-M1-N4	79.77(14)	78.7(2)
			N5-M1-N4	103.19(14)	105.48(19)

El centro de Re(II) y el de M(II) se encuentran unidos por una molécula de nicotinato como puente. Este último actúa en forma monodentada hacia el renio, y en forma didentada hacia el metal **3d**. El entorno del renio en los complejos dinucleares es análogo al del renio en el precursor mononuclear (NBu<sub>4</sub>)[Re(NO)Br<sub>4</sub>(Hnic)]. El átomo de renio presenta una coordinación octaédrica distorsionada, estando unido a cuatro ligandos bromuro en posiciones ecuatoriales, un ligando nitrosilo y un ligando nicotinato a través de su nitrógeno aromático en posiciones axiales. Los cuatro ligandos bromuro forman el plano ecuatorial, estando el átomo de renio desplazado del plano ecuatorial 0,148 Å en **3a** y 0,143 Å en **3b** a través del grupo NO. La geometría del core {ReNO}<sup>3+</sup> permanece incambiada, siendo prácticamente lineal [ $\angle$ Re-N-O = 177,2(5) (**3a**) y 176,0(9) Å (**3b**)]. Las cuatro distancias Re-Br son significativamente iguales (entre 2,5076(7) y 2,5266(7) Å), similares a las encontradas en el complejo **3**.

Cada M(II) se encuentra *tris*-quelado por dos átomos de oxígeno de un ligando nicotinato y cuatro nitrógenos de dos ligandos neocuproína didentados, dando lugar a un entorno de coordinación octaédrico distorsionado. El grupo carboxilato del nicotinato coordina en forma asimétrica; tiene una distancia M-O corta [2,086(3) Å en **3a** y 2,093(5) Å en **3b**] y una larga [2,305(3) Å en **3a** y 2,426(5) Å en **3b**]. Los valores de las distancias M-N varían en el rango 2,065(3) - 2,124(4) para **3a**, y 2,103(4) - 2,154(6) Å para **3b**. Los ligandos neocuproína son prácticamente planos, siendo el ángulo diedro entre ellos de 66,65° en **3a** y 66,64° en **3b**.

La disposición de las unidades heterobimetálicas en **3a** y **3b** en la celda unidad se muestran en las Figuras 3.2 y 3.3 respectivamente. Las distancias Re...M intermoleculares menores son 7,3680(8) para **3a** y 7,2706(10) Å para **3b**. Estas distancias son incluso menores a las encontradas intramolecularmente [7,8736(8) en **3a** y 7,9632(10) Å en **3b**].

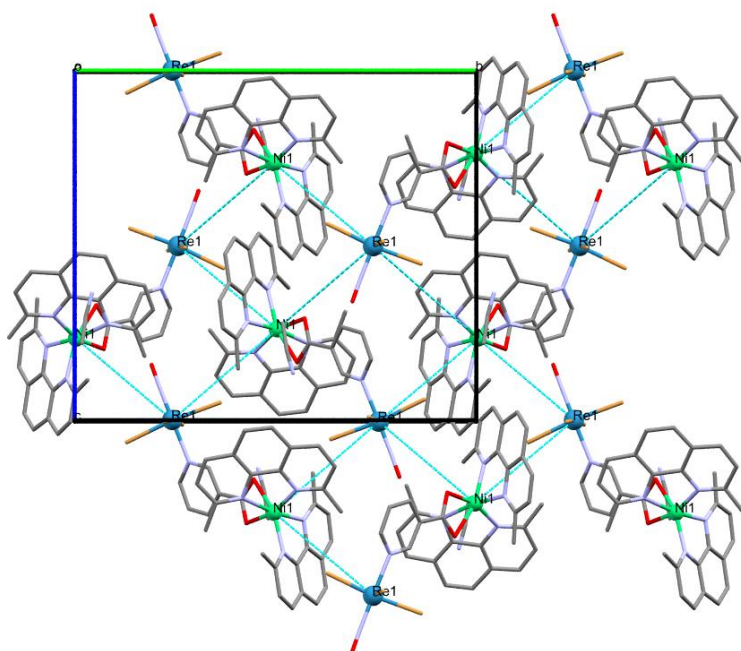


Figura 3. 2. Vista en perspectiva del empaquetamiento de **3a** a lo largo del eje cristalográfico *a*. Las líneas punteadas celestes representan las distancias Re...Ni intermoleculares más cercanas. Se omiten los hidrógenos por claridad.

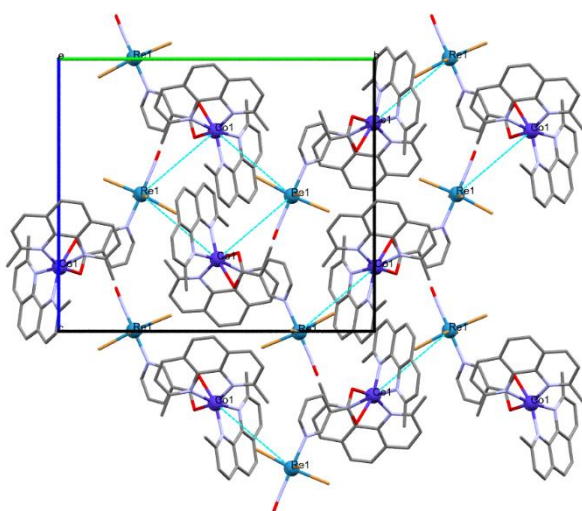


Figura 3. 3. Vista en perspectiva del empaquetamiento de **3b** a lo largo del eje cristalográfico *a*. Las líneas punteadas celestes representan las distancias Re...Co intermoleculares más cercanas. Se omiten los hidrógenos por claridad.

### 3.3.2. Estructura cristalina de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{neo}$ (**3c**)

La estructura de **3c** consiste en unidades heterobimetálicas  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2]$  con moléculas de neocuproína de cristalización. La Figura 3.4 muestra una vista en perspectiva de la estructura de este complejo, y la Tabla 3.2 las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

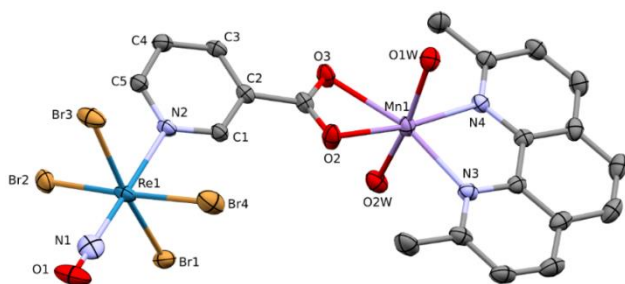


Figura 3. 4. Vista en perspectiva de la unidad  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2]$  en **3c** mostrando la numeración de alguno de los átomos. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 3. 2. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para **3c**.

Distancias (Å)			
ReI-NI	1.824(4)	MnI-O2	2.201(3)
ReI-N2	2.231(2)	MnI-O3	2.369(2)
ReI-Br1	2.5226(5)	MnI-O1W	2.182(2)
ReI-Br2	2.5243(5)	MnI-O2W	2.194(3)
ReI-Br3	2.5129(5)	MnI-N3	2.229(2)
ReI-Br4	2.5226(5)	MnI-N4	2.248(3)
NI-O1	0.988(5)		
Ángulos (°)			
ReI-NI-O1	178.3(4)	O2-C6-O3	121.3(3)
NI-ReI-N2	179.26(12)	O2-MnI-O3	57.30(9)
Br1-ReI-Br3	171.73(2)	N3-MnI-O1W	85.39(9)
Br2-ReI-Br4	174.76(2)	N4-MnI-O2W	86.56(9)
NI-ReI-Br1	94.77(10)	N3-MnI-N4	75.70(9)
NI-ReI-Br3	93.44(10)	O1W-MnI-O2W	169.45(9)
N2-ReI-Br1	85.97(7)	N4-MnI-O3	165.23(8)
N2-ReI-Br3	85.83(7)	N3-MnI-O2	172.20(9)

Las unidades dinucleares neutras aisladas contienen un centro de Re(II) y un centro de Mn(II) unidos por una molécula de nicotinato como puente. Este último actúa en forma monodentada hacia el renio, y en forma bidentada hacia el metal 3d al igual que en los dímeros de Ni(II) y Co(II). La distancia Re-Mn intradímico es de 7,7600(6) Å. El entorno de coordinación del renio permanece incambiado respecto al complejo **3**. La distancia Re-Br promedio vale 2,5206 Å siendo la menor de 2,5129(5) Å y la mayor 2,5243(5) Å. El fragmento Re-N-O permanece lineal ( $\angle \text{ReI-NI-O1} = 178,3(4)^\circ$ ). Asimismo la distancia ReI-NI (1,825(4) Å) y NI-O1 (0,987(6) Å) son análogas a las reportadas para otros complejos nitrosilados de renio(II), tal como fue discutido en el capítulo 2.

Cada ion manganeso(II) se encuentra hexacoordinado por dos nitrógenos de una molécula de neocuproína quelante, y 4 oxígenos, dos provenientes de dos moléculas de agua y otros dos provenientes del grupo carboxilato del ligando nicotinato. El plano ecuatorial del entorno octaédrico distorsionado del manganeso(II) está definido por el grupo de átomos N3O2O1WO2W, estando el átomo metálico desplazado 0,158 Å hacia N4. Al igual que en los complejos **3a** y **3b**, el pequeño ángulo de mordida del ligando nicotinato [ $\angle (\text{O2-Mn-O3}) = 57,3(9)^\circ$ ] es la causa principal de la distorsión del entorno de coordinación del manganeso. El grupo carboxilato también coordina en forma asimétrica, con una distancia MnI-O2 de 2,201(3) Å y una distancia MnI-O3 larga de 2,369(2) Å.

Entre las interacciones intermoleculares de baja energía que mantienen unida la red cristalina se observan interacciones tipo  $\pi$ -stacking entre todas las moléculas de neocuproína (coordinadas y de cristalización) y los anillos de piridina del nicotinato determinado una red bidimensional perpendicular al eje cristalográfico *a*. Las moléculas de neocuproína coordinadas se encuentran en un arreglo casi paralelo con las no coordinadas. El ángulo diedro entre sus planos medios es de 4,45(7)° y las distancias interplanares oscilan

entre 3.640(2) - 3.746(2) Å. También se observan interacciones tipo  $\Pi$ -stacking entre neocuproínas libres [neo – neo<sup>ii</sup>; (ii) = 1-x, -y, -z] con una distancia interplanar de 3,536(2) Å.

Además, este complejo revela la existencia de dos enlaces de hidrógeno entre la neocuproína de cristalización y una de las moléculas de agua coordinadas al manganeso [enlace de hidrógeno 1:  $d(\text{N5} \cdots \text{O1WB}) = 2,859(4)$  Å,  $d(\text{N5} \cdots \text{H1WB}) = 2,075$  Å,  $\angle(\text{N5-H1WB-O1WB}) = 149,6^\circ$ ; enlace de hidrógeno 2:  $d(\text{N6} \cdots \text{O1WA}) = 2,793(4)$  Å,  $d(\text{N6} \cdots \text{H1WA}) = 2,123$  Å,  $\angle(\text{N6-H1WA-O1WA}) = 133,55^\circ$ ]. Otros dos enlaces de hidrógeno se localizan entre la otra agua coordinada al manganeso(II) y un O3 de un grupo carboxilato de otra molécula de complejo, dando lugar a dímeros supramoleculares (Figura 3.5). [ $d(\text{O2W} \cdots \text{O3}) = 2,699(3)$  Å,  $d(\text{O3} \cdots \text{H2WB}) = 1,855$  Å,  $\angle(\text{O3-H2WB-O2W}) = 162,68^\circ$ ].

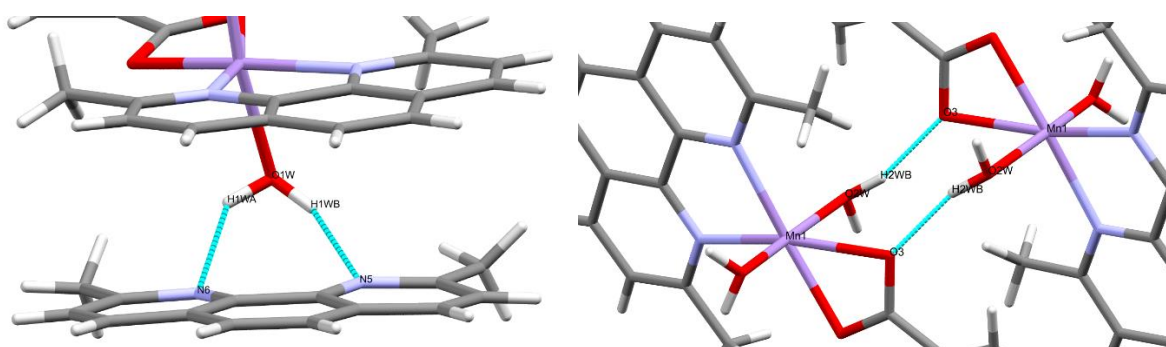


Figura 3. 5. Enlaces de hidrógeno observados en el complejo **3c**. Izquierda: Dos enlaces de hidrógeno entre una de las aguas coordinadas al manganeso(II) y una neocuproína de cristalización. Derecha: Dos enlaces de hidrógeno, cada uno entre la otra agua coordinada al manganeso(II) y un oxígeno de un grupo carboxilato de otra molécula de complejo.

También puede observarse la presencia de contactos  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  entre unidades equivalentes cristalográficamente [ $d(\text{Br1} \cdots \text{Br1}) = 4,0269(5)$  Å; operación de simetría = -x, 1-y, -z] tal como muestra la figura 3.6.

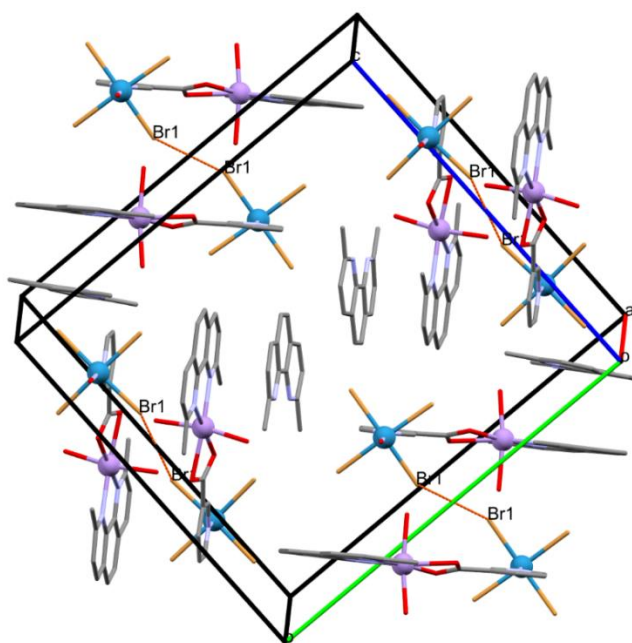


Figura 3. 6. Vista en perspectiva del empaquetamiento cristalino del complejo **3c**. Las líneas punteadas marrones representan las menores interacciones tipo  $\text{Br} \cdots \text{Br}$ . Se omiten los hidrógenos por claridad.

### 3.3.3. Estructura cristalina de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$ (**3d**)

La estructura del complejo **3d** consiste en unidades heterobimetálicas de  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$  en donde el Re(II) y Cu(II) se encuentran unidos mediante un ligando nicotinato, tal como se muestra en la Figura 3.7.

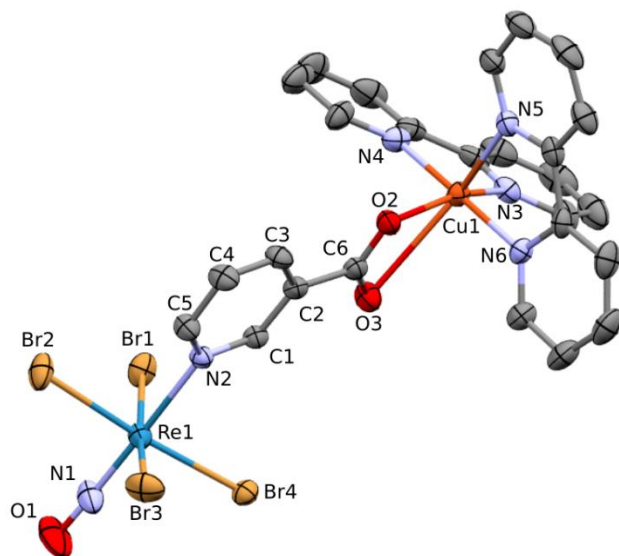


Figura 3. 7. Vista en perspectiva de la unidad  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$  en **3d** mostrando la numeración de alguno de los átomos. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 3. 3. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **3d**.

Distancias (Å)			
Re1-N1	1,738(6)	Cu1-O2	1,962(3)
Re1-N2	2,215(3)	Cu1-O3	2,821(3)
Re1-Br1	2,5397(7)	Cu1-N3	2,040(4)
Re1-Br2	2,5114(7)	Cu1-N4	1,985(4)
Re1-Br3	2,5130(8)	Cu1-N5	2,182(3)
Re1-Br4	2,5171(5)	Cu1-N6	1,996(3)
N1-O1	1,175(8)		
Ángulos (°)			
Re1-N1-O1	177,9(5)	O2-C6-O3	125,3(4)
N1-Re1-N2	178,9(2)	O2-Cu1-O3	51,67(12)
Br1-Re1-Br3	171,83(3)	N4-Cu1-O2	91,91(17)
Br2-Re1-Br4	174,93(2)	N6-Cu-O2	88,90(14)
N1-Re1-Br1	94,31(18)	N6-Cu-N5	78,78(13)
N1-Re1-Br3	93,71(18)	N3-Cu-N4	80,50(18)
N2-Re1-Br1	85,40(9)	N5-Cu-N4	102,77(15)
N2-Re1-Br3	86,55(9)		

El ligando nicotinato coordina en forma monodentada hacia el Re(II) por el átomo de nitrógeno y en forma bidentada hacia el Cu(II) a través del carboxilato. Sin embargo, la mordida del carboxilato está mucho más



distorsionada respecto a lo que se ve en los complejos **3a-3c**; la distancia Cu1-O2 vale 1,962(3) Å mientras que la distancia Cu1-O3 2,821(3) Å (Tabla 3.3). Esta última distancia, significativamente mayor a la primera, se encuentra dentro del rango reportado para enlaces Cu(II)-O con elongación axial en entornos octaédricos (2,22 a 2,89 Å).<sup>1</sup> Esto conlleva a que la distancia Re...Cu intramolecular sea significativamente mayor que en los otros complejos binucleares reportados en este capítulo. La esfera de coordinación del cobre(II) se completa con 4 nitrógenos provenientes de dos ligandos 2,2'-bipiridina, dando lugar a un octaedro altamente distorsionado. El plano ecuatorial está definido por los átomos O2, N3, N4 y N6. Las distancias Cu(II)-N están en el rango reportado para coordinaciones similares, siendo el valor promedio de 2,051 Å.<sup>2,3</sup> Ambos ligandos 2,2'-bipiridina son planos, y el ángulo diedro entre ellos es de 72,47(9)°. Al igual que en **3a-3c**, la esfera de coordinación del Re(II) se encuentra incambiada respecto al complejo precursor, siendo las distancias Re-Br promedio y los ángulos Re1-N1-O1 de 2,5203Å y 177,9(5)°. La distancia N-O del grupo nitrosilo aunque es un poco mayor que las encontradas en **3** y **3a-3c**, en parte debido al ligero desorden de este grupo, está dentro del rango encontrado en otras complejos similares (ver relevamiento de distancias en la CSD en el apéndice V).

El empaquetamiento no muestra interacciones tipo  $\pi$ -stacking, enlaces de hidrógeno o contactos bromo-bromo. De hecho, la distancia bromo-bromo intermolecular menor es de 6,152(1) Å [Br2...Br3<sup>ii</sup>; código de simetría: (ii) = x, 0.5-y, 0.5+z]).

### 3.3.4. Resumen de las interacciones intermoleculares observadas

La Tabla 3.4 lista las menores distancias Re...Re, Re...M, M...M y Br...Br intermoleculares encontradas en **3a-3d**. Las largas distancias metal-metal tanto inter- como intramolecular que se observan no permiten prever interacciones magnéticas significativas.

Tabla 3. 4. Distancias (en Å) intermoleculares más cercanas entre ciertos átomos al estado sólido en el precursor **3** y en los complejos dinucleares **3a-3d**. Entre paréntesis se escribe la operación de simetría que relaciona los elementos en cuestión.

d(Å)	Precursor ( <b>3</b> )	<b>3a</b> (M=Ni)	<b>3b</b> (M=Co)	<b>3c</b> (M=Mn)	<b>3d</b> (M=Cu)
Re...Re	8,644 (-1+x,-1+y,z)	9,641 (1-x,-y,-z)	9,553 (1-x,1-y,1-z),	9,690 (-x,-1/2+y,1/2-z)	8,778 (2-x,-1/2+y,1/2-z)
Re...M		7,368 (1-x,1/2+y, 1/2-z)	7,271 (1-x,1/2+y, 1,5-z)	7,355 (-1+x,y,z)	7,538 (-1+x,y,z)
M...M		9,879 (1/2-x,-1/2+y,1/2-z)	9,976 (1/2-x,-1/2+y,1,5-z)	5,691 (1-x,1-y,-z)	7,751 (1-x,-y,1-z)
Br...Br	3,838 (1-x,1-y,1-z)	5,552 (1-x,-y,-z)	5,601 (1-x,1-y,1-z)	4,027 (-x, 1-y, -z)	5,073 (2-x,-1/2+y,1/2-z)

## 3.4 Caracterización por FT-IR

La formación de estos complejos polinucleares se evidencia mediante espectroscopia infrarroja por la aparición de bandas asociadas al ligando ácido nicotínico, bandas asociadas al ligando bloqueante y por la ausencia de bandas del contraión del precursor empleado (NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>). Los espectros IR de estos compuestos pueden observarse en el apéndice VI.

La banda asignada a  $\nu_s(\text{C=O})$  en el complejo precursor (NBu<sub>4</sub>)[ReNOBr<sub>4</sub>(Hnic)] se encuentra a 1716 cm<sup>-1</sup> mientras que la banda  $\nu_s(\text{C-O})$  se ubica a una frecuencia de 1058 cm<sup>-1</sup>.<sup>4,5</sup> En todos los complejos polinucleares **3a-3e**, ocurre un importante movimiento de estas frecuencias a números de onda mayores, lo cual es una evidencia de que existe una coordinación con el M(II) a través del grupo carboxilato del ácido

nicotínico. Como fue explicado en el capítulo 2, el grado de corrimiento puede utilizarse para predecir la forma de coordinación (mono o bidentada) del grupo carboxilato hacia el metal.<sup>4</sup> Como se lee en la Tabla 3.5, existe una correlación entre el modo de coordinación del grupo carboxilato y el valor  $\Delta(v_{as}-v_s)$ .

Tabla 3. 5. Energías (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato en el complejo **3** y los binucleares **3a-3e**.

	<b>3</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>
$v_s(\text{C=O})$	1716s	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
$v_s(-\text{COO}-)$	1380w	1409m	1396m	1405m	1375s	1409m
$v_{as}(-\text{COO}-)$	1610m	1616m	1618s	1617m	1620m	1635s
$\Delta(v_{as}-v_s)$	230	207	222	212	245	226
Coordinación♦		Quelato	Quelato	Quelato	Quelato altamente asimétrico	Quelato

♦ En **3a-3d** es la determinada por DRX. En **3e** es predictiva.

En el caso particular del complejo **3e**, del cual no pudimos obtener cristales adecuados para difracción de rayos X, el grado de corrimiento nos permite predecir la coordinación del grupo carboxilato hacia el cobre. La analogía estructural está apoyada, además, por la similitud con los espectros infrarrojos de **3a** y **3b**, y por los similares resultados magnéticos obtenidos que veremos en el capítulo 6.

Las frecuencias de las bandas asociadas a los anillos aromáticos presentes en la neocuproína y 2,2'-bipiridina se encuentran en la zona comprendida entre 733 y 860  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando este ligando coordina por medio de sus átomos de nitrógeno a iones M(II), las bandas que aparecen a mayores frecuencias se desplazan generalmente hacia frecuencias aún mayores y las que aparecen a menores frecuencias prácticamente no se modifican.

En vista de que el entorno del átomo de renio permanece incambiado durante la coordinación del metaloligando a un segundo metal, y que el nitrosilo no participa en ningún tipo de enlace adicional o interacción intermolecular en los dímeros, es que la frecuencia de estiramiento para el grupo NO apenas se modifica, sufriendo un corrimiento hacia frecuencias menores respecto al compuesto **3** (Tabla 3.6). Este corrimiento posiblemente se deba al ligero debilitamiento del enlace N-O consecuencia de la coordinación del nicotinato a un segundo catión.

Tabla 3. 6. Frecuencia de estiramiento de la banda NO en los complejos **3a-3e** y el precursor **3**.

Complejo	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$
(NBu <sub>4</sub> )[ReNOBr <sub>4</sub> (Hnic)] ( <b>3</b> )	1766
<b>3a</b>	1753
<b>3b</b>	1757
<b>3c</b>	1755
<b>3d</b>	1757
<b>3e</b>	1760



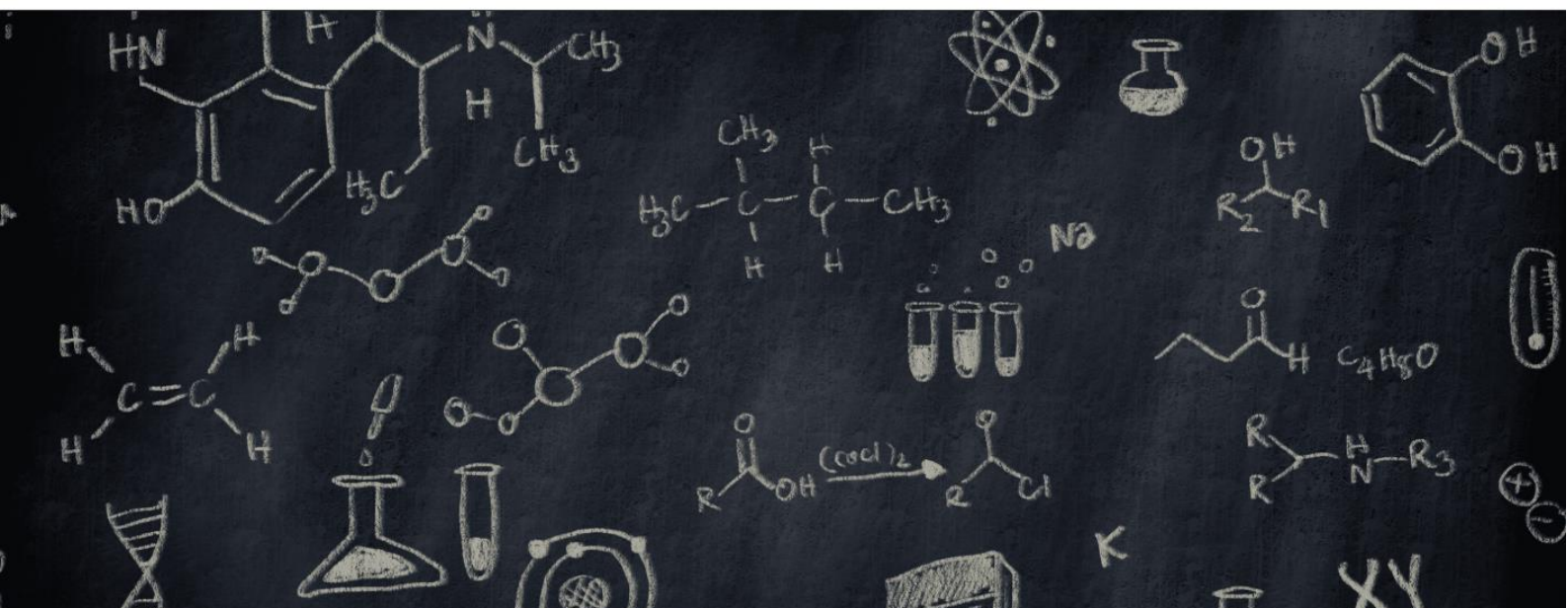
### 3.5. Referencias bibliográficas

- 1 G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, *Comprehensive coordination chemistry: the synthesis, reactions, properties & applications of coordination compounds. Main group and early transition elements*, Pergamon Press, 1987.
- 2 W. D. Harrison and B. J. Hathaway, *Acta Crystallogr. B*, 1979, **35**, 2910–2913.
- 3 J. Foley, S. Tyagi and B. J. Hathaway, *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 1–5.
- 4 K. Nakamoto, in *Part II: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic, Chemistry*. s.l.:John Wiley & Sons, 1997.
- 5 Molecular environmental Geochemistry Group de la Universidad de Princeton, Infrared Spectroscopy of Natural Organic Molecules, <https://geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/organics-carboxyl.html>, (accessed November 1, 2016).



# CAPÍTULO 4

Especies heteropolinucleares conteniendo  
el anión hidrogenopiridincarboxilato  
como puente





## 4.1. Introducción

A partir del complejo mononuclear  $\text{NBu}_4[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})]$  (**4**) y empleando la estrategia del “complejo como ligando” fue posible preparar los compuestos:

- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CO}$  (**4a**)
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**4b**)
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4c**)

Sólo la estructura de **4a** pudo ser determinada por difracción rayos X, y la misma consiste en unidades heterobinucleares de Re(II) y M(II) unidos mediante el ligando Hpydc<sup>-</sup>, coordinando mediante el carboxilato en forma monodentada al catión metálico de transición 3d. Por la similitud entre los espectros IR y las propiedades magnéticas se espera que **4b** y **4c** sean complejos binucleares también.

En este capítulo se muestra la síntesis y caracterización al estado sólido de dichos compuestos mediante espectroscopia infrarroja, análisis elemental de elementos livianos y difracción de rayos X de monocristal. Luego en el capítulo 6 se discutirán el comportamiento magnético observado.

## 4.2. Síntesis de los complejos

### Síntesis de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipy})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**4a**)

Se disuelven 10 mg (0,011 mmol) del complejo **4** en 20 mL de acetonitrilo. Por otro lado, se disuelven 7,65 mg de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (0,021 mmol) y 7,8 mg de 4,4'-dmbipy (0,042 mmol) en 5 mL de acetona a temperatura ambiente. Ambas soluciones se mezclan. Después de 12 días por evaporación lenta de la solución se obtienen cristales verde amarillentos, los cuales se filtran y se dejan secar al aire. Algunos de estos cristales son adecuados para difracción de rayos X. Rendimiento: 11 %. AE experimental C, 34,30; H, 2,96; N, 6,94%. AE calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Br}_4\text{Cu}_1\text{N}_6\text{O}_6\text{Re}_1$ : C, 34,29; H, 2,79; N, 7,06%. IR ( $\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$ ): 1734(s) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1303(vw) [ $\delta_{\text{ip}}(\text{O}-\text{H})$ ], 1628(s) [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ ], 1375(m) [ $\nu_{\text{a}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ ] y 1757(vs) [ $\nu(\text{NO})$ ]. Otras bandas destacables originadas en los anillos de Hpydc<sup>-</sup> y dmbipy son: 1591(w), 1246(m), 1124(w), 932(w), 920(w), 829(m), 678(w) y 516(m).

### Síntesis de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**4b**)

Se disuelven 13 mg de **4** (0,014 mmol) en 10 mL de acetonitrilo. Por otro lado, se disuelven 6,9 mg de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,027 mmol) y 11,2 mg de neocuproína (0,054 mmol) en 10 mL de acetona a temperatura ambiente. Luego ambas soluciones se mezclan, y dicha mezcla se deja evaporar lentamente. Después de 12 días se obtiene un sólido policristalino verde, el cual se filtra y se deja secar al aire. Rendimiento: 60 %. AE experimental C, 37,41; H, 3,16; N, 7,10. AE calculado para  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{Ni}_1\text{N}_7\text{O}_5\text{Re}_1$ : C, 36,48; H, 2,56; N, 8,05. IR ( $\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$ ): 1736(w) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1293(w) [ $\delta_{\text{ip}}(\text{O}-\text{H})$ ], 1618(m) [ $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ ], 1420(m) [ $\nu_{\text{a}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ ] y 1752(vs) [ $\nu(\text{NO})$ ]. Otras bandas notables provenientes de los ligandos Hpydc<sup>-</sup> y neo son:<sup>1,2</sup> 1686(w), 1654(w), 1595(m), 1561(m), 1509(m), 1498(m), 1153(m), 1121(m). Las bandas asociadas al acetonitrilo aparecen a:<sup>3</sup> 2345(m) [ $\nu(\text{CN})$ ], 1438(m) y 1421(m) [ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ], 1384(m) [ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ], y 1033(w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntesis de $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4c**)

Se disuelven 13 mg de **4** (0,014 mmol) en 10 mL de acetonitrilo. Por otro lado, se disuelven 6,9 mg de  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,027 mmol) y 11,2 mg de neocuproína (0,054 mmol) en 10 mL de acetonitrilo a temperatura ambiente. Ambas soluciones se mezclan y se deja cristalizar por evaporación lenta de la solución. Después de 12 días se obtiene un sólido policristalino verde, el cual se filtra, se lava con 2

porciones de 2 mL de acetonitrilo y se deja secar al aire. Rendimiento: 48 %. AE experimental: C, 34.59; H, 2.82; N, 7.11%. AE calculado para  $C_{35}H_{32}Br_4Co_1N_6O_7Re_1$ : C, 34.64; H, 2.66; N, 6.93%. IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): 1736(vw) [ $\nu(C=O)$ ], 1293(w) [ $\delta_{ip}(O-H)$ ], 1632(m) [ $\nu_{as}(O-C-O)$ ], 1373(m) [ $\nu_a(O-C-O)$ ] y 1759vs [ $\nu(NO)$ ]. Otras bandas notables provenientes de los ligandos Hpydc y neocuproína son: 1593(w), 1535(w), 1153(m), 855(m), 771(m) y 733(m). Una banda ancha debida al agua de cristalización aparece alrededor de 3568 cm<sup>-1</sup>.

### Discusión sobre las síntesis

Los complejos fueron obtenidos mediante la estrategia del complejo como ligando: se parte de la unidad preformada  $[Re(NO)Br_4(H_2pydc)]^-$ , una sal del metal de transición 3d, y un ligando bloqueante. En todos los casos se observa que el ligando ácido piridindicarboxílico se deprotona en solamente uno de sus grupos ácido carboxílico, dando lugar a especies binucleares al igual que en la serie de complejos polinucleados con el ligando nicotinato. Se ensayaron síntesis utilizando bases como  $NEt_3$  o aniones básicos de las sales 3d, como el acetato, a efectos de lograr la deprotonación del segundo grupo ácido carboxílico, pero todas las síntesis dieron lugar a las especies binucleares. Asimismo, cambios en las relaciones molares Re/M y la disminución de la cantidad de ligando bloqueante no dieron lugar a un aumento en la nuclearidad de los complejos. A efectos de optimizar el rendimiento de los complejos binucleares se ensayaron condiciones de exceso de catión M(II) de hasta 5 veces respecto al renio, resultando la relación 1:2 la más satisfactoria. La relación molar bloqueante/M(II) es 2:1 de modo de dejar sólo dos posiciones de coordinación libres (suponiendo un índice de coordinación ideal de 6 para todos los metales). La sal de metal 3d que resultó en mejores rendimientos para la obtención de los dinucleares fue el trifluorometanosulfonato o perchlorato dada su poca capacidad coordinante.

Como solvente en la mayoría de los casos fueron utilizadas mezclas de acetonitrilo con etanol o acetona. El acetonitrilo, más volátil que los alcoholes, disuelve satisfactoriamente los reactivos y a los productos. En tanto, el complejo binuclear es insoluble en los alcoholes, y, por tanto, al momento en que se ha evaporado la mayoría del acetonitrilo ocurre la cristalización lenta de los mismos. La acetona también facilita la disolución tanto de los reactivos de partida como de los productos, y al ser muy volátil, permite la cristalización lenta de los complejos binucleares al evaporarse primero.

## 4.3. Estudio por DRX

Como se mencionó anteriormente, el único compuesto que pudo obtenerse cristales adecuados para DRX fue **4a**. Este está formado por unidades bimetalicas neutras de  $[Re(NO)Br_4(\mu-Hpydc)Cu(4,4'-dmbipy)_2]$  e isopropanol de cristalización en proporción 1:1. Estos se mantienen unidos en el cristal mediante enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals (ver a continuación). Una vista en perspectiva de la unidad polinuclear con su numeración se muestra en la Figura 4.1. La Tabla 4.1 muestra la distancias y ángulos más relevantes.

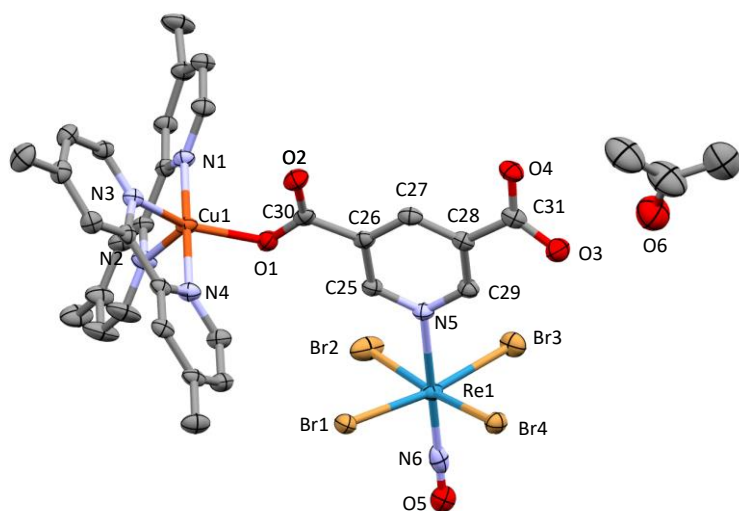


Figura 4. I. Vista en perspectiva de la unidad bimetalica  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipy})_2]$  y la molécula de isopropanol de cristalización en **4a**, con su correspondiente numeración. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 4. I. Distancias y ángulos de enlace seleccionadas para el complejo **4a**.

Distancias (Å)			
Re(I)-Br(4)	2,5142(4)	O(5)-N(6)	1,043(5)
Re(I)-Br(1)	2,5250(5)	Cu(I)-O(1)	2,006(3)
Re(I)-Br(3)	2,5150(5)	Cu(I)-N(3)	2,046(3)
Re(I)-Br(2)	2,5259(5)	Cu(I)-N(1)	1,989(3)
Re(I)-N(5)	2,217(3)	Cu(I)-N(4)	1,986(3)
Re(I)-N(6)	1,818(5)	Cu(I)-N(2)	2,121(4)
Ángulos (°)			
Br(4)-Re(I)-Br(1)	91,189(16)	N(6)-Re(I)-N(5)	176,90(13)
Br(4)-Re(I)-Br(3)	91,070(17)	O(1)-Cu(I)-N(3)	145,66(12)
Br(4)-Re(I)-Br(2)	173,293(16)	O(1)-Cu(I)-N(2)	100,50(13)
Br(1)-Re(I)-Br(2)	89,05(2)	N(3)-Cu(I)-N(2)	113,54(14)
Br(3)-Re(I)-Br(1)	171,424(16)	N(1)-Cu(I)-O(1)	91,31(12)
Br(3)-Re(I)-Br(2)	87,75(2)	N(1)-Cu(I)-N(3)	98,89(13)
N(5)-Re(I)-Br(4)	85,99(9)	N(1)-Cu(I)-N(2)	79,66(13)
N(5)-Re(I)-Br(1)	86,09(9)	N(4)-Cu(I)-O(1)	89,06(13)
N(6)-Re(I)-Br(4)	91,34(11)	N(4)-Cu(I)-N(3)	80,34(13)
N(6)-Re(I)-Br(1)	92,40(11)	N(4)-Cu(I)-N(1)	179,08(13)
Re(I)-N(6)-O(5)	176,6(4)	N(4)-Cu(I)-N(2)	101,10(13)

Cada unidad heterobinuclear consiste en un átomo de renio(II) y uno de cobre(II) interconectados por un ligando Hpydc<sup>-</sup> el cual coordina en forma bisonodentada a través de un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato y por el átomo de nitrógeno del anillo piridínico. El entorno de coordinación del átomo de renio(II) permanece prácticamente incambiado respecto al complejo mononuclear **4**, a excepción de que el ligando H<sub>2</sub>pydc se deprotona al coordinarse al átomo de Cu(II). La geometría del átomo de renio es octaédrica ligeramente distorsionada. El mismo está unido a cuatro ligandos bromuro, al grupo NO lineal,

y al átomo de nitrógeno del anillo del hidrogenopiridindicarboxilato. Considerando que los bromos definen el plano ecuatorial, el átomo de renio se encuentra desplazado de este plano en 0,162 Å hacia el grupo NO. La geometría del core  $\{\text{ReNO}\}^{3+}$  se presenta también incambiada, siendo prácticamente lineal [ $\angle(\text{Re-N-O}) = 176,6(4)^\circ$ ]. Las distancias Re-Br [2,5142(5) – 2,5259(7) Å] son similares a las encontradas en el complejo **4** y de acuerdo a lo esperado (véase el apéndice V).

Cada cobre(II) está rodeado de cuatro átomos de nitrógeno de dos ligandos didentados 4,4'-dmbipy y un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato del ligando Hpydc. Por tanto, el índice de coordinación del átomo de cobre es cinco, y su geometría es intermedia entre una bipirámide trigonal y una pirámide de base cuadrada ( $\tau_5 = 0.56$ ).<sup>4</sup> Dado que el grupo carboxilato coordina al Cu(II) en forma monodentada, la distancia C30-O1 (el oxígeno átomo donador) es mayor que la C30-O2, siendo la primera de 1,274(4) Å y la segunda de 1,233(5) Å. Las distancias de enlace Cu-N varían en el rango de 1,987(3) – 2,121(3) Å y los ligandos 4,4'-dmbipy son bastante planos, con un ángulo diedro entre sí de 64,90°.

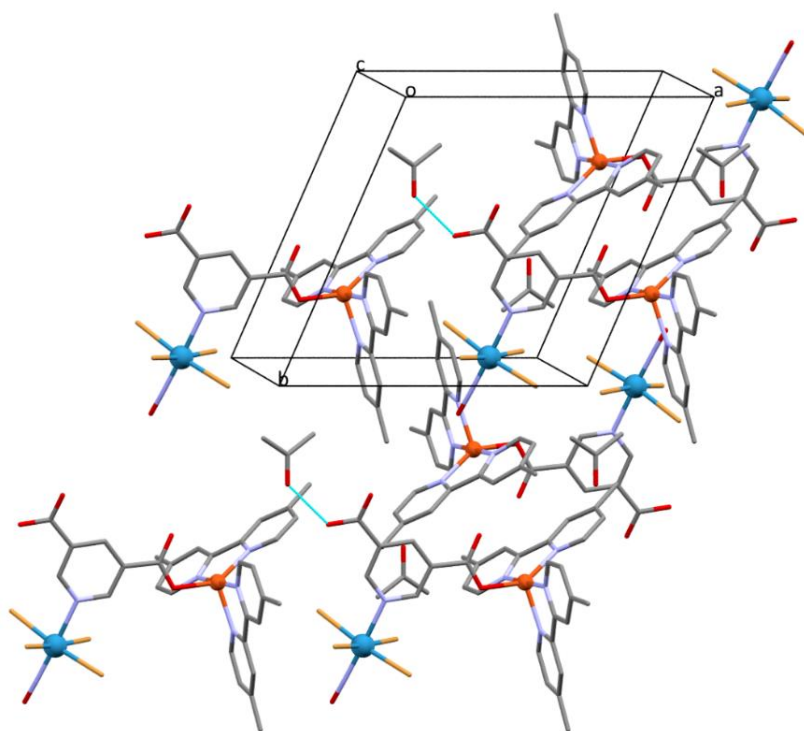


Figura 4. 2. Vista en perspectiva del empaquetamiento cristalino del complejo **4a**. Las líneas punteadas celestes representan enlaces de hidrógeno. Se omiten los hidrógenos por claridad.

*A priori* no habría interacciones de tipo  $\pi$ -stacking entre los anillos de dmbipy (Figura 4.2) ya que la distancia entre los centroides de los anillos vale 4.08 Å, y un ángulo de desplazamiento de 33°, ambos valores por encima del mínimo esperado para este tipo de interacciones (entre 3,4 y 3,8 Å es lo esperado, y un ángulo cercano a 20°).<sup>5</sup> Se observan separaciones Br...Br de 4.1361(6) Å [Br4-Br4<sup>i</sup>; código de simetría (i) = 1-x, 2-y, -z] y de 4.2272(5) Å [Br2-Br2<sup>ii</sup>; código de simetría(ii) = 2-x, 2-y, 1-z] como se aprecia en la Figura 4.3. Estos están apenas por encima del valor de la suma de los radios de Van der Waals (aprox. 4 Å).



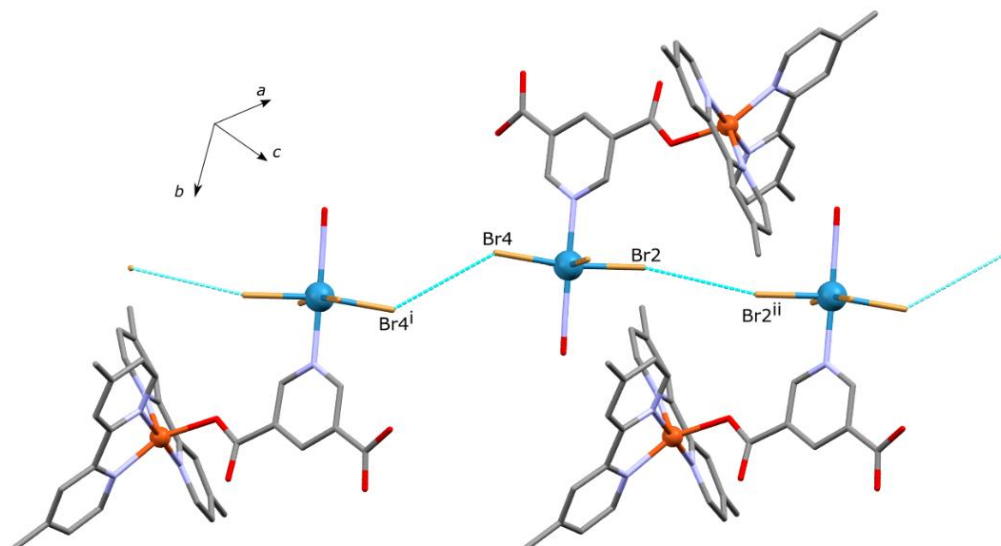


Figura 4. 3. Vista en perspectiva del empaquetamiento cristalino del complejo **4a**. Las líneas punteadas celestes representan las menores distancias Br...Br. Se omiten los hidrógenos por claridad.

Las menores distancias intermetálicas se observan intermolecularmente tal como se observa en la Figura 4.4. La misma es entre un átomo de renio y un átomo de cobre y vale 6,6249(6) Å. La distancia Re(I)-Cu(I) intramolecular vale 7,2775(7) Å.

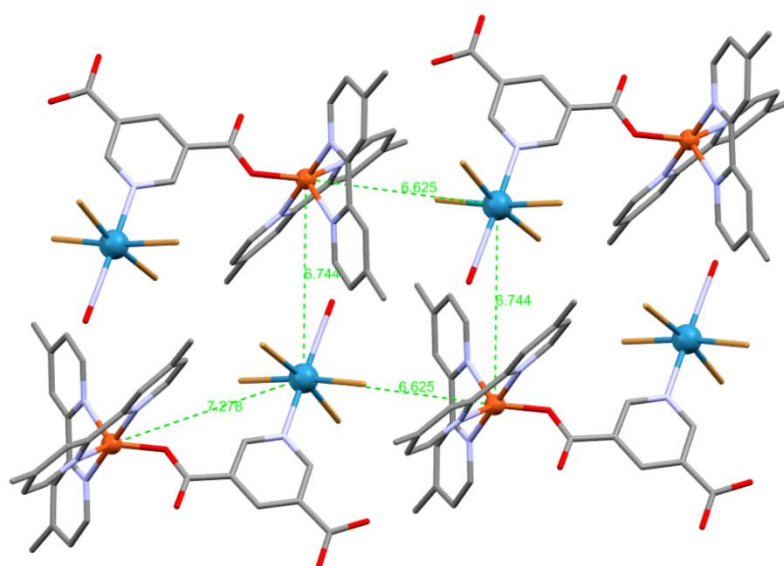


Figura 4. 4. Vista en perspectiva del empaquetamiento cristalino del complejo **4a**. Las líneas verdes indican las menores distancias intermetálicas observadas, y sus correspondientes longitudes expresadas en Å.

## 4.4. Caracterización por FT-IR

El espectro infrarrojo de todos estos complejos se caracteriza por presentar la intensa banda de absorción del modo de estiramiento del grupo nitrosilo a un valor aproximado de  $1759\text{ cm}^{-1}$ . Considerando que dicho grupo no participa en la coordinación, el valor de la energía en los complejos **4a-4c** es muy similar a la hallada en el monómero **4** (Tabla 4.2).

Tabla 4. 2. Frecuencia de estiramiento de la banda NO en los compuestos **4a-4c** y el precursor **4**.

Complejo	$\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$
<b>4</b>	1759
<b>4a</b>	1757
<b>4b</b>	1752
<b>4c</b>	1759

En cuanto a las bandas asociadas al ligando ácido piridindicarboxílico sufren cambios significativos en sus números de onda al coordinar al catión **3d**, en especial las bandas específicas a estiramientos y vibraciones de los grupos ácido carboxílicos. Al igual que en el precursor **4** se observan bandas referidas a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  correspondientes al grupo ácido carboxílico que no se ha desprotonado. En estos complejos bimetálicos, se observa además la aparición de bandas correspondiente al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carboxilato (coordinado). Como vimos en capítulos anteriores,<sup>1</sup> el valor  $\Delta [\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$  puede ser utilizado nuevamente como un indicador del modo de coordinación del grupo carboxilato hacia el catión **3d**. Los complejos **4a** y **4c** muestran valores de  $\Delta$  de  $253$  y  $259\text{ cm}^{-1}$  lo que está de acuerdo con una coordinación asimétrica bidentada del grupo carboxilato, mientras que el complejo **4b** muestra un valor para  $\Delta$  de  $198\text{ cm}^{-1}$ , valor esperado para grupos carboxilatos quelantes. Un resumen de estos valores se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4. 3. Energía de las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato (deprotonado) y ácido carboxílico (protonado) en el compuesto **5** y los binucleares **4a-4c**.

$\nu/\text{cm}^{-1}$	<b>4</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3489m	No se observa	3448br	3630w
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	1720m	1734m	1736w	1736vw
$\nu_{\text{s}}(-\text{COO}-)$		1375m	1420w	1373m
$\nu_{\text{as}}(-\text{COO}-)$		1628s	1618m	1632m
$\Delta (\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$		253	198	259
Coordinación		Monodentado	Quelato	Monodentado

Este análisis del espectro infrarrojo nos ha permitido dilucidar la fórmula en los compuestos en los cuales no fue posible obtener cristales adecuados para DRX (**4b** y **4c** específicamente). Además, las medidas magnéticas apoyan las fórmulas propuestas tal como veremos en el capítulo 6.

Las frecuencias de las bandas asociadas a los anillos aromáticos presentes en la neocuproína y 4,4-dimetilpiridina se encuentran en la zona comprendida entre  $733$  y  $860\text{ cm}^{-1}$ . Cuando este ligando coordina por medio de sus nitrógenos a iones  $\text{M}(\text{II})$ , las bandas que aparecen a mayores frecuencias se desplazan generalmente hacia frecuencias aún mayores y las que aparecen a menores frecuencias prácticamente no se modifican.<sup>1</sup>

## 4.5. Referencias bibliográficas

- 1 K. Nakamoto, in *Part II: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic, Chemistry*. s.l.:John Wiley & Sons, 1997.
- 2 K. McCann and J. Laane, *J. Mol. Struct.*, 2008, **890**, 346–358.
- 3 Acetonitrile, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75058&Type=IR-SPEC&Index=2#Refs>, (accessed February 5, 2020).
- 4 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J Chem Soc Dalton Trans*, 1984, 1349–1356.
- 5 J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester, UK, 2nd ed., 2009.







## 5.1. Introducción

Los complejos obtenidos en este capítulo surgen por el interés de obtener especies polinucleares de Re(II) con cationes metálicos paramagnéticos de transición 3d unidos por el ligando pirazina. Al igual que en los dos capítulos anteriores, la metodología de síntesis consistió en utilizar la unidad  $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  como “ligando complejo” de iones paramagnéticos como Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), y ligandos bloqueantes para completar la esfera de coordinación de los metales M(II). Los compuestos caracterizados fueron los siguientes:

- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$  (**5a**)
- $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (**5b**)
- $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{neo})_2][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (**5c**)
- $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$  (**5d**)
- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$  (**5e**)
- $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$  (**5f**)

La pirazina, pese a haber demostrado ser una buena molécula puente entre otros metales de transición tal como se discute en el apéndice I, no fue el caso integrando la unidad aniónica  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$ . En presencia de cationes divalentes como Cu(II), Ni(II), Fe(II) y Cu(I), sólo se han podido caracterizar sales complejas. En este capítulo se muestra la síntesis y caracterización al estado sólido de dichos compuestos mediante espectroscopia infrarroja, análisis elemental de elementos livianos y difracción de rayos X de monocristal en aquellos compuestos donde fue posible obtener monocristales adecuados.

## 5.2. Síntesis de los complejos

### Síntesis de $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$ (**5a**)

Se disuelven en 10 mL de una mezcla *i*-prOH/acetona (4:1 v/v) 16 mg de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,044 mmol) y 13 mg de 2,2'-bipiridina (0,083 mmol). Esta solución se agrega sobre una segunda solución preparada a partir de 70 mg del compuesto **5** (0,082 mmol) y 20 mL de la misma mezcla de *i*-prOH/acetona. Por evaporación lenta de la solución luego de 9 días se obtiene un sólido policristalino marrón verdoso el cual se filtra y seca al aire. Algunos cristales son aptos para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 28%. AE experimental: C, 25,62; H, 1,85; N, 9,12. AE calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Br}_8\text{Ni}_1\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Re}_2$ : C, 25,95; H, 1,83; N, 9,55%. IR ( $\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$ ): 2923(w), 1752(s) [ $\nu(\text{NO})$ ], 1598(m), 1471(w), 1442(m), 1417(m), 1156(w), 1127(w), 1054(w), 1019(w), 802(w), 767(s), 735(w), 459(w).

### Síntesis de $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ (**5b**)

Se disuelven 26 mg del complejo **5** (0,030 mmol) en 20 mL de una mezcla EtOH/MeCN (4:1 v/v). Esta solución se agrega sobre una solución que contiene 5,4 mg de  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (0,015 mmol) y 4,8 mg de 2,2'-bipiridina (0,030 mmol) en 10 mL de EtOH. Se filtra si es necesario. Al cabo de 12 días de evaporación lenta de la solución se obtiene un sólido cristalino verde. Estos se filtran y se secan al aire. Algunos de ellos fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 20 %. AE experimental: C, 26,57; H, 2,41; N, 8,52%. AE calculado para  $\text{C}_{24}\text{N}_7\text{H}_{20}\text{OBr}_5\text{ReCu}$ : C, 26,90; H, 1,88; N, 9,15. IR ( $\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$ ): 1762(s) [ $\nu(\text{NO})$ ], 1596(m), 1491(m), 1442(m), 1415(m), 1313(m), 1154(w), 1057(w), 768(s), 731(m), 461(w).

### Síntesis de [Cu(neo)<sub>2</sub>][Re(NO)Br<sub>4</sub>(pyz)] (5c)

Se disuelven 33,5 mg del compuesto **5** (0,039 mmol) en 5 mL de acetona. Esta solución se agrega sobre una solución que contiene 7,1 mg de Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,020 mmol) y 8,1 mg de neocuproína (0,039 mmol) en 20 mL de EtOH. Se filtra si es necesario. Mediante evaporación lenta de la solución se obtiene un sólido cristalino marrón luego de 18 días. Se filtra y se seca al aire. Algunos de estos cristales resultaron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento = 47 %. AE experimental C, 35,33; H, 3,01; N, 8,79%. AE calculado para C<sub>32</sub>N<sub>7</sub>H<sub>28</sub>OBr<sub>4</sub>ReCu: C, 35,07; H, 2,57; N, 8,95%. IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): 1753 (vs) [ν(NO)], 1616(w), 1588(m), 1561(w), 1416(m), 1359(m), 1150(m), 1054(w), 851(s), 805(m), 727(m), 679(m), 548(m), 459(m).

### Síntesis de [M(cyclam)][Re(NO)Br<sub>4</sub>(pyz)]<sub>2</sub> [M = Cu (5d), Ni (5e) y Fe(5f)]

Se disuelven 77 mg del complejo **5** (0,090 mmol) en 20 mL de una mezcla de EtOH/acetona 4:1. Esta solución se agrega sobre una solución que contiene 16 mg de Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**5d**), 16 mg de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (**5e**) o 16 mg de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (**5f**) [0,045 mmol en todos los casos] en 20 mL de la mezcla EtOH/acetona y 8,0 mg de cyclam (0,045 mol). Se filtra si es necesario. Mediante evaporación lenta de la solución se obtienen un sólido cristalino marrón al cabo de 2 semanas. Este se filtra y se seca al aire. Algunos de estos cristales resultaron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento = 33 (**5d**), 39 (**5e**) y 27 % (**5f**). AE calculados para C<sub>18</sub>N<sub>10</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>M<sub>1</sub>: C, 14,5; H, 2,2; N, 9,4%. AE experimentales: C, 14,9; H, 2,9; N, 9,4% (**5d**). C, 14,9; H, 2,3; N, 8,9% (**5e**). C, 15,5; H, 2,5; N, 9,3% (**5f**). IR (KBr/cm<sup>-1</sup>): 1750 (vs) [ν(NO)], 3238(w), 3157(m), 1603(m), 1459 (w), 1414(s), 1123(m), 1058(m), 1005(m), 795(m) y 461 (m) (**5d**). 1751(vs) [ν(NO)], 3227(w), 3157(m), 2949(m), 2863(m), 1601(m), 1461(m), 1414(s), 1385(w), 1129(m), 1123(m) 1080(m), 1057(s), 1005(m), 942(w), 886(m), 833(m), 794(s), 461(s) (**5e**). 1749 (s) [ν(NO)], 3230(m), 2861(w), 1603(m), 1466(m), 1429(w), 1414(s), 1395(m), 1229(m), 1122(m), 1058(m), 944(m), 884(w), 865(m), 779(m), 779(m), 462(s) (**5f**).

### Discusión sobre las síntesis

La metodología de síntesis empleada consistió en utilizar la unidad [Re(NO)Br<sub>4</sub>(pyz)]<sup>-</sup> como “ligando complejo” frente a metales de la primer serie de transición, en especial iones paramagnéticos como Cu(II), Ni(II), Fe(II) y ligandos bloqueantes para completar la esfera de coordinación de los metales M(II). En todos los casos se observa que la pirazina es incapaz de coordinar a un segundo metal cuando ya está coordinada al renio en el complejo [Re(NO)Br<sub>4</sub>(pyz)]<sup>-</sup>, dando lugar a sales, tal como se observa en el análisis estructural de los complejos **5a-5c**.

El aumento de la relación molar [Re(NO)Br<sub>4</sub>(pyz)]<sup>-</sup>/M(II) no dio lugar a la aparición de especies polinucleares, así como tampoco dio lugar a un aumento del rendimiento de las síntesis reportadas anteriormente. Incluso se probaron condiciones similares a la de la síntesis reportada por Arizaga y colaboradores,<sup>1</sup> usando DMF como solvente y sin ligando bloqueante; pero tampoco fue posible obtener de este modo un complejo polinucleado.

El complejo **5a** presenta un catión complejo de Ni(II) con tres ligandos bipy coordinados, haciendo que la esfera de coordinación del metal esté completa. El uso de relaciones molares Ni(II)/bipy menores a 1:3 dio lugar solamente a una disminución en el rendimiento de la obtención **5a**. Lamentablemente no pudo caracterizarse ningún complejo que contenga neocuproína como bloqueante, que como se sabe no pueden coordinarse más de dos unidades al níquel(II), dejando posiciones de coordinación libres. Durante la obtención de **5c** ocurre la reducción del Cu(II) a Cu(I) lentamente durante el proceso de evaporación (se observa por un cambio de color de la solución de verde a anaranjado), y el producto obtenido es una sal que contiene un catión de cobre(I) y no de cobre(II). Esta reducción posiblemente es debido al alto



potencial de reducción del par  $[\text{Cu}(\text{neo})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{neo})_2]^+$ , el cual puede oxidar alguna especie de la síntesis, tal como el anión nitrosilado de Re(II) o el propio solvente.<sup>2-4</sup>

Para evitar la saturación de la esfera de coordinación del catión metálico 3d, se experimentó con cyclam. Este ligando es conocido por ser un notable ligando macrocíclico tetradentado frente a cationes metálicos de transición, alternando anillos de 5 y 6 miembros, con una geometría cuadrada plana respecto al catión.<sup>5</sup> Con este ligando pudieron caracterizarse los complejos **5d-5f**. Se emplearon diversos solventes (*i*-prOH, EtOH, MeCN, acetona) y mezclas de los anteriores en técnicas de cristalización por evaporación lenta o difusión con el objeto de obtener cristales adecuados para difracción de rayos X, no pudiéndose obtener en ningún caso monocristales.

Las sales de metales 3d utilizadas en todos los casos fueron el triflato o perclorato dada su poca capacidad coordinante. Como solvente en la mayoría de los casos fueron utilizadas mezclas de uno de menor volatilidad (*i*-prOH y EtOH) con otro con mayor volatilidad, como la acetona o acetonitrilo. Estos últimos disuelven con más facilidad los reactivos y a los productos. En tanto, los productos obtenidos resultaron ser muy poco solubles en estos alcoholes, y, por tanto, al momento en que se evapora la mayoría del solvente más volátil ocurre la cristalización lenta de los mismos dando lugar a un producto cristalino. En el caso de los complejos **5a-5c** fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal.

## 5.3 Caracterización por DRX

### 5.3.1. Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$ (**5a**)

El compuesto **5a** contiene la unidad aniónica  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  empaquetada con cationes de  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$  mediante interacciones electrostáticas en una relación anión/catión 2:1. (Figura 5.1). En la Tabla 5.1 se muestran algunas distancias de enlace y ángulos destacables, y los parámetros de resolución estructural en el apéndice III.

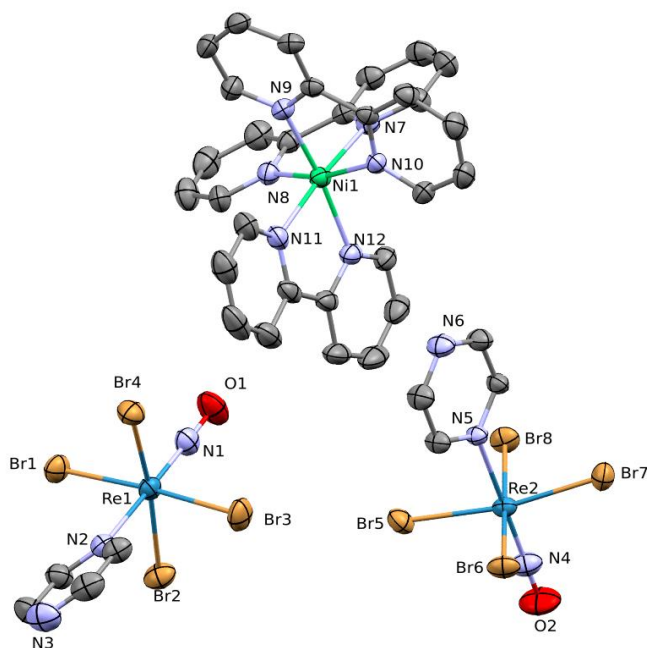


Figura 5. 1. Vista en perspectiva del compuesto **5a** mostrando la numeración de los átomos. Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad.

Tabla 5. 1. Distancias y ángulos seleccionados en el compuesto 5a.

Distancias (Å)					
Re(1)–Br(1)	2,5120(11)	Re(2)–Br(5)	2,5076(10)	Ni(1)–N(7)	2,120(5)
Re(1)–Br(2)	2,5217(10)	Re(2)–Br(6)	2,5095(10)	Ni(1)–N(8)	2,073(6)
Re(1)–Br(3)	2,5243(11)	Re(2)–Br(7)	2,5142(10)	Ni(1)–N(9)	2,065(5)
Re(1)–Br(4)	2,5038(10)	Re(2)–Br(8)	2,5243(10)	Ni(1)–N(10)	2,070(5)
Re(1)–N(1)	1,746(7)	Re(2)–N(4)	1,758(8)	Ni(1)–N(11)	2,100(6)
Re(1)–N(2)	2,245(6)	Re(2)–N(5)	2,233(5)	Ni(1)–N(12)	2,106(6)
N(1)–O(1)	1,171(10)	N(4)–O(2)	1,125(11)		
Ángulos (°)					
Br(1)–Re(1)–Br(2)	88,98(3)	Br(5)–Re(2)–Br(6)	91,76(3)	N(8)–Ni(1)–N(7)	78,6(2)
Br(1)–Re(1)–Br(3)	175,81(4)	Br(7)–Re(2)–Br(5)	168,88(3)	N(8)–Ni(1)–N(11)	101,3(2)
Br(2)–Re(1)–Br(3)	89,32(4)	Br(7)–Re(2)–Br(6)	88,37(3)	N(8)–Ni(1)–N(12)	86,7(2)
Br(4)–Re(1)–Br(1)	90,65(3)	Br(7)–Re(2)–Br(8)	90,27(3)	N(9)–Ni(1)–N(7)	92,0(2)
Br(4)–Re(1)–Br(2)	169,92(4)	Br(8)–Re(2)–Br(5)	88,37(3)	N(9)–Ni(1)–N(8)	94,4(2)
Br(4)–Re(1)–Br(3)	90,35(4)	Br(8)–Re(2)–Br(6)	175,36(3)	N(9)–Ni(1)–N(10)	78,7(2)
N(1)–Re(1)–Br(1)	93,9(2)	N(4)–Re(2)–Br(5)	96,0(2)	N(9)–Ni(1)–N(11)	94,0(2)
N(1)–Re(1)–Br(2)	98,4(2)	N(4)–Re(2)–Br(6)	92,1(2)	N(9)–Ni(1)–N(12)	171,9(2)
N(1)–Re(1)–Br(3)	90,1(2)	N(4)–Re(2)–Br(7)	95,1(2)	N(10)–Ni(1)–N(7)	90,6(2)
N(1)–Re(1)–Br(4)	91,7(2)	N(4)–Re(2)–Br(8)	92,5(2)	N(10)–Ni(1)–N(8)	167,1(2)
N(1)–Re(1)–N(2)	176,8(3)	N(4)–Re(2)–N(5)	179,0(3)	N(10)–Ni(1)–N(11)	90,2(2)
N(2)–Re(1)–Br(1)	87,53(15)	N(5)–Re(2)–Br(5)	83,94(13)	N(10)–Ni(1)–N(12)	101,6(2)
N(2)–Re(1)–Br(2)	84,53(15)	N(5)–Re(2)–Br(6)	86,89(12)	N(11)–Ni(1)–N(7)	174,0(2)
N(2)–Re(1)–Br(3)	88,49(15)	N(5)–Re(2)–Br(7)	84,97(13)	N(11)–Ni(1)–N(12)	77,9(2)
N(2)–Re(1)–Br(4)	85,39(15)	N(5)–Re(2)–Br(8)	88,57(12)	N(12)–Ni(1)–N(7)	96,1(2)
O(1)–N(1)–Re(1)	175,9(7)	O(2)–N(4)–Re(2)	179,3(8)		

Las dos unidades  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  no son cristalográficamente equivalentes; la disposición de los átomos es prácticamente igual, en cuanto a distancias, ángulos y geometría alrededor del átomo de renio (Tabla 5.1). Cada unidad aniónica contiene a un átomo de renio(II) rodeado de cuatro ligandos bromuro, un grupo NO y una pirazina monodentada en posición *trans* al grupo NO, dando lugar a una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. Las distancias de enlace Re–N(O) son 1,746(7) y 1,758(8) Å, y las Re–N son 2,245(10) y 2,233(5) Å, respectivamente. Las distancias Re–Br se encuentra en el rango de 2,5038(10)–2,524(10) Å; valores similares a los reportados previamente en la literatura.<sup>6–10</sup> El grupo Re–NO es prácticamente lineal siendo el ángulo O(1)–N(1)–Re(1) de 175,9(7)° y el ángulo O(2)–N(4)–Re(2) de 179,3(8)°. Los tres átomos a su vez se encuentran alineados con el nitrógeno del anillo pirazínico, resultando que los ángulos N(1)–Re(1)–N(2) y N(4)–Re(2)–N(5) valen 176,8(3)° y 179,0(3)° respectivamente.

La unidad catiónica contiene un átomo de Ni(II) coordinado a seis átomos de nitrógeno provenientes de tres ligandos bipy (Tabla 5.1). La coordinación alrededor del metal es octaédrica también ligeramente distorsionada. El plano ecuatorial está definido por N(8), N(9), N(10), y N(12). El átomo de Ni se encuentra desplazado 0,0316 Å del plano ecuatorial hacia el N(11). El eje perpendicular definido por N(11)–Ni(1)–N(7) es prácticamente lineal [174,0(2)°]. Las distancias Ni–N(ecuatorial) [promedio: 2,079 Å] son menores que las distancias Ni–N(axial) [2,110 Å] lo cual explica la ligera distorsión respecto a un octaedro perfecto.

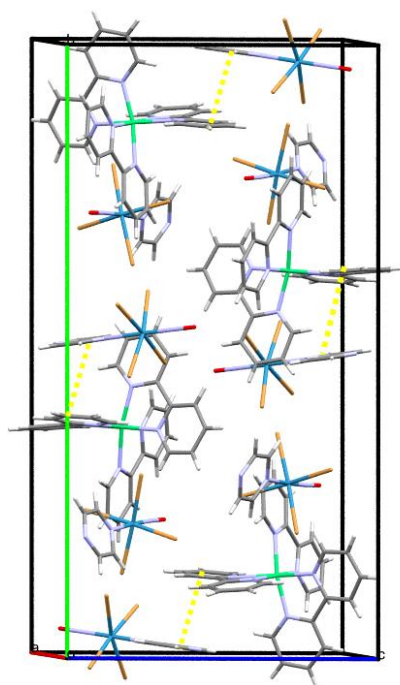


Figura 5.2. Empaquetamiento dentro de la celda unidad del complejo **5a**. Las líneas punteadas amarillas representan las interacciones de tipo  $\pi$ -stacking.

En la Figura 5.2 se muestra el empaquetamiento de **5a**. Además de las interacciones electrostáticas entre aniones y cationes, se observan numerosos pero débiles enlaces de hidrógenos débiles entre algunos C(aromáticos)-H que actúan como dadores de hidrógenos y átomos de oxígeno del grupo NO o ligandos bromuro que actúan como receptores de hidrógenos. También se observan interacciones de tipo  $\pi$ -stacking entre anillos de pirazina y anillos piridínicos de la bipy, en donde la distancia entre centroides es de 3,923 Å y el ángulo de desplazamiento de los anillos es de 25° aproximadamente.

### 5.3.2. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ (**5b**)

El compuesto **5b** contiene a la unidad aniónica  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  empaquetada con cationes de  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}]^+$  en una relación estequiométrica 1:1 (Figura 5.3). El anión es estructuralmente similar al del compuesto **5** y **5a**, tal como se muestra en la Tabla 5.2. La distancia Re-NO es de 1,743(4) Å y la distancia Re-N(pirazina) vale 2,238(3) Å. Las distancias Re-Br caen en el rango entre 2,5048(5)–2,5344(7) Å.

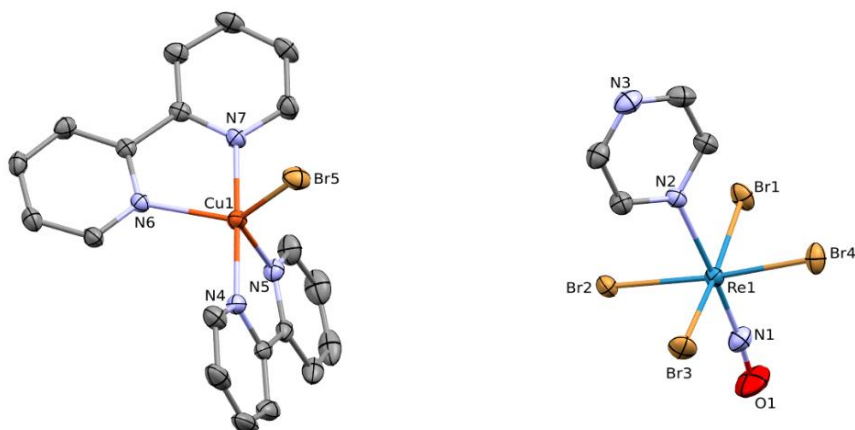


Figura 5. 3. Vista en perspectiva del complejo **5b** mostrando la numeración de los átomos. Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad.

Tabla 5. 2. Distancias y ángulos seleccionadas en el compuesto 5b.

Distancias (Å)					
Re(1)–Br(1)	2,5246(7)	Re(1)–N(1)	1,743(4)	Cu(1)–N(4)	1,980(3)
Re(1)–Br(2)	2,5194(5)	Re(1)–N(2)	2,238(3)	Cu(1)–N(5)	2,086(3)
Re(1)–Br(3)	2,5344(7)	O(1)–N(1)	1,166(5)	Cu(1)–N(6)	2,120(3)
Re(1)–Br(4)	2,5048(5)	Cu(1)–Br(5)	2,4451(6)	Cu(1)–N(7)	1,974(3)
Ángulos (°)					
Br(1)–Re(1)–Br(3)	174,969(15)	N(1)–Re(1)–Br(4)	90,56(15)	N(4)–Cu(1)–Br(5)	91,64(8)
Br(2)–Re(1)–Br(1)	85,206(17)	N(1)–Re(1)–N(2)	176,71(18)	N(4)–Cu(1)–N(5)	80,36(12)
Br(2)–Re(1)–Br(3)	94,467(16)	N(2)–Re(1)–Br(1)	97,27(11)	N(4)–Cu(1)–N(7)	176,13(12)
Br(4)–Re(1)–Br(1)	94,691(19)	N(2)–Re(1)–Br(2)	81,26(10)	N(5)–Cu(1)–N(7)	96,54(12)
Br(4)–Re(1)–Br(2)	173,909(16)	N(2)–Re(1)–Br(3)	77,73(11)	N(6)–Cu(1)–Br(5)	118,44(8)
Br(4)–Re(1)–Br(3)	85,100(19)	N(2)–Re(1)–Br(4)	92,72(10)	N(6)–Cu(1)–N(4)	99,65(11)
N(1)–Re(1)–Br(1)	82,29(18)	O(1)–N(1)–Re(1)	174,2(5)	N(6)–Cu(1)–N(5)	116,11(10)
N(1)–Re(1)–Br(2)	95,45(15)	Br(5)–Cu(1)–N(5)	125,45(7)	N(6)–Cu(1)–N(7)	79,59(11)
N(1)–Re(1)–Br(3)	102,74(18)	Br(5)–Cu(1)–N(7)	92,05(8)		

La unidad catiónica está unida a cuatro nitrógenos provenientes de dos ligandos 2,2'-bipiridina y a un ligando bromo. El índice de coordinación es 5 y la geometría es de bipirámide trigonal, con un factor  $\tau$  de 0,84 (tal como se mencionó en el capítulo 3, este valor vale 0 en la geometrías de pirámide de base cuadrada, y 1 en las bipirámides trigonales).<sup>11</sup> El eje definido por N(4)-Cu-N(7) puede ser definido como el eje de esta bipirámide trigonal. El ángulo N(4)-Cu-N(7) es de 176,13(12)°. El plano ecuatorial estaría definido entonces por los átomos N(5), N(6) y Br(5). Se observa que las distancias Cu-N(axiales) [1,997 Å en promedio] son menores que las Cu-N(ecuatoriales) [2,103 Å en promedio], y que la distancia Cu-Br(5) vale 2,4451(6) Å. La ligera distorsión respecto a la geometría bipirámide trigonal ideal se puede observar en otros ángulos de enlace como el N(5)-Cu-Br(5) [125,45(7)°] o N(4)-Cu-N(5) [80,36(12)°].

El empaquetamiento de aniones y cationes está determinado principalmente por interacciones electrostáticas. También se observan interacciones de baja energía tales como enlaces de hidrógeno débiles entre los H(23) de un ligando orgánico en el catión y Br(2) del anión, y entre los H(5) del anillo de pirazina con el N(2) de otro anillo pirazínico (Figura 5.4). El primero se caracteriza por tener una distancia H23-Br2 de 2.9118 Å, una distancia C23-Br2 de 3,671(4) Å y el ángulo C23-H23-Br2 de 139,8°. El segundo enlace de hidrógeno presenta una distancia H5-N2 de 2,698 Å, una distancia C5-N2 de 3,560(5) Å y el ángulo C5-H5-N2 de 154,6° Å.

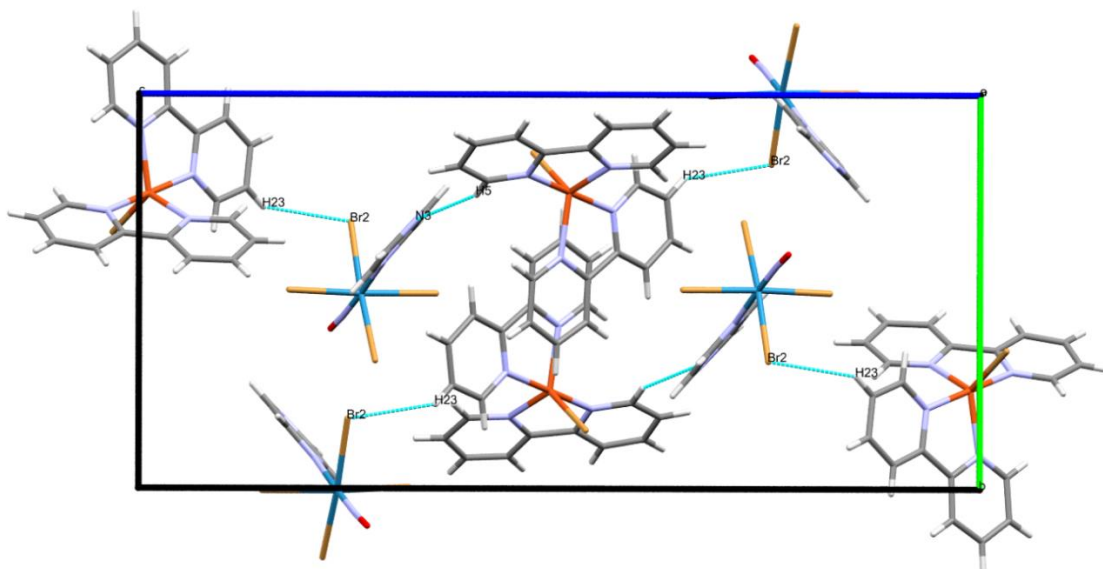


Figura 5.4. Vista del empaquetamiento de **5b** a lo largo del eje cristalográfico *c*. Las líneas punteadas celestes representan los débiles enlaces de hidrógeno presentes en dicho empaquetamiento.

También se destaca la presencia de contactos intermoleculares entre O1 (del grupo NO) y Br2 de una unidad aniónica contigua (distancia O1-Br2 = 3.2994(38) Å). Estos dan lugar a agregados tipo cadena tal como se muestra en la Figura 5. 5, por donde podrían mediar interacciones magnéticas.

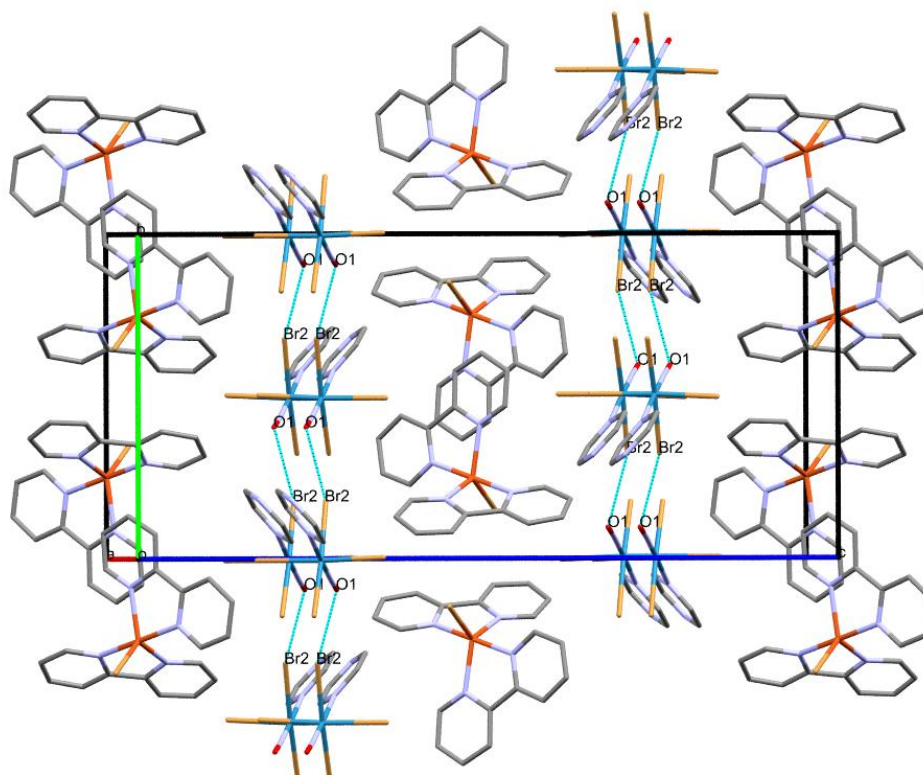


Figura 5. 5. Otra vista del empaquetamiento de **5b** mostrando los contactos O1-Br presentes en la estructura cristalina (línea punteada celeste).

### 5.3.3. Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{neo})_2][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ (**5c**)

El compuesto **5c** contiene la unidad aniónica  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$  empaquetada con cationes de  $[\text{Cu}(\text{neo})_2]^+$  en una relación estequiométrica 1:1 (Figura 5.6). El anión es estructuralmente similar al encontrado en el precursor **5**, así como en **5a** y **5b**.

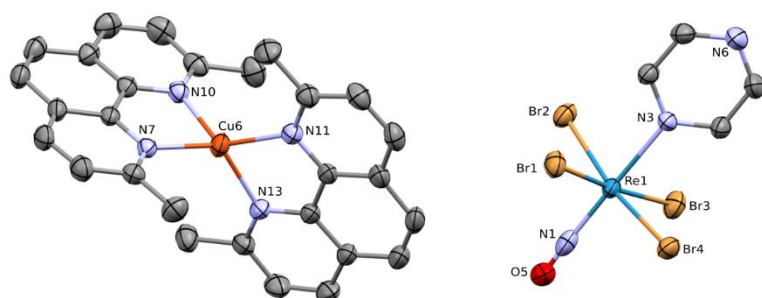


Figura 5.6. Vista en perspectiva del complejo **5c** mostrando la numeración de los átomos. Los elipsoides térmicos se representan con un 30% de probabilidad. Se omiten los hidrógenos por claridad.

La distancia Re-NO es de 1,817(7) Å y la distancia Re-N(pirazina) vale 2,239(5) Å. Las distancias Re-Br caen en el rango entre 2,5038(9)– 2,5353(9) Å. El residuo catiónico presenta un átomo de cobre rodeado de cuatro átomos de nitrógeno provenientes de dos ligandos neocuproína, en una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada. Dicha desviación puede cuantificarse con los parámetros de simetría continua (CSM = *continuous symmetry measure*), los cuales miden cuanto se desvía una geometría molecular respecto a la geometría del poliedro ideal.<sup>12–15</sup> Para el caso de complejos con IC = 4, la geometría real puede ser caracterizada con el par de parámetros ( $S(T_d)$ ;  $S(D_{4h})$ ); el par de valores (0; 33,3) corresponde a la geometría tetraédrica ideal, mientras que el par (33,3; 0) corresponde a una geometría cuadrada plana ideal. Los factores de simetría continua del catión en **5c** valen (5,38; 28,79) lo que significa que la geometría se aproxima más a la tetraédrica con una desviación tipo *off-axis*.<sup>15</sup> Las distancias Cu-N están en el rango de 2,039(5)–2,064(6) Å, y están de acuerdo a reportado para otros cationes iguales.<sup>16</sup> La desviación respecto a un tetraedro perfecto se manifiesta por ejemplo observando los ángulos N-Cu-N intraligando [82,2(2)° - 82,6(2)°] los cuales son bastante similares entre sí, y los ángulos N-Cu-N interligando [119,9(2)° - 123,3(2)°].<sup>17,18</sup>

Tabla 5.3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados en el compuesto **5c**.

Distancias (Å)					
Re(1)-Br(1)	2.5038(8)	Re(1)-N(1)	1.816(8)	Cu(6)-N(7)	2.063(5)
Re(1)-Br(2)	2.5185(8)	Re(1)-N(3)	2.240(5)	Cu(6)-N(10)	2.045(6)
Re(1)-Br(3)	2.5353(8)	O(5)-N(1)	1.005(8)	Cu(6)-N(11)	2.039(5)
Re(1)-Br(4)	2.5124(8)	Cu(6)-N(13)	2.048(5)		
Ángulos (°)					
Br(1)-Re(1)-Br(2)	90.29(3)	N(1)-Re(1)-Br(1)	93.05(19)	N(10)-Cu(6)-N(7)	82.2(2)
Br(1)-Re(1)-Br(3)	174.60(3)	N(1)-Re(1)-Br(2)	96.10(19)	N(10)-Cu(6)-N(13)	119.9(2)
Br(1)-Re(1)-Br(4)	89.41(3)	N(1)-Re(1)-Br(3)	92.34(19)	N(11)-Cu(6)-N(7)	123.3(2)
Br(2)-Re(1)-Br(3)	89.22(3)	N(1)-Re(1)-Br(4)	93.57(19)	N(11)-Cu(6)-N(10)	128.3(2)
Br(4)-Re(1)-Br(2)	170.32(3)	N(3)-Re(1)-Br(1)	87.10(14)	N(11)-Cu(6)-N(13)	82.7(2)
Br(4)-Re(1)-Br(3)	90.17(3)	N(3)-Re(1)-Br(2)	84.82(13)	N(13)-Cu(6)-N(7)	126.4(2)
O(5)-N(1)-Re(1)	177.3(7)	N(3)-Re(1)-Br(3)	87.50(14)		
N(1)-Re(1)-N(3)	179.1(2)	N(3)-Re(1)-Br(4)	85.50(13)		



Además de las atracciones electrostáticas, el empaquetamiento cristalino del compuesto **5c** presenta interacciones de tipo  $\pi$ -stacking a lo largo del eje cristalográfico *b* entre un anillo de pirazina del anión y uno de los anillos heterocíclicos terminales de una neocuproína del catión (distancia entre centroides = 3,724 Å; ángulo de desplazamiento de los planos = 21,6°). También se observan interacciones de este tipo entre anillos de neocuproína de distintas unidades catiónicas a lo largo del eje *c* (distancia entre centroides = 3,511 Å; ángulo de desplazamiento de los planos = 16,1°).

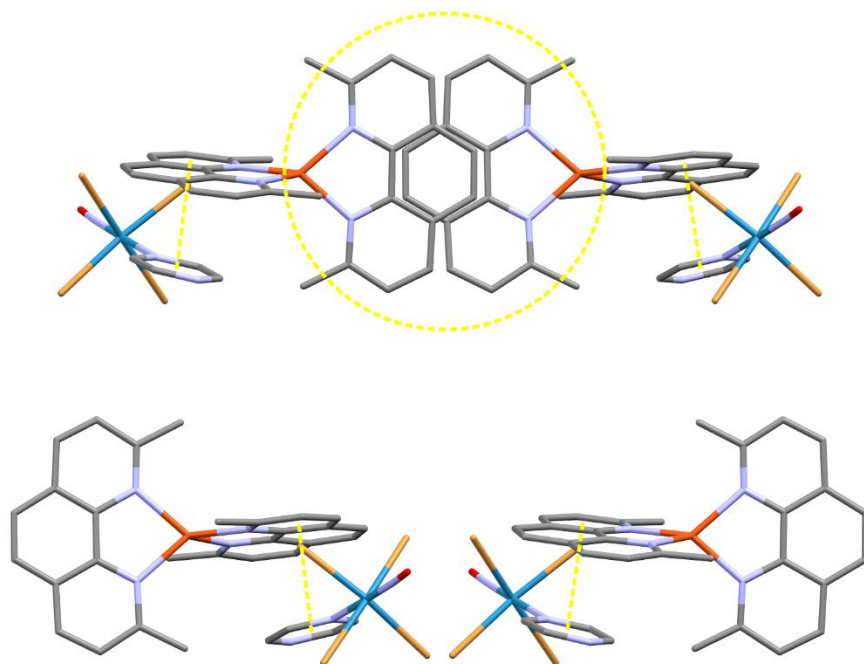


Figura 5.7. Vista parcial del empaquetamiento de **5c** a lo largo del eje cristalográfico *c*, en donde se señala con una línea punteada amarilla las interacciones de tipo  $\pi$ -stacking. Se omiten los átomos de hidrógeno por claridad.

## 5.4. Caracterización por FT-IR

El espectro infrarrojo de todos estos complejos se caracteriza por presentar la intensa banda de absorción característica del modo de estiramiento del grupo nitrosilo a un valor aproximado de  $1753\text{ cm}^{-1}$ , bandas asociadas al grupo pirazina y los ligandos bloqueantes, y la ausencia de bandas asociadas al catión tetrabutilamonio. Se sabe por DRX de monocristal que el ligando pirazina no coordinó al catión metálico  $3d$  en los compuestos **5a-5c**. Por tanto, es de esperar que hayan corrimientos leves en las bandas asociadas a la unidad aniónica  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]^-$ . La Tabla 5.4 recoge los valores de energía de estas bandas.

Tabla 5. 4. Frecuencia de estiramiento de algunas bandas seleccionadas del FT-IR en los compuestos **5**, **5a-5f**. Las energías están expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

Compuesto	$\nu(\text{NO})$	$\nu_{\text{ring}} / 8a$	$\nu_{\text{ring}} / 19b$	$\nu_{\text{ring}} / 16b$
Pirazina <sup>1</sup>		ausente	1411	417
<b>5</b>	1754(s)	ausente	1418(m)	461(m)
<b>5a</b>	1751(s)	1598(m)	1417(m)	459(w)
<b>5b</b>	1762(s)	1596(m)	1415(m)	461(w)
<b>5c</b>	1754(vs)	1588(m)	1416(m)	459(m)
<b>5d</b>	1750(vs)	1603(m)	1414(m)	461(m)
<b>5e</b>	1750 (vs)	1601(m)	1414(s)	461(m)
<b>5f</b>	1749 (s)	1603(m)	1414(m)	462(m)

Nota: \* Tomado de bibliografía.<sup>19</sup>

Por un lado, se destaca que el valor de la energía de  $\nu(\text{NO})$  en las sales es muy similar al hallado en el monómero **5**, por lo que se deduce que el grupo NO no participa en ningún tipo de interacción en los complejos **5a-5f**. Por el otro lado, se observa que ciertas bandas características de la pirazina tampoco se ven afectadas al formarse las sales **5a-5f**; esto era de esperar en **5a-5c** ya que se pudo determinar por DRX que la pirazina no coordina a otro metal. Sin embargo, que tampoco se hayan visto alteradas en los complejos **5d-5f** es un buen indicio de que los compuestos formados son sales y no un compuesto binuclear con pirazina como ligando puente.<sup>1,20,21</sup> Por ejemplo, la banda  $\nu(\text{ring})/8a$  del ligando pirazina, que corresponde al estiramiento centrosimétrico del anillo,<sup>22</sup> es una de las más observadas a los efectos de predecir el modo de coordinación de la pirazina (Figura 5.8). Este modo vibracional es activo en espectroscopía IR y Raman cuando la pirazina coordina en forma monodentada un metal, mientras que es silencioso en el IR (pero activo en Raman) si este ligando actúa como ligando puente centrosimétrico, o como molécula libre. Por tanto, la coordinación de la pirazina a un segundo metal daría lugar a una disminución significativa de la intensidad de esta banda en espectroscopía infrarroja, así como pequeños corrimientos de la misma a energías menores. Un comportamiento análogo al anterior ocurre con el modo vibracional 19b del anillo de pirazina.<sup>21,23</sup>

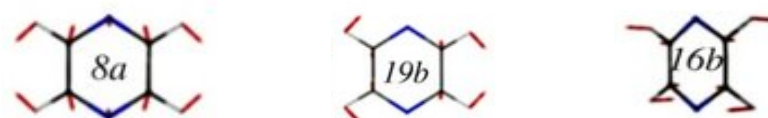


Figura 5. 8. Esquema del modo normal de vibración de las bandas de absorción en el infrarrojo estudiadas en la pirazina. Las mismas se nombran según el esquema de numeración de Wilson para el benceno.<sup>22,24</sup>



## 5.5. Referencias bibliográficas

- 1 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, J. Cano and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, 4585–4594.
- 2 D. M. P. Mingos, *Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine II*, Springer, 2014.
- 3 D. Tran and P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2411–2412.
- 4 K. Srivastava, M. Kumari, A. Srivastava, J. Prasad and K. B. Pandeya, *J. Indian Chem. Soc.*, 2007, **84**, 515–517.
- 5 E. Kent Barefield, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 1607–1627.
- 6 M. Pacheco, A. Cuevas, J. González-Platas, R. Faccio, F. Lloret, M. Julve and C. Kremer, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15361.
- 7 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero and M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 2156.
- 8 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero and M. Sansoni, *Gazetta Chim. Ital.*, 1977, **107**, 429–430.
- 9 J. González-Platas, C. Kremer, M. Pacheco and A. Cuevas, *Commun. Inorg. Synth.*
- 10 B. Machura, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2277–2307.
- 11 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- 12 S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell and M. Pinsky, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 996–1009.
- 13 S. Alvarez and M. Llunell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3288–3303.
- 14 D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill and S. Alvarez, *Chem. - Eur. J.*, 2003, **9**, 1281–1295.
- 15 J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, *Chem. - Eur. J.*, 2004, **10**, 190–207.
- 16 V. Leandri, Q. Daniel, H. Chen, L. Sun, J. M. Gardner and L. Kloo, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 4556–4562.
- 17 A. Yu. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova and P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8794–8802.
- 18 G. King, P. Coppens and M. Gembicky, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2005, **61**, m329–m332.
- 19 F. Billes, H. Mikosch and S. Holly, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1998, **423**, 225–234.
- 20 E. Iengo, E. Zangrando, S. Mestroni, G. Fronzoni, M. Stener and E. Alessio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1338–1346.
- 21 J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance and W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4606–4614.
- 22 R. C. Lord, A. L. Marston and F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 1957, **9**, 113–125.
- 23 E. Iengo, E. Zangrando, S. Mestroni, G. Fronzoni, M. Stener and E. Alessio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1338–1346.
- 24 T. Suzuki, *Molecules*, 2014, **19**, 2410–2433.







## 6.1. Complejos mononucleares de Re(II)

### 6.1.1. Nuevo modelo teórico para la susceptibilidad

El renio(II) es un ion  $d^5$ , y por tanto tiene un término fundamental  ${}^2D$ . Asimismo, los complejos mononucleares de este elemento obtenidos en esta tesis son octaédricos distorsionados, y presentan una configuración de valencia  $5d^5$  de bajo espín. como consecuencia del alto campo de los ligandos octaédrico que es característico de los iones  $5d$ , este término se desdobra en un término  ${}^2T_2$  ( $t_2^5$ , triplete) y un término  ${}^2E$  (doblete). La diferencia entre ambos estados de energía es tan grande, que podremos considerar que el estado excitado  ${}^2E$ , no estará poblado térmicamente, salvo que se empleen temperaturas muy elevadas. Ello significa que se trabajará en el estado fundamental  ${}^2T_2$ .

Las funciones de onda que contiene un término  ${}^2T_2$ , que surgen de un término  ${}^2D$  para el ion libre, están todos asociados a los números cuánticos  $L=2$  y  $S=1/2$ . A efectos de calcular la susceptibilidad es importante evaluar elementos matriciales entre funciones de onda dentro del término  ${}^2T_2$  donde  $L$  y  $S$  son constantes; por tanto, las funciones de onda  $|L, M_L, S, M_S\rangle$  pueden abreviarse como  $|M_L, M_S\rangle$ . El conjunto completo de funciones de onda para el triplete  ${}^2T_2$  ( $\Psi_{1-6}$ ) y para el doblete  ${}^2E$  ( $\Psi_{7-10}$ ) es:

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 \Psi_2 &= \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \Psi_3 &= \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \Psi_4 &= \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 \Psi_5 &= \sqrt{1/2} \left\{ \left| 2, \frac{1}{2} \right\rangle - \left| -2, \frac{1}{2} \right\rangle \right\} \\
 \Psi_6 &= \sqrt{1/2} \left\{ \left| 2, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -2, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \\
 \Psi_7 &= \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \Psi_8 &= \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 \Psi_9 &= \sqrt{1/2} \left\{ \left| 2, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| -2, \frac{1}{2} \right\rangle \right\} \\
 \Psi_{10} &= \sqrt{1/2} \left\{ \left| 2, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -2, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\}
 \end{aligned} \tag{6. 1}$$

La susceptibilidad magnética para un ion como el renio(II) puede calcularse como una secuencia de perturbaciones considerando el acoplamiento espín-órbita (SOC), la distorsión tetragonal y el campo magnético. Por un lado, el SOC desdobra al término  ${}^2T_2$  (originalmente con 6 niveles degenerados) en un estado doblete  $E'$  y un estado cuadruplete  $G'$  (considerando el doble grupo,  $O'$ ). Como se muestra en la Figura 6.1, el estado de menor energía es el doblete ya que la constante de acoplamiento espín-órbita,  $\lambda$ , es negativa como discutiremos luego. En ausencia de SOC, la distorsión tetragonal (considerando un grupo

puntual tipo  $C_{4v}$ ) desdoblaría al término  ${}^2T_2$  en un singlete orbital,  ${}^2B_2$  y en un doblete orbital,  ${}^2E$ , separados ambos por un *gap* de energía debido al SOC, , el cual su valor se define como positivo si el estado singlete es el de menor energía.

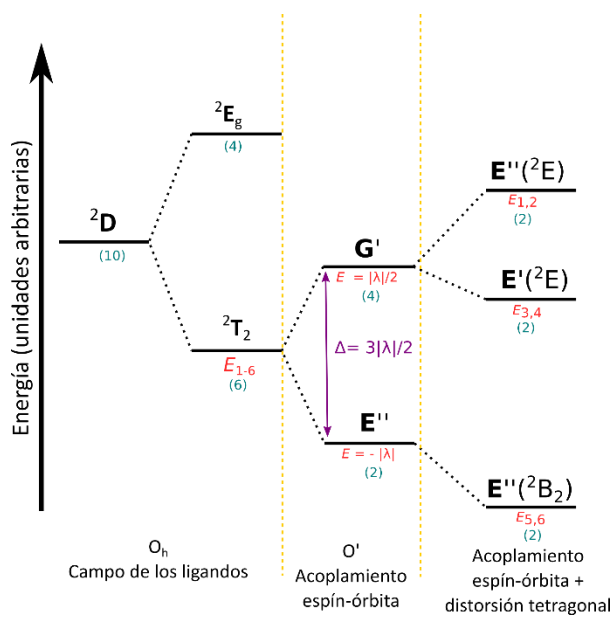


Figura 6. 1. Diagrama de desdoblamiento orbital para un término  ${}^2D$  correspondiente a una configuración electrónica  $t_{2g}^5$  bajo un campo cristalino  $O_h$ , el efecto del acoplamiento espín-órbita y la distorsión tetragonal para un ion metálico con  $\lambda < 0$ . Los números entre paréntesis corresponden al grado de degeneración orbital.

La acción conjunta del acoplamiento espín-órbita y la distorsión tetragonal se expresa por el hamiltoniano dado por la ecuación 8.2:

$$\hat{H} = \kappa\lambda\hat{L}\hat{S} + \hat{V}_{tetrag} \quad (6. 2)$$

El primer término corresponde al hamiltoniano de espín-órbita discutido en el apéndice II, con la diferencia de que incorpora el parámetro  $\kappa$  que se conoce como factor de covalencia, parámetro de reducción orbital o parámetro de deslocalización del electrón, y da cuenta del grado de deslocalización de los electrones  $t_{2g}$  en los orbitales magnéticos, el cual es significativo en los complejos estudiados y debe ser tenido en cuenta.<sup>1</sup>

Como fue mencionado anteriormente, el único término de interés es el  ${}^2T_2$ , ya que será el único poblado en el intervalo de temperaturas en el que se estudian las propiedades magnéticas. Los valores de energía asociados a las funciones de onda del término  ${}^2T_2$  se calculan utilizando la metodología de Figgis<sup>2</sup> y Mabbs<sup>3</sup>. Estas energías son las siguientes:

- $E_1 = E_2 = \kappa\lambda(\nu - 0,5)$
- $E_3 = E_4 = \frac{\kappa\lambda}{\sqrt{2}} a$
- $E_5 = E_6 = \frac{\kappa\lambda}{\sqrt{2}} b$

$$(6. 3)$$

donde  $\nu$  es el parámetro de distorsión tetragonal definido como  $\nu = \Delta/\kappa\lambda$  y

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\nu + 0,5) - Z], b = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\nu + 0,5) + Z] \text{ y } Z = \sqrt{\nu^2 + \nu + 2,25} \quad (6. 4)$$

El resultado del efecto combinado del acoplamiento espín-órbita y la distorsión tetragonal sobre el término  ${}^2T_2$  (originalmente con seis orbitales degenerados) es un conjunto de tres niveles doblemente degenerados ( $E_1$  y  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_4$ ,  $E_5$  y  $E_6$ ), los cuales se conocen como dobletes de Kramer.

Para cualquier valor de  $\Delta$  (positivo o negativo), el estado fundamental será siempre el doblete de energía  $E''$  ( $E_5$  y  $E_6$ ) el cual está separado siempre del primer estado excitado por una energía mayor de  $|\lambda|$ . Debido al acoplamiento espín orbita ( $\lambda \approx -2000 \text{ cm}^{-1}$ ) se puede concluir que el único estado térmicamente poblado es este doblete de Kramer en todo el intervalo de temperaturas (Figura 6.2).

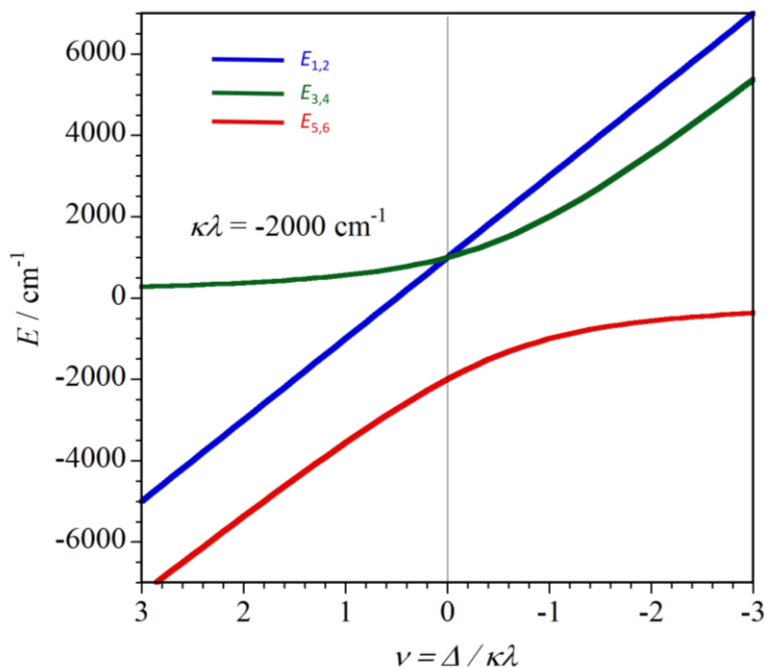


Figura 6. 2. Energía de los dobletes de Kramer resultantes del término fundamental  ${}^2T_2$  en función del parámetro de distorsión tetragonal ( $v$ ). El producto  $\kappa \cdot \lambda$  en el gráfico vale  $-2000 \text{ cm}^{-1}$ .

Resta aún considerar el efecto de la aplicación del campo magnético sobre los estados energéticos de los orbitales moleculares. Dado que el sistema en estudio es anisotrópico, el efecto de aplicar el campo magnético en la dirección  $z$  o paralela de la molécula será diferente al que se obtendría si se aplicara en la dirección perpendicular ( $x$  y  $y$ ). Los términos del hamiltoniano que dan cuenta la perturbación del campo magnético para las componentes paralela y perpendicular obedecen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{zeem\parallel} &= \beta H(\kappa \hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \\ \hat{H}_{zeem\perp} &= \beta H(\kappa \hat{L}_x + 2\hat{S}_x) \end{aligned} \quad (6.5)$$

Las componentes  $x$  e  $y$  son idénticas dada la simetría axial del sistema en estudio. Las primeras y segundas energías de Zeeman para las componentes paralelas y perpendiculares figuran en las tablas 6.1 y 6.2 respectivamente.

Tabla 6. 1. Coeficientes Zeeman de primer y segundo orden en la dirección paralela.

$E_i^0$	$E_{iz}^{(1)} / \beta$	$E_{iz}^{(2)} / \beta$
$E_1 = E_2$	$\pm(\kappa - 1)$	0
$E_3 = E_4$	$\pm \frac{(\kappa + 1 - a^2)}{(1 + a^2)}$	$\frac{2(\kappa + 1 - ab)^2}{\kappa\lambda(1 + a^2)(1 + b^2)Z}$
$E_5 = E_6$	$\pm \frac{(\kappa + 1 - b^2)}{(1 + b^2)}$	$\frac{-2(\kappa + 1 - ab)^2}{\kappa\lambda(1 + a^2)(1 + b^2)Z}$

Tabla 6. 2. Coeficientes Zeeman de primer y segundo orden en la dirección perpendicular.

$E_i^0$	$E_{ix}^{(1)} / \beta$	$E_{ix}^{(2)} / \beta$
$E_1 = E_2$	0	$\frac{2(\sqrt{2 - \kappa}a)^2}{\lambda(1 + a^2)(\nu - 1.5 - Z)} + \frac{2(\sqrt{2 - \kappa}b)^2}{\lambda(1 + b^2)(\nu - 1.5 + Z)}$
$E_3 = E_4$	$\pm \frac{\kappa a\sqrt{2} - a^2}{(1 + a^2)}$	$\frac{[\kappa(a + b) - ab\sqrt{2}]^2}{\kappa\lambda Z(1 + a^2)(1 + b^2)} - \frac{2(\sqrt{2 - \kappa}a)^2}{\kappa\lambda(1 + a^2)(\nu - 1.5 - Z)}$
$E_5 = E_6$	$\pm \frac{\kappa b\sqrt{2} - b^2}{(1 + b^2)}$	$-\frac{[\kappa(a + b) - ab\sqrt{2}]^2}{\kappa\lambda Z(1 + a^2)(1 + b^2)} + \frac{2(\sqrt{2 - \kappa}b)^2}{\kappa\lambda(1 + b^2)(\nu - 1.5 + Z)}$

Teniendo los coeficientes Zeeman, sólo resta sustituirlos en las ecuaciones de Van Vleck para dar las expresiones finales de la susceptibilidad en función de la temperatura (ecuaciones 6.6):

$$\chi_{\parallel} = \frac{N_A \beta^2 \left[ E_{1z}^{(1)} \right]^2 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \left\{ \left[ E_{3z}^{(1)} \right]^2 - kT E_{3z}^{(2)} \right\} \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \left\{ \left[ E_{5z}^{(1)} \right]^2 - kT E_{5z}^{(2)} \right\} \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right)} \quad (6.6)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N_A \beta^2 - kT E_{1x}^{(2)} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \left\{ \left[ E_{3x}^{(1)} \right]^2 - kT E_{3x}^{(2)} \right\} \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \left\{ \left[ E_{5x}^{(1)} \right]^2 - kT E_{5x}^{(2)} \right\} \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_5}{kT}\right)}$$

Sustituyendo los valores de la Tabla 6.1 y 6.2 en las ecuaciones 6.6, se obtienen las ecuaciones 6.7:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N_A \beta^2 \left[ \frac{2(\kappa + 1 - a^2)}{(1 + a^2)} \right]^2}{4kT} - \frac{2N_A \beta^2 (\kappa + 1 - ab)}{\kappa\lambda(1 + a^2)(1 + b^2)Z} \quad (6.7)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{N_A \beta^2 \left[ \frac{2(\kappa a\sqrt{2} - a)}{(1 + a^2)} \right]^2}{4kT} - \frac{2N_A \beta^2 \left\{ \frac{[\kappa(a + b) - ab\sqrt{2}]^2}{2(1 + a^2)(1 + b^2)Z} - \frac{(\sqrt{2 - \kappa}a)^2}{(1 + a^2)(\nu - 1.5 - Z)} \right\}}{4kT}$$

Los estudios magnéticos realizados fueron sobre muestras de polvo. En tal caso, la susceptibilidad medida debería responder a la ecuación 6.8:



$$\chi_M = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad (6.8)$$

Por tanto, de no haber interacciones intermoleculares, es de esperar que la susceptibilidad magnética para una muestra policristalina de cualquiera de los compuestos mononucleares tenga un comportamiento de tipo Ley de Curie para un ion con un espín total  $S_{\text{eff}} = 1/2$ , es decir,  $\chi_M T = C = N\beta^2 g_{av}^2 / 4k$ . La existencia del paramagnetismo independiente de la temperatura adiciona un nuevo término a esta ecuación, traduciéndose en una dependencia dada por la ecuación 6.9:

$$\chi_M T = N\beta^2 g_{av}^2 / 4k + \chi_{TIP}^{av} T \quad (6.9)$$

(Observar que la ecuación tiene forma de función lineal tipo  $\chi_M T = A + BT$ )

$$\chi_{TIP}^{av} = (\chi_{TIP}^{\parallel} + 2\chi_{TIP}^{\perp}) / 3 \quad (6.9.1)$$

$$g_{av}^2 = (g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) / 3 \quad (6.9.2)$$

Los valores de  $\chi_{TIP}^u$  y  $g_u$  se desprenden de las ecuaciones 6.7 y se resumen en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Valores de  $g$  y  $\chi$  en la dirección paralela y perpendiculares al campo magnético.

Dirección ( $u$ )	$g_u$	$\chi_{TIP}^u$
Paralela ( $z$ )	$\left[ \frac{2(\kappa + 1 - a^2)}{(1 + a^2)} \right]$	$\frac{2N_A\beta^2(\kappa + 1 - ab)}{\kappa\lambda(1 + a^2)(1 + b^2)Z}$
Perpendiculares ( $x$ e $y$ )	$\left[ \frac{2(\kappa a\sqrt{2} - a)}{(1 + a^2)} \right]$	$-\frac{2N_A\beta^2}{\kappa\lambda} \left\{ \frac{[k(a + b) - ab\sqrt{2}]^2}{2(1 + a^2)(1 + b^2)Z} - \frac{(\sqrt{2} - \kappa a)^2}{(1 + a^2)(v - 1,5 - Z)} \right\}$

De acuerdo a lo anterior, en ausencia de interacciones intra- e intermoleculares significativas, es de esperar entonces una relación lineal entre  $\chi_M T$  y  $T$  según la ecuación 6.9.

### 6.1.2. Resultados experimentales y discusión

Se estudió con un SQUID el comportamiento magnético de la mayoría de los complejos mononucleares de Re(II) obtenidos y del precursor  $(NBu_4)[Re^{II}(NO)Br_4(EtOH)]$ . Todos presentan un comportamiento similar. A modo de ejemplo se muestra el comportamiento magnético bajo la forma de  $\chi_M T$  en función de  $T$  en los complejos **I**, **5**, **10** y **11**. Las otras curvas de  $\chi_M T = f(T)$  se encuentran en el anexo VII.

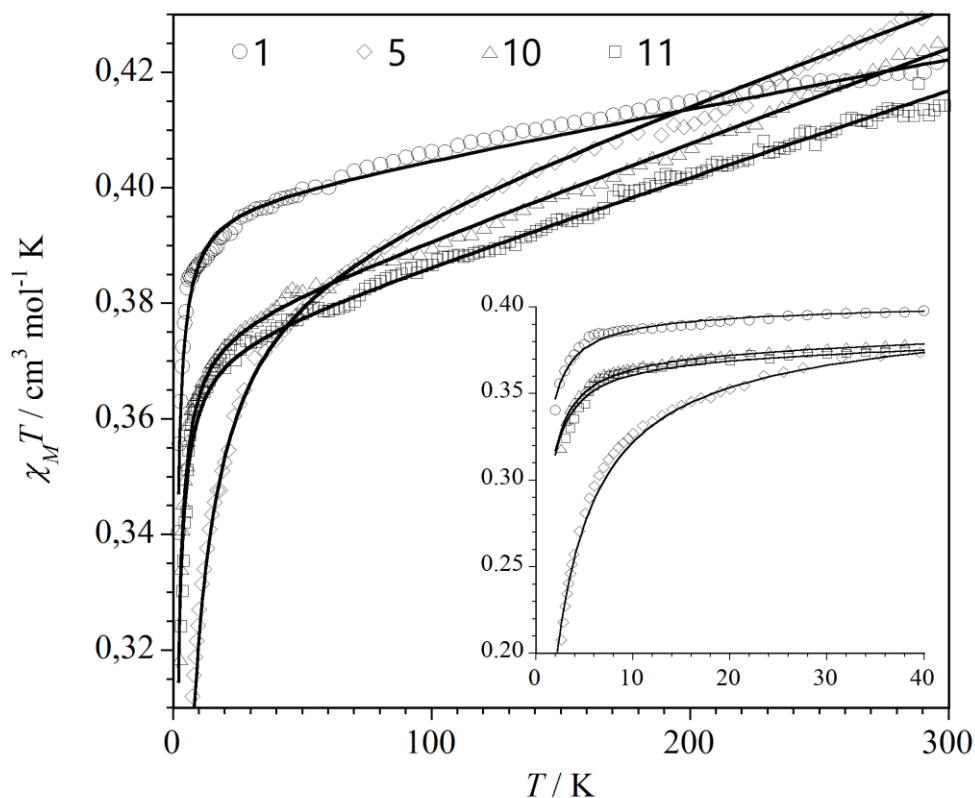


Figura 6. 3. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  de **I**, **5**, **10** y **11**. Con símbolos se representan los valores experimentales, mientras que las líneas sólidas negras representan las curvas teóricas.

Se observan valores de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente acordes a un ion  $d^5$  aislado suponiendo un valor  $g = 2,0$  ( $\chi_M T_{\text{teo}} = 0,365 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Además, a medida que se enfría,  $\chi_M T$  disminuye, suavemente, hasta una temperatura de 30-40 K debido al efecto de paramagnetismo independiente de la temperatura. A partir de esta temperatura la curva desciende abruptamente en todos ellos, tendiendo a cero a muy bajas temperaturas. Este brusco descenso puede adjudicarse en todos los casos a acoplamientos intermoleculares antiferromagnéticos.

Desde el punto de vista matemático este descenso puede ser reproducido y cuantificado al introducir una constante de Weiss de forma  $T-\theta$  en la ecuación 6.9:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g_{av}^2}{4k(T - \theta)} + TIP \cdot 10^{-6} \quad (6. 10)$$

Mediante un ajuste del modelo teórico a los datos experimentales por mínimos cuadrados se obtiene los valores de los parámetros  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\Delta$  y  $\vartheta$ . Estos valores figuran en la Tabla 6.4. Los valores de  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $g_{av}$  y  $TIP_{av}$  promedio se calculan mediante las ecuaciones 6.9 y se muestran también en la Tabla 6.4.

Tabla 6. 4. Valores de los parámetros magnetoquímicos para los complejos mononucleares (NBu<sub>4</sub>)[Re<sup>II</sup>(NO)Br<sub>4</sub>(L)] estudiados.<sup>a</sup>

Complejo	$\Delta$	$\lambda$	$\kappa$	$\nu$	TIP <sup>b</sup>	$\theta/K$	Cont Br...Br <sup>f</sup>	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$g_{av}$	$R^b \times 10^6$
L = EtOH	2045	-1833	0,66	-1,69	127	-0,56	No datos	1,05	2,36	2,03	0,4
1 (L= py)	2515	-1862	0,59	-2,30	98,5	-0,29	Si	1,45	2,30	2,06	3,2
2 (L = 4-pyCN)	1896	-1837	0,69	-1,50	189	-1,28	No	0,86	2,37	2,00	1,8
3 (L= Hnic)	2260	-1850	0,65	-1,88	140	-0,16	No	1,20	2,36	2,04	0,9
4 (L= H <sub>2</sub> pydc)	1902	-1843	0,66	-1,57	102	-0,48	Si	0,94	2,30	1,99	4,8
5 (L= pyz)	1949	-1854	0,69	-1,52	185	-1,82	Si	0,90	2,37	2,00	1,0
6 (L= pyzCN)	1989	-1886	0,67	-1,57	160	-0,58	No datos	0,94	2,36	2,00	0,5
7 (L= mpyz)	2032	-1867	0,62	-1,76	111	-1,06	Si	1,12	2,32	2,01	0,5
9 (L= H <sub>2</sub> pyzdc)	2236	-1890	0,61	-1,94	111	-3,10	No datos	1,25	2,32	2,03	2,2
10 (L= pym)	1986	-1841	0,64	-1,68	165	-0,33	Si	1,05	2,34	2,00	1,9
11 (L= pyd)	2047	-1854	0,60	-1,85	144	-0,34	Si	1,20	2,30	2,00	2,0
12 (L= Him)	2225	-1847	0,62	-1,94	125	-1,78	Si	1,25	2,33	2,03	0,5
13 (L= Hpz)	2589	-1800	0,63	-2,28	98	-3,12	Si	1,43	2,34	2,08	1,8
14 (L= Htri)	1850	-1899	0,63	-1,55	169	-0,59	Si	1,01	2,32	1,98	0,2

<sup>a</sup>Todas las energías están expresadas en cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> $\chi_{TIP} = TIP \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ BR}$  es el factor de ajuste definido como  $\sum[(\chi_{MT})_{exp} - (\chi_{MT})_{calcd}]^2 / \sum[(\chi_{MT})_{exp}]^2$ . <sup>c</sup>Se define la presencia de contactos Br...Br intermoleculares si existen distancias interaniónicas entre estos dos átomos menores a la suma de los radios de Van der Waals. La etiqueta "No datos" significa que no se dispone de dicho dato pues no se obtuvieron monocristales adecuados para DRX.

Los valores altos de  $\kappa$  y  $\lambda$  son indicativos de una gran covalencia en los enlaces Re(II)-ligandos. Asimismo son de los orden a los observados en los complejos [Re<sup>II</sup>(triphos)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y (Et<sub>4</sub>N)[Re<sup>II</sup>(triphos)(CN)<sub>3</sub>], ya mencionados en el capítulo 1.<sup>4,5</sup>

Es importante señalar que el ajuste por mínimos cuadrados con las ecuaciones 6.9 y 6.10 puede llevarse a cabo forzando a que el valor de  $\Delta$  sea negativo. De esta manera, se logran obtener valores similares de  $|\nu|$ ,

pero con valores distintos de  $g$ , resultando que  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . Con objeto de confirmar el signo de  $\Delta$ , algunos de los complejos mononucleares fueron estudiados magnéticamente por resonancia paramagnética electrónica (Figura 6.4).

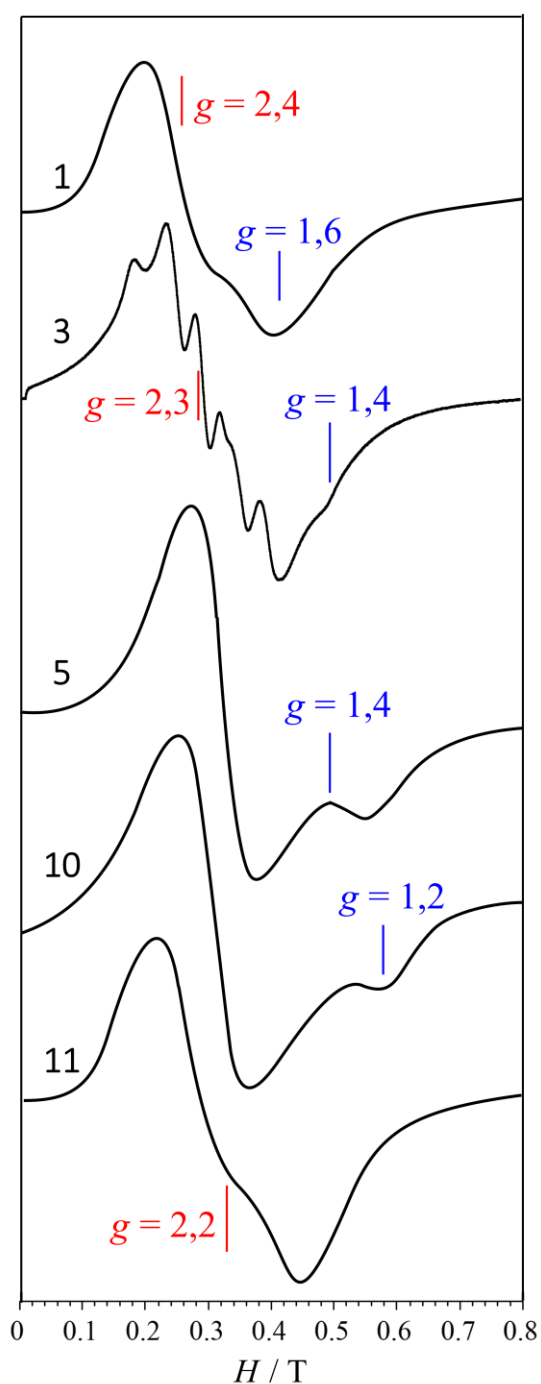


Figura 6. 4. Espectro EPR en la banda X para muestras policristalinas de **1**, **3**, **5**, **10** y **11** a 5K. Las líneas verticales se colocaron como referencias visuales para distintos valores de  $g_{\perp}$  (rojo) y  $g_{\parallel}$  (azul).

Todos los espectros EPR obtenidos muestran el patrón clásico de un doblete de espín con distorsión axial con  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ .<sup>6-8</sup> Además, fue posible observar la estructura hiperfina del complejo **3** a 4,5 K; el sexteto observado corresponde a la interacción del electrón desapareado de la periferia con los espines nucleares del  $^{185}\text{Re}$  y  $^{187}\text{Re}$  ( $I = 5/2$ ). Dado que no fue posible obtener señales bien resueltas en los espectros EPR, no puede determinarse a partir de estos los valores de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  con una buena precisión. El valor de la constante de acoplamiento hiperfino determinada en este complejo ( $A \approx 400$  G) es indicativo de que existe cierta deslocalización del electrón desapareado hacia los ligandos, lo que es concordante, además, con los

altos valores calculados para la constante de reducción orbital ( $\kappa = 0,6-0,7$ ). Esta alta covalencia se traduce además en que las distancias Re-Br promedio en todos los complejos sea, en promedio, 0,4 Å menor a la suma de los radios iónicos promedio del  $\text{Re}^{2+}$  y el  $\text{Br}^-$  ( $r(\text{Re}^{2+}) + r(\text{Br}^-) = 2,92 \text{ \AA}$ ).<sup>9,10</sup>

Por otro lado, se simularon los valores de los factores  $g$  en función del parámetro de distorsión  $\nu$ , para  $\lambda < 0$  y diferentes valores de  $\kappa$  (Figura 6.5).

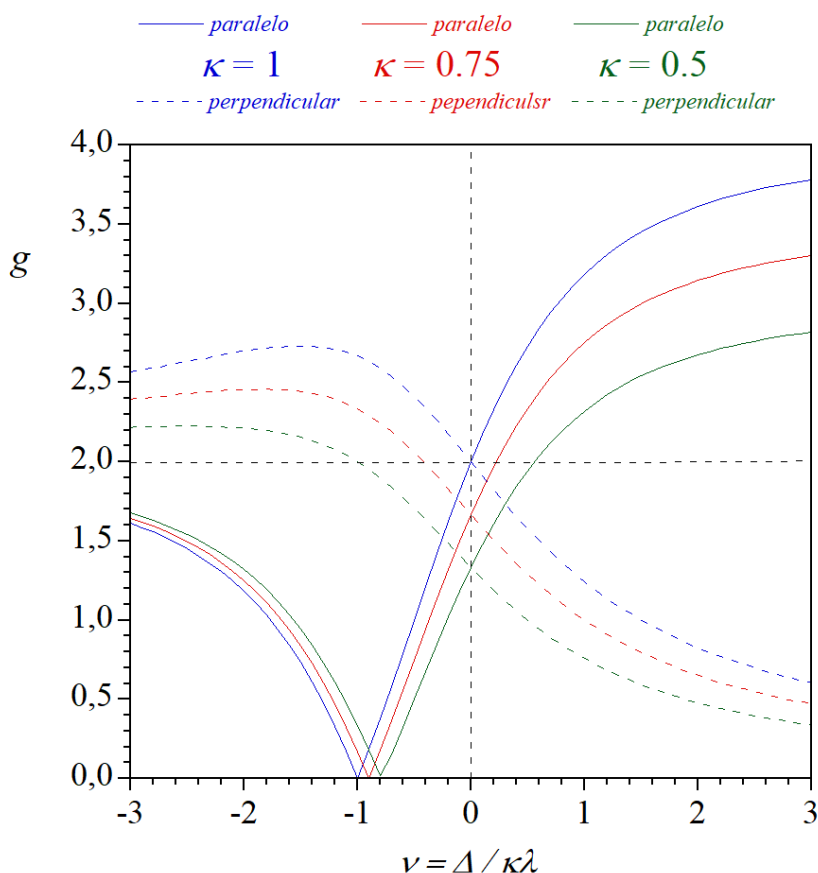


Figura 6. 5. Valores calculados para una configuración electrónica  $t_2^5$  ( $\lambda < 0$ ) en función de posibles valores negativos y positivos del factor de distorsión ( $\nu$ ), a diferentes valores del factor de covalencia ( $\kappa$ ).

Según esta simulación, si el  $\Delta$  fuese negativo ( $\nu$  positivo), deberíamos obtener valores altos de  $g_{\parallel} \approx 2,5-3,5$ , lo cual no coincide con el patrón obtenido experimentalmente por medidas de EPR. Asimismo, los valores de  $g_{\perp}$  obtenidos por mínimos cuadrados con las ecuaciones 6.9 están en el rango entre 2.30-2.36 mientras que los  $g_{\parallel}$  se sitúan entre 0,86 y 1,43, lo que concuerda con lo teóricamente esperado según la simulación realizada para  $\Delta$  positivos.

La distorsión axial ( $\Delta$ ) positiva confirma entonces el modelo fisicomatemático planteado, en donde el singlete orbital  $^2B_2$  tiene menos energía que el doblete  $^2E$  (Figura 6.1). En base a los datos presentados en este trabajo, y cálculos previos para otros nitrosilcomplejos<sup>11,12</sup>, se propone el arreglo de los orbitales 5d del renio(II) que se muestra en la Figura 6.6. Los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y los  $d_{z^2}$  aumentan su energía al interactuar con los orbitales de los ligandos  $\sigma$ -dadores, mientras que los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  interactúan con los orbitales aceptores  $\pi$  del NO, y su energía disminuye. El orbital  $d_{xy}$  prácticamente no se perturba (Figura 6.8). Se desprecia cualquier tipo de interacción  $\pi$  con los bromuros.

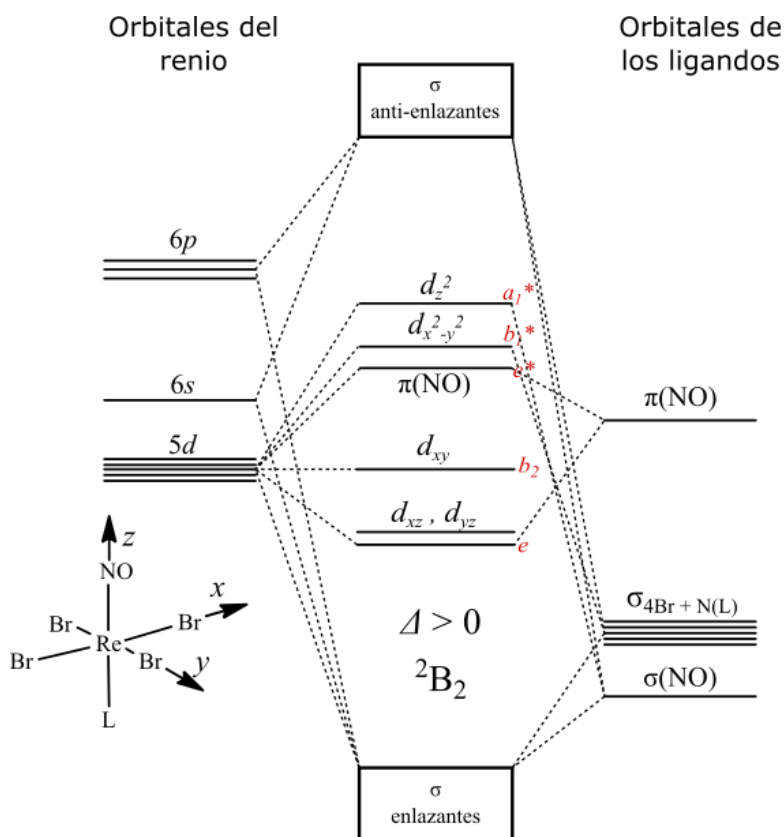


Figura 6. 6. Diagrama energético de orbitales moleculares de los complejos  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}^{\text{II}}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{L})]$  estudiados ( $\Delta > 0$ ).

En cuanto a la magnitud del paramagnetismo independiente de la temperatura, característico de los compuestos de coordinación de  $\text{Re}(\text{II})$ , son de un orden menor respecto a los únicos valores que habían sido publicados hasta el momento, correspondientes a los compuestos  $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{BF}_4)_2$  y  $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CN})_3]$  ( $\chi_{\text{TIP}} \approx 1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )<sup>5,13</sup>. El menor valor de TIP probablemente sea consecuencia de una menor covalencia del enlace con los ligandos y por una fuerza menor del campo de los ligandos del bromuro frente al cianuro. La Figura 6.7 muestra una simulación del comportamiento de la  $\chi_{\text{TIP}}$  en función de la distorsión tetragonal ( $\nu$ ) para distintos valores de  $\kappa$ . Puede observarse que el máximo valor de TIP se obtiene cuando no hay distorsión axial,  $\Delta = 0$  ( $\nu = 0$ ), y que siempre los valores del TIP para los  $\Delta < 0$  son mayores que cuando  $\Delta > 0$ . Sin embargo, ni con los valores más altos de covalencia ( $\kappa\lambda$  menores), es posible reproducir los valores de TIP observados en los dos compuestos recién mencionados.

El modelo de Tsukerblat y colaboradores explicado en 1.3.5., mezcla el término fundamental  ${}^2\text{E}$  ( $\Delta$  es negativo en estos complejos) con los términos excitados  ${}^6\text{A}_1$  y  ${}^4\text{T}_1$ , y lo que resulta permite reproducir estos valores mayores del TIP. En nuestro caso, dado el valor positivo de  $\Delta$  y el campo ligando más débil, la mezcla del estado fundamental  ${}^2\text{A}_2$  con estados excitados puede considerarse despreciable.<sup>14</sup>

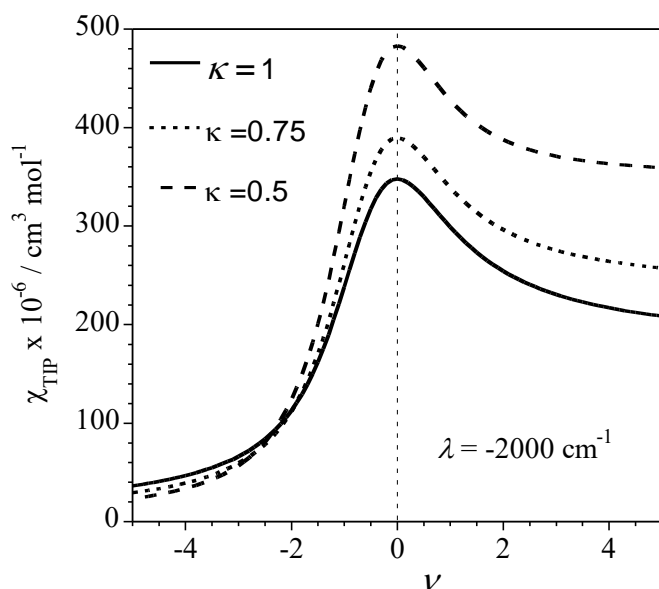


Figura 6. 7. TIP calculado en función de  $\nu$  y  $\kappa$  para una configuración electrónica  $t_2^5$  bajo una distorsión tetragonal.

El signo y magnitud de la constante de Weiss ( $\theta$ ) obtenidos están en concordancia con la hipótesis de la existencia de interacciones intermoleculares entre unidades de Re(II). En la mayoría de los complejos, el empaquetamiento cristalino muestra distancias Br $\cdots$ Br intermoleculares que son menores que la suma de los radios de Van der Waals de dichos átomos (aprox. 4 Å).<sup>15-18</sup> Ello sugiere la existencia de interacciones intermoleculares débiles Br $\cdots$ Br, las cuales pueden proporcionar la vía para interacciones magnéticas. Interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  o enlaces de hidrógeno débiles podrían también facilitar estas interacciones antiferromagnéticas.<sup>19-29</sup>

## 6.2. Complejos polinucleares de Re(II)

Solamente fue llevado a cabo el estudio de las propiedades magnéticas de aquellos sistemas polinucleares en donde los centros metálicos Re(II)-M(II) estuvieran unidos mediante un ligando puente, que potencialmente tuviera una disposición de sus orbitales que permitieran, en principio, dar lugar a interacciones magnéticas intramoleculares.

### 6.2.1. Complejos con nicotinato como puente

Fue posible medir y estudiar la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para los siguientes compuestos que presentan el ligando nicotinato como puente:

- [Re(NO)Br<sub>4</sub>( $\mu$ -nic)Ni(neo)<sub>2</sub>] · 1/2 CH<sub>3</sub>CN (**3a**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>( $\mu$ -nic)Co(neo)<sub>2</sub>] · 1/2 MeOH (**3b**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>( $\mu$ -nic)Mn(neo)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · neo (**3c**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>( $\mu$ -nic)Cu(bipy)<sub>2</sub>] (**3d**)
- [Re(NO)Br<sub>4</sub>( $\mu$ -nic)Cu(neo)<sub>2</sub>] (**3e**)

La Figura 6.8 muestra la dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para los compuestos **3a-3e**. Las formas de las curvas en todos los casos son bastante similares, con un comportamiento de tipo cuasi-Curie en el intervalo de temperaturas más elevadas, con un importante descenso del valor de  $\chi_M T$  a temperaturas bajas. A 300 K, los valores de  $\chi_M T$  son 1,65 (**3a**), 3,04 (**3b**), 4,75 (**3c**), 0,84 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K (**3d** y **3e**). Estos valores son ligeramente superiores a lo que cabría esperar para un par de iones Re<sup>II</sup>M<sup>II</sup> aislados magnéticamente,

posiblemente por la contribución del Re(II) al paramagnetismo independiente de la temperatura. Los valores esperados para los pares de iones aislados magnéticamente son 1,60 (Re<sup>II</sup>Ni<sup>II</sup>), 3,03 (Re<sup>II</sup>Co<sup>II</sup>), 4,75 (Re<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup>) y 0,81 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K (Re<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>).<sup>2</sup> Al descender la temperatura,  $\chi_M T$  disminuye, lo que sugiere la presencia de interacciones antiferromagnéticas M(II)-Re(II) débiles y/o zfs.

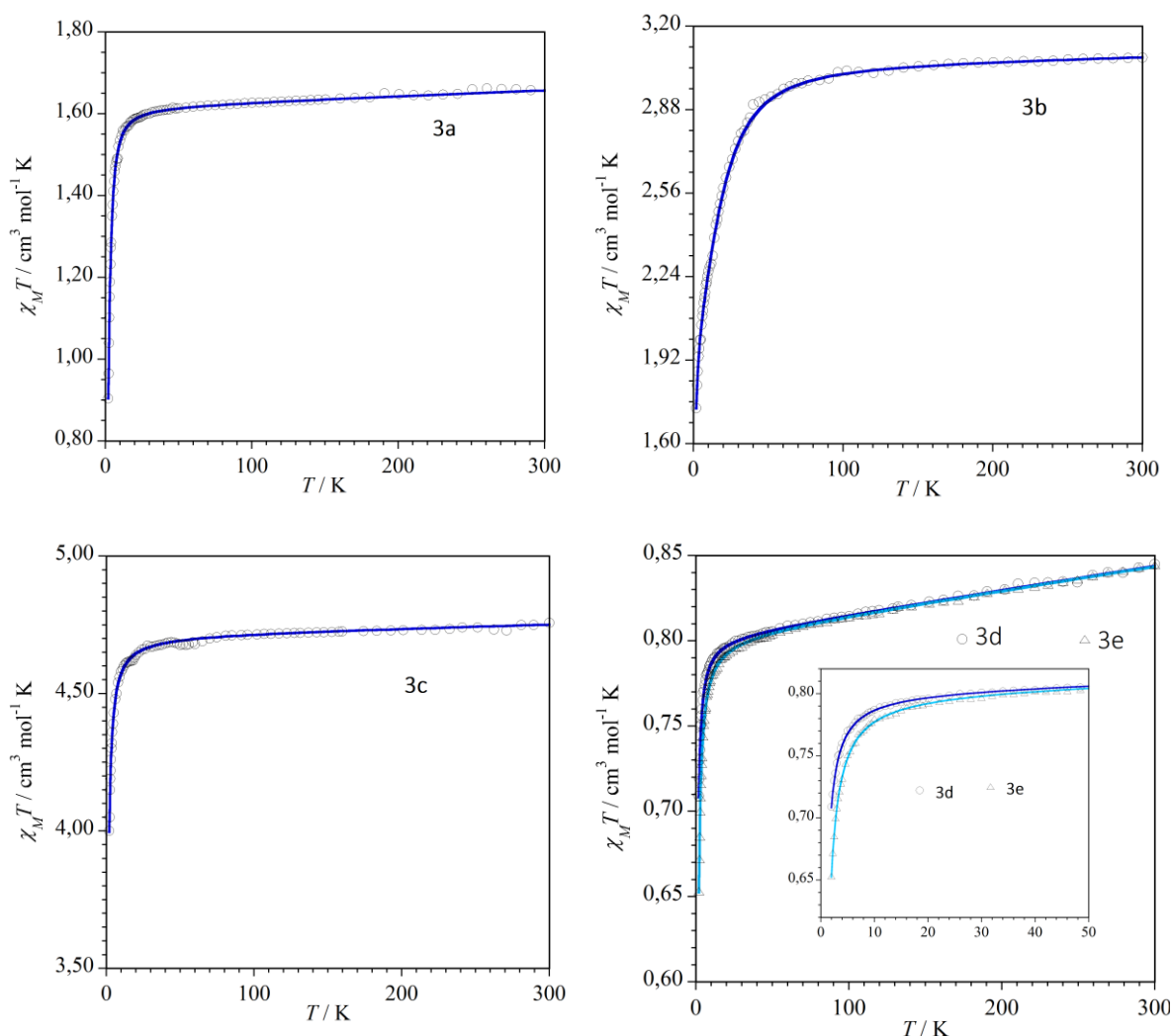


Figura 6. 8. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  para los complejos **3a-3e**. Los datos experimentales se representan con círculos o triángulos, mientras que las curvas teóricas con una línea azul.

Teniendo en cuenta lo anterior, el ajuste de las propiedades magnéticas se llevó a cabo mediante el siguiente hamiltoniano que contempla el intercambio isotrópico, el efecto Zeeman y el desdoblamiento a campo cero en los casos que corresponde:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_{Re} \cdot \hat{S}_M + D_M \left[ \hat{S}_{ZM}^2 - \frac{1}{3} S_M(S_M + 1) \right] + \beta(g_{Re}\hat{S}_{Re} + g_M\hat{S}_M) \cdot H \quad (6. 11)$$

$J$  es el parámetro de intercambio isotrópico intramolecular entre el Re(II) y M(II),  $D_M$  es la energía del desdoblamiento a campo cero para los iones con  $S > 1/2$  (Mn(II), Co(II) y Ni(II)). Para evitar la sobreparametrización se asume que  $g$  para ambos metales es isotrópico, y se impone que  $g_{Re} = 2,0$  (valor

<sup>2</sup> Estos valores han sido calculados suponiendo un  $g_{Re} = 2,00$  y los  $g_M$  de la Tabla 6.8.



para ion libre) y  $\chi_{\text{TIP}}(\text{Re}) = 140 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (el observado en el compuesto **3**, ya que en los complejos polinucleares la esfera de coordinación del Re(II) permanece prácticamente inalterada). Teniendo en cuenta lo anterior, se obtiene un ajuste muy satisfactorio entre los valores experimentales y los calculados; los parámetros obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Parámetros de mejor ajuste para los complejos **3a-3e**.<sup>a</sup>

Compuesto	$g_M$	$D_M$	$J (\theta = 0)$	$\theta/K (J = 0)$
<b>3a (Ni)</b>	2,22(1)	5,10(2)	-0,60(1)	-0,240(2)
<b>3b (Co)</b>	2,38(2)	22,0(3)	-0,54(1)	-0,310(2)
<b>3c (Mn)</b>	2,00(1)	0,0	-0,45(1)	-0,341(2)
<b>3d (Cu)</b>	2,10(1)	--	-0,59(1)	-0,242(2)
<b>3e (Cu)</b>	2,10(1)	--	-0,90(2)	-0,403(3)

<sup>a</sup>Todas las energías están expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

El hamiltoniano de espín es aplicable únicamente para iones metálicos con estados fundamentales orbitalmente no degenerados. Esta condición la satisfacen **3d** y **3e** [Cu(II) con geometría de pirámide trigonal], **3a** [Ni(II) en un entorno octaédrico] y **3c** [Mn(II) en entorno octaédrico]. El Co(II) octaédrico presenta un estado fundamental degenerado orbitalmente,<sup>30</sup> por lo que el modelo hamiltoniano de la ecuación 6.11 no se podría emplear. Sin embargo, la contribución orbital al valor de  $\chi_M T$  es despreciable dada el significativo grado de distorsión que presenta el Co(II) en **3b**.

El análisis del empaquetamiento cristalino de todos estos dímeros revela la ausencia de contactos intermoleculares significativos salvo en el caso de **3c** donde es posible observar contactos  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  e interacciones de tipo  $\pi-\pi$ . Por tanto, en todos los complejos salvo **3c**, es difícil atribuir la disminución de  $\chi_M T$  a bajas temperaturas a un cierto mecanismo de intercambio magnético. Por ese motivo, se hizo el ajuste de dos formas:

- suponiendo la ausencia de contactos intermoleculares ( $\theta = 0$ ) y calculando  $J_{\text{Re-M}}$
- despreciando cualquier contacto intramolecular ( $J = 0$ ) e introduciendo un parámetro de Weiss ( $\theta$ ).

En ambos casos se obtiene un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo utilizado.

### 6.2.2. Complejos con piridindicarboxilato como puente

La dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura fue estudiada para los siguientes compuestos que presentan el ligando Hpydc<sup>-</sup> como puente:

- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(4,4'\text{-dmbipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CO}$  (**5a**)
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**5b**)
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**5c**)

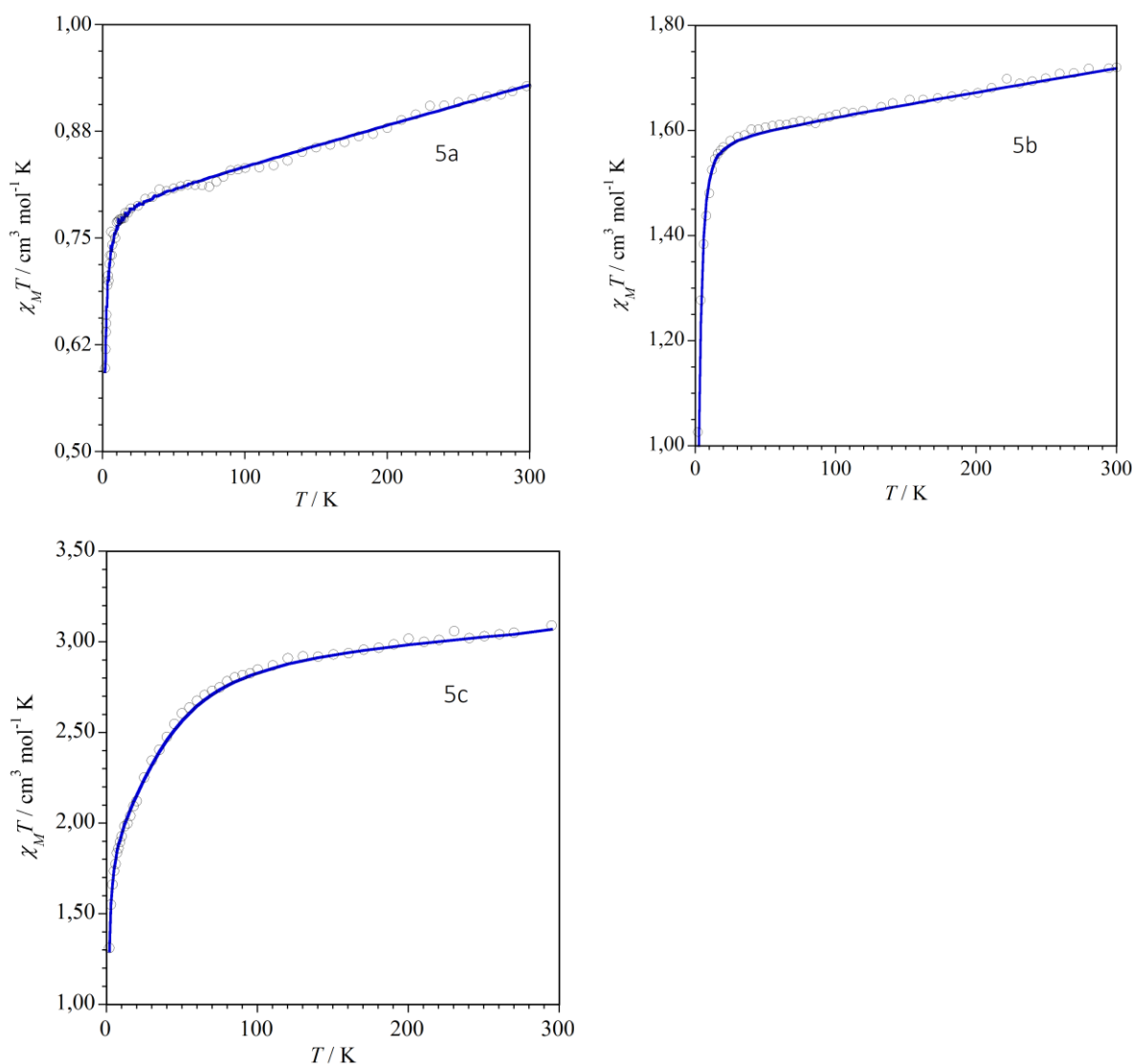


Figura 6. 9. Dependencia con la temperatura del producto  $\chi_M T$  para los complejos **5a-5c**. Con círculos se representan los valores experimentales, y la línea sólida azul el ajuste teórico.

La Figura 6.9 muestra la dependencia de  $\chi_M T$  con la temperatura para los compuestos **5a-5e**. Las curvas son cualitativamente similares. A 300 K, los valores de  $\chi_M T$  son 0,93 (**5a**), 1,72 (**5b**) y 3,05  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  (**5c**). Estos valores son parecidos a los esperados para dos centros paramagnéticos Re(II)/M(II) magnéticamente aislados. Además, se observa un comportamiento de tipo cuasi-Curie a altas temperaturas, con un importante descenso del valor de  $\chi_M T$  a bajas temperaturas.

El descenso de  $\chi_M T$  sugiere la presencia de interacciones antiferromagnéticas débiles Re(II)-M(II) y/o efectos de desdoblamiento a campo cero. Teniendo en cuenta lo anterior, se estudió el comportamiento magnético utilizando el mismo hamiltoniano que para los sistemas bimetalicos con el ligando nicotinato como puente (ecuación 6.11):

$$\hat{H} = -J\hat{S}_{Re} \cdot \hat{S}_M + D_M \left[ \hat{S}_{ZM}^2 - \frac{1}{3} S_M(S_M + 1) \right] + \beta(g_{Re}\hat{S}_{Re} + g_M\hat{S}_M) \cdot H \quad (6.12)$$

Nuevamente,  $J$  es el parámetro de acoplamiento isotrópico entre el Re(II) y el M(II),  $D_M$  es el desdoblamiento a campo cero del catión M(II) con  $S > 1/2$  ( $S_{Ni} = 1$  and  $S_{Co} = 3/2$ ), y el ultimo término da

cuenta del efecto Zeeman de los iones M(II). También para evitar la sobreparametrización se asume que  $g_x = g_y = g_z = g$  para todos los centros metálicos. El ajuste de mínimos cuadrados de los datos magnéticos para **5a-5c** conduce a los datos de la Tabla 6.6.

Tabla 6. 6. Parámetros de mejor ajuste para los complejos 5a-5c.<sup>a</sup>

Compuesto	$g_M$	$D_M$	$J$
<b>5a (Cu)</b>	2,11(1)	---	-1,50(1)
<b>5b (Ni)</b>	2,20(1)	5,7(1)	-0,80(1)
<b>5c (Co)</b>	2,34(1)	45,3(6)	-0,60(1)

<sup>a</sup> Todas las energías están expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

El ajuste mediante mínimos cuadrados de los datos experimentales de **5a-5c** mediante la ecuación 6.9 resultó satisfactorio en todo el intervalo de temperaturas. El formalismo de la ecuación 6.9 es solo aplicable a iones metálicos con términos orbitales fundamentales no degenerados, es decir, *spin-only*. Esta condición no es aplicable para el Co(II) octaédrico en **5c**, el cual posee un estado fundamental degenerado  ${}^4T_{1g}$ . Nuevamente dado el entorno muy distorsionado de los iones Co(II), la contribución orbital al valor de  $\chi_M T$  es depreciable al igual que en el complejo **3b**, y por lo tanto se puede aplicar la ecuación 6.11.<sup>30</sup>

### 6.2.3. Consideraciones finales

Tanto el ligando  $\text{nic}^-$  como el ligando  $\text{Hpydc}^-$  dieron lugar a interacciones antiferromagnéticas débiles Re(II)-M(II) ( $-J \approx 0.5 - 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ). El grupo de investigación con el cual se colabora ha estudiado las propiedades magnéticas de una familia de complejos heterodinucleares de Re(IV) con iones divalentes 3d  $[\text{ReX}_5(\mu\text{-pyzc})\text{M}(\text{neo})_2]$  (M = Ni y Co; X = Cl, Br). En todos los casos se observan interacciones ferromagnéticas débiles entre los centros M(II)-Re(IV).<sup>17,32</sup>

A efectos de entender la diferencia del tipo de intercambio magnético encontrado, podemos realizar un análisis cualitativo de la simetría de los orbitales moleculares que están involucrados en el enlace intramolecular.<sup>33</sup> Por ejemplo, en el caso de los dímeros  $[\text{ReX}_5(\mu\text{-pyzc})\text{Ni}(\text{neo})_2]$ , suponiendo una simetría octaédrica en ambos iones interactuantes, el ion Ni(II) (configuración electrónica  $t_{2g}^6 e_g^2$ ) tiene dos electrones desapareados en sus orbitales  $e_g$ , los cuales son ortogonales a los orbitales magnéticos semillenos  $t_{2g}$  del Re(IV) (configuración electrónica  $t_{2g}^3$ ). La presencia de electrones en orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  permite una importante deslocalización de espín a lo largo del ligando puente, como muestra el esquema de la Figura 6.10. La ortogonalidad entre esta densidad de espín y los orbitales moleculares del Ni(II) debida a la baja simetría de estos dímeros, da a lugar a valores positivos de  $J$  ( $0,66 \text{ cm}^{-1}$  para X = Br y  $2,1 \text{ cm}^{-1}$  para X = Cl). El Co(II) hexacoordinado de alto espín (configuración electrónica  $t_{2g}^5 e_g^2$ ), tiene un electrón desapareado en un orbital  $t_{2g}$ , por lo que el solapamiento  $t_{2g}\text{-}t_{2g}$  da lugar a una contribución antiferromagnética. Pese a ello, el ferromagnetismo es preponderante en los dímeros  $[\text{ReX}_5(\mu\text{-pyzc})\text{Co}(\text{neo})_2]$  ( $J = 0,60 \text{ cm}^{-1}$  para X = Br y  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  para X = Cl).

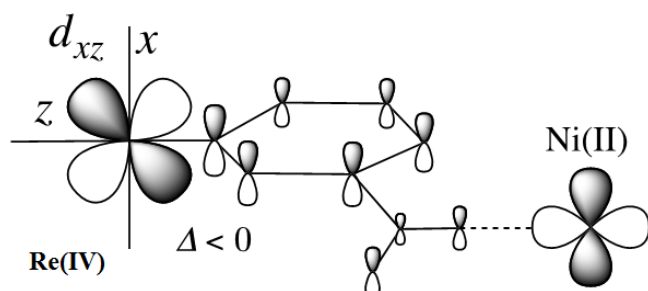


Figura 6. 10. Esquema de los orbitales moleculares en los complejos  $[\text{ReX}_5(\mu\text{-pyzc})\text{Ni}(\text{neo})_2]$  (X = Cl, Br)

El Re(II) en los complejos estudiados presenta una configuración electrónica  $t_{2g}^5$  de bajo espín. Según la Figura 6.10, el electrón desapareado se encuentra en el orbital  $d_{xy}$  (dado que  $\Delta > 0$ ). Como muestra la Figura 6.11, la simetría de este orbital impide cualquier deslocalización del espín en los orbitales magnéticos del ligando puente. Por tanto, es de esperar que los intercambios magnéticos entre los centros metálicos en los complejos estudiados de Re(II) tengan lugar interdinuclearmente y, en menor medida, de modo intradinuclear.

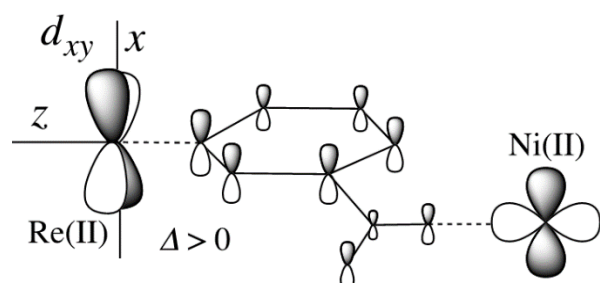


Figura 6. 11. Esquema de los orbitales magnéticos en el complejo **5b**.

## 6.3. Referencias bibliográficas

- 1 M. Gerloch and J. R. Miller, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. F. A. Cotton, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007, pp. 1–47.
- 2 B. N. Figgis, *Trans Faraday Soc*, 1961, **57**, 198–203.
- 3 F. E. Mabbs and D. J. Machin, *Magnetism and transition metal complexes*, Springer US, 1973.
- 4 K. R. Dunbar, E. J. Schelter, A. V. Pali, S. M. Ostrovsky, V. Yu. Mirovitskii, J. M. Hudson, M. A. Omary, S. I. Klokishner and B. S. Tsukerblat, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11102–11111.
- 5 K. R. Dunbar, E. J. Schelter, B. S. Tsukerblat, S. M. Ostrovsky, V. Yu. Mirovitsky and A. V. Pali, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2545–2556.
- 6 J. H. M. Thornley, C. D. Lustig, J. Owen and J. H. M. Thornley, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1968, **1**, 1024–1037.
- 7 J. H. E. Griffiths and J. Owen, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 1954, **226**, 96–111.
- 8 N. A. Obaidi, A. J. Edwards, C. J. Jones, J. A. McCleverty, B. D. Neaves, F. E. Mabbs and D. Collison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 127–132.
- 9 B. Machura, J. O. Dziegielewski, S. Michalik, T. J. Bartczak, R. Kruszynski and J. Kusz, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2617–2629.
- 10 S. RoyChowdhury, S. Dinda, S. Chakraborty, C. Simonnet, A. K. Mukherjee, K.-I. Okamoto and R. Bhattacharyya, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 61–64.
- 11 B. Machura, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2277–2307.
- 12 J. A. Casey and R. K. Murmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 78–84.
- 13 E. J. Schelter, J. K. Bera, J. Bacsá, J. R. Galán-Mascarós and K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4256–4258.
- 14 M. Pacheco, A. Cuevas, J. González-Platas, R. Faccio, F. Lloret, M. Julve and C. Kremer, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15361.
- 15 R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve and F. Lloret, *Inorganica Chim. Acta*, 2011, **370**, 394–397.
- 16 J. Martínez-Lillo, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *J. Coord. Chem.*, 2009, **62**, 92–99.
- 17 A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 342–350.
- 18 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3013–3019.
- 19 E. Pardo, M. Verdaguer, P. Herson, H. Rousselière, J. Cano, M. Julve, F. Lloret and R. Lescouëzec, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6250–6262.
- 20 I. Nemeč, M. Machata, R. Herchel, R. Boča and Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14603.
- 21 B. Kozlevčar, N. Kitanovski, Z. Jagličić, N. A. G. Bandeira, V. Robert, B. Le Guennic and P. Gamez, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 3094–3102.
- 22 J. S. Costa, N. A. G. Bandeira, B. Le Guennic, V. Robert, P. Gamez, G. Chastanet, L. Ortiz-Frade and L. Gasque, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5696–5705.
- 23 M. Ding, B. Wang, Z. Wang, J. Zhang, O. Fuhr, D. Fenske and S. Gao, *Chem. - Eur. J.*, 2012, **18**, 915–924.
- 24 R. Herchel, J. Tuček, Z. Trávníček, D. Petridis and R. Zbořil, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9153–9163.
- 25 J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6374–6381.
- 26 J. Tang, J. Sánchez Costa, A. Golobič, B. Kozlevčar, A. Robertazzi, A. V. Vargiu, P. Gamez and J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5473–5479.
- 27 O. Kahn, J. Larionova and J. V. Yakhmi, *Chem. - Eur. J.*, 1999, **5**, 3443–3449.
- 28 D. Valigura, J. Moncol, M. Korabik, Z. Půčeková, T. Lis, J. Mroziński and M. Melník, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **2006**, 3813–3817.
- 29 Z. Vasková, J. Moncol, M. Korabik, D. Valigura, J. Švorec, T. Lis, M. Valko and M. Melník, *Polyhedron*, 2010, **29**, 154–163.
- 30 F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García and E. Pardo, *Inorganica Chim. Acta*, 2008, **361**, 3432–3445.
- 31 M. Pacheco, A. Cuevas, J. González-Platas, F. Lloret, M. Julve and C. Kremer, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 11636–11648.
- 32 L. Arizaga, R. González, D. Armentano, G. De Munno, M. A. Novak, F. Lloret, M. Julve, C. Kremer and R. Chiozzzone, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 1835–1845.
- 33 O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, New York, 2001.



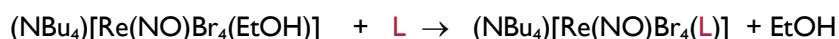






En esta trabajo se ha planteado como objetivo general la preparación y caracterización de nuevos complejos de renio(II) con distintos ligandos, con preferencia en aquellos ligandos nitrogenados que pueden actuar como ligando puente frente a metales de la primer serie de transición. En este marco se obtuvieron 28 nuevos compuestos, de los cuales 14 son complejos mononucleares y los restantes heterobinucleares o sales complejas.

Primeramente, ha podido caracterizarse una serie de nitrosil complejos mononucleares de Re(II). El procedimiento general de síntesis consiste en llevar a cabo la sustitución de un ligando lábil por el ligando deseado:



En este sentido los nuevos compuestos mononucleares obtenidos fueron:

- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{py})]$  (py = piridina)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(4\text{-pyCN})]$  (4-pyCN = 4-piridincarbonitrilo)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]$  (Hnic = ácido nicotínico)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})] \cdot i\text{-prOH}$  ( $\text{H}_2\text{pydc}$  = ácido piridin-3,5-dicarboxílico)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$  (pyz = pirazina)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyzCN})]$  (pyzCN = pirazincarbonitrilo)
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{mpyz})]$  (mpyz = 2-metilpirazina)
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpyzc})]$  (Hpyzc = ácido pirazincarboxílico)
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pyzdc})]$  ( $\text{H}_2\text{pyzdc}$  = ácido pirazin-2,5-dicarboxílico)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pym})]$  (pym = pirimidina)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyd})]$  (pyd = piridazina)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Him})]$  (Him = imidazol)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hpz})]$  (Hpz = pirazol)\*
- $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Htri})]$  (Htri = triazol)\*

Los que se indican con \* fueron caracterizados tanto estructural como magnéticamente.

A través del estudio por difracción de rayos X de monocristal pudo reconocerse ciertos puntos en común:

- a) la presencia de grupos Re-NO lineales, lo que justifica la asignación  $\text{NO}^+$  al ligando y por consiguiente un estado de oxidación +II para el renio.
- b) el átomo de renio (II) adopta una geometría octaédrica distorsionada rodeado de cuatro ligandos bromo, Br situados en el plano ecuatorial y por el grupo nitrosilo y el ligando puente en las posiciones axiales. Este core se mantiene estable durante el proceso de sustitución del EtOH por los otros ligandos L.
- c) todos estos ligandos heterocíclicos nitrogenados se coordinan al renio(II) por uno de los nitrógenos aromáticos

Los compuestos  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]$ ,  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{Hnic})]$  y  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{H}_2\text{pydc})] \cdot i\text{-prOH}$  se ensayaron como ligandos complejos. Los dos últimos permitieron la obtención de 8 compuestos heterodinucleares de renio y metales de transición 3d. La mayoría de ellos fueron caracterizados desde el punto de vista estructural y magnético (marcados con \*):

- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{CN} *$
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 1/2 \text{MeOH} *$
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Mn}(\text{neo})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{neo} *$
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{bipy})_2] *$
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-nic})\text{Cu}(\text{neo})_2]$
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Cu}(\text{dmbipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CO} *$

- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Ni}(\text{neo})_2] \cdot \text{MeCN}^*$
- $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\mu\text{-Hpydc})\text{Co}(\text{neo})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^*$

El complejo con pirazina no resultó un buen ligando complejo ya que empleando también la estrategia del “ligando complejo”, se obtuvieron sales complejas, sin puentes pirazina. Son 6 los nuevos compuestos obtenidos de esta manera:

- $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2 \quad \square$
- $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Br}][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})] \quad \square$
- $[\text{Cu}(\text{neo})_2][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})] \quad \square$
- $[\text{Cu}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$
- $[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$
- $[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{pyz})]_2$

En los compuestos marcados con  $\square$  pudo determinarse la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. Las sales que contienen el ligando cyclam como bloqueante no dieron lugar a cristales adecuados para DRX durante la síntesis; sin embargo, se deduce la ausencia del ligando pirazina puente por espectroscopía infrarroja.

En cuanto al magnetismo molecular, la preparación de estas nuevas especies mononucleares de Re(II) ha permitido las propiedades magnéticas de estos compuestos, que al momento del comienzo de esta tesis habían sido escasamente estudiadas. De esta manera se ha podido plantear un modelo teórico-matemático que reproduce la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética a través de un profundo análisis que tiene en cuenta el campo de los ligandos, el acoplamiento espín-órbita, la distorsión axial y la covalencia de los complejos. Se destaca la presencia de un importante paramagnetismo independiente de la temperatura  $(0,99 - 1,85) \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  en todos los complejos mononucleares; este pudo también ser interpretado satisfactoriamente con el modelo teórico planteado. También fue estudiada la naturaleza de las interacciones magnéticas Re(II)-M(II) en los complejos heteropolinucleares obtenidos. En todos los casos fue observado un acoplamiento antiferromagnético de los portadores de espín. Para los mismos también se realizó un análisis teórico, logrando explicar el comportamiento observado.

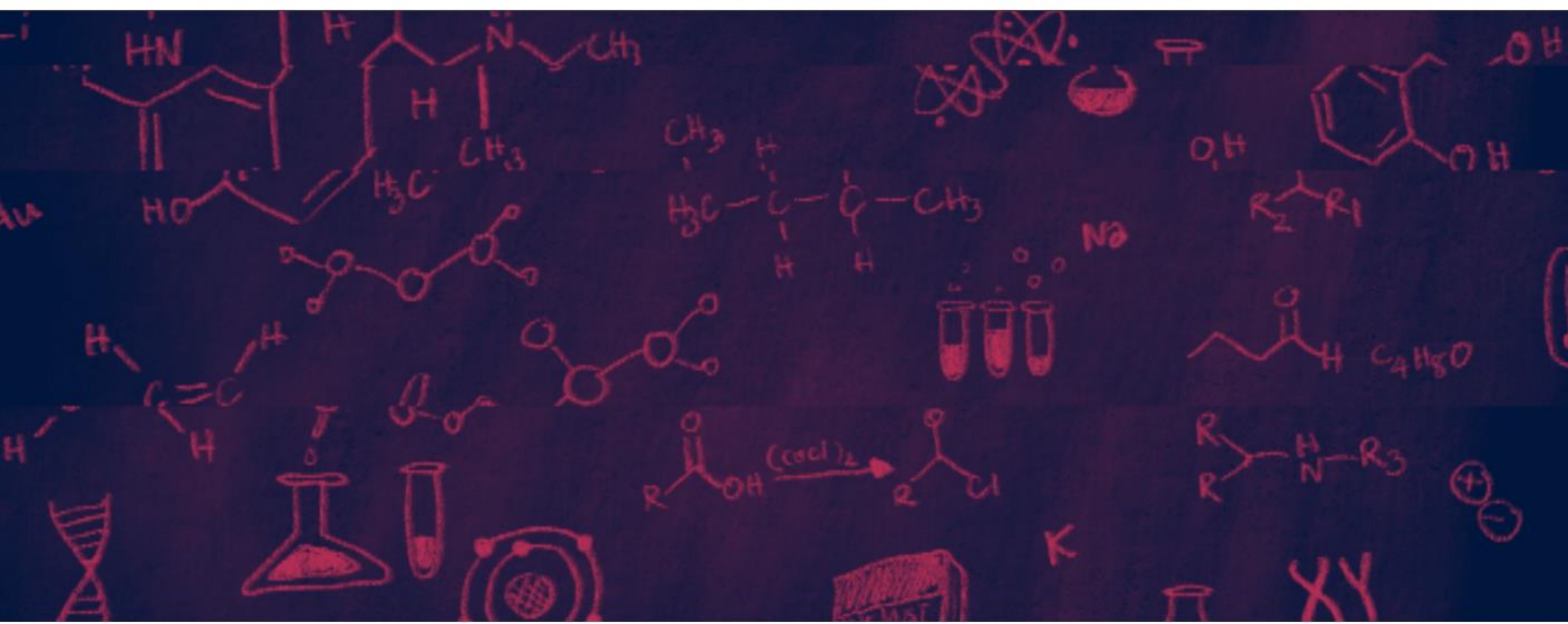
Para este sistema, la estrategia del ligando como puente es posible siempre y cuando se escoja una potencial molécula puente (L) adecuada. Sin dudas, de todo lo anterior se concluye que en este trabajo de tesis se avanzó en el estudio y la comprensión de las propiedades magnéticas de este tipo de sistemas, así como en el desarrollo de estrategias de síntesis de compuestos polinucleares. La preparación de nuevos complejos polinucleares de Re(II) con cationes de metales de transición 3d permitirá aumentar aún más el conocimiento existente sobre la interacción magnética entre estos centros metálicos, y la eventual posibilidad de compuestos con propiedades magnéticas interesantes.

---

# APÉNDICE I

---

Antecedentes de las moléculas orgánicas  
utilizadas en esta tesis como ligandos  
ante cationes metálicos





Tal como fue mencionado en los objetivos de esta tesis, se utilizaron como ligandos compuestos heterocíclicos aromáticos con nitrógeno, y derivados de los mismos. A efectos de su estudio podemos dividirlos en tres categorías:

- I. Piridina y sus derivados
- II. Pirazina y sus derivados
- III. Otras diazinas, diazoles y triazoles

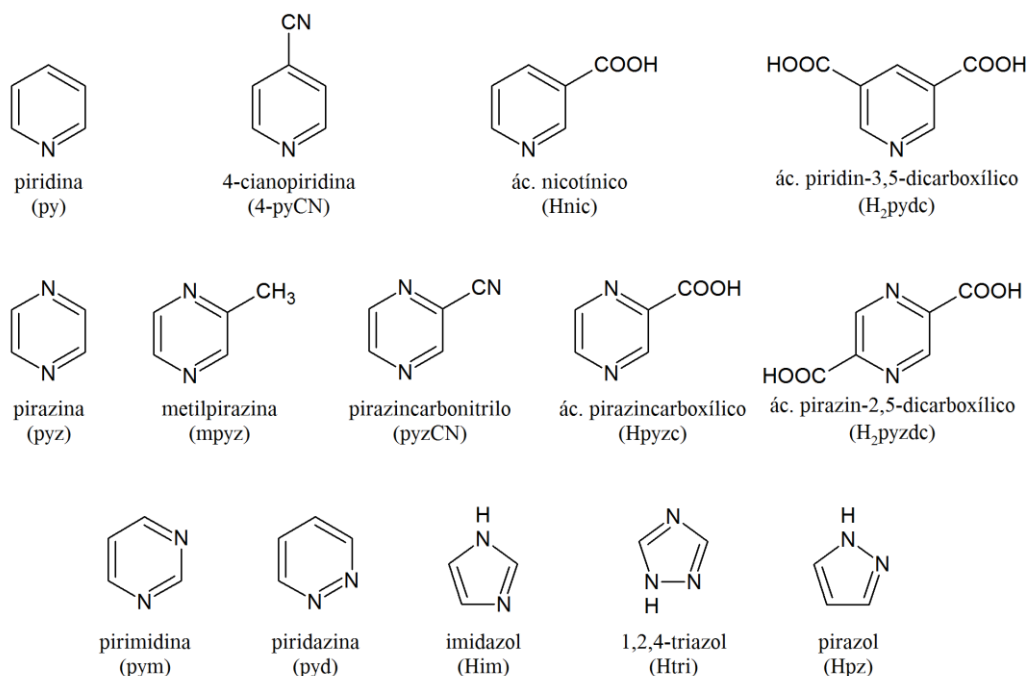


Figura 1.1. Fórmulas químicas y abreviaciones de los ligandos ensayados en el capítulo 2.

Ya hemos señalado anteriormente la excelente capacidad que presentan los heterociclos aromáticos para actuar como ligando puente entre dos metales. En el caso de las azinas (heterociclos nitrogenados de 6 átomos), este fenómeno es, en gran parte, consecuencia de la baja energía de los orbitales  $\pi^*$  los cuales pueden actuar como buenos aceptores de electrones  $d$  del metal, a través de una retrodonación electrónica metal-ligando<sup>1</sup>. Por el contrario, los azoles (heterociclos nitrogenados de 5 átomos), “excedidos” de electrones- $\pi$ , resultan ser buenos donores de electrones para los centros metálicos.<sup>1</sup>

La combinación de estos heterociclos aromáticos con otros ligandos (que a su vez pueden actuar como ligandos puente) en la esfera de coordinación de un ion metálico, puede dar lugar a la formación de especies mononucleares, dinucleares, trinucleares, tetranucleares, cadenas infinitas y empaquetamientos 2D y 3D.<sup>2</sup> La formación de una u otra estructura dependerá, sin duda, de varios factores como la geometría de coordinación del metal, la relación metal-ligando, la estructura química de los ligandos orgánicos y la presencia de contraiones.<sup>3</sup>

### 1.1. Piridina (py)

La piridina es un anillo heterocíclico aromático el cual está estructuralmente relacionado con el benceno, salvo que uno de los grupos CH se sustituye por un átomo de nitrógeno. Gracias a ese nitrógeno es que la piridina puede funcionar como base, nucleófilo y ligando. Más allá de su excelente capacidad para coordinarse a diferentes metales, su uso no ha presentado especial interés dado su incapacidad de actuar

como ligando puente. Sin embargo, sus derivados polidentados como la 2,2'-bipiridina o la terpiridina son ampliamente empleados como ligandos bloqueantes ya que forman complejos quelatos muy estables.

En esta sección citaremos algunos trabajos en donde la piridina actúa como ligando bloqueante.

Como primer ejemplo, se muestran los complejos de tipo  $[2,2'$ -dipiridil(bis-piridin)paladio(II)]<sup>2+</sup> tal como se observa en la Figura I.2. Todos ellos fueron preparados mediante el agregado de un exceso de un derivado de piridina a una solución de Pd(bipy)Cl<sub>2</sub><sup>4</sup>.

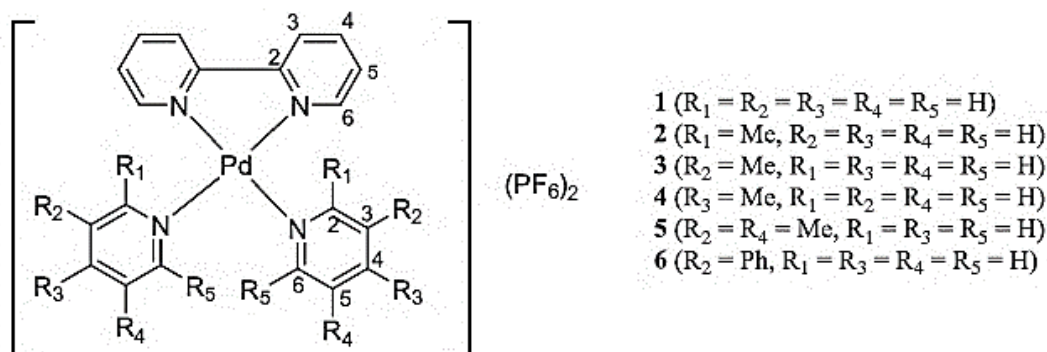


Figura I.2. Fórmula de los complejos tipo  $[2,2'$ -dipiridil(bis-piridin)paladio(II)]<sup>2+</sup> sintetizados en la referencia [4].

El complejo que presenta la piridina sin sustituir ( $R=H$ ) tiene la fórmula  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$  (Figura I.3) En este complejo el anillo de bipy presenta una distorsión ínfima en comparación a que no estuviera coordinado. La distorsión que presenta es simétrica (los dos nitrógenos de la bipy son desplazados hacia lados opuestos del plano de coordinación). Cuando existen sustituyentes en alguno de los dos anillos, la distorsión de los ligandos bipy es más importante y además no se da en forma simétrica como en este caso.

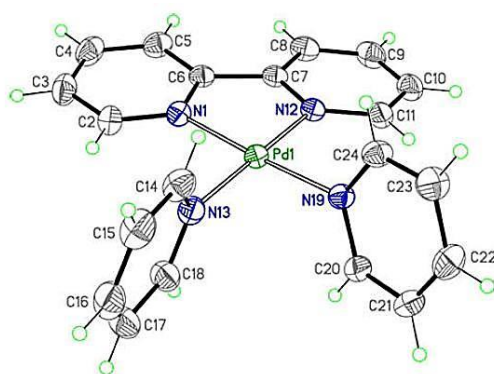


Figura I.3. Diagrama ORTEP del complejo  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$ . Figurada tomada de la referencia [5].

Otro ejemplo es el compuesto  $[Zn(SCN)_2(py)_2]$  el cual es un complejo tetracoordinado simple de Zn, en donde el metal adquiere una geometría tetraédrica tipo ZnN<sub>4</sub> y está coordinado por dos ligandos isotiocianato ( $N-SCN$ ) y dos ligandos piridina. El átomo de zinc se ubica en un plano especular al igual que las moléculas de isotiocianato.<sup>5</sup>

Recientemente se ha sintetizado un nuevo complejo mononuclear de renio, piridina y monóxido de carbono como ligandos.<sup>6</sup> Si se agrega un exceso de py al complejo  $(NEt_4)[Re^{III}Br_4(CO)_2]$  en dimetoxietano y se agita 12 horas, se obtiene un complejo neutro de Re(II):  $[Re^{II}Br_2(CO)_2(py)_2]$ , cuya estructura se

presenta en la Figura I.4. La misma consiste en un arreglo octaédrico distorsionado alrededor del renio, donde los bromuros se ubican en posición *trans* entre sí y los ligandos CO y py se encuentran *cis* entre sí.

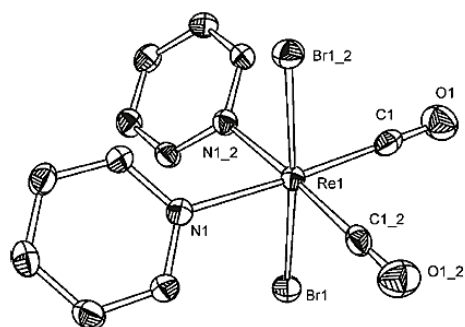


Figura I.4. Diagrama ORTEP del complejo  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{CO})_2(\text{py})_2]$ . Figura tomada de la referencia [6].

En el año 1977 se reportó la síntesis de dos complejos análogos al presentado en esta tesis:  $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4\text{py}]$  y  $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4\text{py}]$ .<sup>7,8</sup> Ambos se obtienen con buenos rendimientos mediante la reacción entre  $(\text{NEt}_4)[\text{ReX}_5(\text{NO})]$  con un exceso de piridina a reflujo en etanol o acetonitrilo. También se reportó en ese año la síntesis de especies polisustituídas como  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  o  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{py})_3]$  mediante calentamiento a reflujo ) de los complejos  $(\text{NEt}_4)[\text{ReCl}_5(\text{NO})]$  y  $(\text{NEt}_4)[\text{ReBr}_5(\text{NO})]$  en diglima (un solvente de alto punto de ebullición) en presencia de piridina.<sup>8</sup>

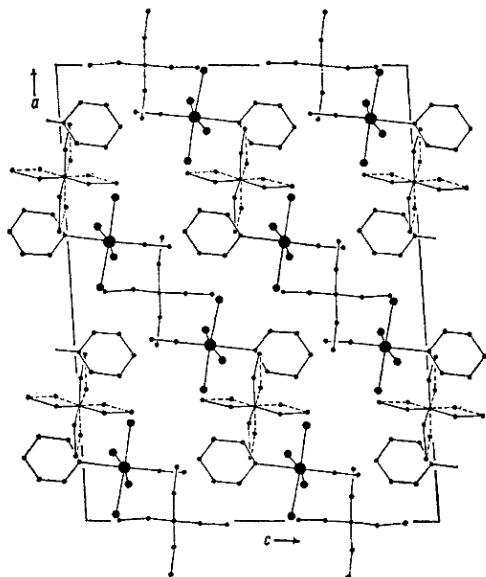


Figura I.5. Proyección a través del eje *b* del complejo  $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4\text{py}]$ . Figura tomada de la referencia [8].

La estructura del complejo  $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4\text{py}]$  fue publicada en 1978<sup>9</sup> y muestra una geometría octaédrica distorsionada donde los cuatro ligandos cloro se ubican en el plano ecuatorial y los otros dos ligandos en posición axial. En la estructura del sólido (Figura I.5) los cationes se encuentran en posiciones especiales: la mitad de ellos se encuentran en centros de inversión (y presentan desorden) y la otra mitad se encuentra sobre ejes cristalográficos de rotación tipo 2. El plano del anillo de piridina casi no interseca el plano definido por Re, Cl(1), Cl(2) y NO, ni tampoco el plano Re, Cl(3), Cl(4), NO. El átomo de Re se encuentra significativamente desplazado del plano definido por los átomos de cloro (el ángulo Cl-Re-NO es  $93,6^\circ$ ). La estructura del anión se muestra en la Figura I.6. La distancia Re-NO y N(1)-O presentan valores similares a otros complejos similares de  $\text{Re}(\text{II})$ <sup>10</sup>. Sin embargo, la distancia Re-N(piridina) ( $2,218 \text{ \AA}$ ) es mayor si la comparamos con el valor obtenido a partir de los radios covalentes de ambos átomos ( $2,08 \text{ \AA}$ ). Hasta ese entonces solamente había sido reportado un único complejo de Re con una distancia mayor

a la anterior (el complejo es  $[\text{ReBr}_4\text{O}(\text{MeCN})]^-$  y la distancia es de 2,31 Å). La mayor largura de este enlace se debe probablemente a los contactos no enlazantes que involucran a los átomos de cloro y los átomos de carbono e hidrógenos en posiciones *orto* al anillo de piridina.

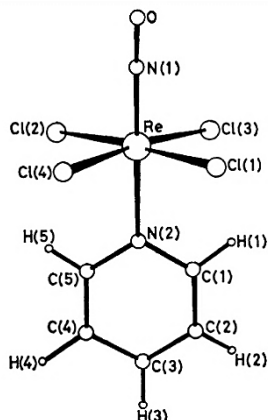


Figura I.6. Estructura del anión  $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{py})]^-$ . Figura tomada de la referencia [10].

## I.2. 4-piridincarbonitrilo (4-pyCN)

El 4-piridincarbonitrilo (o también llamado 4-cianopiridina) es un derivado sustituido de la piridina; presenta un grupo carbonitrilo en posición para respecto al nitrógeno aromático. No ha sido muy empleado como ligando frente a cationes metálicos. Se ha visto que puede coordinar un catión metálico a través del nitrógeno aromático, a través del nitrógeno del carbonitrilo, o por ambos, en este último caso dando arreglos lineales  $\text{M} - \text{N}(\text{aromático}) - \text{N}(\text{carbonitrilo}) - \text{M}'$ . El modo de coordinación que adoptará depende de las condiciones experimentales, así como del metal y la presencia de otros ligandos. Actuando como ligando puente es como se encuentra con más frecuencia, y coordinando a través del nitrógeno del carbonitrilo como ligando monodentado es el modo frecuente<sup>11-15</sup>. De hecho, hasta la fecha se ha reportado solamente una estructura cristalina en donde el ligando 4-pyCN coordina solamente por el carbonitrilo.<sup>12</sup> Este complejo se obtiene por sustitución en el complejo pentaaminorutenio(II).

El caso más típico de coordinación es el que se obtiene, por ejemplo, al mezclar diferentes cloruros de cationes metálicos de transición 3d y usando etanol como solvente. De este modo es posible obtener una serie de complejos de fórmula  $[\text{M}(\text{4-pyCN})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), en donde el ligando 4-pyCN siempre participa como ligando frente a los cationes metálicos dando arreglos de tipo cadenas lineales.<sup>15</sup> Cuando el catión es  $\text{Cu}(\text{II})$ , y se parte del correspondiente perclorato, se obtiene un complejo análogo a los anteriores de fórmula  $[\text{Cu}(\text{4-pyCN})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ , (Figura I.7).



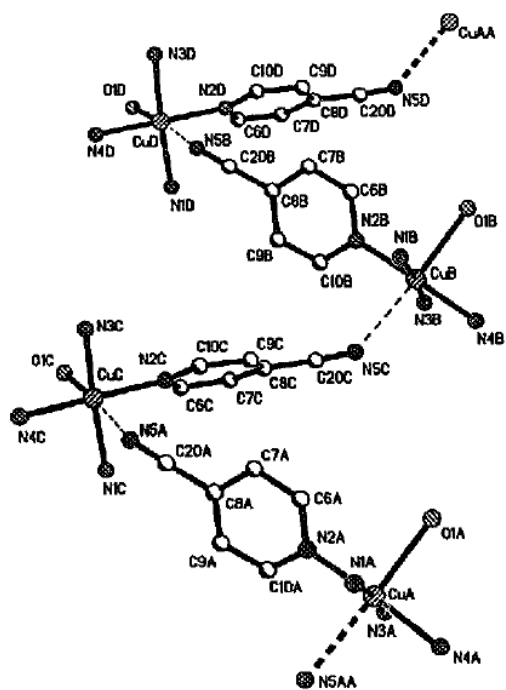


Figura I.7. Diagrama de la estructura tipo cadena del complejo  $[\text{Cu}(\text{4-pyCN})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ . Solamente se muestran los átomos de Cu que están coordinados y los ligandos 4-pyCN puente. Figura tomada de la referencia [15].

Cuando se mezcla cloruro de hierro(III) anhidro con 4-pyCN en triclorometano se obtiene el complejo  $[\text{FeCl}_3(\text{4-pyCN})_2]$ , en donde el metal coordina solamente al ligando a través del nitrógeno aromático (Figura I.8).<sup>11</sup>

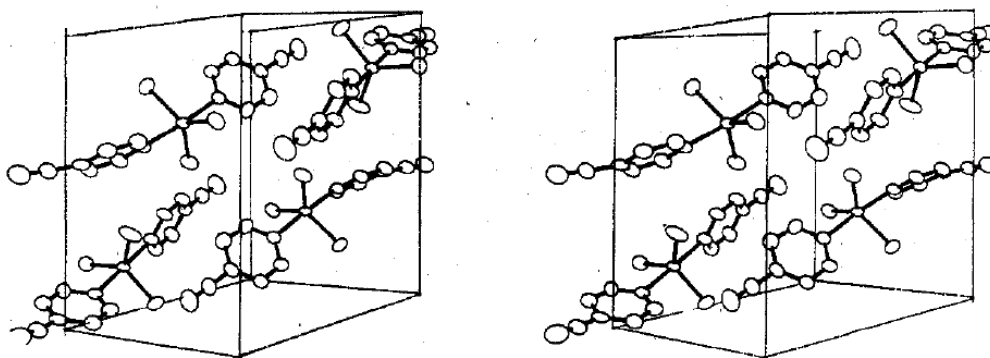


Figura I.8. Vista estereoscópica del empaquetamiento molecular del complejo  $[\text{FeCl}_3(\text{4-pyCN})_2]$  en la celda unidad. Figura tomada de la referencia [11].

El único compuesto reportado de renio con 4-piridincarbonitrilo como ligando es reciente, y el mismo muestra un ligando uniéndose a través del nitrógeno aromático y dando lugar a unidades mononucleares de Re(I) de fórmula  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{dcbpy})(\text{4-pyCN})]^-$  (dcbpy = 4,4'-diciano-2,2'-bipiridina)<sup>16</sup>. La estructura molecular obtenida por difracción de rayos X se muestra en la Figura I.9.

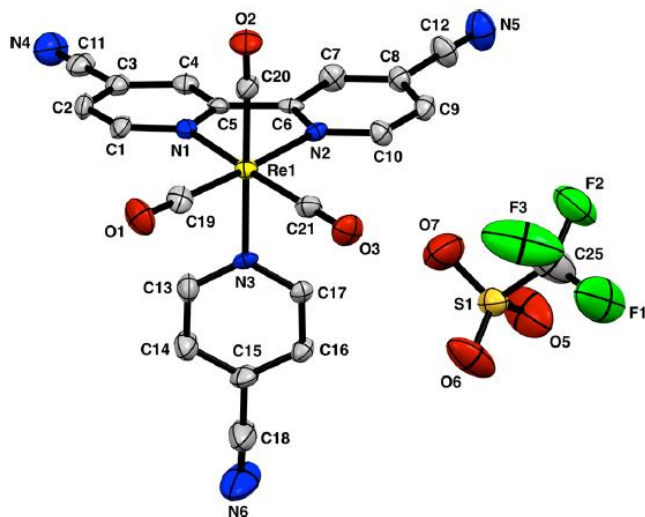


Figura I.9. Representación de la estructura molecular de  $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{dcbpy})(4\text{-pyCN})]\text{OTf}$ . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad. Figura tomada de la referencia [16].

Comparado con otros ligandos bidentados lineales, la 4-pyCN ha demostrado una pobre capacidad de poder construir redes tridimensionales ya que es desplazado fácilmente por otros ligandos aniónicos como haluros. También los pocos estudios magnéticos realizados muestran que como puente da lugar a pobres interacciones magnéticas intermetálicas<sup>15</sup>.

### I.3. Ácido nicotínico (Hnic)

El ácido nicotínico es un derivado sustituido de la piridina; presenta un grupo carboxilo en posición *meta* respecto al nitrógeno aromático. De este modo, tiene dos grupos que pueden actuar como potenciales ligandos dando estructuras asimétricas<sup>17,18</sup>. Este ligando puede actuar de diversas formas:<sup>19</sup>

- I. Como un **ligando neutro** (Hnic),
  - I. coordinando por el nitrógeno aromático, como en los complejos de tipo  $[\text{M}(\text{Hnic})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$  ( $n$  entre 2 y 4 y  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cr}$ ).
  - II. coordinando por el carboxilo en forma monodentada.
2. Como el **ion nicotinato** ( $\text{nic}^-$ )
  - I. coordinando por el nitrógeno aromático.
  - II. coordinando por el grupo carboxilato, como en los complejos con lantánidos de tipo  $[\text{Ln}(\text{nic}^-)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III})$  y  $\text{Ho}(\text{III})$ ). De este modo forma anillos quelato de cuatro miembros y por tanto, como ligando bidentado.
3. Como **ligando puente**, coordinando a través del carboxilo y del nitrógeno aromático simultáneamente.

Existe un especial interés en trabajar con el ácido nicotínico como ligando dado que sus compuestos podrían, por un lado, funcionar como mediador en la transferencia electrónica en reacciones redox así como también tener algún tipo de actividad biológica<sup>17</sup>.

En el año 1982 se sintetizaron diferentes complejos de  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Co}(\text{III})$  conteniendo  $\text{NH}_3$  y ácido nicotínico como ligando. El complejo  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{Hnic})](\text{ClO}_4)_3$  presenta el ácido nicotínico coordinado por el nitrógeno mientras que el análogo de  $\text{Co}(\text{II})$   $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{Hnic})](\text{ClO}_4)_2$  presenta el ácido nicotínico unido en forma monodentada por un oxígeno. En el mismo trabajo se prepararon también los complejos *trans*- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{Hnic})_2](\text{ClO}_3)_3$  y *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Hnic})_2]\text{Cl}$ ; en ambos casos, el Hnic se encuentra unido a través del carboxilo. A través de un estudio de estos y otros complejos con Hnic reportados previamente, se

concluyó que, en caso de posibilidad de isomería de enlace (*N*-Hnic o *O*-Hnic), la coordinación a través del oxígeno se ve favorecida si el complejo toma la forma  $\text{Co}^{\text{III}}\text{N}_4\text{X}_2$  o  $\text{Co}^{\text{III}}\text{N}_5\text{X}$ . Además se observó que en aquellos casos donde ha sido posible la obtención de ambos isómeros geométricos, siempre resultó más dificultosa la preparación de los isómeros *N*-Hnic<sup>17</sup>, posiblemente por ser estos los isómeros termodinámicamente menos estables.

Al año siguiente, se reportó un conjunto de complejos análogos a los de cobalto mencionados en el párrafo anterior, pero en este caso empleando ion cromo(III) como centro metálico<sup>20</sup>. Los complejos sintetizados fueron:

- $[\text{Cr}(\text{Hnic})(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,67\text{DMF}$
- *cis*- $[\text{Cr}(\text{Hnic})(\text{NH}_3)_4]\text{ClO}_4 \cdot 0,37\text{DMF}$
- *trans*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{nic})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{nic}$  = ion piridonio).
- *trans*- $[\text{Cr}(\text{Hnic})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En estos complejos, la coordinación a través del grupo carboxilo se ve favorecido en todos los casos. La estructura cristalina muestra una geometría octaédrica levemente distorsionada alrededor de los átomos de cromo. Las distancias Cr-N son en promedio 2,066 Å y las distancias Cr-O son aproximadamente 1,952 Å, coincidiendo con lo reportado en bibliografía para otros complejos aminados y con ácidos carboxílicos monodentados. Los grupos carboxilato son planos, pero no se ubican en el plano de la piridina a la cual se unen. Cuando se coordinan los dos átomos de oxígeno, uno toma carácter de doble enlace y el otro de simple enlace. La protonación del anillo de piridina en el tercer complejo se evidencia por la cantidad de iones perclorato que presenta el complejo, necesarios para mantener el balance de cargas. Además, se evidencia por las alteraciones en la planaridad del anillo de piridina, así como alteraciones en los enlaces C-N respecto al ácido nicotínico libre. El cristal se mantiene unido mediante una extensa red de enlaces de hidrógeno. Se han detectado al menos 21 enlaces de hidrógeno por molécula.

Se han reportado numerosos compuestos donde el ácido nicotínico actúa como puente para la formación de polímeros 1D, 2D y 3D. En los dos últimos casos, los complejos pueden contener solamente ácido nicotínico como ligando puente o también puede tener otros ligandos que actúen como puente en una de las dimensiones.

Se han preparado varios complejos de forma  $[\text{M}(\text{nic})_2]_n$  ( $\text{M}(\text{II}) = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$ ). En todos los casos pueden cristalizar los sólidos con grupos espaciales quirales o no quirales. Para el complejo con Zn, se ha reportado una estructura que consta de una cadena de Zn unidos por el ligando puente nicotinato; en dicho complejo el Zn presenta una geometría octaédrica y el nicotinato coordina en forma tridentada dando un complejo que presenta un grupo espacial quiral<sup>21</sup>. Este complejo se prepara mediante síntesis solvotermal de una mezcla de nitrato de zinc y ácido nicotínico en relación 2:1.

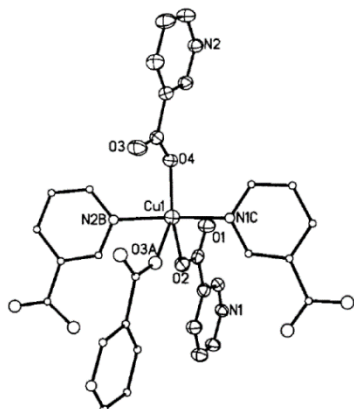


Figura I.105. Entorno de coordinación del Cu en el polímero  $[\text{Cu}(\text{nic})_2]_n$ . Tomada de la referencia [21].

Si se trata nitrato de cobre(II) y ácido nicotínico en las mismas condiciones que el complejo anteriormente mencionado  $[\text{Zn}(\text{nic})_2]_n$ , se obtiene un polímero tridimensional<sup>18</sup> de fórmula  $[\text{Cu}(\text{nic})_2]_n$ . Este complejo cristaliza con un grupo espacial  $P2_1/n$  (monoclínico). La unidad asimétrica contiene un átomo de cobre y dos ligandos nicotinato. El átomo de Cu adopta una disposición espacial intermedia entre una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal, tal como evidencia el ángulo O2-Cu1-O4,  $151,3^\circ$ , que es intermedio a lo que se espera para una bipirámide trigonal ( $120^\circ$ ) y una pirámide de base cuadrada ( $180^\circ$ ) (Figura I.10). En la posición ecuatorial, el Cl se encuentra unido a un carboxilato monodentado de un nicotinato que no actúa puente, así como al oxígeno de otro ligando nicotinato puente. Además, se encuentra unido a otros dos grupos nicotinato a través del nitrógeno del anillo de piridina. Los átomos O3A y O4 unen el centro Cu a otros iones Cu adyacentes, dando lugar a un dímero de Cu(II) ligado por dos carboxilatos.

Los grupos nicotinato *exo*-bidentados unen los dímeros doblemente ligados por carboxilatos nombrados anteriormente, dando lugar a una estructura tipo hoja fruncida a través de la coordinación de los nitrógenos aromáticos del anillo de piridina (Figura I.11a). Los grupos *exo*-tridentados unen centros de Cu adyacentes para formar cadenas tipo zig-zag a lo largo del eje *a* (Figura I.11b). El entrecruzamiento de las hojas formadas por los grupos *exo*-bidentados con las cadenas en zig-zag de los grupos *exo*-tridentados dan lugar a una compleja estructura tridimensional.

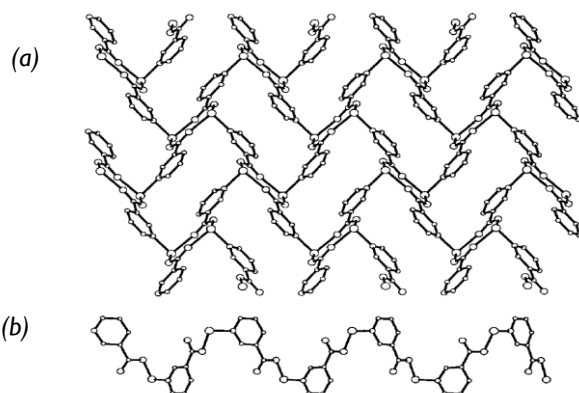


Figura I.11. Complejo  $[\text{Cu}(\text{nic})_2]_n$ . (a) Vista de la hoja fruncida formada por los dímeros de Cu(II). (b) Cadena en zig-zag formada por los centros Cu(II) y los grupos nicotinato *exo*-bidentados que corren a través del eje cristalográfico *a*.

Por último el polímero tipo  $[\text{M}(\text{nic})_2]_n$  donde  $\text{M}=\text{Co}(\text{II})$  se prepara calentando a reflujo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  una mezcla estequiométrica de ácido nicotínico y nitrato de cobalto(II)<sup>22</sup>. Cristales adecuados para rayos X se obtienen por difusión lenta de éter en una solución del complejo en  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ . El complejo resultante tiene la estructura  $\text{Co}(\text{nic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La Figura I.12 muestra la coordinación alrededor del átomo de cobalto. Este ion presenta una coordinación octaédrica distorsionada con ángulos significativamente desviados de los ideales ( $90^\circ$  y  $180^\circ$ ) probablemente debido a la coordinación de los grupos carboxilato bidentados al Co. El átomo de cobalto está unido a dos nitrógenos del Hnic que se encuentran en posición *cis* y a dos grupos carboxilato, también en posición *cis*.



ecuatorial y dos nitrógenos del ligando Hnic ocupan las posiciones axiales. El átomo de Cd(2) presenta un índice de coordinación 7 y adopta una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada. La base la forman un nitrógeno de un anillo piridínico de Hnic y 4 oxígenos provenientes de los carboxilatos de dos ligandos Hnic. Las posiciones axiales las ocupan dos átomos de oxígeno provenientes de dos moléculas de agua.

Figura I.14. Coordinación local de los átomos metálicos en la estructura  $[\text{Cd}_3(\text{nic})_4(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Tomada de la referencia [23].

Cada ligando nicotinato actúa como un puente tipo  $\mu_2$  uniendo dos átomos de cadmio a través de los grupos carboxilato y los nitrógenos aromáticos: el ion carboxilato forma un quelato con el cadmio y el nitrógeno aromático coordina otro ion cadmio. De este modo, también podemos distinguir dos tipos de ligandos nicotinato cristalográficamente independientes: nic1 y nic2. Seis iones de cadmio (dos Cd(1) y cuatro Cd(2)) se unen a través de 6 ligandos nic (4 nic1 + 2 nic2) para formar la estructura  $[\text{Cd}_6(\text{nic})_6]$ , una entidad metalomacrocíclica con dimensiones  $16,58 \text{ \AA} \times 7,98 \text{ \AA}$  (figura I.15). Esta estructura constituye el bloque de construcción del complejo en estudio.

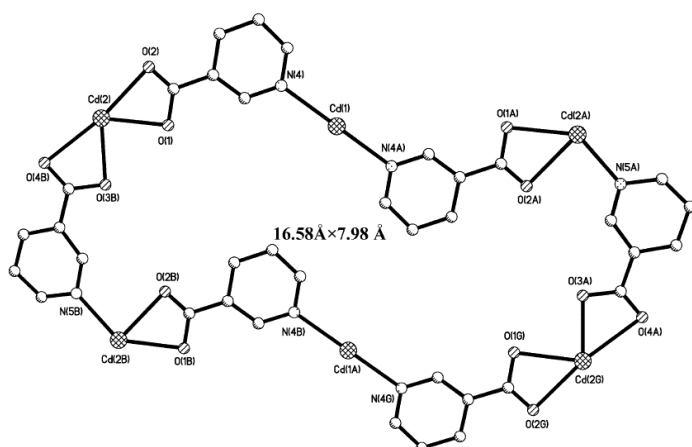


Figura I.15. Vista de la entidad metalomacrocíclica  $[\text{Cd}_6(\text{nic})_6]$  en el complejo  $[\text{Cd}_3(\text{nic})_4(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Tomada de la referencia [23].

Dos unidades  $[\text{Cd}_6(\text{nic})_6]$  se unen entre sí a través de uno de los lados para formar una estructura tipo escalera, una estructura poco vista en la química de coordinación de ion nicotinato (figura I.15). La cadena formada por la unión de los iones Cd(2) por los ligandos nic2 forman los lados de la escalera, mientras que el Cd(1) y los ligandos nic1 forman los peldaños. En la escalera, los iones Cd(1) en los peldaños están coordinadamente insaturados, por lo que cada dos de ellos en escaleras adyacentes se conectan por dos ligandos dca a través de una unión de extremo a extremo para dar lugar a cadenas de tipo  $[\text{Cd}(\mu_{1,5}\text{-dca})_2]_n$ , y estas cadenas se unen a las escaleras Cd-nic para formar una estructura compleja de bicapa 2D (figura I.16).

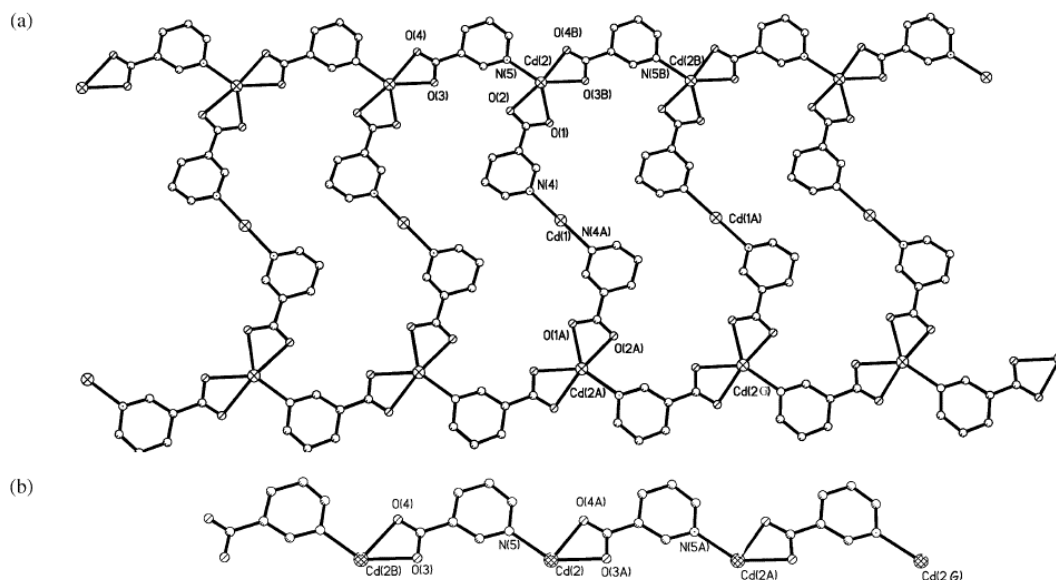


Figura I.16. Vista de (a) la escalera catiónica 1D y (b) vista de lado de la escalera en el complejo  $[\text{Cd}_3(\text{nic})_4(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Tomada de la referencia [23].

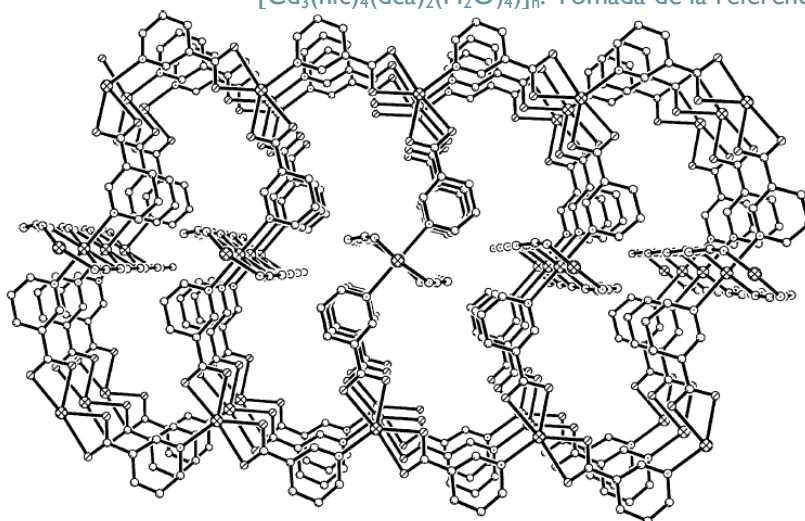


Figura I.17. Vista del arreglo 2D en el complejo  $[\text{Cd}_3(\text{nic})_4(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Se pueden observar los canales 1D. Tomada de la referencia [23].

#### I.4. Ácido piridin-3,5-dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{pydc}$ )

Este compuesto orgánico, presenta dos grupos ácido carboxílico y un nitrógeno aromático, los cuales pueden potencialmente coordinar uno o varios cationes metálicos. Teniendo en cuenta además su rigidez y simetría, la posibilidad de dar interacciones intermoleculares de baja energía (interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de piridina o enlaces de hidrógeno dobles intermoleculares entre los grupos carboxilato<sup>24</sup>) ha dado lugar a una gran cantidad de estructuras con arreglos tridimensionales supramoleculares bien interesantes incluyendo diferentes cationes metálicos. Tal es el caso de la reacción de  $\text{Ni(II)}$ <sup>25</sup>,  $\text{Co(II)}$ <sup>26</sup> y  $\text{Cu(II)}$ <sup>27</sup> con este ligando. Con  $\text{Ni(II)}$  y  $\text{Co(II)}$  da lugar a estructuras 3D análogas, cuya unidad repetitiva es  $[\text{M}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})]$ , donde el metal presenta una geometría de coordinación octaédrica, y el ligando pydc, con ambos carboxilatos deprotonados, coordina al metal tanto como quelato (modo  $\eta^2\text{-CO}_2\text{-O,O'}$ ) y tipo puente (mediante un oxígeno de un carboxilato y un nitrógeno aromático, tal como muestra en la Figura I.18.



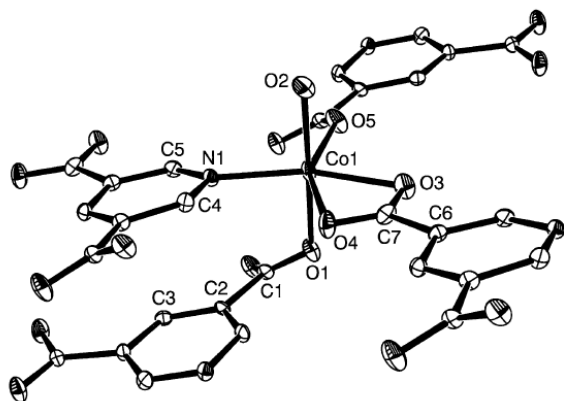


Figura I.18. Diagrama ORTEP del entorno de coordinación del Co(II) en el complejo  $[\text{Co}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})]$ . Tomada de la referencia [26].

Cada ligando pydc actúa como ligando puente conectando cuatro M(II) a través de sus grupos  $\text{COO}^-$  y su N aromático. Un grupo  $\text{COO}^-$  coordina como quelante a un catión metálico M, mientras que los otros grupos carboxilato se unen a los otros cationes mediante dos átomos de oxígeno (en forma monodentada). El nitrógeno del anillo piridínico coordina con el cuarto M(II). En ambos casos las aguas de coordinación ocupan los canales que se generan, no dando lugar a que más moléculas de agua se incorporen a la estructura (Figura I.19).

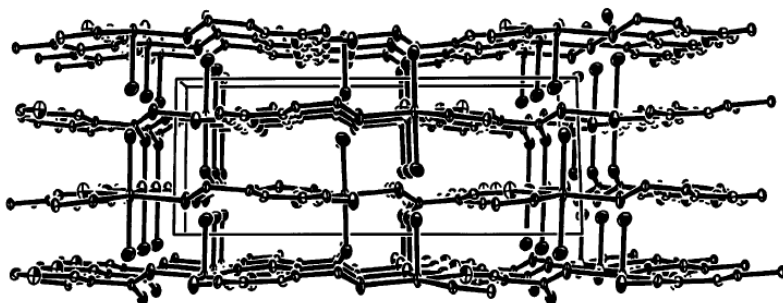


Figura I.19. Empaquetamiento del complejo  $[\text{Co}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})]^{26}$  visto a lo largo del eje cristalográfico *b*. Tomada de la referencia [26].

No siempre se obtienen arreglos tridimensionales. Por ejemplo, al reaccionar nitrato de cadmio con  $\text{H}_2\text{pydc}$  se obtiene un polímero bidimensional  $[\text{Cd}(3,5\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , en donde el cadmio presenta un índice de coordinación 7, con una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada, con 1 N y 4 O en el plano ecuatorial y 2 aguas coordinadas en los ápices<sup>28</sup>, tal como se observa en la Figura I.20a. De este modo, se origina una red bidimensional con un patrón repetitivo de 6 vértices dada por 3 centros metálicos y 3 ligandos, tal como muestra la Figura I.20b.



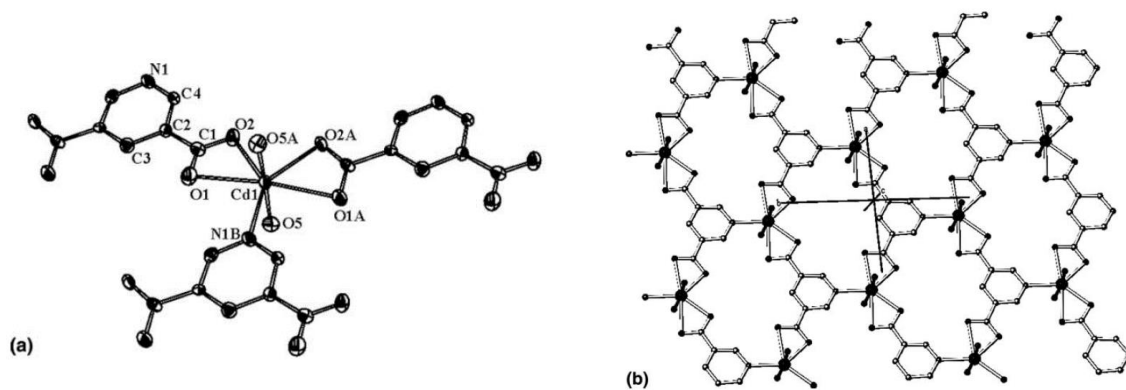


Figura 1.20. Vista del (a) entorno de coordinación de la unidad  $[\text{Cd}(3,5\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y (b) de la estructura en láminas del empaquetamiento cristalino. Tomadas de la referencia [28].

El resultado del tratamiento directo de las sales de los metales con los derivados carboxilados de la piridina suele dar lugar a MOFs. Sin embargo, la reacción del ligando con una sal de  $\text{Pd}(\text{II})^{24}$  da lugar a un compuesto de coordinación monomérico de fórmula  $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{pydc})_2]$ . Cada paladio presenta un índice de coordinación 4 (cuadrado plano), coordinado a dos ligandos  $\text{H}_2\text{pydc}$  neutros a través de sus nitrógenos aromáticos y a dos ligandos cloruro con isomería *trans*. Dos moléculas de metanol de cristalización median la interacción supramolecular mediante enlaces de hidrógeno de dos monómeros de paladio, dando la estructura que se observa en la Figura 1.21a. A su vez, estos tetrámeros bidimensionales se apilan en una estructura de tipo *zigzag* mediada por enlaces de hidrógeno entre un grupo O-H de un ácido carboxílico y un ligando cloro de otro tetrámero (Figura 1.21b).

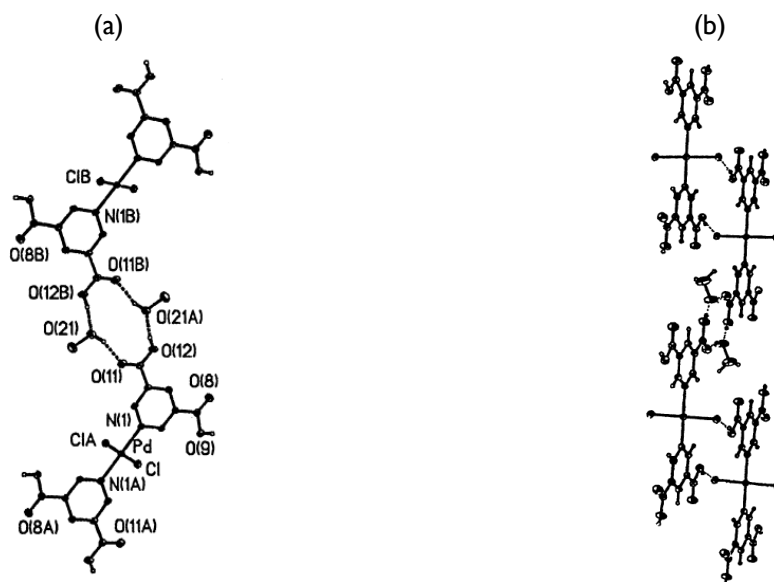


Figura 1.21. (a) Vista en perspectiva de la estructura del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{pydc})]\cdot\text{MeOH}$ , mostrando los enlaces de hidrógeno a las moléculas de metanol. (b) Vista parcial de la estructura laminar formado por las diferentes combinaciones de enlaces de hidrógeno (O-H...O) y (O-H...Cl). Tomada de la referencia [24].

Es posible obtener arreglos “intermedios” a los tridimensionales(3D) o unidimensionales (1D) La polimerización o la interpenetración puede ser evitada, por ejemplo, mediante la incorporación de un ligando que bloquee parte de la esfera de coordinación del centro metálico. Al hacer reaccionar el ligando deprotonado piridindicarboxilato con el complejo preformado  $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})\text{Cl}_2]$ , se obtiene el complejo tetramérico de cobre de fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_3(\text{pydc})_2]_2(\text{ClO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en donde se tienen cuatro cationes Cu(II) que están puenteados por dos ligandos pydc tridentados y parcialmente bloqueados por la 2,2'-bipy<sup>27</sup>. Dos de estos centros metálicos presentan una geometría cuadrada plana, y los otros dos de bipirámide trigonal. Enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares entre oxígenos de grupos COOH libres del complejo, percloratos y aguas dan lugar a una vasta red de enlaces de hidrógeno que dan lugar a la estructura tridimensional del compuesto (Figura 1.22).

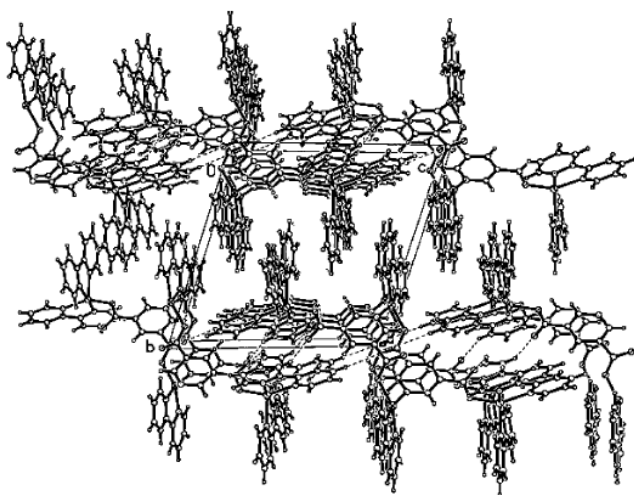


Figura 1.22. Vista de la red tridimensional del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_3(\text{pydc})_2](\text{ClO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se omiten los aniones perclorato y las aguas de cristalización por claridad. Tomada de la referencia [27].

## 1.5. Pirazina (pyz)

Podemos encontrar dos clases principales de complejos con pyz como ligando puente:

- Aquellos que solamente tienen pyz como ligando puente y por tanto formar estructuras 1D (cadenas lineales) o 2D (planos) M-pyz-M.
- Aquellos complejos que, además de tener pyz como ligando puente, tienen otras moléculas que actúan como ligandos puente.

En la mayoría de los casos se observa que hay solo molécula de pyz actuando como ligando puente por cada átomo metálico (caso a), lo que significa que las cadenas lineales son las más comunes. Un ejemplo es el polímero  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{pyz})]_n$  (acac = acetilacetato). Su estructura consiste en una cadena lineal, en la cual las unidades  $\text{Co}(\text{acac})_2$  se encuentran unidas por la pyz como se muestra en la Figura 1.23.<sup>29</sup> De esta manera el cobalto(II) se encuentra en un entorno octaédrico, rodeado por dos átomos de nitrógeno, pertenecientes a dos pirazinas distintas y cuatro átomos de oxígeno aportados por dos moléculas de acac que actúan como ligandos bidentados. Los nitrógenos ocupan las posiciones axiales y los oxígenos las ecuatoriales.

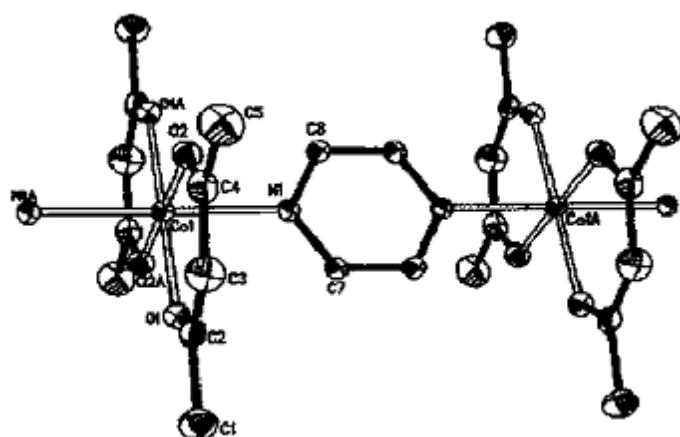


Figura 1.23. Diagrama ORTEP de  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{pyz})]_n$ . Tomada de la referencia [29].

La separación  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  intracadena es de 7,2667 Å y la menor distancia  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  intercadena es de 6,276 Å. Estas distancias son similares a las encontradas en los compuestos  $[\text{Co}(\text{pyz})_2\text{X}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>30</sup>. Sin embargo, éstos presentan una estructura 2D debido a la presencia de dos ligandos pyz unidos al mismo átomo de Co. Otro ejemplo de estructura lineal es el compuesto  $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]_n$ .<sup>31</sup> La estructura cristalina revela que los átomos de Cu se encuentran en un entorno octaédrico distorsionado. Se rodean de cuatro átomos de oxígeno provenientes de dos nitratos y dos átomos de nitrógeno provenientes de dos pyz. Cada una de estas pyz se une a otro Cu formando una cadena lineal. La distancia entre los átomos de Cu a través de la pyz, en dirección del eje  $a$ , de 6,712 Å, bastante menor que la distancia entre los átomos de Co a través de la pyz, reportada para el complejo  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{pyz})]_n$  (7,267 Å).

Como ejemplo de arreglos M-pyz-M bidimensionales se encuentran los complejos del tipo  $[\text{Fe}(\text{pyz})_2\text{X}_2]$  donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Sus estructuras no se han resuelto por difracción de rayos X pero se han propuesto estructuras similares al polímero  $[\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]_2$  en donde el Co se encuentra rodeado por dos cloruros y cuatro nitrógenos provenientes de cuatro pyz como se muestra en la Figura 1.24. Esto se ha podido confirmar por espectroscopia UV-VIS, IR y análisis elemental.<sup>32</sup>

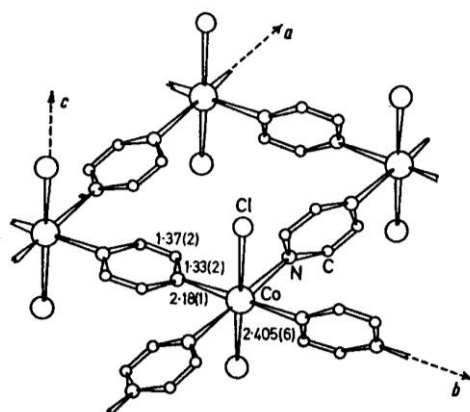
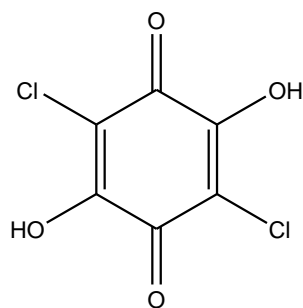


Figura I.24. Diagrama ORTEP de  $[\text{Co}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2]$ . Tomada de la referencia [32].

Otra forma de tener compuestos con una pyz coordinada y exhibir estructuras 2D o 3D es gracias a la presencia de otros ligandos que también puedan actuar como puente entre los átomos metálicos. A continuación, citaremos algunos ejemplos. En el año 1999 se reportaron los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$   $[\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$  ( $\text{dca} = \text{N}(\text{CN})_2$ ) en los cuales la pyz actúa como ligando bisonodentado y de esa manera conecta las unidades  $\text{Cu}(\text{dca})_2$ . Cada átomo de Cu se encuentra coordinado a cuatro dca y 2 pirazinas en posición *trans*. En el isómero  $\beta$   $[\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$ , el entorno del Cu es igual que el anterior; lo que cambia es que sólo dos de los ligandos dca coordinados actúan como puente hacia otros átomos de Cu. Dos años después, se ha reportado las síntesis de las especies  $\alpha$  y  $\beta$   $[\text{M}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$  donde  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  y  $\text{Zn}$ . Las estructuras de los  $\alpha$  compuestos son similares al isómero  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$  descrito anteriormente. De los isómeros  $\beta$  sólo se ha resuelto la estructura de  $[\text{Zn}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$ , en la cual el entorno del Zn es idéntico al entorno del Cu en el compuesto  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$ .<sup>33</sup>

En los complejos  $[\text{Mn}(\text{CA})(\text{pyz})]_n$  y  $[\text{Co}(\text{CA})(\text{pyz})]$  ( $\text{H}_2\text{CA} =$  ácido cloranílico, Figura I.25a) encontramos nuevamente a la pyz actuando como ligando entre cadenas formadas por las unidades  $\text{M}(\text{CA})$ .<sup>34</sup> El átomo central  $\text{M}(\text{II})$ , se encuentra coordinado a cuatro oxígenos provenientes de dos  $\text{CA}^{2-}$  y dos nitrógenos provenientes de dos pyz. En la Figura I.25b se muestra una vista en perspectiva del compuesto  $[\text{Mn}(\text{CA})(\text{pyz})]_n$  donde se observa la estructura 2D y las secuencias Mn-CA-Mn y Mn-pyz-Mn.

(a)



(b)

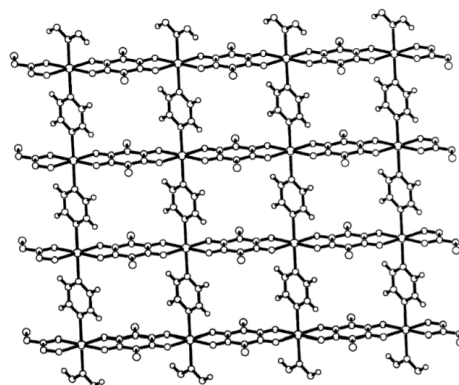


Figura I.25. (a) Fórmula desarrollada del ácido cloranílico (CA). (b) Vista en perspectiva de la estructura 2D del complejo  $[\text{Mn}(\text{CA})(\text{pyz})]_n$ . Tomada de la referencia [34].

En el compuesto  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{pyz})]$  el cobre se encuentra rodeado por cuatro nitrógenos provenientes de dos pyz y dos iones  $\text{NCS}^-$  y por dos azufres provenientes de otros dos iones  $\text{SCN}^-$ .<sup>35</sup> Aquí también estamos frente a una cadena dada por  $\text{Cu-pyz-Cu}$  interconectadas por dos aniones  $\text{NCS}^-$ , como se observa en la Figura I.26.

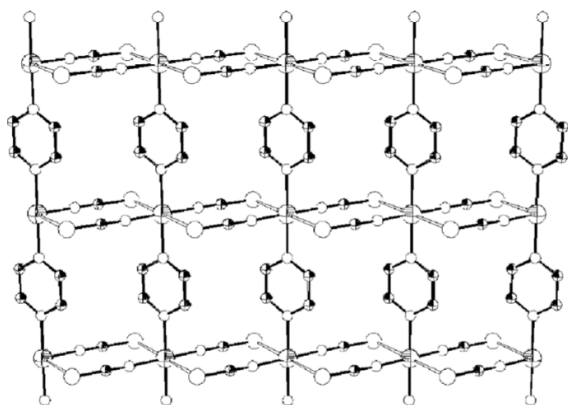


Figura I.26. Vista en perspectiva de la estructura 2D del complejo  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{pyz})]$ . Tomada de la referencia [35].

Se han sintetizado los polímeros tridimensionales  $\text{M}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  y  $\text{Co}$ ). El análisis por rayos X revela la presencia de una cadena 1D en la dirección  $a$ , formada por unidades  $\text{M}(\text{pyz})$  conectadas por puentes  $[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  como se muestra en la Figura I.27.<sup>36</sup>

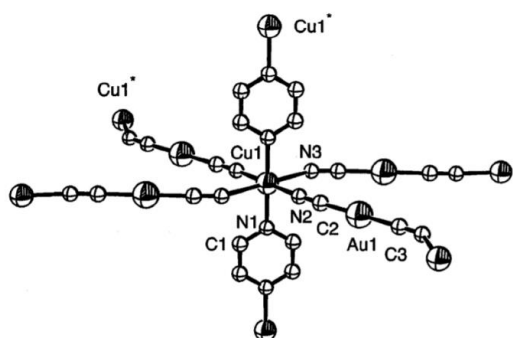


Figura I.27. Diagrama ORTEP del complejo  $\text{Cu}(\text{pyz})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ . Tomada de la referencia [36].

A su vez, las unidades  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  conectan las cadenas  $\text{M}(\text{pyz})$ . Al igual que el compuesto  $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{pyz})]_n$  citado anteriormente, estos compuestos presentan una estructura 3D formada por dos redes interconectadas. Las redes se interconectan vía débiles interacciones  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  (distancia  $\text{Au-Au}$  3,4729 Å). La distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  a través de la pyz son de 6,8759 Å, similar a la distancia  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  en  $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]_n$ .<sup>31</sup>

En el año 2000, se reportó un polímero de renio(III) con pyz como ligando puente,  $\{\text{cis-}[\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\mu\text{-pyz})]\}_n$ . Éste se ha sintetizado a partir de  $\text{cis-}[\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  por sustitución de dos moléculas de agua por el ligando pyz. Dicha sustitución se lleva a cabo cuando se agita a temperatura ambiente durante 1 hora, una mezcla que contiene  $\text{cis-}[\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  y exceso de pirazina en acetona. Se aísla de la solución un sólido azul con un rendimiento del 90%. Si en lugar de agregar exceso de pyz se agregan cantidades estequiométricas de los reactivos se obtiene el compuesto  $\text{cis-}\{[\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\text{pyz})]_2(\mu\text{-pyz})\}$ . El compuesto  $\{\text{cis-}[\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\mu\text{-pyz})]\}_n$  es un polímero infinito en el cual las unidades  $\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4$  se conectan a través de la pyz. Por otro lado el compuesto  $\text{cis-}\{[\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\text{pyz})]_2(\mu\text{-pyz})\}$  presenta únicamente dos unidades  $\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Cl}_4(\text{pyz})$ .

conectadas por una pyz. Las distancias Re-Re en ambos complejos son de 2,24 Å y es totalmente similar a la distancia Re-Re en el precursor (2,22 Å).<sup>37</sup>

Además de cadenas, se han sintetizado especies monoméricas conteniendo la pyz como ligando. Como ejemplo se encuentra el anión  $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$  el cual ha sido sintetizado por dos vías sintéticas ligeramente diferentes:

- A partir del ion  $[\text{ReCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]^-$  por sustitución parcial de la molécula de acetonitrilo por el ligando pyz. Dicha sustitución se lleva a cabo cuando se calienta a reflujo una mezcla de  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{ReCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]$  y exceso de pirazina en acetonitrilo. Se obtienen cristales amarillos de  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$  con un rendimiento del 90%. Su estructura no fue resuelta, pero se ha caracterizado por análisis elemental, espectroscopia UV-Vis e IR.<sup>38</sup>
- A partir del ion complejo  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  por sustitución de un ligando cloruro por el ligando pyz. Esta sustitución se lleva a cabo también adicionando a  $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$  un exceso de pyz en DMF a reflujo. Se han podido aislar de este modo el complejo con diferentes contraiones:  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ ,  $(\text{NH}_2\text{Me})[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$  y  $(\text{NH}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyz})] \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ . En todos los casos se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal.<sup>39</sup>

Se ha sintetizado también un complejo con rutenio análogo al anterior, el  $(\text{NBu}_4)[\text{RuCl}_4(\text{NO})\text{pyz}]$  preparado a partir del precursor  $(\text{NBu}_4)[\text{RuCl}_4(\text{dmsO}-\text{O})(\text{NO})]$ , que se caracteriza también por tener una posición lábil que permite sustituir al ligando de dicha posición por otro con mejores capacidades electrón-dadoras, en este caso, mediante un calentamiento a reflujo por cuatro horas con un exceso de pyz. Si la reacción anterior se lleva a cabo empleando medio equivalente por cada equivalente de precursor, se obtiene la especie dimérica  $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{RuCl}_4(\text{NO})]_2(\mu\text{-pyz})\}$ . Los complejos anteriores fueron caracterizados mediante IR, análisis elemental, H-RMN y C-RMN ya que no pudieron obtenerse monocristales adecuados para difracción de rayos X.<sup>40</sup>

## I.6. Pirazincarbonitrilo (pyzCN)

La cianopirazina o pirazincarbonitrilo (pyzCN) puede actuar como ligando simple o como ligando puente a la hora de formar complejos. En cualquiera de los casos actúa como ligando monodentado hacia el/los metal/es, ya sea por los nitrógenos del anillo o el nitrógeno del grupo carbonitrilo –CN. Son muy escasos los complejos reportados que tienen 2-cianopirazina como ligando. Más escaso aún son los ejemplos donde el grupo ciano es el sitio de unión al metal.

Como ejemplo veremos el complejo  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CN})_4\text{O}(\text{pyzCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>41</sup> Este se prepara por el agregado del ligando pyzCN a una solución que contiene una mezcla de los aniones complejos  $[\text{Mo}(\text{CN})_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  y  $[\text{Mo}(\text{CN})_4\text{O}(\text{OH})]^{3-}$  (estos dos iones se encuentran en solución en un equilibrio dependiente del pH).

La unidad asimétrica del complejo contiene el anión  $[\text{Mo}(\text{CN})_4\text{O}(\text{pyzCN})]^{2-}$ , dos cationes  $[\text{PPh}_4]^+$  y dos moléculas de agua de cristalización (Figura ). Los cationes de tetrafenilfosfonio forman cadenas infinitas en la dirección  $[1\ 0\ 0]$ , estabilizadas por interacciones  $\pi$ -stacking (tipo cara-cara y cara-borde). Estas cadenas separan las capas de aniones, las cuales se encuentran paralelas al plano *ac*. Las moléculas de agua se localizan entre las cadenas de  $[\text{PPh}_4]^+$  y forman un anillo de cuatro miembros alrededor del centro de simetría. Estas moléculas de agua forman una red de enlaces de hidrógeno que, a través de enlaces con los grupos ciano, conecta pares de tetracianuros de dos capas separadas. Además, se encuentra que los grupos ciano están involucrados en interacciones débiles con los grupos C-H aromáticos.

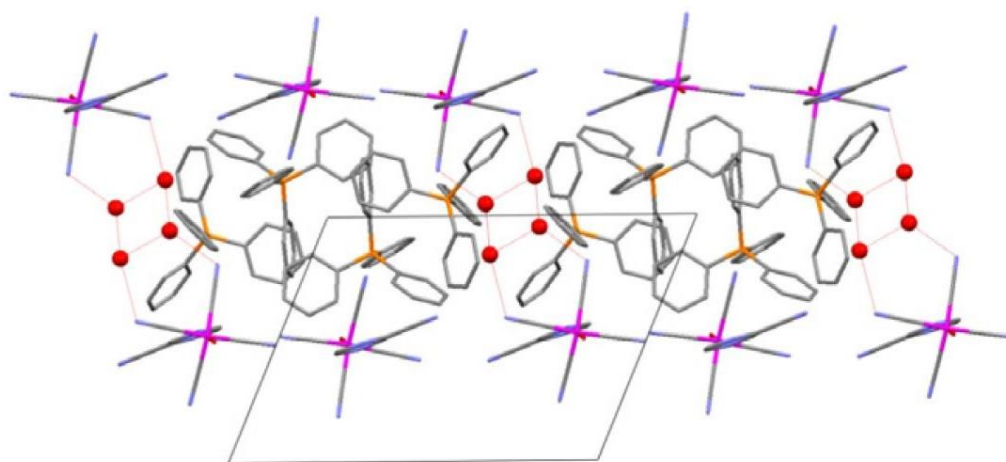


Figura I.28. Vista parcial de la estructura  $(PPh_4)_2[Mo(CN)_4O(pyzcN)]$ . Tomada de la referencia [41].

La estructura del anión complejo se muestra en la Figura I.28. Ésta exhibe una geometría octaédrica distorsionada donde los grupos ciano conforman la coordinación ecuatorial mientras que el grupo oxo y el ligando pyzcN ocupan las posiciones axiales. Los ligandos ciano están desplazados del plano ecuatorial hacia el ligando pyzcN, y el ángulo promedio O1-Mo-C es de  $100,68^\circ$ . La distancia promedio Mo-C y C-N encontrada son de  $2,154 \text{ \AA}$  y  $1,150 \text{ \AA}$  respectivamente.

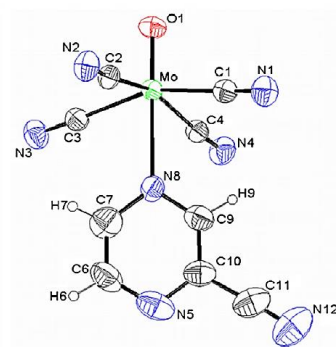


Figura I.29. Diagrama ORTEP del complejo  $(PPh_4)_2[Mo(CN)_4O(pyzcN)]$ . Tomada de la referencia [41].

La 2,3-dicarbonitrilpirazina (dcpyz) es un ligando más comúnmente usado que la 2-cianopirazina (Figura I.29). El complejo  $[Ag(dcpyz)(ClO_4)]$  tiene la particularidad de que se une a los centros metálicos a través de los nitrógenos aromáticos y a través de los grupos ciano simultáneamente.<sup>42</sup>

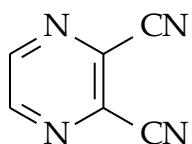


Figura I.30. Estructura de la 2,3-dicarbonitrilo pirazina.



El ion plata se encuentra en un entorno octaédrico, rodeado de cuatro átomos de nitrógeno provenientes de cuatro moléculas de dcpyz diferentes y dos átomos de oxígeno provenientes del anión  $\text{ClO}_4^-$ . Cada una de las dcpyz coordina a cuatro iones  $\text{Ag(I)}$  formando una red en dos dimensiones con una estructura de malla cuadrada en la cual los cationes metálicos se alternan con los ligandos orgánicos. Esto se muestra en la Figura I.31.

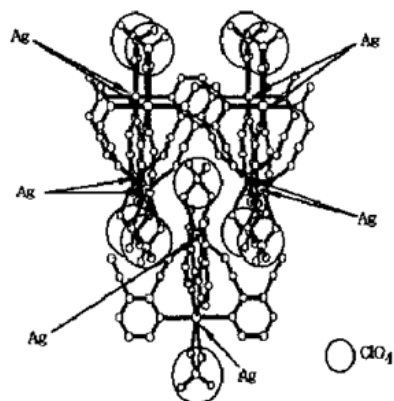


Figura I.31. Vista de  $[\text{Ag}(\text{dcpyz})(\text{ClO}_4)]$  en 2D. Tomada de la referencia [42].

### I.7. Metilpirazina (mpyz)

Al igual que la pirazina, la 2-metilpirazina puede coordinar en forma monodentada a través de sus dos nitrógenos aromáticos, dando modos de coordinación análogos. Al mezclar el ligando con sales bivalentes de los cationes de metales de transición 3d se obtienen polímeros de coordinación similares que con la pirazina. Los complejos de pirazina, y derivados fueron estudiados en la década de los 60 por Level y colaboradores mediante las técnicas fisicoquímicas clásicas de la época. En la Tabla I se muestra un resumen de los complejos reportados.

Tabla I.I. Resumen sobre los complejos obtenidos por Level con el ligando mpyz.

Catión	Fórmula	Geometría M(II)	Dimensionalidad
$\text{Cu(I)}^{43,44}$	$[\text{Cu}_2(\text{X})_2(\text{mpyz})]$ (X = Cl, Br, I y CN)	Lineal	Binuclear (como en la Figura I.32a)
$\text{Ni(II)}^{43,45}$	$[\text{Ni}_4\text{Cl}_2(\text{mpyz})_4]$	Octaédrica	Polimérico
	$[\text{NiX}_2(\text{mpyz})_4] \cdot (\text{mpyz})$ (X = Cl, Br, I y NCS)	Octaédrica	Monomérico
	$\text{NiX}_2(\text{mpyz})_2$ (X = Br, I, NCS)	Octaédrica	Polimérico
	$\text{NiX}_2(\text{mpyz})$ (X = Cl, Br)	Octaédrica	Polimérico
$\text{Co(II)}^{43,46}$	$\text{CoX}_2(\text{mpyz})$ (X = Cl, Br, I)	Octaédricos (X = Cl) o tetraédricos (X = Br, I)	Polimérico (X = Cl) o binuclear (X = Br, I; como en la Figura I.32b)
	$\text{CoCl}_2(\text{mpyz})_4$	Octaédrico	Polimérico



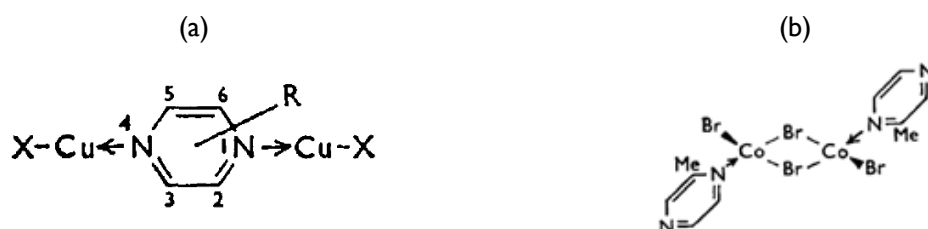


Figura I.32. Modos de coordinación en los compuestos de coordinación homometálicos de cationes 3d con mpyz no poliméricos.

Los primeros reportes de estructuras cristalinas de estos complejos surgieron varios años después que Level publicó los resultados anteriores. Se ha observado que la introducción de un grupo metilo lleva a que el nitrógeno aromático más cercano se encuentre impedido estéricamente. Por tanto, se ha utilizado en varios casos con el fin de producir modificaciones estructurales deliberadas en compuestos que ya habían sido preparados con pirazina. Un ejemplo de esto fue el propuesto por Kürkçüoğlu y colaboradores<sup>47</sup>, quienes teniendo reportado y caracterizado estructuralmente a la familia de complejos  $[M(dca)_2(py)]$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  y  $Zn$ ), intentaron reproducir el experimento utilizando la mpyz como ligando, con el fin de lograr características estructurales o magnéticas diferentes. Los complejos obtenidos son análogos en cuanto a la fórmula de los complejos con pirazina, pero muestran estructuras cristalinas diferentes; en el caso de los complejos  $[M(dca)_2(mpyz)] \cdot H_2O$  ( $M = Co, Ni$ ), la estructura secundaria está dada mediante láminas bidimensionales (4,4) (igual que en los análogos con pyz). El complejo  $[Mn(dca)_2(mpyz)_2][Mn(dca)_2(mpyz)_2] \cdot 2MeCN$  presenta estructura en cadenas 1D y de hojas bidimensionales (4,4) en forma simultánea en la misma red cristalina. El complejo  $[Mn_2(dca)_3(NO_3)(mpyz)_2]$  consiste en dos redes 3D interpenetradas.

### I.8. Ácido pirazincarboxílico (Hpyzc)

El ácido pirazincarboxílico, es similar a la pirazina, pero cuenta con un grupo ácido carboxílico que puede deprotonarse, convirtiéndose en un ligando polidentado y quelante, otorgándole una mayor versatilidad. Deprotonado, además de los nitrógenos aromáticos del anillo pirazínico, el anión pyzc cuenta con el grupo carboxilato, el cual puede coordinar por sí sólo a uno o dos centros metálicos, o también participar formando anillos quelato con el nitrógeno más cercano del anillo pirazínico. Por combinación de los modos anteriores, puede adoptar diversas topologías como ligando puente (Figura I.33).

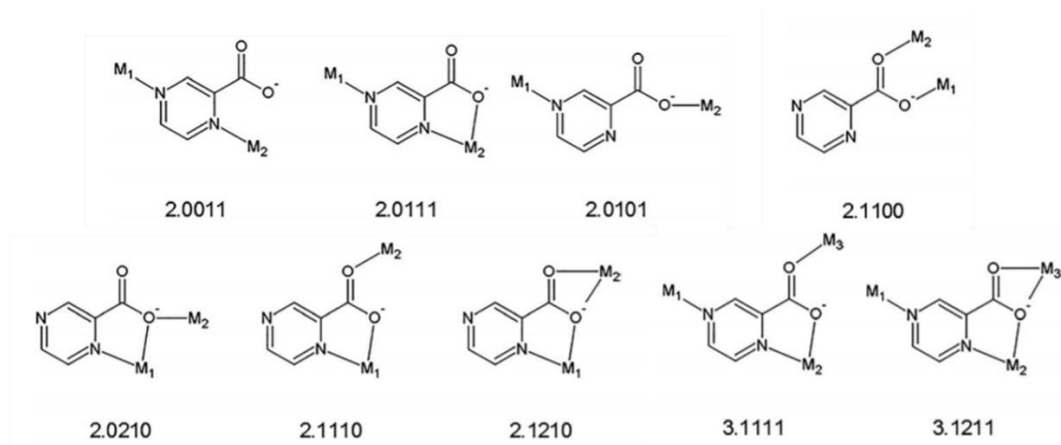


Figura I.33. Modos de coordinación del ligando aniónico pyzc al actuar como puente. Se describen los mismos mediante la notación de Harris (ver referencia [48]).

Hasta el momento se han reportado una gran diversidad de compuestos y polímeros de coordinación, tanto homo como heterometálicos. Una buena revisión sobre los compuestos y polímeros de coordinación del anión pyzc fue realizada por Ellsworth y Loye<sup>49</sup>. Los diferentes modos de coordinación observados hasta el momento se resumen en el esquema de la Figura I.34.

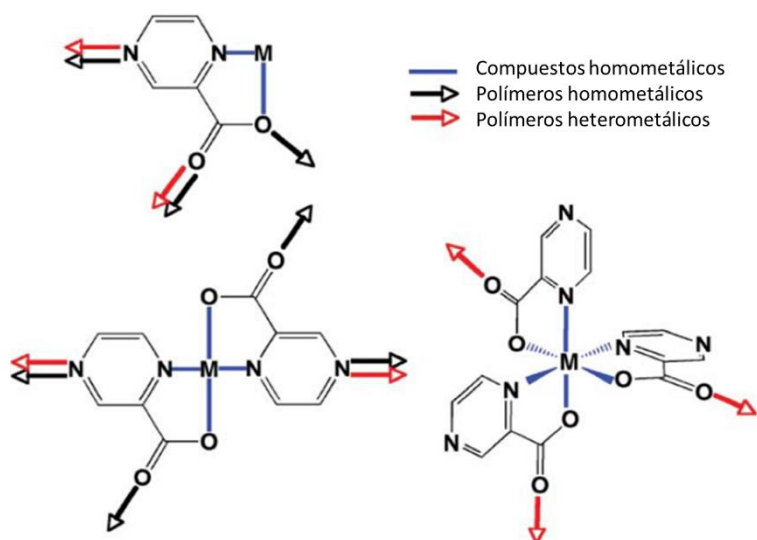


Figura I.34. Modos de coordinación del anión pyzc en polímeros de coordinación.

La mayoría de los compuestos reportados con este ligando hasta al momento son polímeros inorgánicos unidimensionales (cadenas). Por ejemplo, el complejo neutro polimérico  $[\text{Cu}(\text{pyzc})(\text{N}_3)]_n$  cristaliza en conjunto con cationes potasio y aniones complejos  $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_3]^{2-}$ . Cada cobre en el anión coordina a dos nitrógenos de azida terminales y otros dos nitrógenos de azida puente dando lugar a dímeros discretos. Por otro lado, cada cobre del complejo neutro coordina a un nitrógeno de la azida, así como a un nitrógeno pirazínico de un anillo, y un nitrógeno y oxígeno de otro ligando pyzc formando un anillo quelato de 5 miembros (Figura I.35).<sup>50</sup>

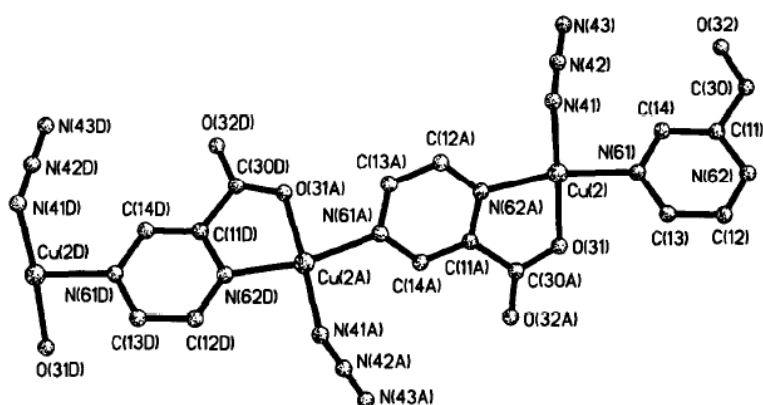


Figura I.35. Geometría molecular del complejo polimérico  $[\text{Cu}(\text{pyzc})(\text{N}_3)]_n$ . Las cadenas están orientadas en la dirección  $[0\ 1\ 0]$ . Tomada de la referencia [50].

También han sido caracterizados dos complejos análogos de valencia mixta de fórmula  $[\text{Cu}_2\text{X}(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).<sup>109</sup> Ambos presentan isomería estructural. El isómero llamado alfa, presenta una estructura bidimensional, el cual está formada por cadenas  $[\text{Cu}^I\text{Cu}^{II}(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})]$  unidas por los aniones haluro correspondientes. Los iones  $\text{Cu}(\text{II})$  presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, y se encuentran coordinados a dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno provenientes de una molécula de agua.

El Cu(I) se encuentra en un entorno tetraédrico coordinado a dos cloruros y dos átomos de nitrógeno provenientes de dos pyzc como se muestra en la Figura I.36.

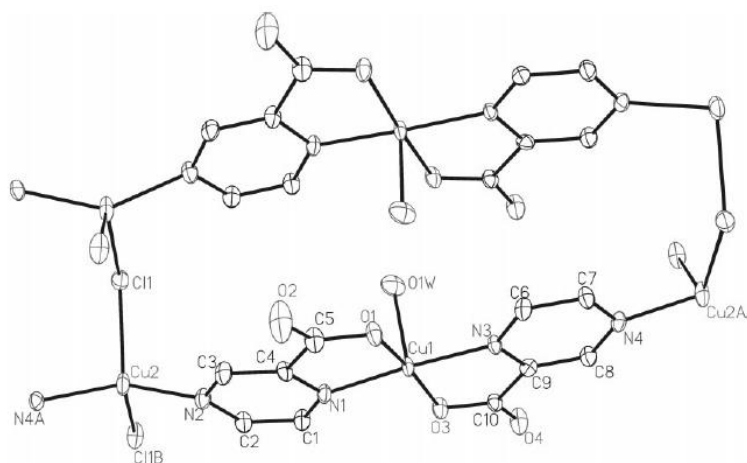


Figura I.36. Diagrama ORTEP del  $\alpha$ - $[\text{Cu}_2\text{X}(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Tomada de la referencia [109].

Los isómeros beta presentan una estructura 3D. Las cadenas  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyzc})_2$  similares a los complejos anteriores, presentan tres átomos de cobre distinguibles cristalográficamente. Dos iones cobre son divalentes y se encuentran en un entorno octaédrico, ambos rodeados por dos pyzc pero uno de ellos completa su esfera de coordinación con dos moléculas de agua y el otro la completa con dos haluros. El tercer átomo de cobre es monovalente y presenta un entorno tetraédrico rodeado por 2 ligandos pyzc, un haluro y una molécula de agua. Estas cadenas son conectadas por los haluros y por los oxígenos de las moléculas de agua.

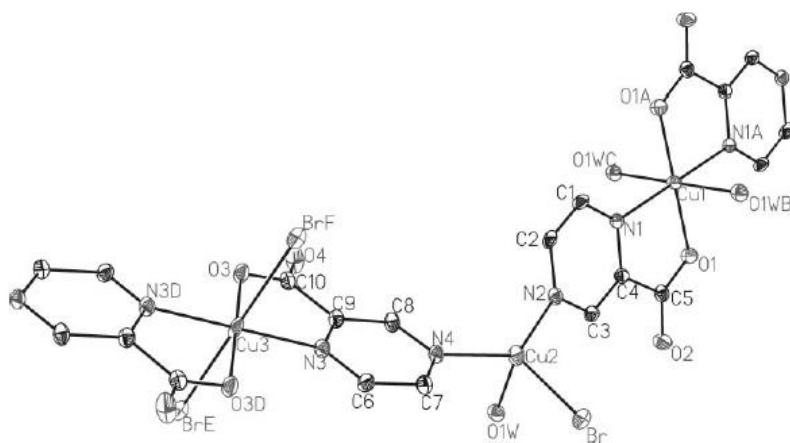


Figura I.37. Diagrama ORTEP del  $\beta$ - $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Tomada de la referencia [109].

El estudio de las propiedades magnéticas de estos compuestos indica la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los centros metálicos. Este comportamiento es predecible ya que las distancias  $\text{Cu}(\text{II})\cdots\text{Cu}(\text{II})$  intracadena se encuentran alrededor de los 13 Å y la distancia intercadena es de 5,2 Å o más.

Con el elemento manganeso fueron reportados los complejos  $[\text{Mn}(\text{pyzc})_2]^{51,52}$  y  $[\text{MnCl}(\text{pyzc})(\text{H}_2\text{O})]^{53}$ . El primero fue obtenido mediante reacción directa de acetato de manganeso(II) y el ligando Hpyzc con calentamiento a reflujo en etanol. Este cristaliza con 1,5 mol de agua de cristalización por mol de complejo. Cada ligando pyzc coordina al átomo de manganeso a través de un oxígeno del carboxilato y el nitrógeno adyacente. El otro nitrógeno permanece sin coordinar. El índice de coordinación del catión es 6, y resulta

de la coordinación de grupos carboxilato de unidades asimétricas adyacentes dando lugar a un polímero bidimensional (Figura I.38). El estudio magnético revela débiles interacciones antiferromagnéticas ( $J = -0,482 \text{ cm}^{-1}$ ) entre los iones manganeso separados por un oxígeno (MnA-O21-Mn), e interacciones antiferromagnéticas aún más débiles ( $J = -0,04 \text{ cm}^{-1}$ ) entre manganesos separados por un grupo carboxilato (Mn-O12-C-O11-MnB por ejemplo).

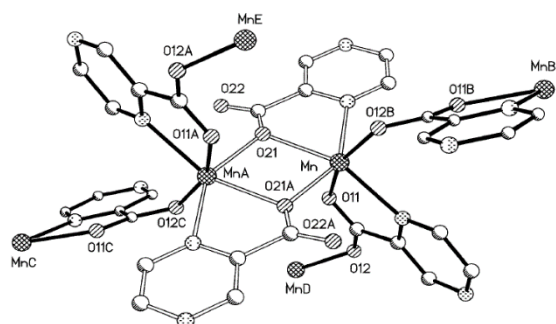


Figura I.38. Diagrama ORTEP del complejo  $[\text{Mn}(\text{pyzc})_2]_n$ . Tomada de la referencia [52].

En el compuesto  $[\text{MnCl}(\text{pyzc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ , el Mn se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado coordinando a dos cloruros, una molécula de agua, un oxígeno y un nitrógeno proveniente de una pyzc, y un nitrógeno proveniente de otra pyzc. Las cadenas Mn-pyzc-Mn (1D) se interconectan por medio de iones cloruro formando unidades diméricas  $[\text{Mn}(\mu\text{-Cl})_2\text{Mn}]^{2+}$  dando lugar a una estructura 2D (Figura I.39). La presencia de enlaces de hidrógeno entre los oxígenos carboxílicos no coordinados y las moléculas de agua coordinadas dan lugar a la formación de una red tridimensional. El comportamiento magnético de este complejo presenta interacciones ferromagnéticas débiles ( $J = 0,42 \text{ cm}^{-1}$ ), dado a través de las unidades  $\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2$  en las cuales las distancias Mn-Mn son de  $3,662 \text{ \AA}$ .

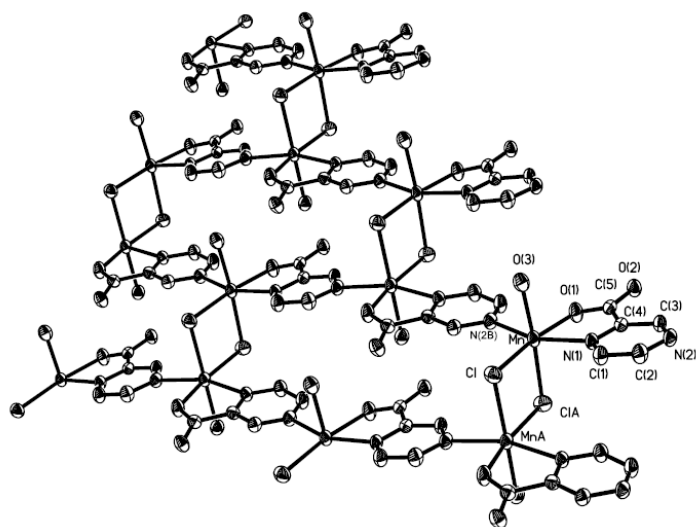


Figura I.39. Estructura del complejo  $[\text{MnCl}(\text{pyzc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Tomada de la referencia [53].

A partir de la reacción hidrotérmica de acetato de cobalto(II) con el ligando Hpyzc en agua, se obtiene el complejo de fórmula  $[\text{Co}(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Este presenta una estructura tipo cadena en zig-zag en donde cada cobalto(II) está coordinado a 3 nitrógenos y a 2 oxígenos provenientes de tres ligandos pyzc distintos. La posición axial restante es ocupada por una molécula de agua, tal como muestra la Figura I.40. El nitrógeno opuesto al nitrógeno adyacente al grupo carboxílico de la pyzc se une a otro átomo de Co, formando la cadena zigzagueante. El empaquetamiento tridimensional está determinado por la presencia de enlaces de hidrógeno intercadena, dando lugar al entrecruzamiento de las cadenas dando lugar a planos

bidimensionales. En este caso las interacciones magnéticas son de tipo antiferromagnéticas ( $J = -0,669 \text{ cm}^{-1}$ ) a través del puente  $\mu$ -(O,N,N)-pyzc.

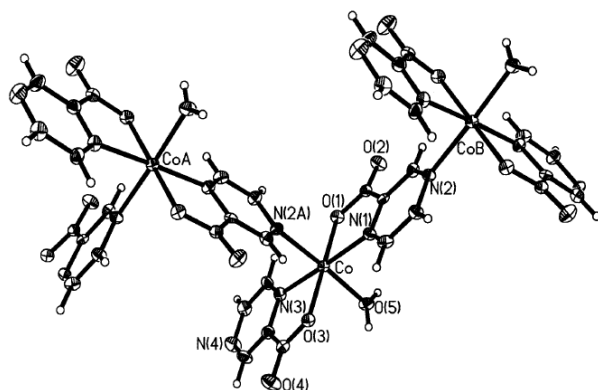


Figura I.40. Diagrama ORTEP del complejo  $[\text{Co}(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Tomada de la referencia [53].

El primer reporte de un compuesto de coordinación en donde el ligando ácido pirazincarboxílico coordina solamente a través de un nitrógeno del anillo pirazínico fue reportado por Cuevas y colaboradores<sup>54</sup>. Mediante la reacción directa del anión  $[\text{ReBr}_6]^{2-}$  con un exceso de Hpyzc en isopropanol produce la especie  $[\text{ReBr}_5(\text{Hpyzc})]^-$ . La estructura cristalina de este complejo revela que el átomo de renio está hexacoordinado por cinco aniones bromuro y un átomo de nitrógeno proveniente de un ligando monodentado Hpyzc, tal como se muestra en la Figura I.41. Este complejo exhibe el típico comportamiento magnético de complejo mononuclear de Re(IV) con interacciones antiferromagnéticas débiles entre dichos centros a bajas temperaturas. El mismo fue empleado luego para la obtención de las especies binucleares  $[\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzc})\text{M}(\text{dmphen})_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), en donde el ligando se deprotona para coordinar en forma bidentada al catión M(II). Estos complejos exhiben débiles acoplamiento ferromagnéticos intramoleculares, así como interacciones antiferromagnéticas débiles intermoleculares.

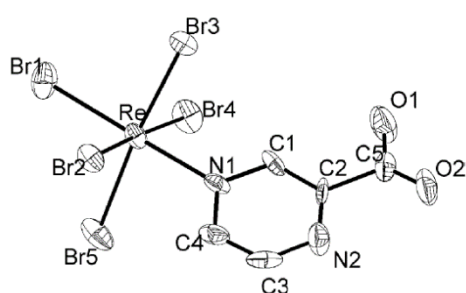


Figura I.41. Diagrama ORTEP del anión complejo  $[\text{ReBr}_5(\text{Hpyzc})]^-$ . Tomada de la referencia [54].

También es posible obtener el complejo clorurado análogo de Re(IV)  $[\text{ReCl}_5(\text{Hpyzc})]^-$  el cual también sirve como precursor en una estrategia sintética similar al anterior, dando lugar a la obtención de complejos de mayor nuclearidad como los dímeros  $[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzc})\text{M}(\text{dmphen})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) y la cadena  $\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyzc})]_2\text{Mn}_2(\text{dmphen})_3\}_n$ .<sup>55</sup> Los dímeros se comportan como especies magnéticamente aisladas, con interacciones ferromagnéticas intramoleculares entre el  $\text{Re}^{\text{IV}}$  y  $\text{M}^{\text{II}}$  ( $J_{\text{Re-Ni}} = +0,66 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{\text{Re-Co}} = +1,5 \text{ cm}^{-1}$ ). La cadena de Re-Mn muestra acoplamiento antiferromagnéticos débiles entre los iones  $\text{Mn}^{\text{II}}$  a través de puentes carboxilato anti-syn en simultáneo con un ferromagnetismo débil por debajo de 3,1 K consecuencia de un pequeño efecto de *spin-canting*.

## 1.9. Ácido pirazin-2,5-dicarboxílico (2,5-H<sub>2</sub>pyzdc)

El ácido pirazin-2,5-dicarboxílico cuenta con un anillo pirazínico aromático, y dos grupos ácido carboxílico en los carbonos adyacentes a los nitrógenos aromáticos. El isómero 2,3-H<sub>2</sub>pyzdc ha sido estudiado en mayor medida como ligando en polímeros de coordinación ya que el impedimento estérico de los dos grupos carboxilatos (ubicados en carbonos adyacentes del anillo) lleva a que no haya coplanaridad entre el grupo carboxilato (*O*-donor) y el anillo de pirazina (*N*-donor), lo que conlleva un aumento en la dimensionalidad de las redes de coordinación a obtener. También otra posible razón es el costo y disponibilidad del ligando; un gramo del isómero-2,5 cuesta aproximadamente 185 dólares americanos<sup>56</sup> mientras que el isómero-2,3 cuesta 4 dólares.<sup>57</sup> La 2,5-pyzdc presenta los dos grupos ácido carboxílico en forma coplanar con el anillo de pirazina, lo que limita un poco los posibles modos de coordinación. La presencia de los dos grupos COOH da la posibilidad además de la deprotonación de uno o ambos, sumado con la posibilidad de generar enlaces de hidrógeno intermoleculares<sup>58</sup>, resultaría en la obtención de una gran diversidad de arreglos supramoleculares.<sup>59</sup> Además de los arreglos observados en la Hpyzc (Figura 1.33) podrían observarse los que se muestran en la Figura 1.42.<sup>60</sup>

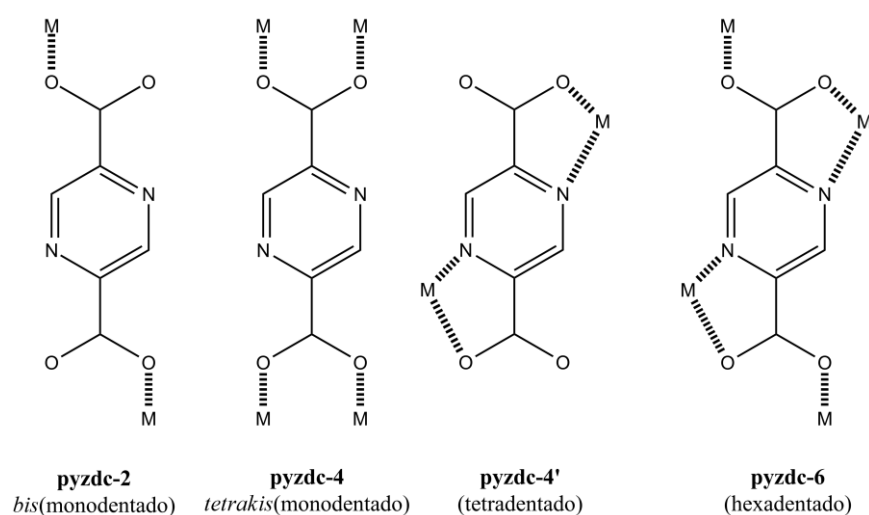


Figura 1.42. Modos de coordinación polidentados del ligando 2,5-pyzdc.

Los escasos reportes de polímeros de coordinación con 2,5-H<sub>2</sub>pyzdc encontrados en bibliografía presentan una estructura tridimensional. Por ejemplo, el primer polímero de lantánido obtenido con 2,5-pyzdc se obtiene en forma hidrotérmica al mezclar LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, con el ligando 2,5-H<sub>2</sub>pyzdc en una solución de NaOH 0,7 M.<sup>61</sup> El complejo presenta la fórmula [La(pyzdc)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>. Alrededor de cada ion La<sup>3+</sup> se observan seis pyzdc<sup>2-</sup> y una molécula de agua de cristalización. El ligando adopta dos modos de coordinación: por un lado, tetradentado, en donde cada oxígeno de los carboxilatos coordina un ion La<sup>3+</sup> diferente en forma monodentada, sin participación de los nitrógenos pirazínicos (modo pyzdc-4 según la Figura 1.42). Por otro, coordina en forma hexadentada, en donde cada pyzdc coordina a dos iones La<sup>3+</sup> por medio de un nitrógeno pirazínico y un oxígeno del carboxilato adyacente, formando un anillo quelato de 5 miembros, y los dos oxígenos restantes de los dos carboxilatos coordinan otros dos iones La(III) en forma monodentada (esquema pyzdc-6 de la Figura 1.42). El empaquetamiento de este compuesto puede observarse en la Figura 1.43.



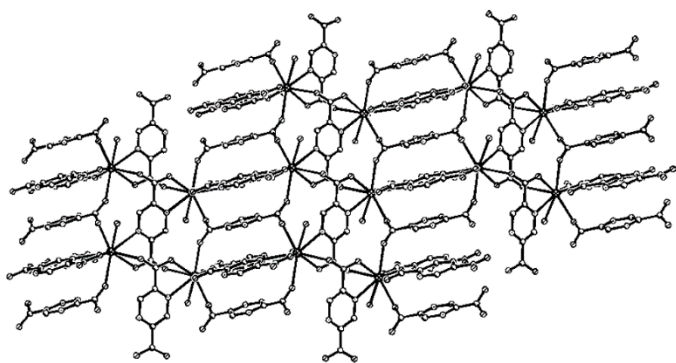


Figura 1.43. Arreglo tridimensional del compuesto  $[La(pyzdc)_{1.5}(H_2O)_n]$  a lo largo del plano (100). Tomada de la referencia [61].

Partiendo de la sal de otros lantánidos y el ligando 2,5-H<sub>2</sub>pyzdc en agua (sin la adición de base), se obtiene una serie de complejos de fórmula  $\{[M(pyzdc)_{1.5}(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O\}_n$  (M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).<sup>60</sup> El ligando, que se deprotona durante la síntesis, opta por los modos de coordinación identificados en la Figura 1.42 como pyzdc-2, pyzdc-4' y pyzdc-6. En todos los casos, el metal está coordinado por tres moléculas de agua y cuatro aniones pyzdc<sup>2-</sup>, como se observa en la Figura 1.44. Uno de estos actúa en forma bidentada (pyzdc-2) uniendo dos iones M<sup>3+</sup> a través de dos oxígenos equivalentes de los carboxilatos; otro coordina en forma tetradentada (pyzdc-4') uniendo dos metales a través de dos nitrógenos y los oxígenos del carboxilato adyacente correspondiente. Los otros dos ligandos coordinan a 4 M<sup>3+</sup> en forma hexadentada según el esquema pyzdc-6. De esta manera, el ion M<sup>3+</sup> resulta nonacoordinado en todos los casos. Es interesante el canal hidrofílico que se forma a lo largo del eje (100) el cual puede acomodar aguas no coordinadas mediante enlaces de hidrógeno. Incluso permite acomodar agua en forma selectiva frente a otros solventes polares similares, por lo que tendrían una aplicación potencial en separación de solventes.

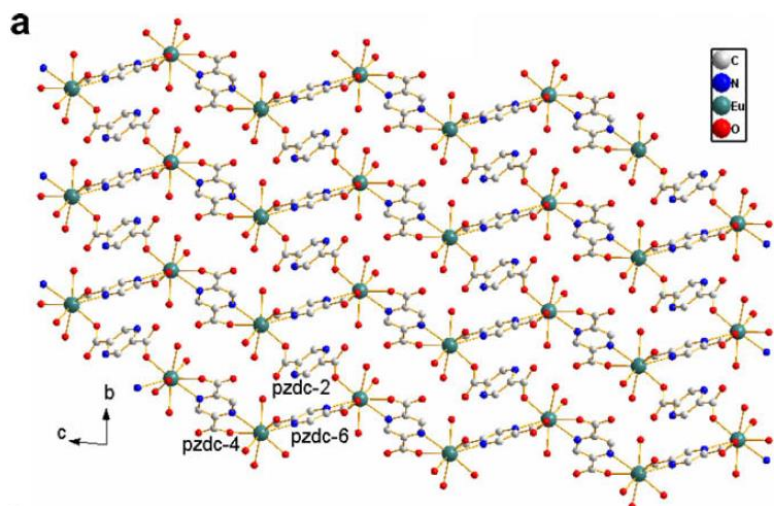


Figura 1.44. Vista de una capa 2D paralela al plano bc en el complejo  $\{[Eu(pyzdc)_{1.5}(H_2O)_3] \cdot 0,5H_2O\}_n$ . Se puede apreciar los tres modos de coordinación que adopta el ligando pyzdc en la misma estructura. Tomada de la referencia [60].

También fueron caracterizados los 2,5-pirazincarboxilatos de Mg(II)<sup>62</sup>, Cd(II)<sup>63</sup> y Sr(II)<sup>64</sup>. En el primero el ligando simplemente actúa como contraión del catión magnesio, mientras que los dos siguientes son poliméricos, adoptando el ligando una configuración tipo tetradentado (modo pyzdc-4) y hexadentado (modo pyzdc-6) respectivamente.

Los únicos polímeros de coordinación reportados para cationes de metales de transición 3d refieren a Mn(II)<sup>65</sup>, Zn(II)<sup>63</sup> y catión vanadilo<sup>66</sup>. El ligando coordina en forma hexadentada (modo pyzdc-6) al manganeso uniendo cuatro cationes a la vez, dando lugar a un polímero de coordinación tridimensional de fórmula  $[Mn(\mu_4\text{-pyzdc})]_n$ . Las distancias M...M a través de los puentes  $\mu$ -pirazina son significativamente

mayores (7,282-7,370 Å) que los que se dan a través de los puentes carboxilato (5,423-5,321 Å), como puede observarse en la Figura I.45. La dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura fue medida, y se observan débiles interacciones antiferromagnéticas a bajas temperaturas, pero no se aplicó ningún modelo de ajuste físico-matemático para calcular algún parámetro magnético. El complejo con Zn responde a la misma fórmula que el complejo con manganeso, pero no pudieron obtenerse cristales adecuados para difracción de rayos X, por lo que no se conoce su estructura tridimensional.

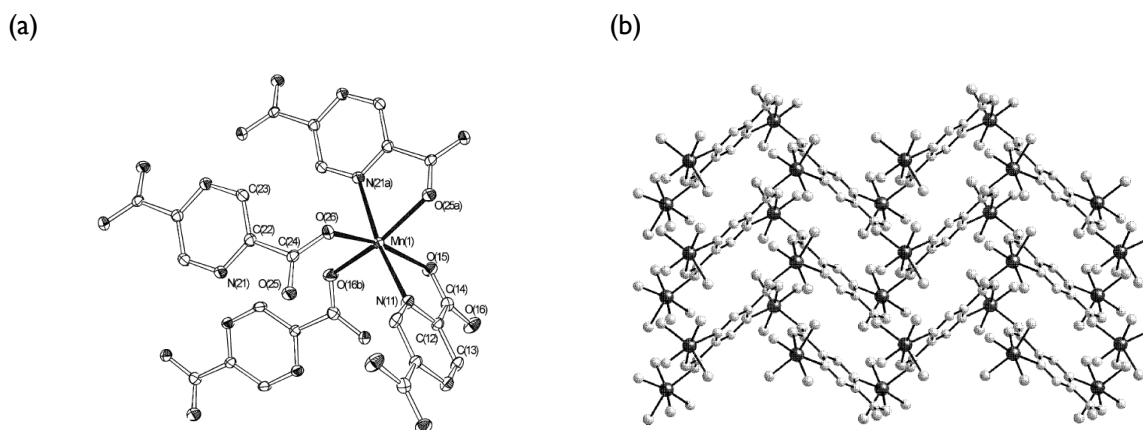


Figura I.45. (a) Diagrama ORTEP del complejo  $[\text{Mn}(\mu_4\text{-pyzdc})]_n$ . (b) Vista de una "lámina" de complejo paralela al eje cristalográfico  $bc$  del mismo complejo.

El complejo con vanadio, a diferencia de los demás, es un polímero de coordinación unidimensional (una cadena) de fórmula  $[\text{VO}(\text{pyzdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . En la cadena se observan dos tipos de aniones puente pyzdc alternados: unos que coordinan bis(monodentado) como el modo previamente llamado pyzdc-2 y el otro tipo coordina en forma tetradentada pyzdc-4'. En la Figura I.46 se muestra parte de una cadena de este complejo. La coordinación del átomo de vanadio es octaédrica distorsionada.



Figura I.46. Cadena 1D del complejo  $[\text{VO}(\text{pyzdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . Tomada de la referencia [66].

Como es de esperar, las constantes de acoplamiento magnético son diferentes para ambos tipos de puentes ( $J = -46,3 \text{ cm}^{-1}$  para el puente corto y  $J = -0,18 \text{ cm}^{-1}$  para el puente largo) aunque ambas son de carácter antiferromagnético. A bajas temperaturas se ve también un cierto carácter ferromagnético el cual no pudo ser modelado (Figura I.47).

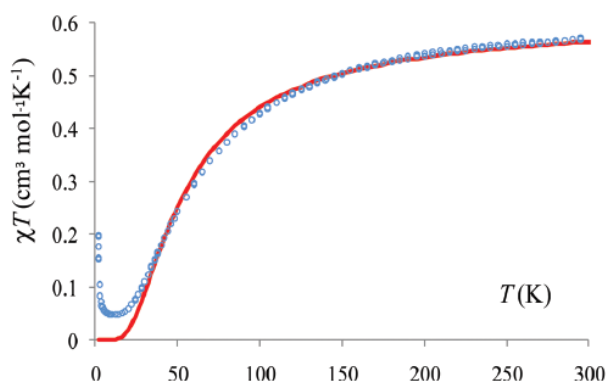


Figura I.47. Dependencia de  $\chi T$  con la temperatura para el complejo  $[\text{VO}(\text{pyzdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . Los círculos azules representan los puntos experimentales y la línea roja los valores calculados.



No se encontraron reportes en donde este ligando actúe en forma monodentada formando especies mononucleares.

### I.10. Pirimidina (pym)

A diferencia de la pirazina, donde se conocen numerosos polímeros lineales unidimensionales, la química de complejos metálicos análogos con ligandos angulares bifuncionales no ha sido tan estudiada. Para el caso de complejos con relación M:pym 1:1 podríamos esperar tres diferentes formas de unión de los *building blocks*, tal como se puede observar en la Figura I.48.

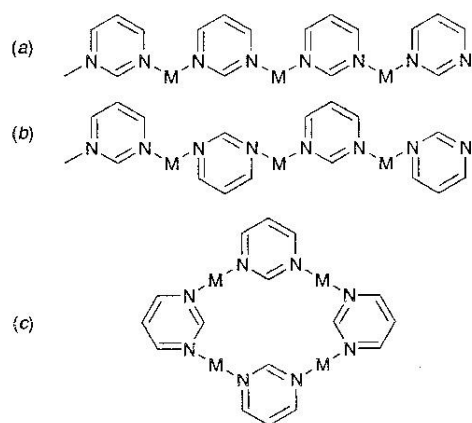


Figura I.48. Tres formas en la cual el ligando pym puede actuar como puente para formar cadenas -M-pym-M-.

Al comparar las energías de los orbitales  $\pi^*$  LUMO, se encuentra que la pirimidina es el aceptor  $\pi$  más pobre entre las diazinas simples; de todos modos, es mejor aceptor que la piridina. Además, las interacciones  $\pi$  metal-metal son también más débiles en aquellos complejos bimetalicos donde la pirimidina actúa de ligando puente, más allá de que la distancia entre los dos metales es más cercana que en el análogo con pirazina por ejemplo (aproximadamente 6,0 Å en los complejos con pym y 6,9 Å en los complejos de pyz).<sup>1</sup>

La caracterización al estado sólido del complejo  $[\text{Cu}(\text{pym})_2(\text{NO}_3)_2]_n$  mediante difracción de neutrones muestra que el complejo consiste en cadenas lineales formadas por la unión de monómero  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con pym como ligando puente.<sup>67</sup> La geometría alrededor del Cu(II) es cuadrada plana, y está dada por 2 oxígenos de diferentes  $\text{NO}_3$  y dos nitrógenos de diferentes pirimidinas (Figura I.49). Este complejo se obtiene por calentamiento a vacío de una muestra de polvo de  $[\text{Cu}(\text{pym})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ .<sup>68</sup> Este último también consiste en cadenas lineales y uniformes de iones cobre alternados con ligandos pirimidina.

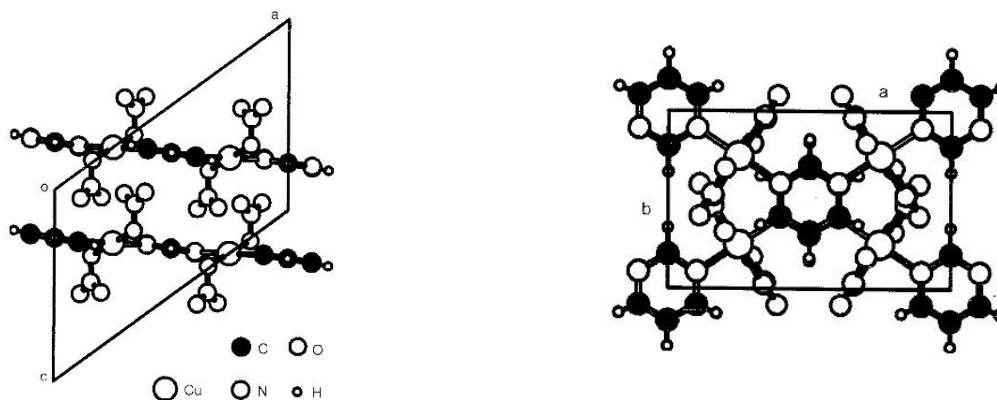


Figura I.49. Estructura cristalina de  $[\text{Cu}(\text{pym})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ . Tomada de la referencia [68].

También es posible la síntesis de cadenas bidimensionales empleando pym como ligando puente para una de las dimensiones. Este es el caso de la estructura polimérica  $[(\text{CuI})_2(\text{pym})]_4$ , sintetizada a partir de la adición de un exceso de pym a una solución CuI en acetonitrilo.<sup>69</sup> La estructura resultante al estado sólido es un conjunto de hojas bidimensionales apiladas en forma ondulada. La ondulación es consecuencia del ángulo entre los nitrógenos donores en el ligando (Figura I.50). El complejo  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{NCS})_2]$  presenta también una estructura de hojas paralelas de arreglos cuadrados de átomos de cobalto unidos por unidades bisonodentadas de pym.<sup>70</sup> El átomo de cobalto presenta una geometría octaédrica comprimida con 4 enlaces largos Co-N(pym) y dos enlaces cortos Co-N(NCS).

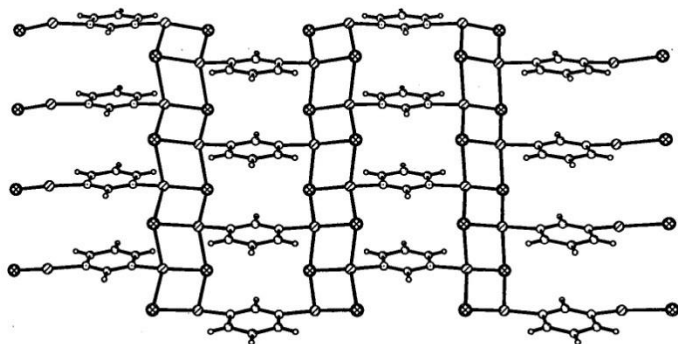


Figura I.50. Estructura polimérica del complejo  $[(\text{CuI})_2(\text{pym})]_4$ .

Los complejos que presentan una estructura tipo la que se muestra en la figura I.48c, los llamados cuadrados discretos supramoleculares, son de gran interés en la actualidad dado su potencial capacidad de alojar moléculas en su interior. Tal es el caso del complejo  $[\text{Ag}(\text{pym})](\text{NO}_3)$ .<sup>3</sup> Al estado sólido este complejo muestra una unidad repetitiva cíclica, autoensamblada de iones  $\text{Ag}^+$  y pym, en donde existen enlaces de hidrógeno estabilizadores dentro de la cavidad. Los cuadrados se disponen como hojas apiladas, en donde cada cuadrado está enfrentado a otros seis cuadrados por encima y por debajo, tal como muestra la Figura I.51. Las hojas planas se repiten cada cinco hojas. De este modo, tenemos que los canales formados son perpendiculares a los planos de las hojas y están limitados por un borde y dos vértices de tres cuadrados en el plano superior y de tres cuadrados del plano inferior. Los aniones  $\text{NO}_3^-$  se encuentran en el interior de los canales y se encuentran débilmente coordinados a los cationes  $\text{Ag}^+$  a través de interacciones  $\text{Ag}\cdots\text{O}$  y  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Esta estructura mostró la capacidad de intercambiar los aniones nitrato por otros aniones como  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{TcO}_4^-$  pudiéndose aislar las sales correspondientes al estado sólido y su caracterización por difracción de rayos X.

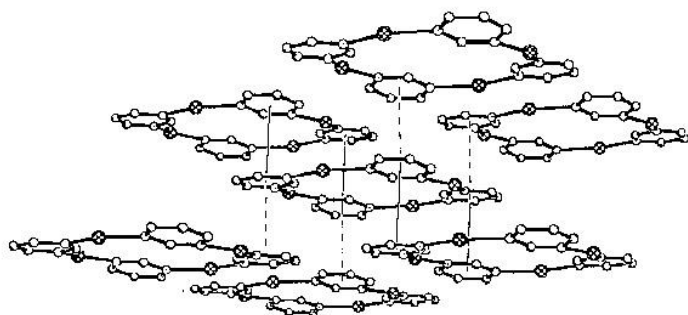


Figura I.51. Stacking de un cuadrado discreto supramolecular con otros 6 cuadrados en la estructura cristalina del complejo  $[\text{Ag}(\text{pym})](\text{NO}_3)$ . Tomada de la referencia [3].

Se han sintetizado también especies mononucleares conteniendo pym como ligando. Tal es el caso del complejo  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{pym})(\text{H}_2\text{O})]$  (hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentano-2,4-diona) a través de la adición de una cantidad equimolar de diazina a una solución etanólica de  $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La estructura muestra el

manganeso(II) con una estructura octaédrica distorsionada. El Mn(II) se encuentra coordinado a dos ligandos quelato hfac, una pym monodentada y una molécula de agua. Las posiciones axiales están ocupadas por el nitrógeno de la pym y el oxígeno de la molécula de agua, mientras que las posiciones ecuatoriales son ocupadas por los oxígenos de los ligandos hfac que forman un plano tetragonal. Las distancias Mn-O ecuatoriales (2,139 Å) son ligeramente más cortas que las distancias Mn-O y Mn-N axiales (2,214 Å y 2,285 Å respectivamente).<sup>71</sup>

Otro ejemplo de complejo mononuclear es el  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pym})]$ , sintetizado mediante calentamiento a reflujo de  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  con un exceso de pym en DMF (como su análogo con pyd).<sup>72</sup> El anión complejo  $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$  contiene un átomo de Re(IV) con una geometría octaédrica distorsionada, unida a cinco ligandos cloruro y una molécula de pym. Esta unidad aniónica presenta pequeñas distancias  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}'$  de 4,361 Å entre unidades, lo que define cadenas a lo largo del eje cristalográfico *a*. Las cadenas se empaquetan entre sí a través de interacciones  $\pi - \pi$  que tienen lugar entre anillos de pirimidina. La distancia interplanar entre anillos de pym es de 3,63 Å y la eficiencia de superposición entre las nubes electrónicas es del 60%, como se muestra en la Figura I.52.

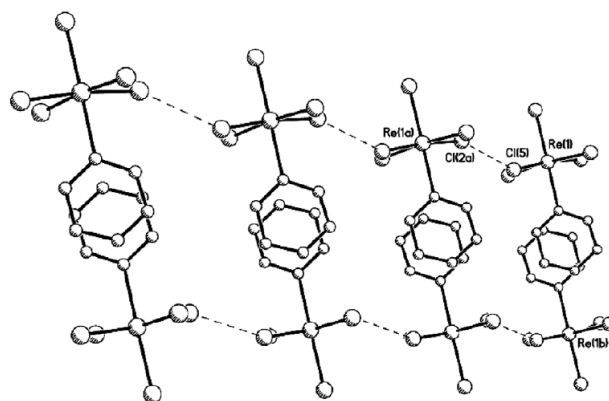


Figura I.52. Anión  $[\text{ReCl}_5(\text{pym})]^-$ : Vista en perspectiva de los contactos  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}'$  (líneas punteadas) y de las interacciones tipo  $\pi$ -stacking entre los anillos de pirimidina. Tomada de la referencia [72].

Aunque es evidente que la pirimidina en sí misma no ha sido estudiada extensamente como ligando, la química de coordinación de los derivados sustituidos de la pym ha sido vastamente explorada dada la importancia que tienen los nucleósidos de pirimidina.<sup>1</sup>

### I.1.1. Piridazina (pyd)

Según Machura<sup>10</sup>, la piridazina (pyd) ha sido la diazina menos estudiada como potencial ligando puente, en contraste con lo que sucede con la pirazina. Sin duda, dada la cercana ubicación de los nitrógenos donores, la probabilidad de formar especies polinucleares con la pyd como ligando puente es mucho menor respecto a las otras diazinas simples. Sin embargo, la piridazina es un ligando relativamente versátil en el sentido que permite unir metales con una gran variedad de separaciones intermetálicas a través de sus dos nitrógenos donores adyacentes. Estos escasos complejos son de alto interés dado la capacidad que tienen de producir acoplamientos magnéticos más intensos que los sistemas pirazínicos análogos.

La piridazina se comporta como un ligando exo-bidentado y es capaz de dar especies oligoméricas y algunas especies poliméricas, generalmente cadenas lineales.<sup>73</sup> Uno de los primeros compuestos poliméricos de pyd sintetizados fue el  $[\text{Cu}(\text{pyd})\text{Cl}_2]$ .<sup>74</sup> Esta estructura consiste en una cadena extendida de iones cobre unidos por ligandos pirimidina.

Se ha reportado también tres complejos de forma:  $[\text{Cu}(\text{pyd})_n(\text{NO}_3)_2]$  ( $n=2, 3$  y  $4$ ).<sup>75</sup> El complejo con  $n=2$ , presenta una estructura trimetálica lineal centrosimétrica  $[\text{Cu}(\text{pyd})_3(\text{NO}_3)_3]_2\text{Cu}$ . Los iones Cu(II) terminales se encuentran unidos por dos ligandos pyd puente y por un ion nitrato monodentado. De este modo, cada ion Cu(II) terminal se encuentra rodeado por cuatro pyd y dos grupos nitrato. La esfera de coordinación octaédrica alrededor de los iones de cobre terminales se completa con un ligando pyd monodentado y dos

grupos nitrato monodentados terminales (Figura I.53). Según el autor, esta fue la primera estructura en tener, a la misma vez, un ligando pyd puente y un ligando pyd monodentado no-puente.

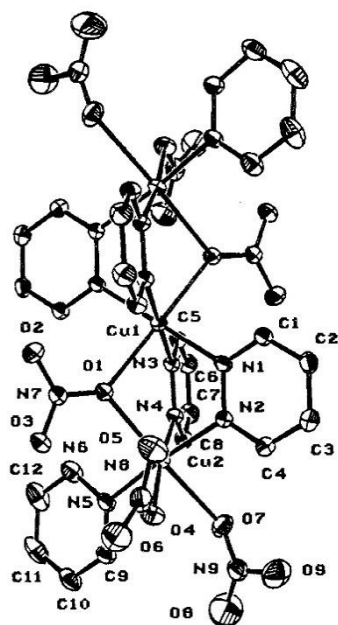


Figura I.53. Diagrama ORTEP de  $[\text{Cu}(\text{pyd})_3(\text{NO}_3)_3]_2$ . Tomada de la referencia [75].

Los complejos  $\text{Cu}(\text{pyd})_n(\text{NO}_3)_2$  con  $n=3,4$  no presentan piridazinas como ligandos puente y son, por tanto, complejos monometálicos, y para el complejo con  $n=4$  existen 2 posibles isómeros estructurales.

Como subproducto de las especies monoméricas  $[\text{PtXMe}_3(\text{pyd})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), se forman con un rendimiento muy bajo los siguientes complejos polinucleares:  $[(\text{PtXMe}_3)_2(\mu\text{-pyd})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). La estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X del complejo con  $\text{X} = \text{I}$ ,  $[(\text{PtI Me}_3)_2(\mu\text{-pyd})]$  (Figura I.54) muestra que los átomos metálicos están unidos mediante dos ligandos yoduro y una molécula de pyd. Los átomos de platino presentan una coordinación octaédrica donde los metilos se ubican en una geometría *fac*. Además, la geometría octaédrica está significativamente distorsionada de modo de poder alojar los dos puentes yoduro entre los dos átomos platino, los cuales se encuentran relativamente cercanos entre sí. La distancia N-N del ligando pyd en el complejo (1,34 Å) es similar a la del ligando libre (1,346 Å), lo que significa que el anillo de pyd no presenta alteraciones estructurales significativas en el complejo. Mediante espectroscopia infrarroja y resonancia magnética se pudo deducir que los complejos análogos con  $\text{X} = \text{Cl}$  y  $\text{Br}$  presentan una estructura similar al complejo con  $\text{X} = \text{I}$ .<sup>76</sup>

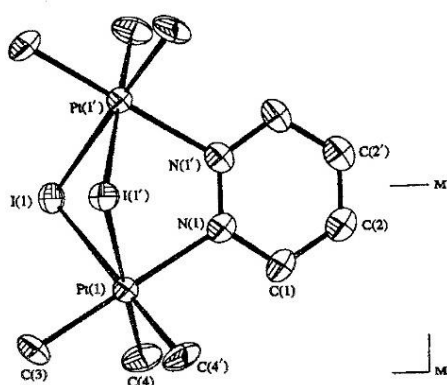


Figura I.54. Diagrama ORTEP de  $[(\text{PtI Me}_3)_2(\mu\text{-pyd})]$ . Tomada de la referencia [76].

En los últimos años, con el auge de la química supramolecular, la piridazina ha despertado interés dado su potencial de formar estructuras helicoidales, en donde este ligando actuaría como puente de unión entre los *building blocks*. De este modo se han sintetizado, por ejemplo, tres complejos con Ag(I) y pirazina cuyas estructuras son cadenas helicoidales infinitas. Mediante la reacción entre cantidades equimolares de  $\text{AgNO}_3$  o  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  y pyd, se pueden obtener los complejos  $[\text{Ag}(\text{pyd})](\text{NO}_3)$  y  $[\text{Ag}(\text{pyd})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  respectivamente, ambos con una simetría espacial  $2_1$ . La estructura del complejo  $[\text{Ag}(\text{pyd})](\text{NO}_3)$  resuelta por difracción de rayos X muestra que el cristal presenta dos motivos estructurales diferentes empaquetados en la misma estructura; por un lado, hay capas que presentan el polímero  $2_1$  (de ambas quiralidades) en dirección del eje *b*. Por otro lado, existen capas donde se encuentran empaquetadas especies diméricas del complejo. Según la proyección de la Figura I.55a, ambos motivos parecen ser casi idénticos; sin embargo, las diferencias pueden observarse mediante una visión lateral, como en la Figura I.55b.

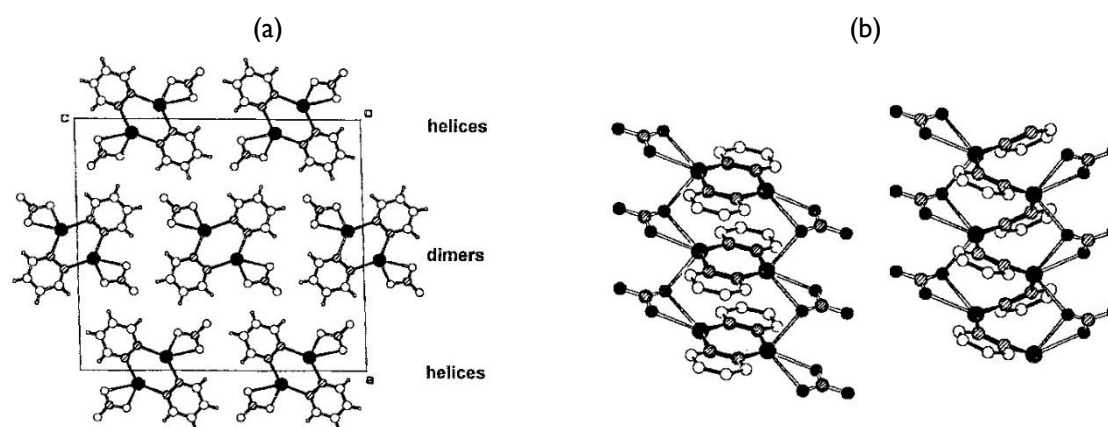


Figura I.55. (a): Vista del contenido de la celda unidad a través del eje *b* en el complejo  $[\text{Ag}(\text{pyd})](\text{NO}_3)$ . (b): Vista comparativa de los dos motivos encontrados en el complejo anterior: el de la izquierda muestra los dímeros empaquetados del complejo mientras que la figura de la derecha muestra la hélice  $2_1$  infinita.

En el complejo con triflato como anión, la estructura se dispone solamente como cadenas helicoidales infinitas a través del eje cristalográfico *b*, con una periodicidad igual al mencionado eje (5,398 Å). El tercer complejo de Ag(I)/pyd presenta la fórmula  $[\text{Ag}(\text{pyd})_2](\text{BF}_4)$  y consiste también en cadenas helicoidales con eje de simetría traslacional de tipo  $4_1$  ubicados a través del eje tetragonal *c*, donde todas las cadenas presentan la misma quiralidad (*right-handed*, con un periodo igual a *c*, 11,166 Å). En este caso, los iones  $\text{Ag}^+$  adyacentes se encuentran unidos por dos ligandos pyd, cada uno formando un puente asimétrico (Distancia Ag-N corta: 2,20 Å y 2,26 Å; Distancia Ag-N larga: 2,42 Å y 2,46 Å) (Figura I.56).

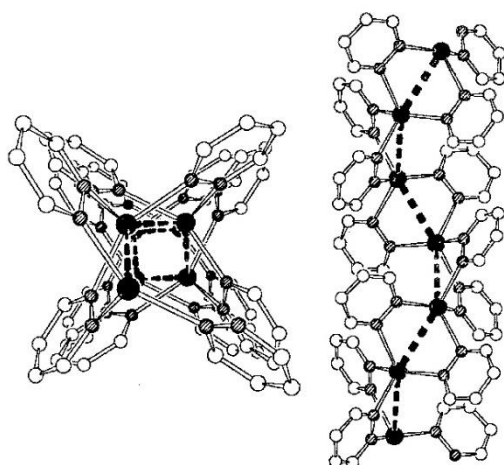


Figura I.56. Dos vistas de la hélice  $4_1$  en el complejo  $[\text{Ag}(\text{pyd})_2](\text{BF}_4)$ .

Se han sintetizado también especies discretas mononucleares conteniendo pyd como ligando. Tal es el caso del complejo  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]$ , sintetizado mediante calentamiento a reflujo de  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  con un exceso de pyd en DMF.<sup>72</sup> El anión complejo  $[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]^-$  contiene un átomo de Re(IV) con una geometría octaédrica distorsionada, unida a cinco ligandos cloruro y una molécula de pyd. Estos aniones se encuentran empacados en el cristal mediante fuerzas débiles, y se observan distancias  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  de dos tipos, lo que involucra la presencia de pseudo-dímeros en la estructura, como muestra la Figura I.57.

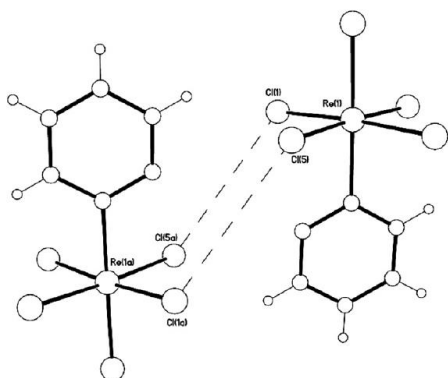


Figura I.57. Vista de los contactos  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  en los aniones de  $(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{pyd})]$ . Tomada de la referencia [72].

El complejo trinuclear  $[\text{Ni}(\text{pyd})_6(\text{NCS})_6]$  es otra estructura discreta homopolinuclear en donde átomos de níquel se encuentran unidos mediante ligandos pyd que actúan como puentes.<sup>77</sup> La estructura presenta dos tipo de átomos de Ni(II) cristalográficamente independientes entre sí, pero ambos presentan una estructura octaédrica distorsionada tipo  $\text{NiN}_6$ . Tal como se observa en la Figura I.58, el níquel central (Ni(2)) se encuentra rodeado por cuatro pyd y dos grupos NCS en posición *trans* entre sí. Los nitrógenos del grupo tiocianato funcionan como átomos puente entre diferentes iones Ni(II). Este modo de coordinación del ligando tiocianato es bastante raro. Los átomos de níquel(II) periféricos (Ni(1) y Ni(1a)) están unidos a tres nitrógenos puente (dos nitrógenos de pyd y uno del grupo NCS) y tres nitrógenos terminales (de dos ligandos NCS monodentados y de un ligando pyd monodentado).

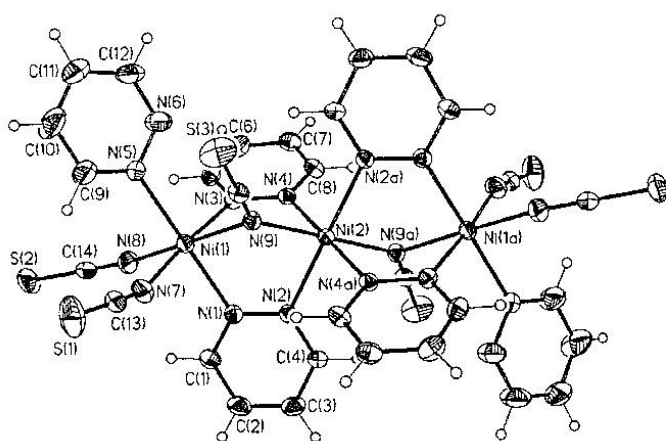


Figura I.58. Diagrama ORTEP de  $[\text{Ni}(\text{pyd})_6(\text{NCS})_6]$ . Tomada de la referencia [77].

## I.12. Azoles: imidazol (Him) y pirazol (Hpz)

A diferencia de las diazinas las cuales son  $\Pi$ -deficientes, los azoles son donores  $\Pi$  así como relativamente fuertes donores  $\sigma$ . En la mayoría de los casos, para poder actuar como ligandos puente deben desprotar algún nitrógeno del anillo heterocíclico, siendo el anión azolato la especie que efectivamente actúa como puente.



El pirazol, es una molécula heterocíclica plana de 5 miembros en donde los átomos de nitrógeno se encuentran contiguos en el anillo aromático (por eso se le conoce como el 1,2-diazol). Puede coordinar como ligando monodentado a un solo catión metálico a través del nitrógeno que no está protonado a través del par de electrones no enlazantes. Sin embargo, al deprotonarse forma el anión pirazolato el cual puede coordinar a través de los dos nitrógenos en forma *exo*-bidentada (no formando anillos quelatos, si no a dos metales distintos en forma monodentada) e incluso en forma *endo*-bidentada (Figura I.59).

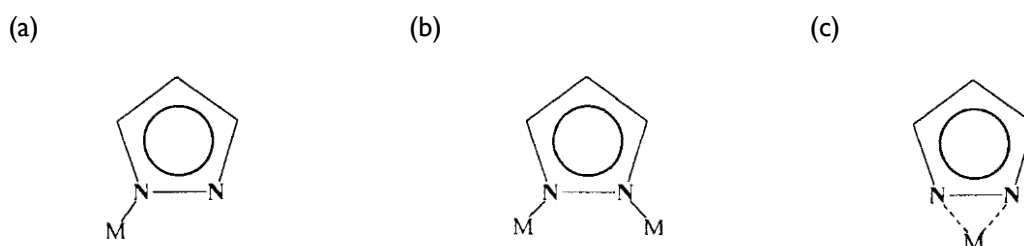


Figura I.59. Modos de coordinación del anión pirazolato: (a) monodentada, (b) *exo*-bidentada, y (c) *endo*-bidentada.

Además, el pirazol como ligando neutro monodentado es particularmente interesante ya que el nitrógeno no coordinante presenta un hidrógeno que puede dar lugar a enlaces de hidrógeno los cuales contribuyen en la estabilidad de las redes cristalinas, participar en mecanismos de reconocimiento molecular, catálisis biológica, etc..<sup>78</sup> Pero sin duda, son más numerosos los casos en donde este ligando coordina bajo la forma de anión pirazolato, resultando en un puente muy robusto que puede coordinar centros metálicos con arreglos muy variados, uniendo centros metálicos iguales o diferentes, a través de 1, 2 o incluso 3 ligandos pirazolato (Figura I.60).

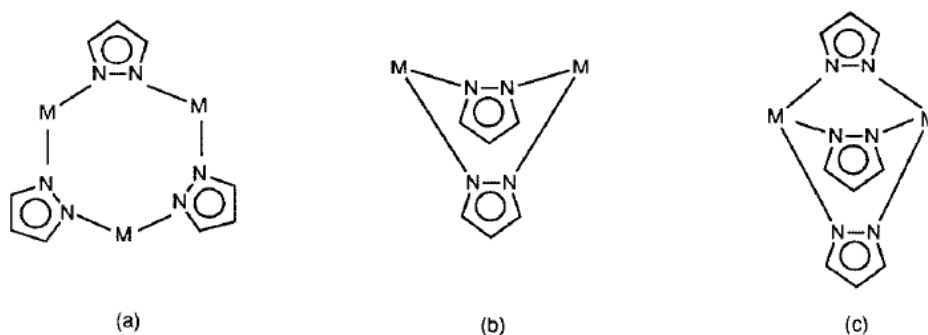


Figura I.60. Topologías de complejos polimetálicos con pirazolato como ligando puente en su forma *exo*-bidentada.

Al mezclarse cantidades suficientes de ligando con sales de cationes metálicos 3d puede formarse una gran variedad de complejos con estructuras monoméricas y poliméricas. Cuando dichas reacciones se realizan en medio ligeramente ácido o neutro se obtienen los monómeros  $[M(\text{Hpz})_m\text{X}_2]$ , mientras que si se realizan en medios ligeramente básicos se obtienen versiones oligo- y poliméricas  $[M(\text{pz})_2]_n^{2+}$  como consecuencia de la formación del anión pirazolato. El grado de sustitución del catión metálico (m) dependerá de varios factores como el metal, tamaño y poder coordinante del anión, o los sustituyentes que pueda presentar el anillo pirazolinico. La tabla I.2 muestra un resumen de complejos homometálicos de cationes 3d caracterizados.

Tabla I.2. Resumen de compuestos homometálicos caracterizados con pirazol.

$[M(\text{Hpz})_6]X_2$ (M = Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cd y Zn, X = NO <sub>3</sub> , BF <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> )	Octaédrico monomérico
$[M(\text{Hpz})_4X_2]$ (M = Ni, Co y Fe, X = Cl, Br, I)	Octaédrico monomérico
$[\text{Cu}(\text{Hpz})_4]X_2$ (X = Cl, Br, BF <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> )	Tetraédrico monomérico

Se han obtenido complejos de pirazol con metales 4d y 5d. Por ejemplo, el complejo monomérico de rutenio(III) monomérico  $[\text{Ru}(\text{Hpz})_3\text{Cl}_3]$  o especies de rutenio(II) como  $[\text{Ru}(\text{Hpz})_3\text{Cl}_3]$ , o  $[\text{Ru}(\text{Hpz})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$  han sido caracterizadas.<sup>79</sup> La reacción del precursor de renio(I)  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$  con un exceso de Hpz da lugar al complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Hpz})_2\text{Br}]$  cuya estructura cristalina se muestra en la Figura I.61a.<sup>80</sup> Si a este complejo se le agrega una pequeña cantidad de trietilamina se obtiene una mezcla de los complejos  $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{pz})_2\text{Br}]$  (dinuclear) y  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Hpz})_2(\text{pz})]$ , y si a este último se lo hace reaccionar con piridina se obtiene el complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})(\text{Hpz})(\text{pz})]$  (ver el esquema mostrado en la Figura I.61b). Esto último permitió pensar que el complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Hpz})_2(\text{pz})]$  podría utilizarse eventualmente para formar complejos heteropolinucleares, y de hecho un año después fue publicado por el mismo grupo una serie de complejos trinucleares en donde los tres pirazolatos actúan como ligando puente frente a metales del grupo II:  $\{(\text{CO})_3\text{Re}(\text{pz})_3[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})]_2\}$  (M = Cu, Ag y Au), y  $\{(\text{CO})_3\text{Re}(\text{pz})_3[\text{M}(\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{NC})]_2\}$  (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NC = ciclohexilisociauro)<sup>81</sup>. También fue reportado el complejo binuclear  $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{pz})_3\text{Mn}(\text{CO})_3](\text{Et}_3\text{NH})$ <sup>82</sup>. El único otro reporte encontrado al momento de complejos de renio con pirazol es de los compuestos  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2\{\text{N}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\text{Hpz})(\text{PPh}_3)]$  y  $[\text{ReCl}_2\{\text{N}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\text{Hpz})_2(\text{PPh}_3)]$ , los cuales mostraron además actividad catalítica significativa en la oxidación de etano y ciclohexanos a diversos otros productos orgánicos.<sup>83,84</sup>

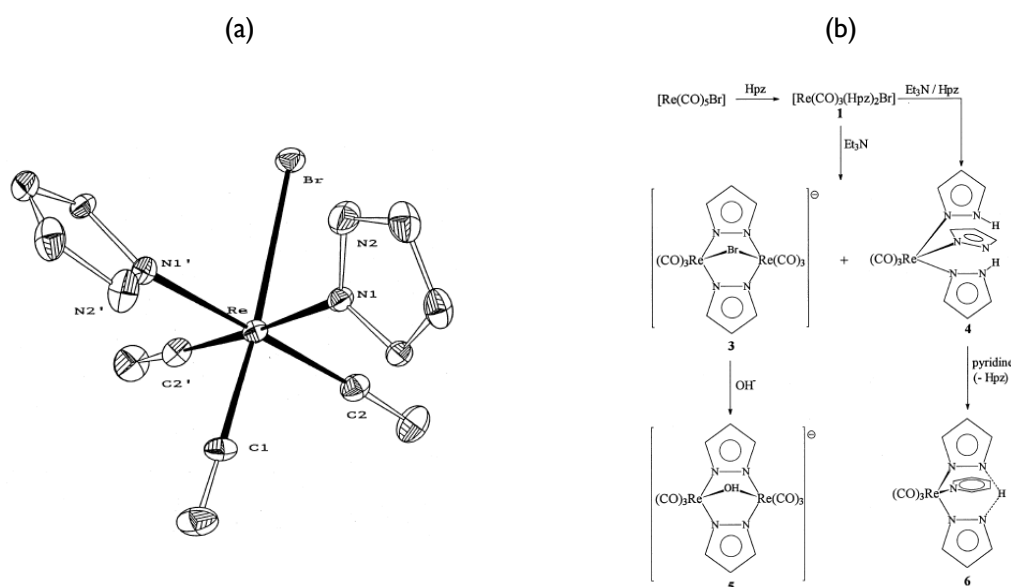


Figura I.61. (a) Diagrama ORTEP del complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Hpz})_2\text{Br}]$ . (b) Esquema de las reacciones de obtención de los complejos de renio con pirazol mencionados en el párrafo anterior. Tomada de la referencia [80].



El imidazol es una molécula heterocíclica plana de 5 miembros, con dos nitrógenos en posiciones 1,3 (por eso se le conoce como el 1,3-diazol). El estudio de sus mecanismos de coordinación y sus derivados han sido vastamente estudiados ya que esta molécula forma parte de sitios complejos de muchos sistemas biológicos (como el hemoglobina, la vitamina B<sub>12</sub>, muchas metaloproteínas, etc.).<sup>85</sup> El N1 se le suele llamar “nitrógeno pirrólico” y al N3 como “piridínico” (Figura I.62a). El nitrógeno piridínico es un modesto aceptor  $\sigma$  y un pobre aceptor  $\Pi$ ; en cambio el nitrógeno pirrólico es un modesto dador  $\sigma$ , pero un fuerte aceptor  $\Pi$ . Cuando la molécula esta neutra (“protonada”) el único par de electrones solitarios son los del nitrógeno piridínico; el par de electrones de N1 están comprometidos en la aromaticidad del anillo y por tanto resulta desfavorable que un metal pueda coordinar al mismo. La forma más favorable de coordinación en forma neutra es la que se presenta en la Figura I.62b. El nitrógeno del N3 puede ser deprotonado en soluciones fuertemente básicas, dando lugar al anión imidazolato (Figura I.62c). El anión imidazolato puede actuar como ligando puente. Sin embargo, el arreglo 1,3 de los nitrógenos impone una restricción estérica tal que solo un puente imidazolato es posible entre dos iones metálicos. En comparación con los pirazolatos, las estructuras poliméricas suelen ser más lineales.

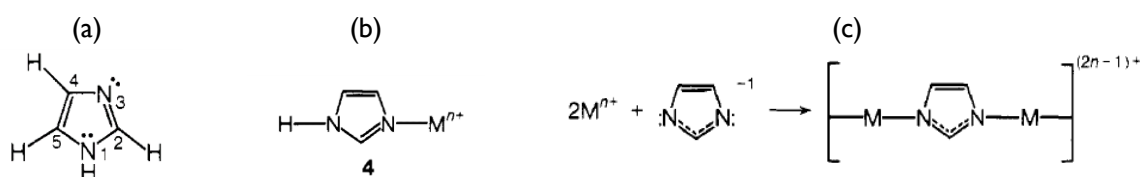


Figura I.62. (a) Estructura y numeración del imidazol. (b) Modo de coordinación del imidazol. (c) Modo de coordinación del anión imidazolato.

Al igual que en las diazinas, ha sido posible caracterizar un importante número de complejos homometálicos de cationes de metales 3d con imidazol (tabla I.3).<sup>86-88</sup> Los complejos de fórmula  $[M(\text{Him})_6\text{Cl}_2]$  usualmente refieren a compuestos octaédricos en donde el catión M(II) está coordinado a 4 moléculas de imidazol y 2 aniones cloruro, dejando 2 moléculas de imidazol no coordinadas solvatando la red cristalina. Mediante difracción de rayos X pudo observarse que el Zn, Ni, Cd y Co también presentan el isómero de ionización de fórmula  $[M(\text{Him})_6]\text{X}_2$  (Figura I.63)<sup>89-92</sup>. Esta tendencia a formar complejos tetrasustituídos y no hexasustituídos como lo hace la piridina ( $[M(\text{py})_6]^{2+}$ ) es posiblemente debida al impedimento estérico producida por la presencia en las cercanías del centro metálico del hidrógeno del carbono contiguo al N coordinado; mismo aún el anillo de imidazol es más pequeño que el de piridina, se ve impedida la coordinación de un mayor número de imidazoles.

Tabla I.3. Resumen de compuestos homometálicos caracterizados con imidazol.

Fórmula	Estructura
$M(\text{Him})_6\text{X}_2$ (M = Mn, Ni, Co y Zn, X = Cl, Br, I, NCS, ClO <sub>4</sub> )	Octaédricos mononucleares
$M(\text{Him})_2\text{X}_2$ (M = Zn, Co y Cu; X = Cl, Br, I, NO <sub>3</sub> y NCS)	Pseudotetraédricos mononucleares
$M(\text{Him})_2\text{X}_2$ (M = Cu y Co; X = Cl y NCS)	Octaédricos poliméricos

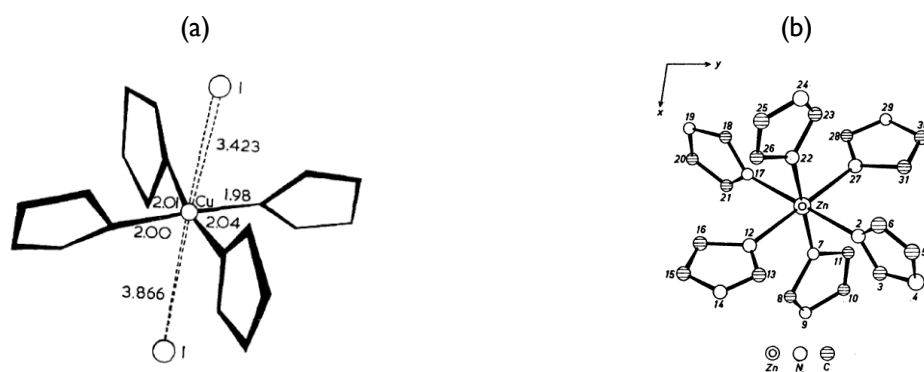


Figura 1.63. (a) Estructura del complejo  $[\text{Cu}(\text{Him})_4]^{2+}$ . (b) Estructura del catión  $[\text{Zn}(\text{Him})_6]^{2+}$ . Tomadas de la referencia [89-92].

El anión imidazolato puede dar lugar a interacciones magnéticas relativamente fuertes, tanto ferro como antiferromagnéticas, entre centros metálicos pese a que el solapamiento de orbitales  $d$  de los metales con los orbitales  $\pi$  aromáticos del anillo no sea tan fuerte como en el caso de la pirazina.<sup>1,93-95</sup> Esto puede explicarse ya que hay una contribución mayor de los orbitales  $\sigma$  a los orbitales magnéticos en comparación con la pirazina.

### 1.13. Triazol (Htri)

El 1,2,4-triazol está compuesto de un anillo aromático de 5 miembros, en el cual tres de sus átomos son nitrógenos. El mismo puede adoptar muy variados modos de coordinación, ya sea en forma protonada como deprotonada. Como se puede observar en la Figura 1.64, el ligando neutro puede coordinar como el tautómero 4-H a través del nitrógeno 1 y 2 en manera análoga al anión pirazolato, y puede coordinar también como el tautómero 1-H a través de los nitrógenos 1 y 2 en manera similar a lo que haría el anión imidazolato. El anión triazolato también puede coordinar por N1 y N2, o N1 y N4, o incluso coordinar por N1, N2 y N3 en forma *tris*(monodentado).

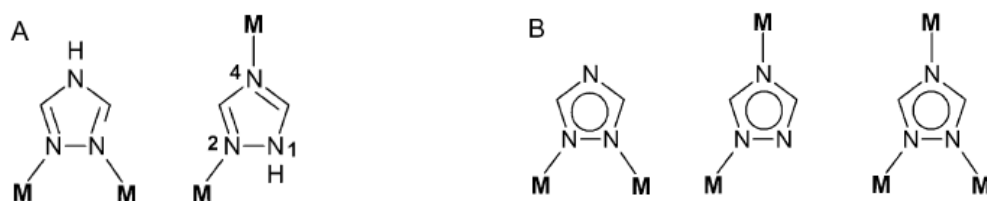


Figura 1.64. (A) Modos de coordinación del 1,2,4-triazol: ( $\mu_{1,2}$  y  $\mu_{1,4}$ ) y (B) del anión triazolato ( $\mu_{1,2}$ ,  $\mu_{1,4}$  y  $\mu_{1,2,4}$ ).

Son muy numerosos los ejemplos de compuestos de coordinación reportados con el 1,2,4-triazol y sus derivados orgánicos. El review de G. Aromí *et al* recopila muy bien la utilización de los triazoles para la obtención de compuestos y polímeros de coordinación.<sup>96</sup> Este triazol puede coordinar varios centros metálicos en forma análoga al pirazol (Figura 1.60). La reacción directa entre cloruro cúprico el 1,2,4-triazol da lugar al compuesto  $[\text{CuCl}_2(\text{Htri})]_n$ . La estructura cristalina de este compuesto fue la primera medida para complejos de este ligando. En el mismo se observa que los iones cobre(II) se encuentran unidos mediante dos iones cloruro y una molécula de Htri (coordinando a través del N1 y N2), dando lugar a cadenas infinitas.<sup>97</sup> Este ligando también puede coordinar dos cationes metálicos mediante dos ligandos 1,2,4-triazol, tal es el caso de los polímeros 2D isomorfos  $[\text{M}(\text{Htri})(\text{NCS})_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$  y  $\text{Co}$ ). El catión M se encuentra hexacoordinado por dos N del anión NCS, dos N2 y dos N4 de cuatro triazoles y Las capas de polímeros se encuentran unidas mediante enlaces de hidrógeno N1-H...S.<sup>98</sup> La coordinación de

centros metálicos a través de 3 metales también es bastante frecuente, en especial con los 1,2,4-triazoles N-sustituídos. El complejo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Htri})_3]_2\text{Ni}^{6+}$  consiste en trómeros de níquel(II), en donde el níquel central se encuentra unido a otros dos mediante tres 1,2,4-triazoles coordinando a través de los nitrógenos N1-N2; las moléculas de agua completan la esfera de coordinación de los níquel terminales (Figura I.65).<sup>99,100</sup>

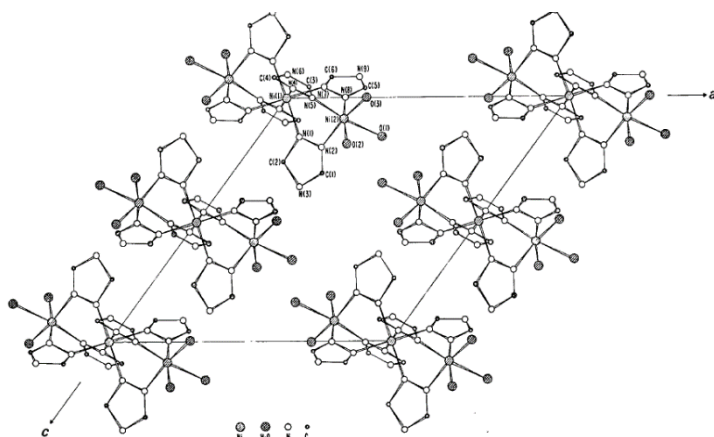


Figura I.65. Proyección de la celda unidad a lo largo del eje cristalográfico *b* en el complejo  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Htri})_3]_2\text{Ni}_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ . Los aniones nitrato y las aguas de cristalización se omiten por claridad. Tomada de la referencia [99].

Es bastante frecuente que este ligando y sus derivados den lugar a polímeros de coordinación con importantes huecos en la estructura cristalina. Un ilustrativo ejemplo de esto es el compuesto que se obtiene mediante reacción de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 1,2,4-triazol en agua a 200 °C durante dos días. Esta reacción solvotermal da lugar al polímero de fórmula  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{Htri})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 4,5n\text{H}_2\text{O}$ , el cual incorpora triángulos de Cu(II) los cuales funcionan como *building-blocks* de una red polimérica tridimensional. Este MOF puede alojar una importante cantidad de solvente en los canales que se forman a lo largo del eje cristalográfico *a* y además presenta propiedades de reconocimiento molecular (Figura I.66).<sup>101</sup>

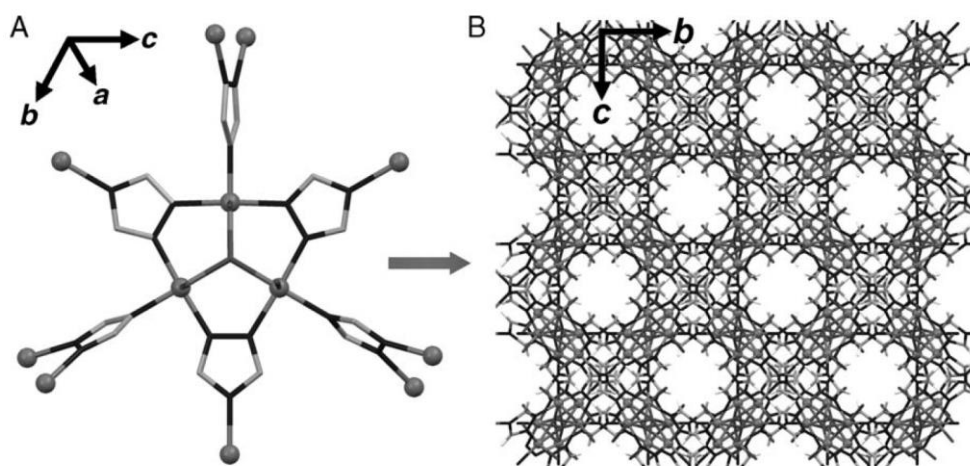


Figura I.66. (A) Complejo trinuclear triangular de iones cobre(II) que dan lugar al MOF  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{Htri})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 4,5n\text{H}_2\text{O}$ . (B) Representación del empaquetamiento del MOF anterior en donde se pueden observar los canales a lo largo del eje cristalográfico *a*. Tomadas de la referencia [101].

El modo de coordinación N2, N4 del 1,2,4-triazol es menos común que el modo N1,N2. Se han caracterizado por difracción de rayos X complejos conteniendo este ligando en este último modo de coordinación con cobalto, cobre, zinc y hierro.<sup>102,103</sup> Todos son polímeros de coordinación bidimensionales, en donde el ligando adopta el modo de coordinación 2,4.

Se han encontrado los tres modos de coordinación mostrados en la Figura 1.64B para el anión triazolato. Por ejemplo, el modo N1,N2 fue usado para unir dos cationes cobre(II) dentro de un macrociclo, mientras que el modo N2,N4 fue observado en trómeros cíclicos de rodio<sup>104</sup>, y el modo N1,N2,N4 fue reportado en numerosos artículos, por ejemplo, en complejos trinucleares de rodio<sup>105,106</sup>, un tetranuclear mixto de Rh-Pd<sup>107</sup> y un pentámero de Cu(I).<sup>108</sup>

## I.14. Referencias bibliográficas

- 1 P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **106**, 227–265.
- 2 A. Cuevas, *Estudio estructural y magnetoquímico de compuestos polinucleares de Re(IV)*. Tesis doctoral, Facultad de Química, Cátedra de Química Inorgánica, Montevideo, 2005.
- 3 C. V. K. Sharma, S. T. Griffin and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1998, 215–216.
- 4 A. Rotondo, G. Bruno, M. Cusumano and E. Rotondo, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 4767–4773.
- 5 L. Zhu, D. Xu, X. Wang and G. Yu, *J Chem Crystallogr* 38, 2008, 609–612.
- 6 F. Zobi, L. Kromer, B. Spingler and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 8965–8970.
- 7 G. Mercati, F. Morazzoni and D. Giusto, *Inorganica Chim. Acta*, 1978, **29**, 165–170.
- 8 G. Ciani, D. Giusto, M. Manassero and M. Sansoni, *Gazetta Chim. Ital.*, 1977, **107**, 429–430.
- 9 otros, *Ciani Gianfranco Otros*.
- 10 B. Machura, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2277–2307.
- 11 J. C. Daran, Y. Jeannin and L. M. Martin, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2935–2940.
- 12 R. E. Clarke and P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 495–499.
- 13 G. Ondrejovič, A. Kotočová, M. Koman and P. Segl'a, *Chem. Pap.*, 2010, **64**, 329–338.
- 14 P. T. T. Wong and D. G. Brewer, *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 131–138.
- 15 W. Zhang, J. R. Jeitler, M. M. Turnbull, C. P. Landee, M. Wei and R. D. Willett, *Inorganica Chim. Acta*, 1997, **256**, 183–198.
- 16 B. J. Coe, S. P. Foxon, R. A. Pilkington, S. Sánchez, D. Whittaker, K. Clays, N. Van Steerteghem and B. S. Brunshwig, *Organometallics*, 2016, **35**, 3014–3024.
- 17 T. Wierenga and J. Legg, *Inorg Chem*, 1982, **21**, 2881–2885.
- 18 M. Chapman, P. Ayyappan, B. Foxman, C. Yee and W. Lin, *Cryst. Growth Des.*, 2001, **2**, 159–163.
- 19 M. A. M. Abu-Youssef, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1829–1836.
- 20 J. C. Chang, L. E. Gerdorn, N. C. Baenziger and H. M. Goff, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1739–1744.
- 21 M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2001, 1–9.
- 22 C.-W. Yeh, M.-C. Suen, H.-L. Hu, J.-D. Chen and J.-C. Wang, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1947–1952.
- 23 J. Luo, F. Jiang, R. Wang, L. Han, L. Zhenzhong, R. Cao and M. Hong, *J. Mol. Struct.*, 2004, **707**, 211–216.
- 24 Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt and K. W. Muir, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5174–5186.
- 25 H. Xu, N. Zheng, H. Xu, Y. Wu, R. Yang, E. Ye and X. Jin, *J. Mol. Struct.*, 2002, **606**, 117–122.
- 26 D. Min, S. Soo Yoon, J. Hwa Lee, M. Suh and S. W. Lee, *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, **4**, 297–300.
- 27 J. Yao, W. Huang, H. Zhu, J. Fang and S. Gou, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1169–1173.
- 28 S.-Q. Xia, S.-M. Hu, J.-C. Dai, X.-T. Wu, J.-J. Zhang, Z.-Y. Fu and W.-X. Du, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 51–53.
- 29 B.-Q. Ma, S. Gao, T. Yi and G.-X. Xu, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1255–1261.
- 30 P. W. Carreck, M. Goldstein, E. M. McPartlin and W. D. Unsworth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971, 1634.
- 31 A. Santoro, A. D. Mighell and C. W. Reimann, *Acta Crystallogr. B*, 1970, **26**, 979–984.
- 32 J. S. Haynes, J. R. Sams and R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3740–3744.
- 33 P. Jensen, S. R. Batten, G. D. Fallon, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray and R. Robson, *J. Solid State Chem.*, 1999, **145**, 387–393.
- 34 H. Kumagai, S. Kawata and S. Kitagawa, *Inorganica Chim. Acta*, 2002, **337**, 387–392.
- 35 H. N. Bordallo, L. Chapon, J. L. Manson, C. D. Ling, J. S. Qualls, D. Hall and D. N. Argyriou, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2045–2049.
- 36 D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, C. L. Stevens, A. Storr, R. C. Thompson and B. O. Patrick, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1247–1254.
- 37 Y. Ding, S. S. Lau, P. E. Fanwick and R. A. Walton, *Inorganica Chim. Acta*, 2000, **300–302**, 505–511.
- 38 D. G. Tisley and R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 3409–3413.

- 39 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, J. Cano and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, 4585–4594.
- 40 B. Serli, E. Zangrando, E. Iengo and E. Alessio, *Inorganica Chim. Acta*, 2002, **339**, 265–272.
- 41 D. Matoga, J. Szklarzewicz and K. Lewiński, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2643–2649.
- 42 H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret and L. Lezama, *Inorganica Chim. Acta*, 2000, **310**, 217–226.
- 43 A. B. P. Lever, J. Lewis and R. S. Nyholm, *Nature*, 1961, **189**, 58.
- 44 C. A. Bunton, B. N. Hendy, D. Chapman, S. H. Glarum, A. G. Massey, E. Boyland, R. Nery, A. a. R. Sayigh, H. Ulrich, D. A. House, N. F. Curtis, R. F. Evans, W. Kynaston, D. Brown, T. G. Halsall, I. M. Davidson, O. C. Musgrave, A. B. P. Lever, J. Lewis, R. S. Nyholm, F. H. C. Stewart, C. A. Coulson, T. H. Goodwin, E. J. Keogh, E. M. Philbin, S. Ushioda, T. S. Wheeler, H. C. E. Mannerskantz, G. W. Parshall and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Resumed*, 1963, **0**, 3137–3164.
- 45 A. B. P. Lever, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. Resumed*, 1963, **0**, 5042–5048.
- 46 A. B. P. Lever, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. Resumed*, 1962, **0**, 1235–1246.
- 47 A. M. Kutasi, A. R. Harris, S. R. Batten, B. Moubaraki and K. S. Murray, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 605–610.
- 48 R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker and R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, **0**, 2349–2356.
- 49 J. M. Ellsworth and H.-C. zur Loye, *Dalton Trans.*, 2008, 5823–5835.
- 50 M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem, F. A. Mautner and K. O. Klepp, *Polyhedron*, 1997, **16**, 825–831.
- 51 M. Devereux, M. McCann, V. Leon, V. McKee and R. J. Ball, *Polyhedron*, 2002, **21**, 1063–1071.
- 52 Y.-C. Liang, M.-C. Hong, J.-C. Liu and R. Cao, *Inorganica Chim. Acta*, 2002, **328**, 152–158.
- 53 D. Huang, X. Zhang, C. Chen, F. Chen, Q. Liu, D. Liao, L. Li and L. Sun, *Inorganica Chim. Acta*, 2003, **353**, 284–291.
- 54 A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 342–350.
- 55 L. Arizaga, R. González, D. Armentano, G. De Munno, M. A. Novak, F. Lloret, M. Julve, C. Kremer and R. Chiozzone, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 1835–1845.
- 56 2,5-*WBR*Pyrazinedicarboxylic acid dihydrate 540498, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/540498>, (accessed December 21, 2017).
- 57 2,3-Pyrazinedicarboxylic acid 97% | Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p56208?lang=en&region=US>, (accessed December 21, 2017).
- 58 P. Vishweshwar, A. Nangia and V. M. Lynch, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 556–565.
- 59 S. S. Massoud, P. J. Deifik, P. K. Bankole, R. Lalancette, G. T. Yee, D. Tatum, I. Bernal and F. A. Mautner, *Inorganica Chim. Acta*, 2010, **363**, 1001–1007.
- 60 P. Yang, J.-Z. Wu and Y. Yu, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 1907–1912.
- 61 X.-J. Zheng and L.-P. Jin, *J. Chem. Crystallogr.*, **35**, 865–869.
- 62 H. Ptasiwicz-Bąk and J. Leciejewicz, *J. Coord. Chem.*, 1998, **44**, 299–309.
- 63 F.-Q. Liu, R.-X. Li, Y.-Y. Deng, W.-H. Li, N.-X. Ding and G.-Y. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 3653–3659.
- 64 H. Ptasiwicz-bak and J. Leciejewicz, *J. Coord. Chem.*, 1998, **44**, 237–246.
- 65 G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, J. P. García-Teran, P. Román and L. Lezama, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 1224–1227.
- 66 M. Lankelma, J. de Boer, M. Ferbinteanu, A. L. D. Ramos, R. Tanasa, G. Rothenberg and S. Tanase, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 11380–11387.
- 67 R. Feyerherm, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **256**, 328–333.
- 68 T. Ishida, K. Nakayama, M. Nakagawa, W. Sato, Y. Ishikawa, M. Yasui, F. Iwasaki and T. Nogami, *Synth. Met.*, 1997, **85**, 1655–1658.
- 69 A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cooke, M. Crew, A. M. Deveson, L. R. Hanton, P. Hubberstey, D. Fenske and M. Schröder, *Cryst. Eng.*, 1999, **2**, 181–195.
- 70 F. Lloret, M. Julve, J. Cano and G. D. Munno, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **334**, 569–585.
- 71 D.-M. Hong, H.-H. Wei, K.-H. Chang, G.-H. Lee and Y. Wang, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3565–3573.
- 72 L. Arizaga, R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. D. Munno, F. Lloret and J. Faus, *Polyhedron*, 2008, **27**, 552–558.
- 73 L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio and A. Sironi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5941–5943.
- 74 Th. Fetzer, A. Lentz and T. Debaerdemaeker, *Z. Für Naturforschung B*, 1990, **45b**, 199–202.



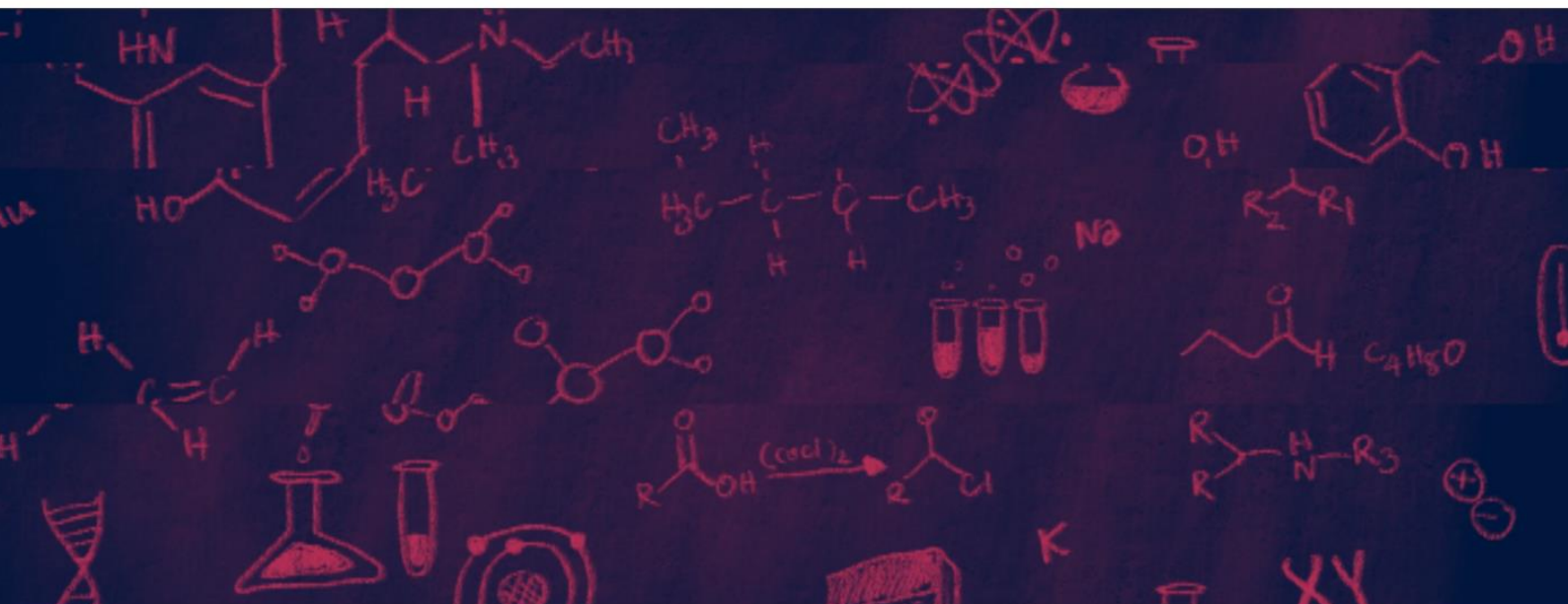
- 75 T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson and J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1718–1725.
- 76 E. W. Abel, P. J. Heard, K. G. Orrell, M. B. Hursthouse and K. M. Abdul Malik, *Polyhedron*, 1994, **13**, 2501–2505.
- 77 J. Cano, G. De Munno, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1611–1614.
- 78 J. Pérez and L. Riera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 4913–4925.
- 79 S. S. Isied and C. G. Kuehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6754–6756.
- 80 G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, A. Maspero, M. Moret and N. Masciocchi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, **1998**, 1503–1512.
- 81 G. A. Ardizzoia, G. La Monica, A. Maspero, N. Masciocchi and M. Moret, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, **1999**, 1301–1307.
- 82 G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, A. Maspero, M. Moret and N. Masciocchi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, **2000**, 181–187.
- 83 E. C. B. Alegria, M. V. Kirillova, L. M. D. R. S. Martins and A. J. L. Pombeiro, *Appl. Catal. Gen.*, 2007, **317**, 43–52.
- 84 E. C. B. Alegria, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes da Silva and A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1947–1958.
- 85 R. J. Sundberg and R. B. Martin, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 471–517.
- 86 J. B. Hodgson, (the late) Gordon C. Percy and D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.*, 1980, **66**, 81–92.
- 87 B. C. Cornilsen and K. Nakamoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 2467–2471.
- 88 C. E. Taylor and A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 368–372.
- 89 A. Santoro, A. D. Mighell, M. Zocchi and C. W. Reimann, *Acta Crystallogr. B*, 1969, **25**, 842–847.
- 90 C. Sandmark, C.-I. Brändén, A. Kjekshus, Å. Åkeson, H. Theorell, R. Blinc, S. Paušak, L. Ehrenberg and J. Dumanović, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 993–999.
- 91 A. D. Mighell, C. W. Reimann and A. Santoro, *Acta Crystallogr. B*, 1971, **27**, 2089–2097.
- 92 J. P. Konopelski, C. W. Reimann, C. R. Hubbard, A. D. Mighell and A. Santoro, *Acta Crystallogr. B*, 1976, **32**, 2911–2913.
- 93 C. A. Koch, C. A. Reed, G. A. Brewer, N. P. Rath, W. R. Scheidt, G. Gupta and G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7645–7648.
- 94 C. A. Koch, B. Wang, G. Brewer and C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, **0**, 1754–1755.
- 95 A. Das, C. Marschner, J. Cano, J. Baumgartner, J. Ribas, M. S. El Fallah and S. Mitra, *Polyhedron*, 2009, **28**, 2436–2442.
- 96 G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau and P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 485–546.
- 97 J. A. J. Jarvis, *Acta Crystallogr.*, 1962, **15**, 964–966.
- 98 D. W. Engelfriet, W. Den Brinker, G. C. Verschoor and S. Gorter, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1979, **35**, 2922–2927.
- 99 C. W. Reimann and M. Zocchi, *Chem. Commun. Lond.*, 1968, 272–272.
- 100 C. W. Reimann and M. Zocchi, *Acta Crystallogr. B*, 1971, **27**, 682–691.
- 101 W. Ouellette, M. H. Yu, C. J. O'Connor, D. Hagrman and J. Zubietta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3497–3500.
- 102 D. W. Engelfriet and G. C. Verschoor, *Acta Crystallogr. B*, 1981, **37**, 237–240.
- 103 M. G. Drew, P. C. Yates, F. S. Esho, J. Trocha-Grimshaw, A. Lavery, K. P. McKillop, S. M. Nelson and J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2995–3003.
- 104 L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, C. Foces-Foces and F. H. Cano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 2193–2200.
- 105 L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, C. Focesfoces and F. H. Cano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 1687–1688.
- 106 L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, C. Foces-Foces and F. H. Cano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 2193–2200.
- 107 A. Tiripicchio, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. T. Pinillos and C. Tejel, *Inorganica Chim. Acta*, 1985, **100**, L5–L6.
- 108 M. G. Drew, P. C. Yates, J. Trocha-Grimshaw, K. P. McKillop and S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 262–263.
- 109 L. M. Zeng, X. Wang, A. Jacobson, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 174–182.

---

# APÉNDICE II

---

## Introducción al magnetismo molecular







## II. 1. Susceptibilidad magnética

La densidad de líneas de campo dentro de la sustancia resulta ser diferente a la del vacío. En el sistema cgs de unidades esto se puede expresar como

$$B = H + 4\pi M \quad (\text{II. 1})$$

en donde  $B$  es el campo magnético en el interior de la sustancia o **inducción magnética**,  $H$  es la intensidad de campo magnético en el vacío o **campo magnético** y  $M$  es la intensidad de magnetización o **magnetización**. La magnetización es una magnitud que mide el valor total del momento magnético de una muestra en la dirección de un campo magnético aplicado. Su magnitud aumenta conforme aumenta el campo magnético externo aplicado,  $H$ . La **susceptibilidad magnética** de una muestra por unidad de volumen,  $\chi$ , puede definirse mediante la ecuación siguiente:

$$\chi_v = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{II. 2})$$

La magnetización de una muestra no es ilimitada. Cuando todos los momentos magnéticos individuales se alinean con el campo magnético, se alcanza un valor máximo de magnetización. En este punto, aunque  $H$  aumente,  $M$  permanece constante; se dice que en este punto la muestra ha alcanzado su valor de saturación magnética. Cuando el campo magnético tiende a 0, la magnetización se relaciona linealmente con el campo magnético. Por tanto, la susceptibilidad se vuelve independiente del campo magnético, y puede expresarse como:

$$\chi_v = \frac{M}{H} \quad (\text{II. 3})$$

La susceptibilidad por unidad de volumen es una magnitud adimensional y es una medida de la respuesta de un material al campo magnético. La susceptibilidad depende de la cantidad de sustancia. Por eso puede definirse la **susceptibilidad gramo** y la **susceptibilidad molar** según:

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{\rho} \quad \text{y} \quad \chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} M \quad (\text{II. 4})$$

respectivamente, donde  $\rho$  es la densidad y  $M$  la masa molar de la sustancia. Como químicos, a partir de ahora haremos referencia a la susceptibilidad molar (expresada en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ).<sup>1</sup>

En una sustancia **diamagnética**, la intensidad del campo  $B$  en su interior es menor que el campo aplicado  $H$  y, por tanto,  $M$  y  $\chi_m$  toman valores negativos. El diamagnetismo es una propiedad general de toda la materia y está asociada a la presencia de capas electrónicas completas en los átomos. La susceptibilidad molar de una sustancia diamagnética  $\chi_D$  es bastante pequeña, del orden de  $(1-100) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y no depende del valor del campo magnético. Los valores de  $\chi_D$  para una molécula son aproximadamente aditivos, por esto es que se utilizan las constantes de Pascal para estimar las susceptibilidades diamagnéticas en compuestos en los que no es posible realizar la medida directa.<sup>2</sup>

En las sustancias **paramagnéticas** el campo en su interior es mayor que el campo aplicado. El paramagnetismo está asociado con la existencia de electrones desapareados, los cuales presentan un momento magnético debido a sus momentos angulares orbital y de espín. El momento magnético de los electrones puede orientarse respecto al campo aplicado y de este modo incrementarlo localmente. En este caso,  $M$  y  $\chi_m$  toman valores positivos.

Los compuestos de coordinación de los metales de transición frecuentemente presentan electrones desapareados y son por lo tanto paramagnéticos. Sin embargo, los ligandos, los contraiones y el metal tienen también capas electrónicas completas que producen una contribución diamagnética. La susceptibilidad medida es entonces la suma de una componente paramagnética positiva y de una componente diamagnética negativa.

$$\chi_m = \chi_D + \chi_P \quad (\text{II. 5})$$

También puede existir una tercera componente que es el paramagnetismo independiente de la temperatura, el cual también deberá tenerse en cuenta a la hora de determinar la susceptibilidad paramagnética que es una cantidad muy útil para sacar conclusiones acerca de la estructura electrónica.

Las susceptibilidades diamagnéticas son independientes de la temperatura, mientras que las paramagnéticas sí dependen de la temperatura de la muestra. En sus estudios clásicos, Pierre Curie demostró que la susceptibilidad paramagnética depende inversamente de la temperatura y que a menudo sigue o se aproxima estrechamente al comportamiento requerido por la ecuación simple:

$$\chi_m = C/T \quad (\text{II. 6})$$

En este caso,  $T$  representa la temperatura absoluta, y  $C$  es una constante característica de la sustancia que conoce como la **Constante de Curie**. Esta ecuación expresa lo que se conoce como la ley de Curie. Una sustancia que obedezca la ley de Curie, un gráfico de  $\chi_m$  vs  $1/T$  debe dar una línea recta de pendiente  $C$  que interseca el origen.<sup>1</sup>

Hoy en día podemos demostrar el origen de la ecuación de Curie partiendo de la base que el campo magnético que se coloca la muestra tiende a hacer coincidir los momentos magnéticos de los átomos o iones paramagnéticos y de que la agitación térmica tiende a dispersar las orientaciones de estos momentos individuales según una distribución de Boltzmann:

$$\chi_m = \frac{N_A \beta^2 g^2}{3k_B T} S(S+1) = \frac{C}{T} \quad (\text{II. 7})$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\beta^2$  es el magnetón de Bohr,  $S = n/2$  es el espín de un determinado ion (siendo  $n$  el número total de electrones desapareados) y  $g$  es el factor giros cópico o de Landé para un electrón libre. El valor de  $g$  para un electrón libre es 2,0023, pero las contribuciones orbitales por lo general determinan desviaciones de este valor medio de  $g$ , e introducen también anisotropía. De la ecuación anterior se deduce que el producto  $\chi_m T$  es independiente de la temperatura, y de hecho en la bibliografía se suele representar la dependencia de  $\chi_m T$  con la temperatura ya que permite apreciar mejor las posibles desviaciones de la ley de Curie. Cuando la sustancia se comporta según la ley de Curie, puede definirse el **momento magnético efectivo**,  $\mu_{eff}$ :

$$\mu_{eff} = \text{constante} \sqrt{\chi_m T} = \sqrt{\chi_m T} \left( \frac{3k_B T \chi}{N_A \beta^2} \right) = \sqrt{8 \chi_m T} \quad (\text{II. 8})$$

Si la constante tiene unidades en el sistema CGS ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ),  $\mu_{eff}$  es:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\left( \frac{3k}{N_A \beta^2} \right) \chi_m T} = \sqrt{8 \chi_m T} \approx 2,827787 \sqrt{\chi_m T} \quad (\text{II. 9})$$

El momento magnético efectivo es adimensional, aunque se suele expresar en unidades de magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ), en donde un magnetón de Bohr equivale a  $4,6686 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ G}^{-1}$  y equivale al momento magnético cuántico fundamental. Si la sustancia cumple con la ley de Curie, el momento magnético efectivo será constante. También puede calcularse también en función de los momentos angulares orbital ( $L$ ) y de espín ( $S$ ):

$$\mu_{eff} = \sqrt{L(L+1) + S(S+1)} \quad (\text{II. 10})$$

La contribución al momento angular orbital es pequeña con respecto a la de spin, por lo tanto, aun cuando el mismo es distinto de 0 puede aproximarse el momento magnético por la fórmula conocida como de espín solo:

$$\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{II. 11})$$

Las ecuaciones anteriores están relacionadas por el número cuántico de espín total  $S = n/2$ . De este modo es posible relacionar la susceptibilidad magnética medida al valor de  $S$  (o de  $n$ ) para un sistema paramagnético que tiene un comportamiento cercano al de la Ley de Curie.

A pesar de que muchas sustancias cumplen con la Ley de Curie, dentro de los límites del error experimental, en muchas otras la gráfica de  $\chi_m$  vs  $1/T$  no pasa por el origen, sino que corta el eje de las abscisas a una temperatura por debajo o por encima de 0 K. Una dependencia de este tipo puede ser representada con una ligera modificación de la ecuación de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{II. 12})$$

donde  $\theta$  es la temperatura a la que la línea corta el eje de la temperatura. Esta ecuación expresa lo que se conoce como Ley de Curie-Weiss, y  $\theta$  como la constante de Weiss.

Muchas sustancias paramagnéticas presentan interacciones que dan lugar a comportamientos conocidos como antiferromagnéticos o ferromagnéticos, y la dependencia de sus propiedades magnéticas con la temperatura se vuelven aún más complejas.<sup>1,3</sup>

## II.2. Ecuación de van Vleck

La ecuación de van Vleck es una expresión matemática que relaciona la susceptibilidad magnética de un sistema con la población térmica de sus niveles de energía y sus respectivos momentos magnéticos. La variación del momento magnético promedio con un cambio diferencial de la temperatura se relaciona directamente con la susceptibilidad magnética. Esta ecuación es aplicable a sistemas estricta o aproximadamente paramagnéticos, por lo que da nombre al **paramagnetismo de van Vleck**.

En la mecánica clásica, cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo, la magnetización se relaciona con la variación de la energía interna por el campo aplicado:

$$M = -\frac{\delta E}{\delta H} \quad (\text{II. 13})$$

En la mecánica cuántica, podemos definir una magnetización microscópica,  $\mu_n$ , para cada nivel de energía  $E_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Entonces:

$$M = -\frac{\delta E_n}{\delta H} \quad (\text{II. 14})$$

La magnetización macroscópica molar es entonces la suma de las magnetizaciones a nivel microscópico ponderadas en una distribución de tipo Boltzmann:

$$M = N_A \frac{\sum_n \left( \frac{-\delta E_n}{\delta H} \right) e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \quad (\text{II. 15})$$

La ecuación anterior puede considerarse fundamental en el campo del magnetismo molecular ya que no conlleva ninguna aproximación. Sin embargo, es muy difícil aplicar esta ecuación pues es necesario conocer  $E_n = f(H)$  para cada uno de los estados térmicamente poblados a efectos de poder calcular la derivada  $\delta E_n / \delta H$ . Fue el mismo Van Vleck quien en 1932 propuso una simplificación de la ecuación anterior en base a las siguientes aproximaciones:

1. La energía puede desarrollarse como una serie de potencias de  $H$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots \quad (\text{II. 16})$$

2.  $\chi_m$  es independiente de  $H$ . Por lo que la ecuación se aplica en sistemas lejos de la saturación y en la que la interacción de los centros magnéticos sea despreciable. Esto permite descartar los términos de orden superior a 2. Por tanto, es necesario conocer únicamente  $E_n^{(0)}$  (la energía del nivel  $n$  en ausencia de campo externo),  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  (los coeficientes Zeeman de primer y segundo orden respectivamente que aparecen cuando se aplica un campo magnético).
3. El momento magnético para cada estado  $n$  es:  $\mu_n = \frac{-\delta E_n}{\delta H} \cong -E_n^{(1)} - 2HE_n^{(2)}$
4.  $H/kT \ll 1$
5.  $e^x = 1 + x$  para  $x \ll 1$
6. La magnetización vale cero en ausencia de campo externo  $H$ . Por definición, esto excluye a los materiales que poseen magnetización espontánea; por ende, solo considera especies paramagnéticas.

Teniendo en cuenta lo anterior, se llega a la siguiente expresión de la **ecuación de van-Vleck**:

$$\frac{M}{H} = \chi_m = N_A \frac{\sum_n \left( \frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}} \quad (\text{II. 17})$$

Desde un punto de vista teórico, la ecuación de Van Vleck puede ser usada cuando se conocen los valores propios  $E_n^{(0)}$  y las funciones propias  $|n\rangle$  del Hamiltoniano en ausencia de campo.  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  pueden ser calculadas a partir de la teoría de perturbaciones del siguiente modo:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_{ZE} | n \rangle \quad \text{y} \quad E_n^{(2)} = \sum'_m \frac{\langle n | \hat{H}_{ZE} | m \rangle^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad (\text{II. 18})$$

- $\sum'_m$  significa que el sumatorio se realiza sobre los niveles  $m$  en donde  $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ ;
- $\hat{H}_{ZE}$  es el operador o **Hamiltoniano Zeeman**, el cual describe las interacciones entre el campo magnético aplicado y el momento angular de los electrones:

$$\hat{H}_{ZE} = \beta \sum_i (\mathbf{I}_i + g\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{H} \quad (\text{II. 19})$$

Donde  $\mathbf{I}_i$  y  $\mathbf{s}_i$  son los operadores del momento orbital y angular del electrón  $i$  respectivamente. En una aproximación de orbitales moleculares sin interacciones de configuración, sólo los electrones desapareados contribuyen a la perturbación de Zeeman.

El caso más simple sería un ion con un electrón desapareado sin contribución orbital ( $S = 1/2$ ;  $L = 0$ ), como el del renio(II) (un  $d^5$  octaédrico de bajo espín). En ausencia de campo, los dos niveles  $m_s = \pm 1/2$  son degenerados, pero los mismos se desdoblan cuando un campo externo  $H_z$  es aplicado según la figura II.1.

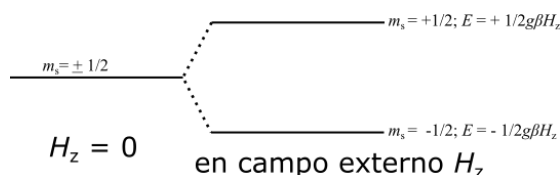


Figura II. 12. Desdoblamiento de orbitales por aplicación de un campo externo  $H_z$

La energía de cada nivel es  $m_s g \mu_B H_z$  y la diferencia entre ambos niveles es entonces  $\Delta E = 1/2 g \beta H_z$ , en donde aproximando  $g = 2$ ,  $\Delta E = 1 \text{ cm}^{-1}$  para un campo externo de 1 T. El momento magnético de un ion en el nivel  $n$  puede calcularse según  $\mu_n = \frac{-\delta E_n}{\delta H} = -m_s g \beta$ . Partiendo de:

1.  $E_n^{(0)} = E_n^{(2)} = 0$
2.  $E_n^{(1)} = M_s g \mu_B$
3. 
$$M = N_A \frac{\sum_n \left( \frac{E_n^{(1)}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}} = N_A \frac{\sum_{-1/2}^{+1/2} -m_s g \beta e^{-m_s g \mu_B H_z / kT}}{\sum_{-1/2}^{+1/2} e^{-m_s g \beta H_z / kT}}$$
4. Desarrollando la ecuación anterior sabiendo que el sumatorio se da sólo en los dos estados  $m_s = +1/2$  y  $m_s = -1/2$  y que  $\tanh(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \approx y$  (si  $y \ll 1$ ):  

$$M = \frac{N_A g^2 \beta^2 H_z}{4kT}$$
 y por tanto  $\chi = \frac{M}{H_z} = \frac{N_A g^2 \beta^2}{4kT} = C/T$

La ecuación anterior es simplemente una ecuación más general de la fórmula de espín-sólo que vimos anteriormente:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3kT} \quad (\text{II. 20})$$

Como  $\mu_{eff}$  es independiente de  $T$  únicamente si se cumple la ley de Curie, es poco útil salvo en la diferenciación de complejos de espín alto y bajo.

En condiciones de saturación se puede calcular la magnetización de saturación,  $M_{\text{sat}}$ , como:

$$M_{\text{sat}} = N_A g \beta S \quad (\text{II. 21})$$

donde la magnetización se vuelve independiente del campo externo y la temperatura. Usualmente  $M_{\text{sat}}$  se informa en magnetones de Bohr:

$$\frac{M_{\text{sat}}}{N_A \beta} = gS \quad (\text{II. 22})$$

### II.3. Paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP)

Algunos sistemas que presentan un estado fundamental singlete, donde se esperaría que su comportamiento sea diamagnético por lo visto anteriormente, experimentalmente presentan un comportamiento paramagnético leve. Por su independencia con la temperatura es que se le conoce como **paramagnetismo independiente de la temperatura** (*Temperature independent paramagnetism = TIP*). Este es causado por la interacción de las funciones de onda del estado fundamental y de estados excitados que no se encuentren térmicamente poblados. Su magnitud es del orden de  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/mol, por lo que su contribución es considerable en medidas hechas a partir de unos 80 K aproximadamente.

Podemos ver en forma simplificada el origen del TIP como un caso particular de la ecuación de Van Vleck. El estado fundamental es un singlete ( $S = 0$ ) y el nivel superior más próximo, que puede ser degenerado, se halla a una diferencia de energía muy superior a  $kT$ .

$$\Psi_1 \equiv \equiv \equiv E \ (\gg kT)$$

$$\Psi_0 \text{ ————— } 0$$

En este caso  $E_0^{(1)}$  es cero, ya que se trata de un singlete.  $E_1^{(1)}$  es diferente de cero, ya que es un nivel con degeneración ( $S \neq 0$ ), pero como  $E \gg kT$ , la exponencial  $e^{-E/kT}$  se aproxima a cero, con lo que las contribuciones del nivel  $\Psi_1$  son despreciables. Lo único que podría ser tomado en cuenta es la contribución de segundo orden del nivel  $\Psi_0$  (es decir  $E_i^{(2)}$ ). En este caso,

$$\chi = N_A \left( -2E_0^{(2)} \right) \text{ (de la ecuación de Van Vleck)} \quad (\text{II. 23})$$

o también:

$$\chi = -2N_A \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}_{ZE} | m \rangle^2}{(E_0^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad (\text{II. 24})$$

El estado fundamental diamagnético puede acoplarse con estados excitados mediante el efecto Zeeman, considerando que ellos están lo suficientemente cercanos en energía. Por tanto,  $\chi$  es positivo ya que todos los denominadores son negativos e independientes de la temperatura.

Este fenómeno no está restringido solamente a compuestos con estado fundamental diamagnético, sino que puede existir acoplamiento entre el estado fundamental y estados excitados no poblados térmicamente que dé lugar a una contribución independiente de la temperatura. Esta se suma a la contribución dependiente de la temperatura que proviene del estado fundamental. Por tanto, las susceptibilidades no solamente deberían corregirse por el diamagnetismo, sino también por la presencia del TIP.<sup>3,4</sup>

### II.4. Acoplamiento espín-órbita (SOC = spin-orbit coupling)

En el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders los momentos angulares ( $l$ ) de cada electrón de un átomo se suman para dar el momento angular orbital total,  $L$ . De forma similar los valores  $s$  (componentes de espín) se suman para dar el número cuántico  $S$ . Las magnitudes  $L$  y  $S$  interactúan, por lo que los valores de  $L$  y  $S$  resultan afectados. El efecto se denomina **acoplamiento espín-órbita** y suele

representarse por el operador  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  donde  $\lambda$  tiene unidades de energía. Se define también el parámetro  $\zeta$  (constante de acoplamiento monoeléctronica) cuyo valor sólo depende de la identidad del ion, y es siempre positivo.  $\lambda = \pm (\zeta/2S)$ , donde el signo + se usa para capas electrónicas menos que semillenas y el – si la capa está más que semillena. El valor  $\lambda$  aumenta marcadamente con el número atómico, por lo que el acoplamiento espín-órbita se hace más importante para los elementos pesados.

El parámetro  $\lambda$  posee un valor característico para los diferentes iones libres en cada estado de oxidación. Este valor disminuye cuando el ion se encuentra formando un compuesto. En la mayoría de los casos se puede considerar a este fenómeno como una perturbación al sistema del campo cristalino. La diferencia de energía entre los diferentes estados, producida por este acoplamiento, es por tanto mucho menor que  $10 Dq$ . No obstante, el acoplamiento espín-órbita es una contribución fundamental en el desdoblamiento a campo cero (ver próxima sección).<sup>4</sup>

## II.6 Desdoblamiento a campo cero (zfs = zero field splitting)

Cuando en un ion o una molécula existen más de un electrón desapareado, éstos pueden interactuar mutuamente para dar lugar a dos o más estados de energía, incluso en la ausencia de un campo magnético externo dando lugar a anisotropía de origen magnético. Este fenómeno, que se observa principalmente a bajas temperaturas, da lugar también a comportamiento Curie-Weiss. Por tanto, una constante de Curie-Weiss diferente de cero no debe usarse como un indicador de la presencia de interacciones interiónicas en un compuesto. El caso más simple de **desdoblamiento a campo cero** es en un espín triplete ( $S = 1$ ). En presencia de un campo magnético, este estado se desdobra en los tres números cuánticos de spin magnético ( $M_s = 0, \pm 1$ ) por causa del efecto Zeeman. Sin embargo, en ausencia del campo magnético estos tres niveles son isoenergéticos. Sin embargo, cuando consideramos la presencia de las repulsiones interelectrónicas, se observa que la energía de estos tres subniveles del triplete no es degenerada por causa del zfs. El grado de separación dependerá de la simetría del sistema.<sup>5,6</sup>

Matemáticamente, el zfs puede ser descrito mediante el siguiente hamiltoniano:

$$H = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (\text{II. 25})$$

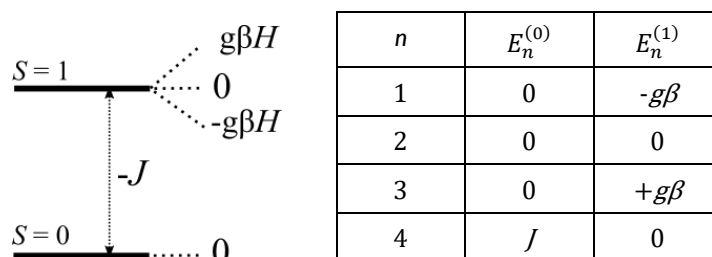
$D$  describe la componente axial de la interacción dipolo-dipolo magnético y  $E$  corresponde a la componente transversal.  $D$  es cero en simetría cúbica mientras que  $E$  vale cero en simetrías axiales. Ambos se pueden obtener mediante técnicas magnetoquímicas como el SQUID o EPR, al ajustar la función a los resultados experimentales.

## II.7 Efectos intramoleculares

Hasta el momento hemos tratado a los iones o centros paramagnéticos como completamente aislados, lo cual se aleja bastante de la realidad. Las medidas magnéticas se llevan a cabo sobre muestras en las que existe una interacción entre distintos centros magnéticos. Estos centros pueden interactuar directamente o por medio de un grupo de átomos diamagnéticos que actúan como espaciadores.

Supongamos el caso más simple de dos iones paramagnéticos con un electrón desapareado cada uno unidos por un ligando puente diamagnético. Si ambos iones no interactúan entre ellos, los valores de espines locales y por tanto  $S_A = S_B = 1/2$  son números cuánticos apropiados para describir al sistema. En cambio, si estos interactúan,  $S_A = S_B = 1/2$  no podemos describir al sistema con dichos números cuánticos. Para describir a todo el sistema se debe usar  $S = 0$  o  $S = 1$ . Si ambos portadores de espín no interactúan, no habrá diferencia entre el estado  $S = 0$  y el estado  $S = 1$ . Sin embargo, si interactúan, se genera una pérdida de la degeneración de energía. Cuanto mayor sea la interacción, mayor será la diferencia entre ambos estados. La diferencia de energía entre estos dos estados ( $J$ ) se define como  $J = E(S = 0) - E(S = 1)$ , y

se conoce como parámetro de interacción isotrópica. Cuando  $S = 0$  es el estado fundamental, la interacción es de tipo antiferromagnética, y  $J$  es negativa. Cuando  $S = 1$  es el estado de menor energía, la interacción es ferromagnética, y  $J$  es positiva. Este último caso es el menos probable. Por ejemplo, alrededor del 95% de los compuestos dinucleares de Cu(II) presentan interacciones antiferromagnéticas.



Cuando la interacción es entre dos sistemas con espines individuales mayores a  $1/2$  el acoplamiento antiferromagnético se da cuando el estado fundamental es el de menor multiplicidad de espín,  $|S_1 - S_2|$  y el ferromagnético cuando el estado fundamental es el de mayor multiplicidad  $|S_1 + S_2|$ . La diferencia más señalada respecto a los complejos homodinucleares radica en el hecho de que  $|S_1 - S_2|$  no puede ser cero.

Formalmente, estas interacciones pueden ser descritas por medio del hamiltoniano fenomenológico conocido como Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV):

$$\hat{H}_{ij} = -J_{ij} \sum_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (\text{II. 26})$$

Para el caso de un compuesto binuclear la misma se reduce a:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (\text{II. 27})$$

Este hamiltoniano es aplicable sólo cuando los centros que interaccionan poseen un estado fundamental no degenerado orbitalmente y además no se consideran los términos de segundo orden provenientes de un acoplamiento espín-órbita de segundo orden.

El hamiltoniano HDVV da cuenta de la separación de energía que surge debido a interacciones intramoleculares en ausencia de un campo magnético externo aplicado (en otras palabras,  $E_n^{(0)}$ ). En presencia de un campo magnético externo,  $H$ , los microestados del nivel  $S = 1$ , ( $M_s = -1, 0, 1$ ) no tendrán la misma energía. Las energías de estos microestados dependerán del desdoblamiento generado por el efecto Zeeman tal como vimos anteriormente:

$$E_n = 0 + E_n^{(1)}H + 0 + \dots = M_s g\beta H ; \text{ entonces } E_n^{(1)} = M_s g\beta H. \quad (\text{II. 28})$$

Esta interacción puede considerarse una perturbación también y sumarse al efecto Zeeman. De esta manera el hamiltoniano total es:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B + \beta(\hat{S}_A g_A + \hat{S}_B g_B) \cdot H \quad (\text{II. 29})$$

Los valores  $g_A$  y  $g_B$  son los tensores locales  $g$ , los cuales se asume que son isotrópicos.<sup>7</sup>

Usando tanto la energía de orden cero (por el acoplamiento magnético) y la energía de primer orden (por el efecto Zeeman), la serie de potencias de Van Vleck ( $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H$ ) tenemos:



- $E_n^{(0)} = E(S) = -\frac{J}{2}[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$
- $E_n^{(1)} = M_S g \beta$

Al incorporar estos valores en la ecuación de Van-Vleck se obtiene que:

$$\chi_m = \frac{N_A g^2 \beta^2 \sum_S S(S+1)(2S+1) e^{-E(S)/kT}}{kT \sum_S S(S+1) e^{-E(S)/kT}} \quad (\text{II. 30})$$

Esta ecuación de Van Vleck relaciona la susceptibilidad magnética con la temperatura. Por tanto, puede ser usada para ajustar datos experimentales a efectos de calcular los valores de  $g$  y  $J$ . Las representaciones gráficas de  $\chi_m$  en función de la temperatura resultan útiles para determinar las interacciones antiferromagnéticas, pero puede resultar difícil detectar un acoplamiento ferromagnético por simple inspección visual. Es por ello que comúnmente se utilizan gráficas de  $\chi_m T$  en función de  $T$  ya que facilita la visualización de los posibles acoplamientos magnéticos, así como los ajustes matemáticos de los parámetros magnetoquímicos (figura II.2).

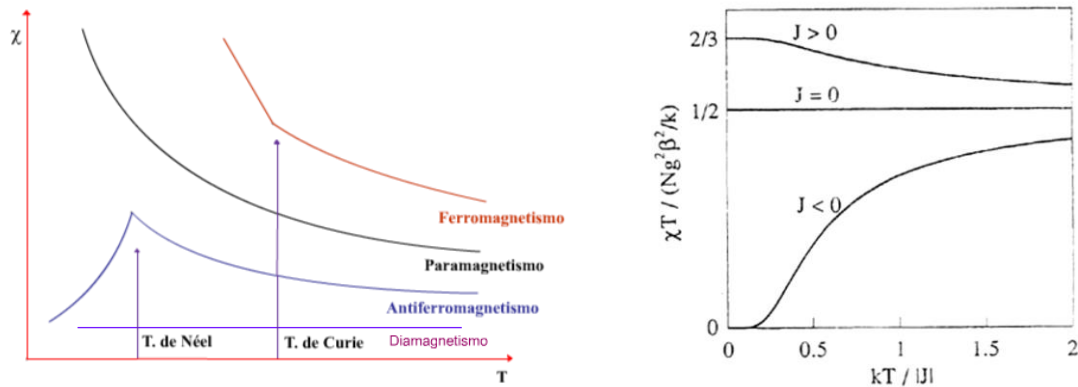


Figura II.2. Gráficos tipo de  $\chi_m = f(T)$  (izquierda) o  $\chi_m T = f(T)$  para un sistema dinuclear modelo en ausencia o presencia de interacciones magnéticas.

¿Por qué las gráficas de  $\chi_m T = f(T)$  tienen esa apariencia según el signo de  $J$ ?

- Para  $J = 0$ : No existe interacción entre los centros portadores de espín, es decir, estamos frente a un comportamiento de Curie.
- Para  $J > 0$ : Los centros de espín interactúan tal que el estado de máxima multiplicidad (mayor  $S$ ) es el estado fundamental. A altas temperaturas (por ejemplo, a temperatura ambiente) estarán ocupados los niveles de los estados excitados (aquellos con menores valores de  $S$ ) según la distribución de Boltzmann. Cuando la temperatura disminuye, los estados excitados se despueblan (primero los de menores valores de  $S$ ) hasta que, a una determinada temperatura  $T$  (conocida como temperatura de Curie), solo el estado fundamental (el de mayor  $S$ ) se encuentra poblado. Esto se traduce en un incremento en el valor de  $\chi_m T$  al bajar la temperatura. A temperaturas mayores a las requeridas para despoblar los estados excitados, el valor de  $\chi_m T$  permanece constante.
- Para  $J < 0$ : Ocurre un fenómeno similar al anterior; sólo el estado fundamental es el de menor valor de  $S$ , y los estados excitados son los que están térmicamente poblados a temperatura ambiente y son los estados con valores de  $S$  mayores. Por tanto, disminuye el valor de  $\chi_m T$  al enfriar por debajo de una cierta temperatura conocida como temperatura de Néel.

## II.8. Referencias bibliográficas

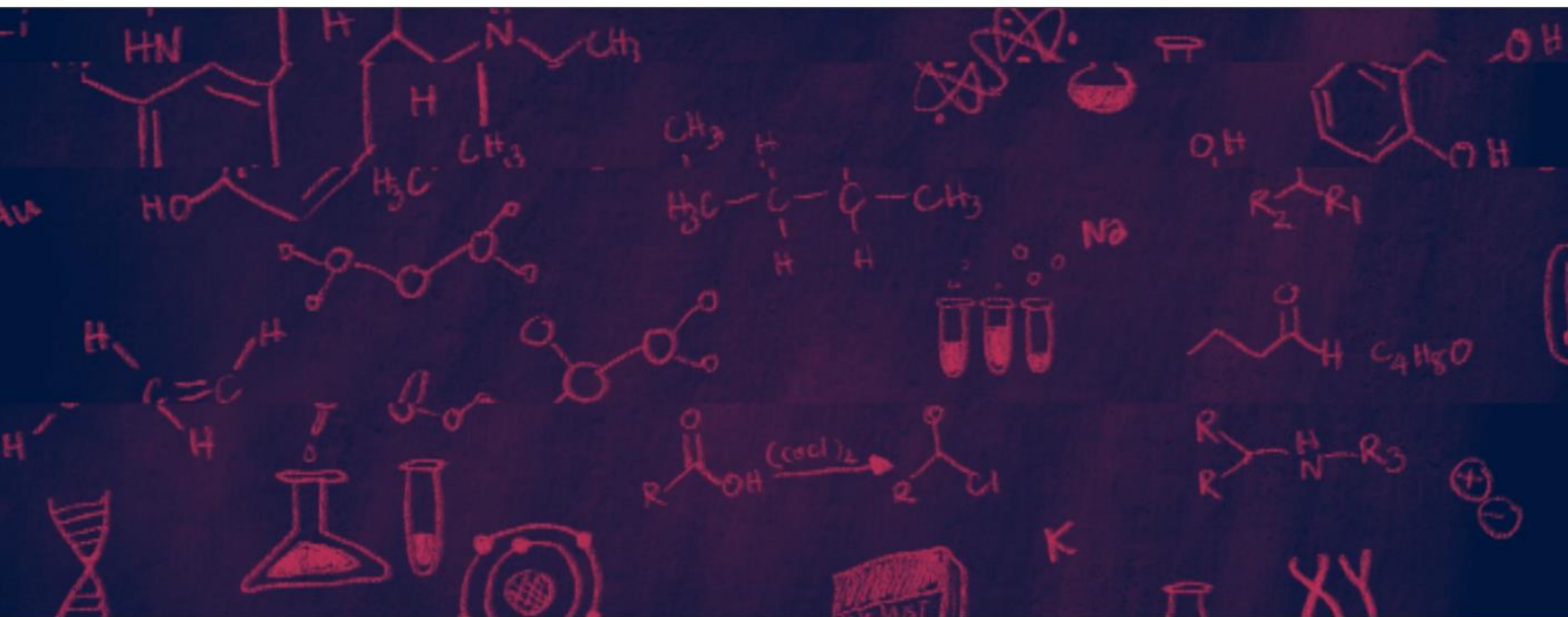
- 1 F. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*. **1995**.
- 2 G. A. Bain and J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 532.
- 3 O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, New York, 2001.
- 4 R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986.
- 5 U. Abram, in *Elsevier Pergamon*, ed. J. Meyer, 2004, p. 271.
- 6 P. Knowles, *Biochem. Educ.*, 1995, **23**, 48.
- 7 O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834–850.

---

# APÉNDICE III

---

## Materiales y métodos





## III.1. Materiales

Se han utilizado los siguientes reactivos y solventes:

- Sales de distintos metales: perclorato de manganeso (II), cobalto (II), hierro (II) y níquel (II) hexahidratados, trifluorometanosulfonato de cobre(II) 98%.
- Ligandos orgánicos: piridina, 4-píridincarbonitrilo, ácido nicotínico, ácido piridin-3,5-dicarboxílico, pirazina, metilpirazina, pirazincarbonitrilo, ácido pirazincarboxílico, ácido pirazin-2,5-dicarboxílico, pirimidina, piridazina, imidazol, 1,2,4-triazol, pirazol, neocuproína monohidratada, 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 1,4,8,11-tetrazacicotetradecano y 2,2':6',2''-terpiridina.
- Precursor de renio(II): se utiliza el compuesto  $(\text{NBu}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$ . El mismo se prepara mediante a un procedimiento similar al que se obtiene  $(\text{NEt}_4)[\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_4(\text{EtOH})]$ :<sup>1</sup> 0,50 g de  $\text{K}_2\text{ReBr}_6$  (0,672 mmol) son adicionados a una solución de 0,43 g de  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  (1,34 mmol) en 30 mL de etanol. Luego de agregar 4 mL de HBr 48%, NO es burbujeado en dicha solución bajo reflujo durante 10 horas. Una solución verde se enfría, se filtra y se descarta el sólido blanco. Luego, ésta es evaporada casi a sequedad. Se obtienen cristales verdes claro los cuales son lavados con 5 mL de isopropanol frío y luego se filtran. Se secan con 2 porciones de 5 mL de éter dietílico.
- Solventes: acetonitrilo, alcohol isopropílico, acetona, etanol, metanol, éter dietílico y dimetilformamida. Todos los solventes se obtienen comercialmente, y previo a su uso se secan en tamices moleculares de 4 Å si es necesario.

## III.2. Difracción de rayos X de monocristal

La tabla III.1 muestra las condiciones específicas en que fueron realizadas las medidas por difracción de rayos X en monocristal. La temperatura, radiación utilizada, método de resolución y detalles de la corrección por absorción aplicada en cada caso se detallan en el apéndice IV. Todas las estructuras fueron refinadas por mínimos cuadrados utilizando el programa SHELXL<sup>2</sup> utilizando la plataforma WinGx.<sup>3</sup>

Tabla III. 1. Equipos y programas empleados en la resolución estructural.

Equipo	Software de reducción	Software de resolución	Compuestos medidos
Bruker P4 (Montevideo)	XSCANS <sup>4</sup>	SHELXS <sup>2</sup>	1
Rigaku AFC-7S (Montevideo)	Software de control MSC/AFC <sup>5</sup>	SHELXS <sup>2</sup>	5 y 10
Bruker DB Venture (Montevideo)	Apex 3	SHELXT	13
Bruker Smart X2S (ACA Summer School - EEUU)	Bruker Apex <sup>6</sup>	SHELX-97 <sup>2</sup>	6
Agilent SuperNOVA (España)	CrysAlis PRO <sup>7</sup>	Superflip <sup>8</sup>	2, 3, 11, 12, 14, 3a- 3d, 4a y 5a-5c

En todos los casos se utilizaron parámetros de desplazamiento térmico anisotrópicos para los átomos de los elementos que no fueran hidrógeno. Los átomos de hidrógeno fueron ubicados en posiciones calculadas si se encontraban unidos a átomos de carbono y sus parámetros de desplazamiento isotrópicos fueron fijados en 1,2 y 1,5 veces el desplazamiento isotrópico equivalente ( $U_{iso}$ ) del átomo de carbono al cual se encuentran unidos para grupos átomos de carbono metílicos y otros, respectivamente, siguiendo el modelo *riding*. La distancia C–H se fijado en 0,97 Å y 0,93 Å para átomos de carbono secundarios y primarios respectivamente.

En los compuestos **1**, **5** y **10** se han aplicado restricciones a las distancias C–C y N–C a los efectos de obtener valores comparables a estructuras ya reportadas en la CSD que contuvieran interacciones Re–py, Re–pyz y Re–pym. El catión *n*-tetrabutilamonio de los complejos 1-14 presenta un gran desorden térmico tal como suele observarse en otros complejos que presentan estos cationes. Los átomos de carbono presentan desplazamientos anisotrópicos significativos, empero, se refinan en forma anisotrópica y del mismo modo que los demás átomos no hidrogeniónicos del complejo. En todos los casos se han aplicado restricciones a las distancias C–C y a todos los ángulos presentes en las cadenas butílicas.

Los análisis geométricos de las interacciones en las estructuras fueron realizadas utilizando PLATON o Olex2.<sup>9-11</sup> Otros datos cristalográficos y otros parámetros de resolución estructural se encuentran detallados también en el apéndice IV.

Se ha utilizado el programa Mercury 4.0 para representar todas las estructuras.<sup>12</sup> Las figuras tipo ORTEP se representan con los elipsoides termales con un nivel de probabilidad del 30%. Se utiliza el código de colores por defecto, el cual se muestra en la figura III.1.

1A																	8A							
H																	Unknown	He						
HD	D	2A														3A	4A	5A	6A	7A	8A			
	Li	Be														B	C	N	O	F	Ne			
	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8C	8D	8E	8F	8G	8H	8I	8J	1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1R	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
TR	2R	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
	3R	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
		Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og					
	LN	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
	AN	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

Figura III. 1. Código de colores utilizado en la representación de las estructuras. Tomado de [12].

### III.3. Otros métodos físicos

- **Espectroscopía infrarroja:** Los mismos se realizan en pastillas de KBr al estado sólido, en el rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  en los espectrofotómetros especificados en la tabla III.2. En el apéndice VI se muestran los espectrogramas de todos los compuestos obtenidos en esta tesis. Para la descripción de la intensidad de las bandas se utiliza la siguiente nomenclatura: vs (*very strong*), s(*strong*), m(*medium*), w (*weak*), vw (*very weak*) y sh (*shoulder*).

Tabla III. 2. Equipos empleados en la medida de espectros infrarrojos.

Equipo	Localización	Compuestos medidos
FTIR Bomem MB-102 Hartman & Braun.	FQ – UdelaR	<b>1, 3, 5, 6, 10, 3d, 3e, 5a-5e</b>
FTIR Shimadzu Prestige-21	FQ – UdelaR	<b>7, 8, 9, 3a-3c, 4a-4c</b>
FTIR PerkinElmer Spectrum 65	Universidad de Valencia (España)	<b>2, 4, 12-14</b>

- Análisis elemental de elementos livianos: La determinación de los elementos livianos (C, N H y S) se llevó a cabo en un analizador elemental Flash 2000 (Thermo Scientific) o Carlo Erba modelo 1108, pertenecientes a la Facultad de Química, Universidad de la República.
- Medidas de susceptibilidad magnética Las medidas de susceptibilidad magnética (1,9-300 K) se realizaron con un magnetómetro Quantum Design SQUID perteneciente al Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia (España). El equipo fue calibrado con  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se realizaron medidas con campo magnético externo aplicado de 5000 G a temperaturas elevadas ( $T > 50$  K) y de 250 G a bajas temperaturas para evitar problemas de saturación magnética. Las correcciones por diamagnetismo fueron estimadas por las constantes de Pascal. Las representaciones gráficas han sido hechas con el programa Kaleidagraph 4.0.<sup>13</sup>
- Resonancia paramagnética electrónica (EPR): Los espectros de EPR en la banda X se midieron en muestras policristalinas a 5 K empleando un espectrómetro Bruker ER 200 equipado con un criostato de helio de flujo continuo. La frecuencia de la banda X se encuentra en 9,475 GHz. Este equipo también pertenece al Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia.
- Espectroscopía UV-Vis: Se registró los espectros electrónicos de los complejos **I**, **5**, **10** y **11** en disolución etanólica empleando cubetas de cuarzo en espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Evolution 60, en el rango de 400 a 800 nm.

### III.4. Referencias bibliográficas

- 1 D. Giusto and G. Cova, *Gazz. Chim. Ital.*, 1972, **102**, 265–272.
- 2 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A Found Crystallogr*, 2008, **64**, 112–122.
- 3 L. J. Farrugia, *J Appl Crystallogr*, 1999, **32**, 837–838.
- 4 SIEMENS, XSCANS, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA., 1994.
- 5 *MSC/AFC Diffractometer Control Software*, Molecular Structure Corporation (MSC), 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA, 1988.
- 6 BRUKER, APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 7 Agilent Technologies, *CrysAlis PRO*, Agilent Technologies, Yarnton, England, 2010.
- 8 L. Palatinus and G. Chapuis, *J Appl Crystallogr*, 2007, **40**, 786–790.
- 9 A. L. 31. Speck, *PLATON: A multipurpose Crystallographic tool*, The, Utrecht, 2003.
- 10 A. L. Spek, *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, 2009, **65**, 148–155.
- 11 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J Appl Crystallogr*, 2009, **42**, 339–341.
- 12 C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J Appl Crystallogr*, 2020, **53**, 226–235.
- 13 P. D. Kirsch and J. G. Ekerdt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11755–11755.



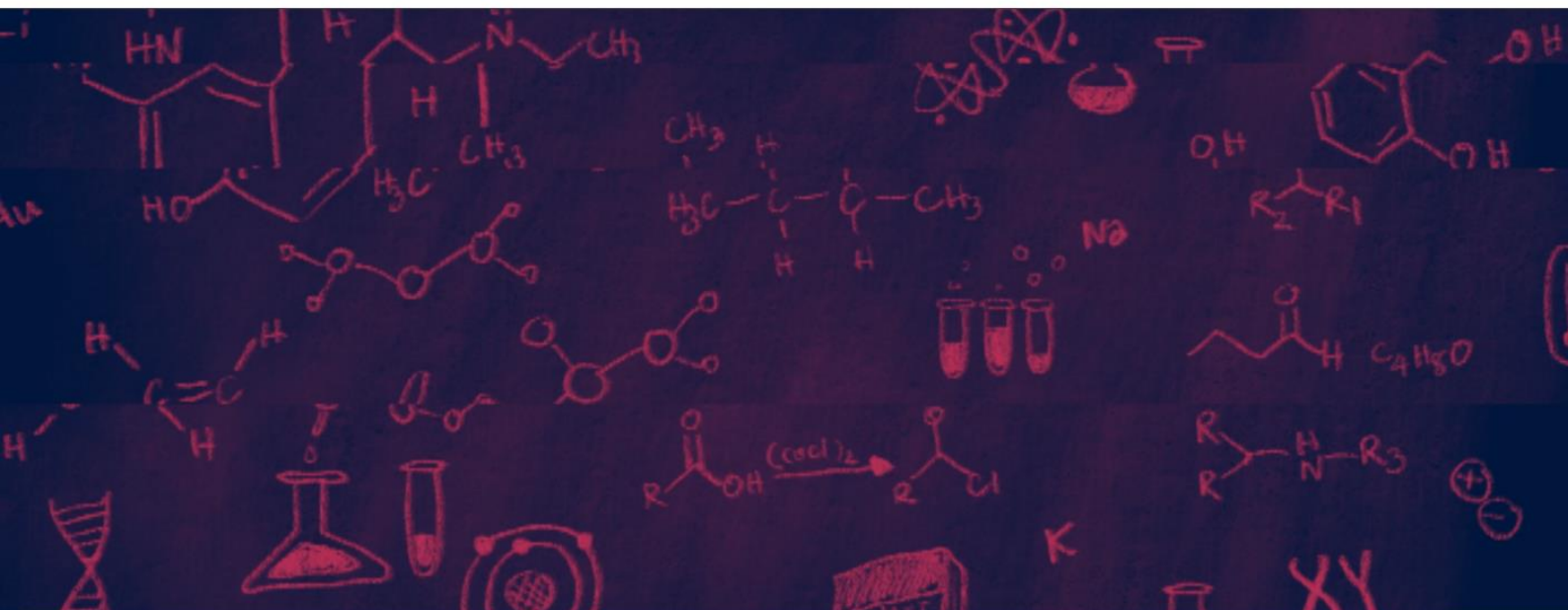


---

# APÉNDICE IV

---

## Resumen de datos cristalográficos





Las tablas con los datos de resolución estructural así como las estructuras en formato .cif se encuentran disponibles en el CD adjunto.

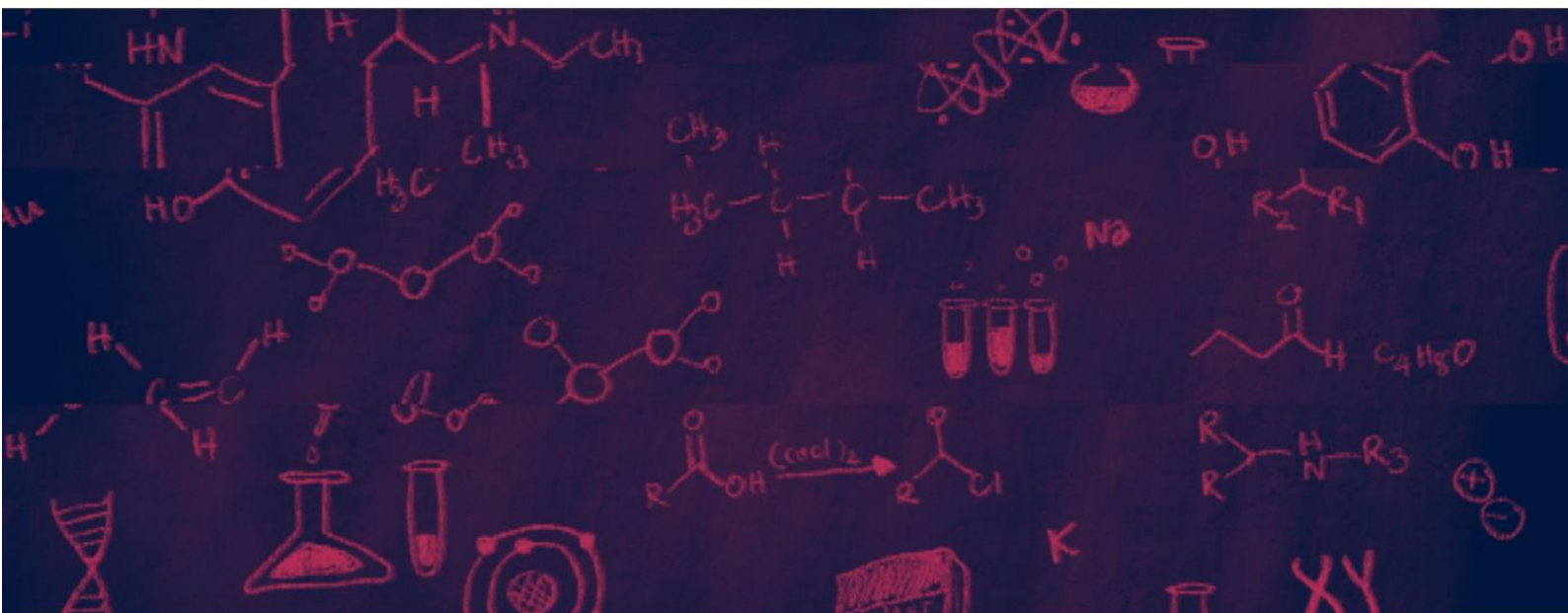


---

# APÉNDICE V

---

## Resumen del análisis de estructuras realizado en la CCDC





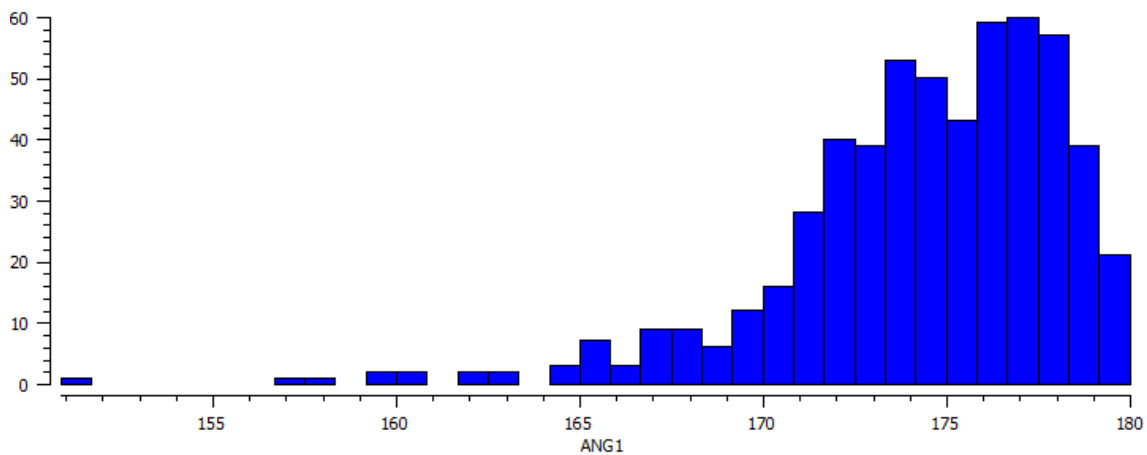


Figura V. 1. Histograma del ángulo Re-N-O en nitrosilcomplejos de renio (740 fragmentos {ReNO} de 565 estructuras cristalinas encontradas).

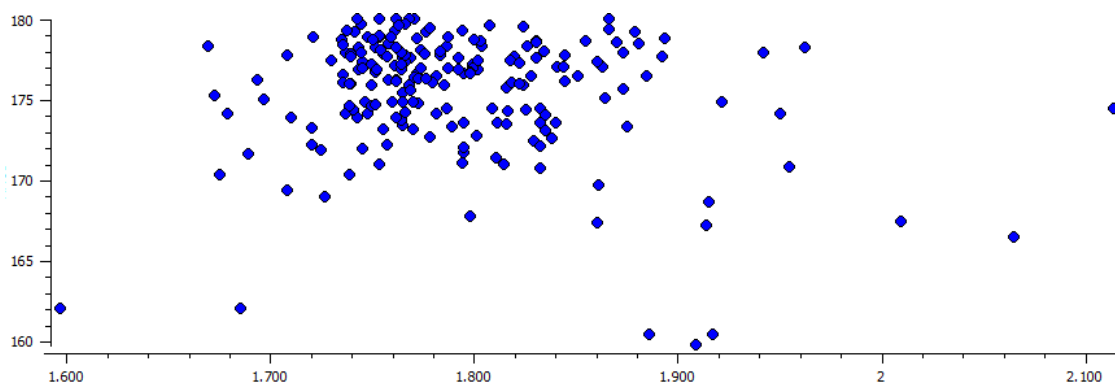


Figura V. 2. Gráfico de correlación entre el ángulo Re-N-O (en °) y la distancia Re-N (en Å) en nitrosilcomplejos de renio con IC = 6 (en base a 212 fragmentos {ReNO} encontrados en 159 estructuras cristalinas).

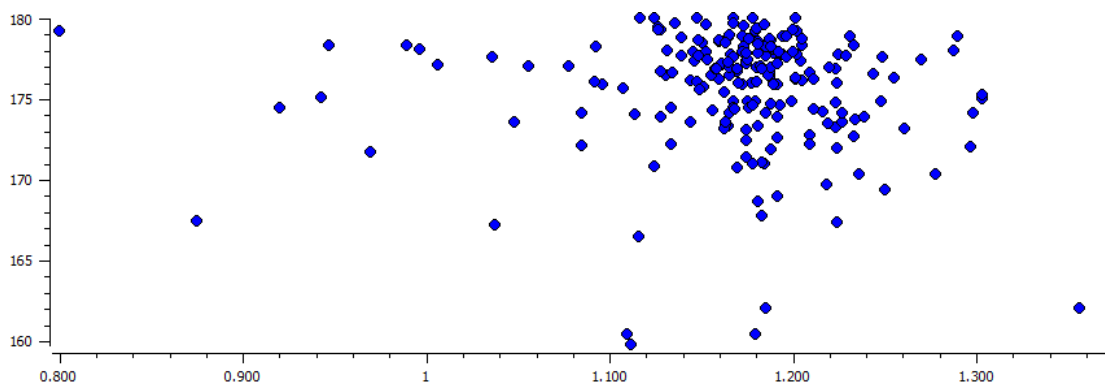


Figura V. 3. Gráfico de correlación entre el ángulo Re-N-O (en °) y la distancia N-O (en Å) en nitrosilcomplejos de renio con IC = 6 (en base a 212 fragmentos {ReNO} encontrados en 159 estructuras cristalinas).

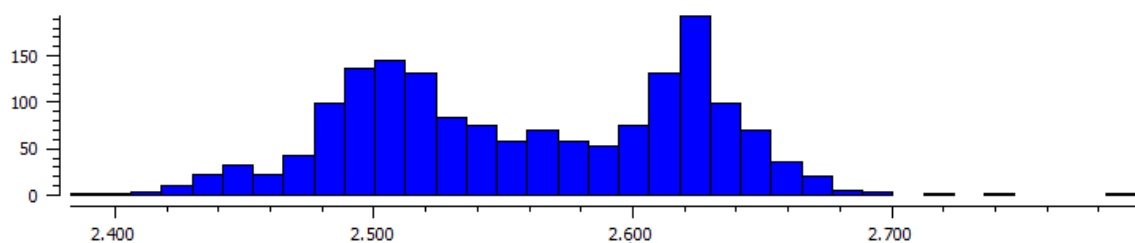


Figura V. 4. Histograma de las distancias Re-Br (en Å) en nitrosilcomplejos de renio (740 fragmentos {ReNO} de 565 estructuras cristalinas encontradas).

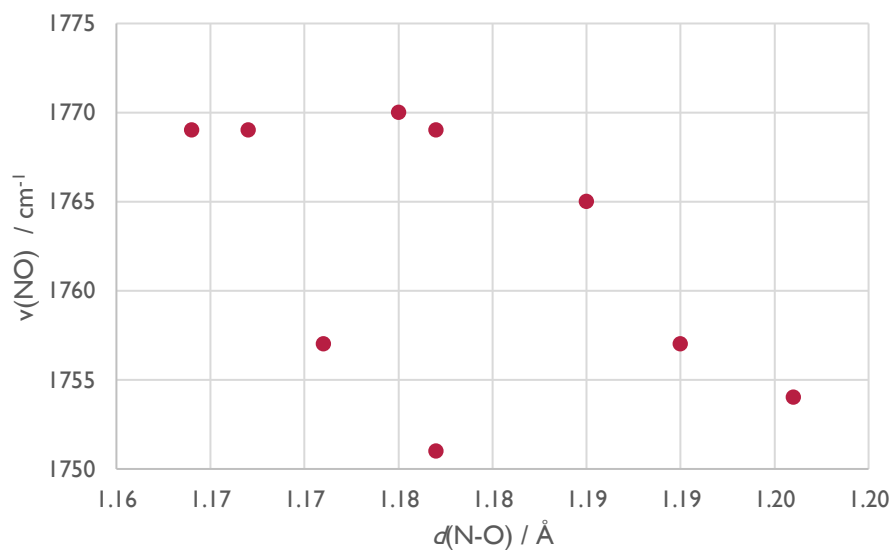


Figura V. 5. Gráfico de correlación entre la energía de la frecuencia de estiramiento del N-O y la distancia de enlace entre dichos átomos.

### The Cambridge Structural Database

C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* (2016). B72, 171-179

### Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures

C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008

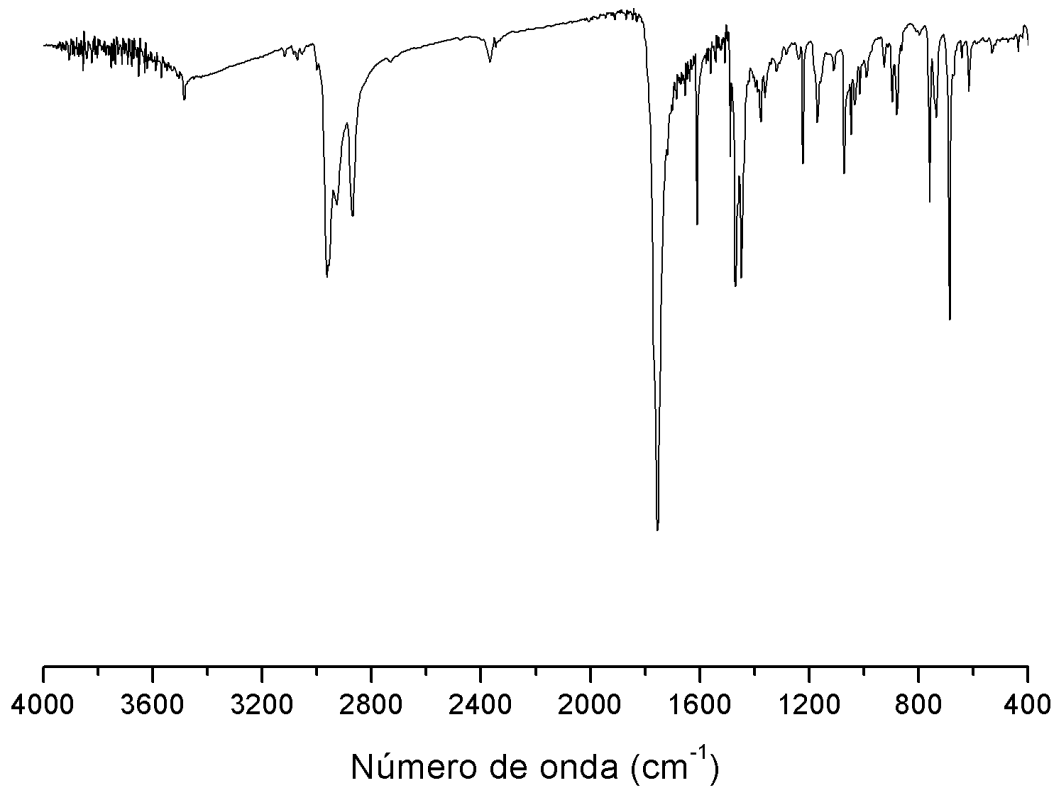
Ésta búsqueda en la CSD fue realizada en febrero de 2020.



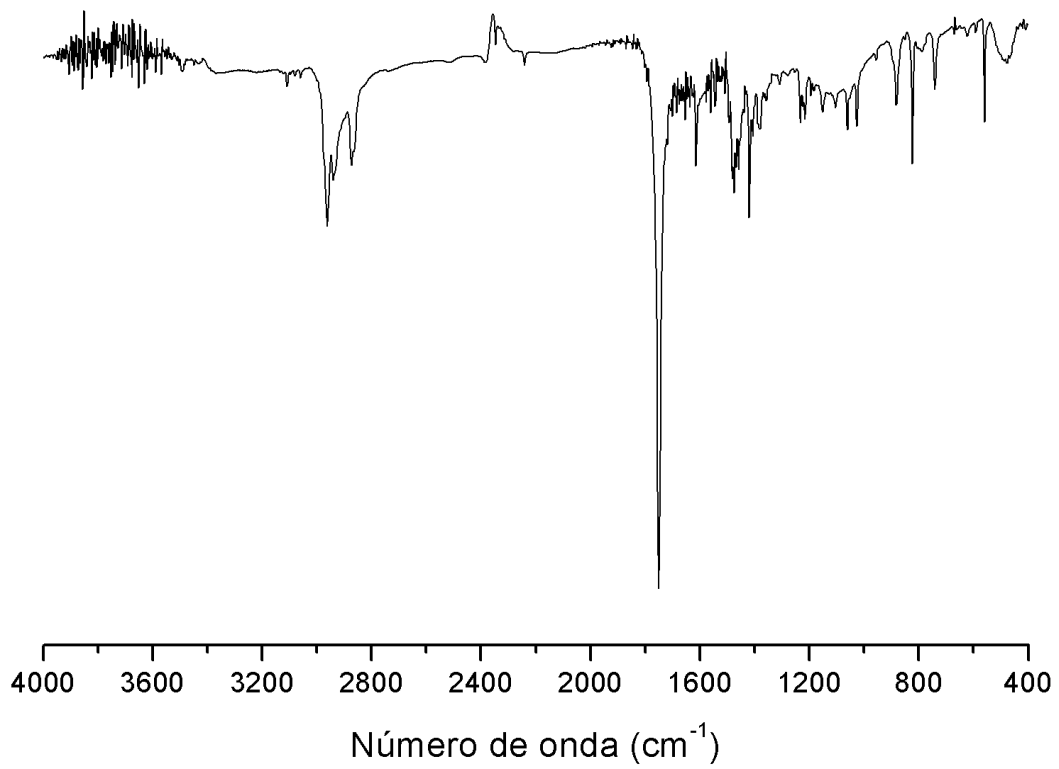




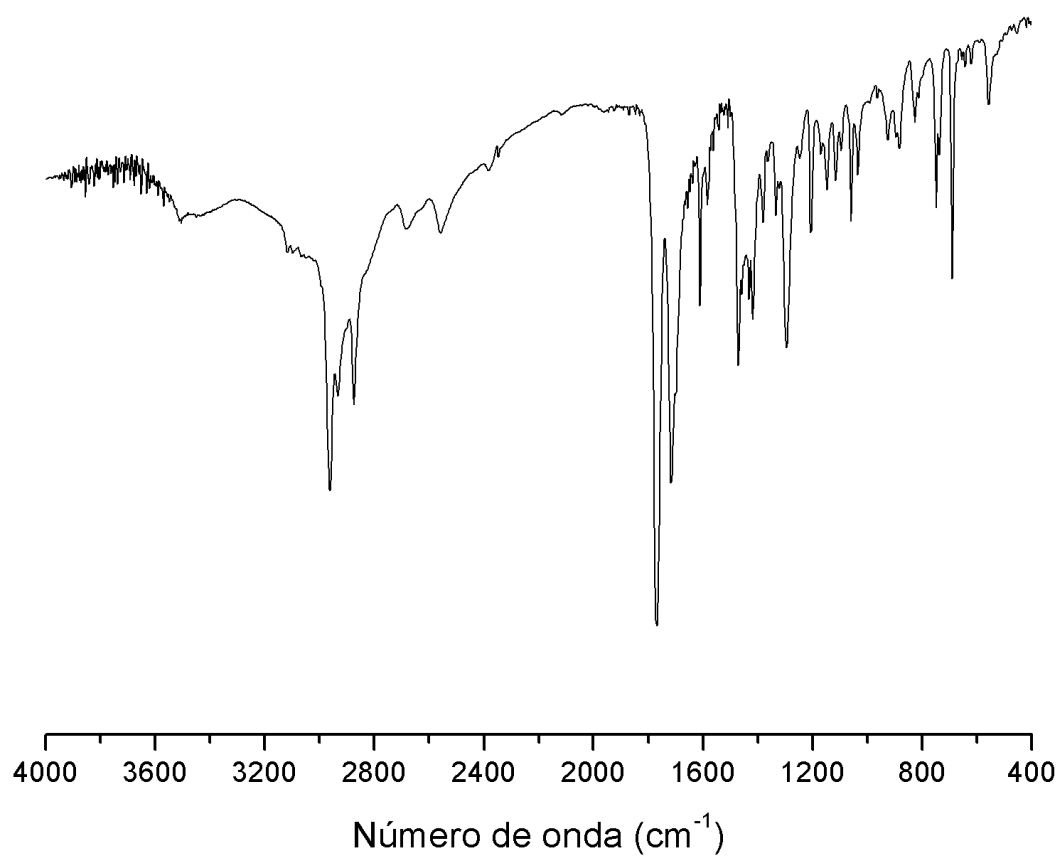
Compuesto (1)



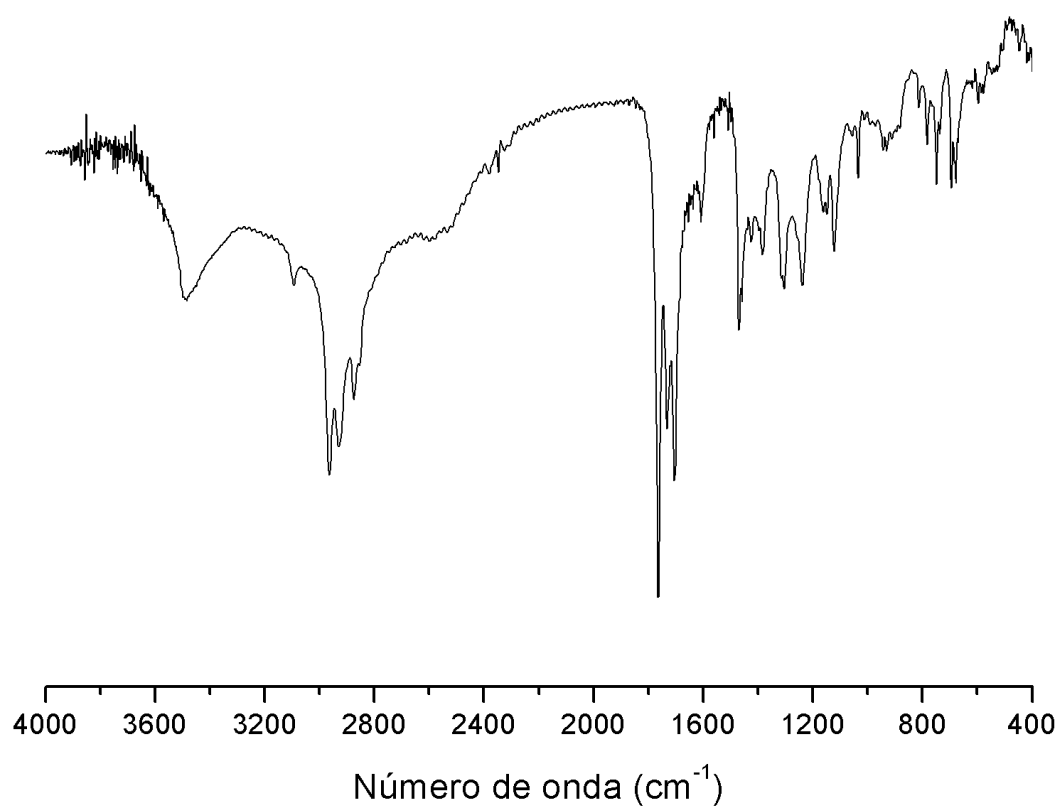
Compuesto (2)



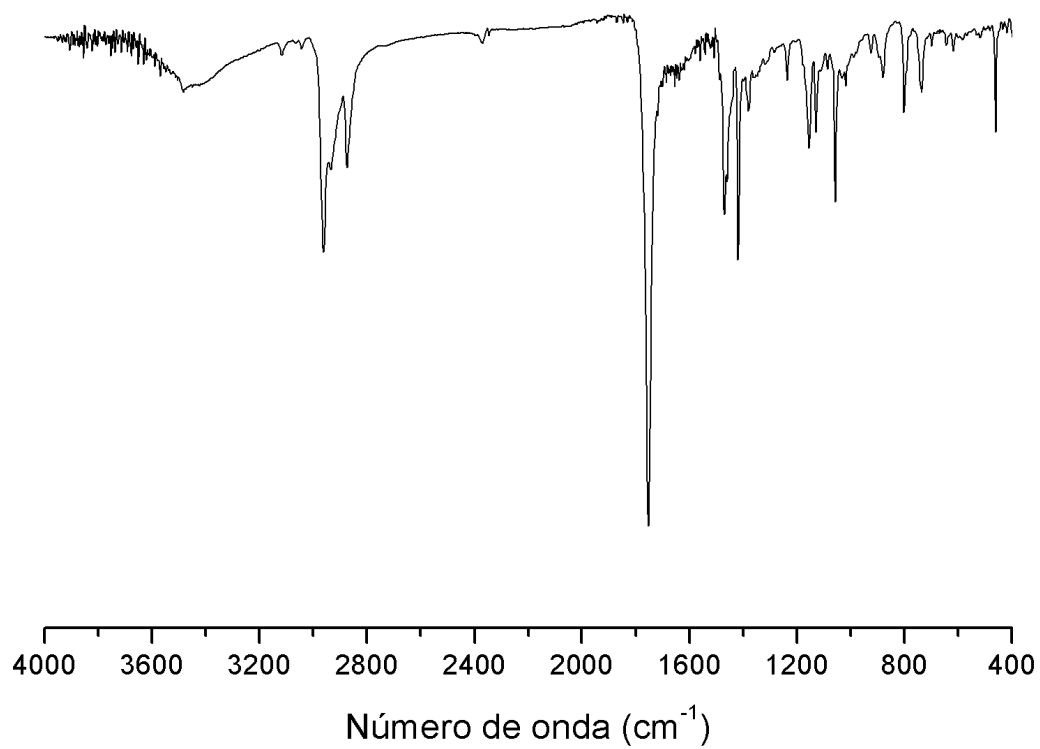
Compuesto (3)



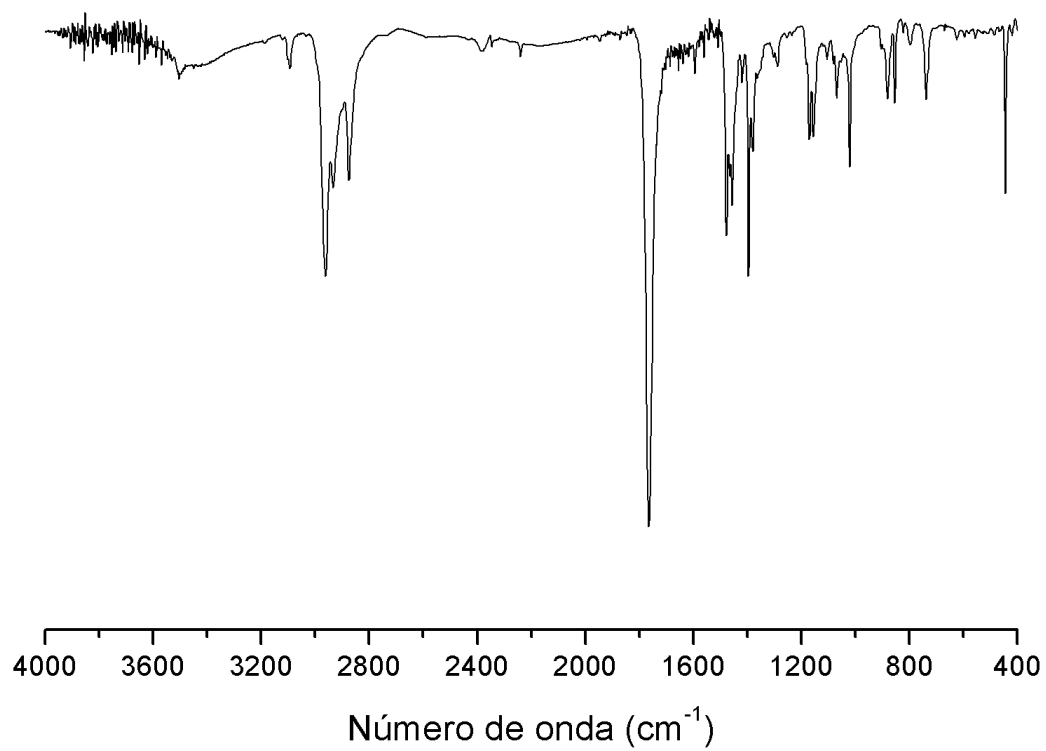
Compuesto (4)



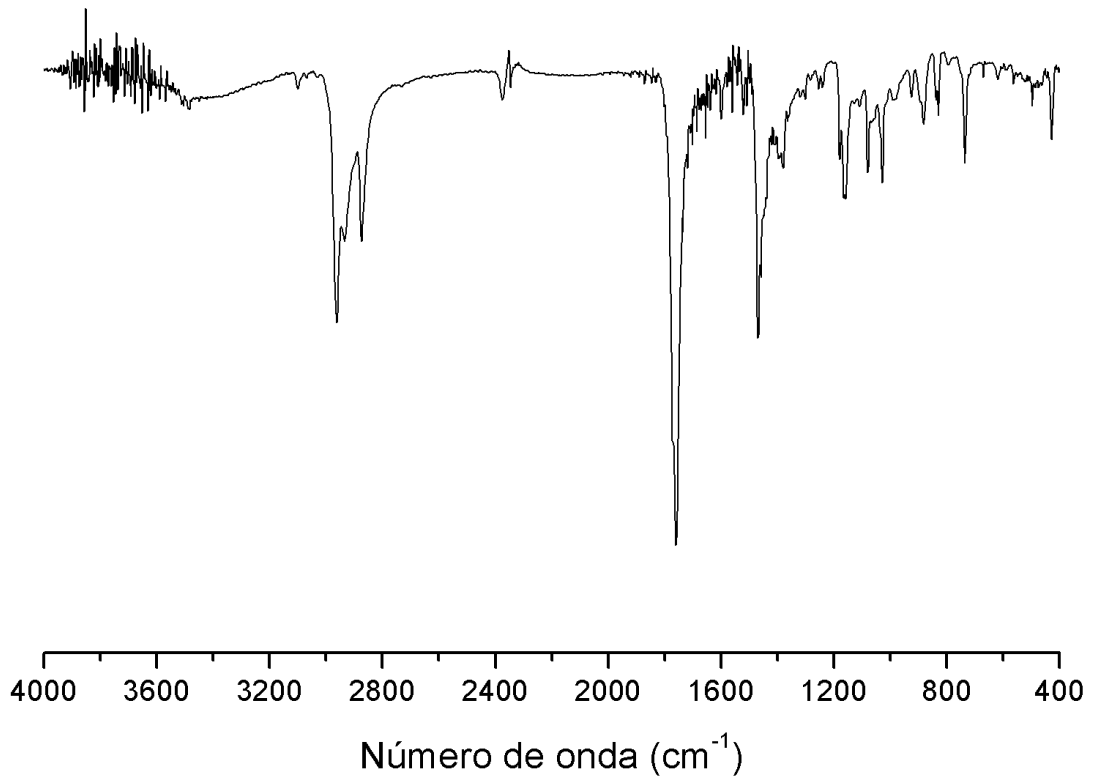
Compuesto (5)



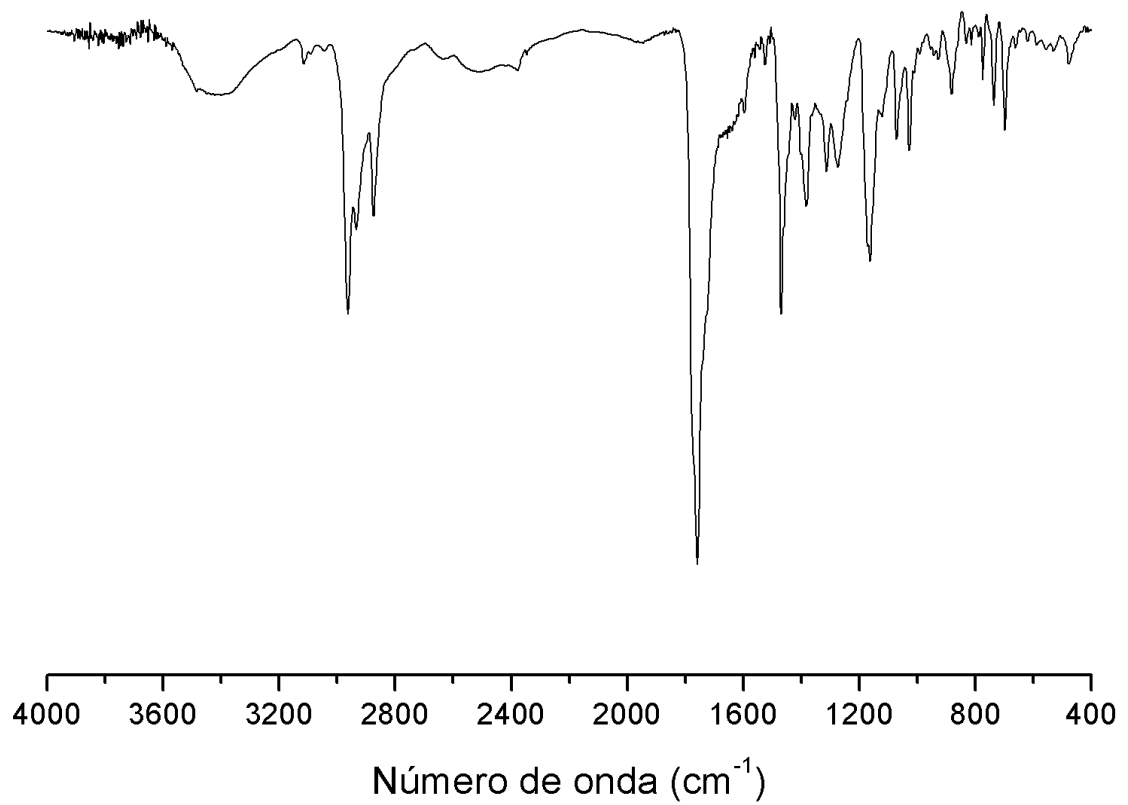
Compuesto (6)



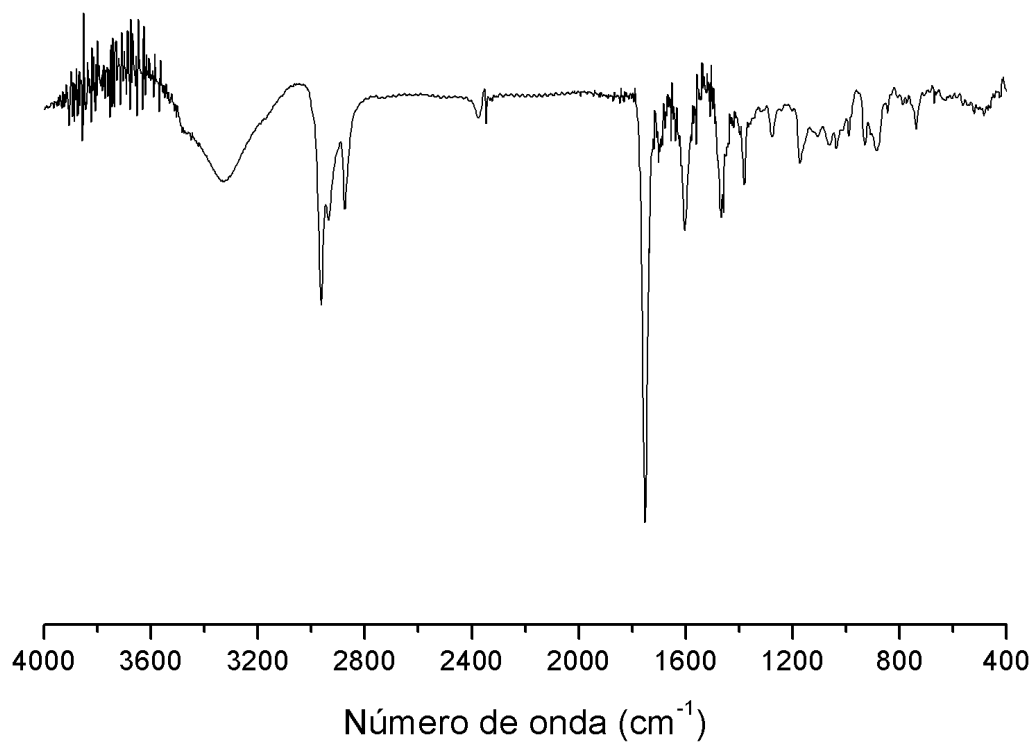
Compuesto (7)



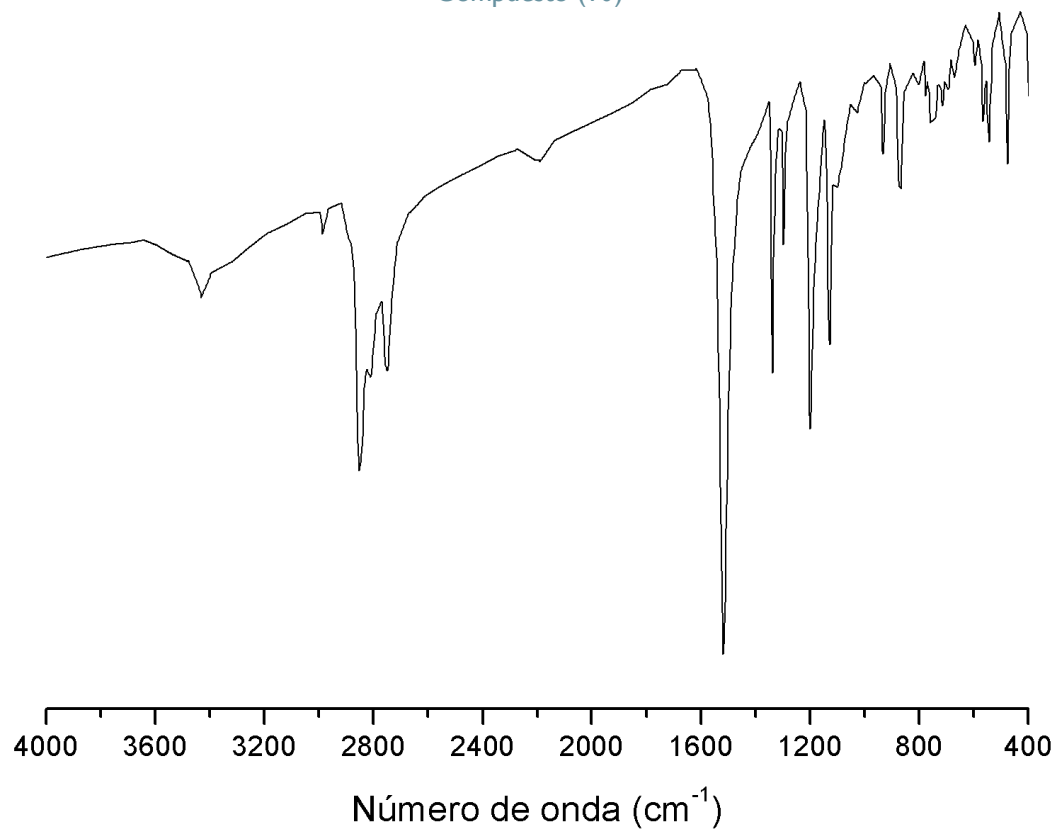
Compuesto (8)



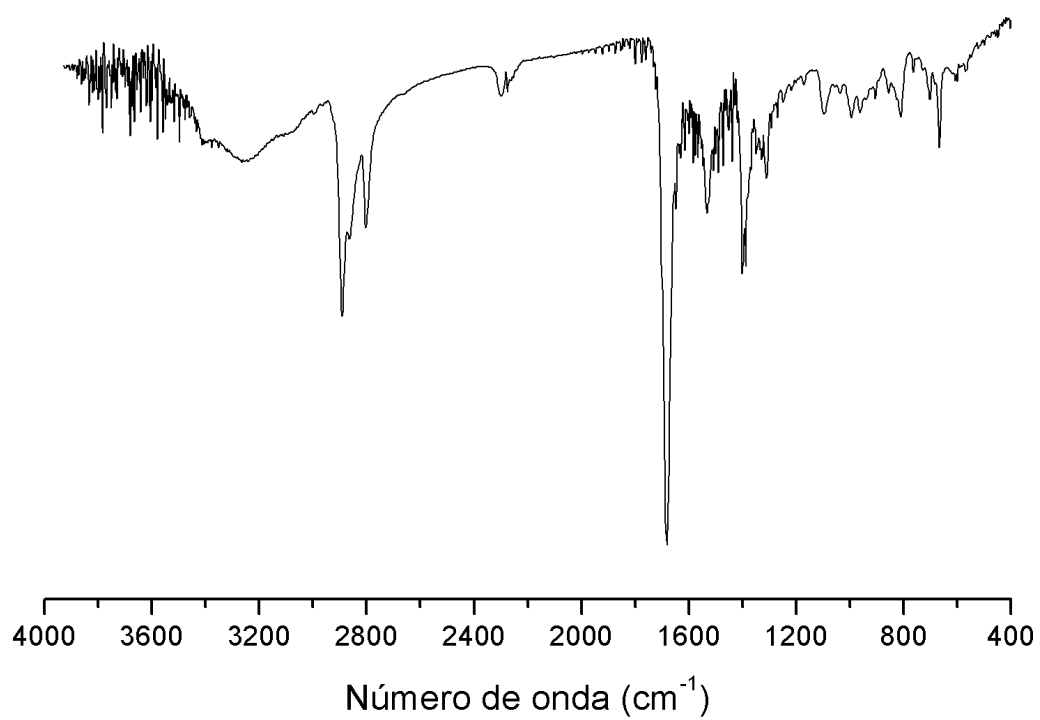
Compuesto (9)



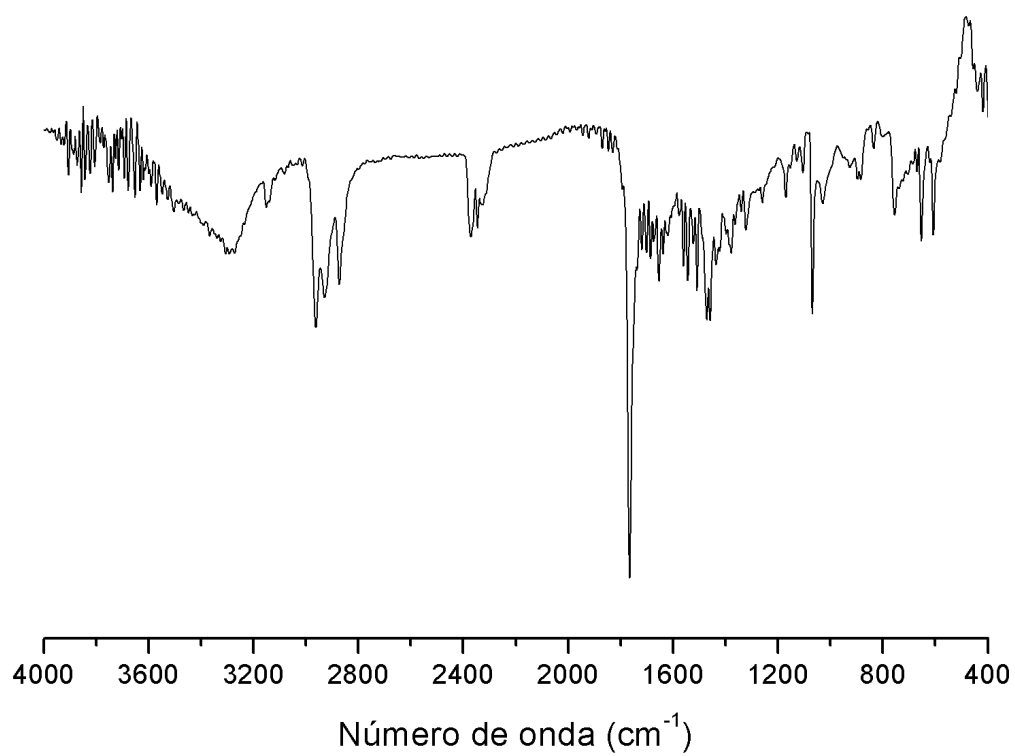
Compuesto (10)



Compuesto (I1)

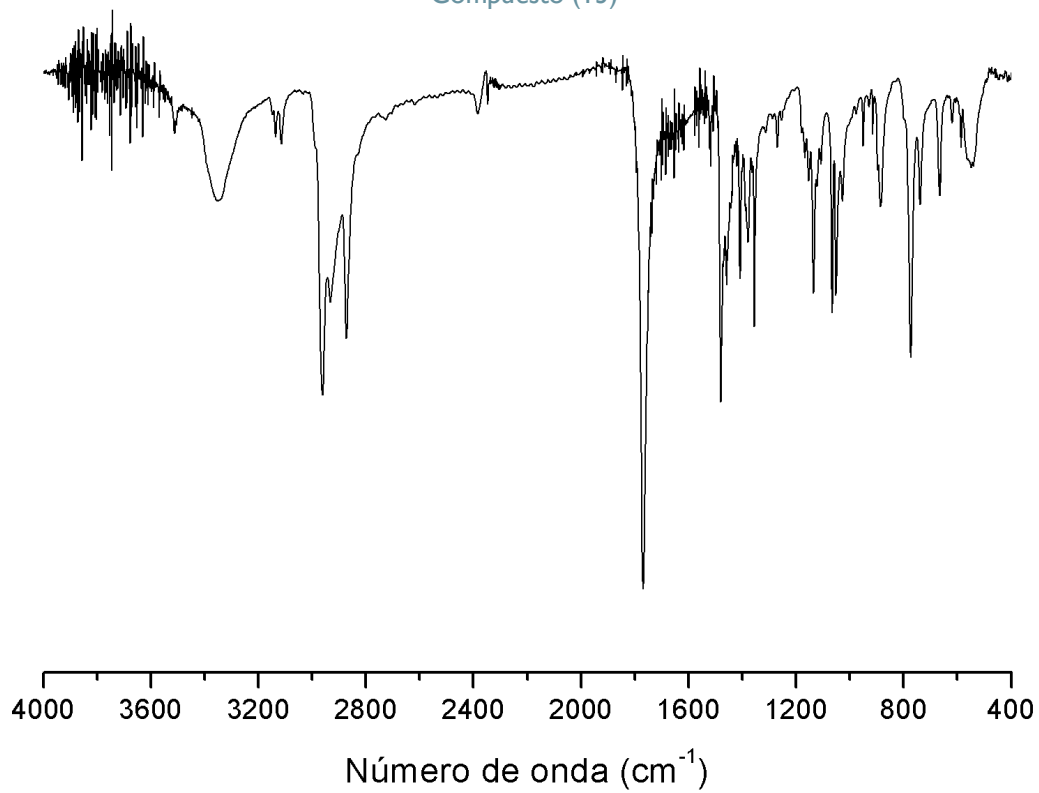


Compuesto (I2)

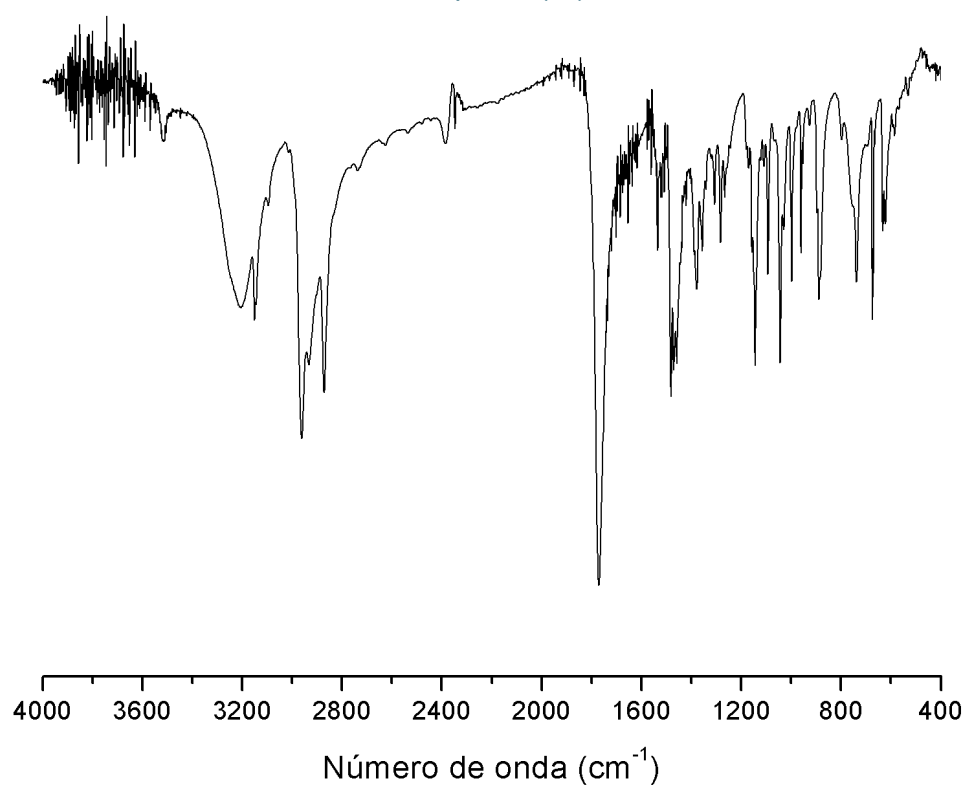




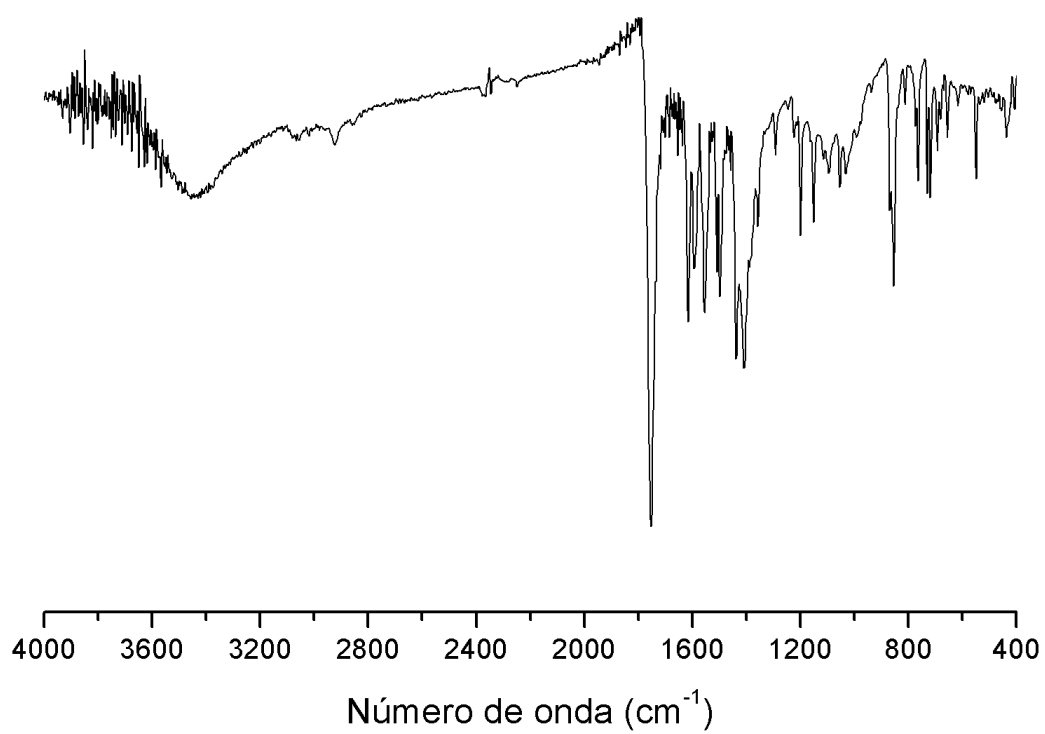
Compuesto (13)



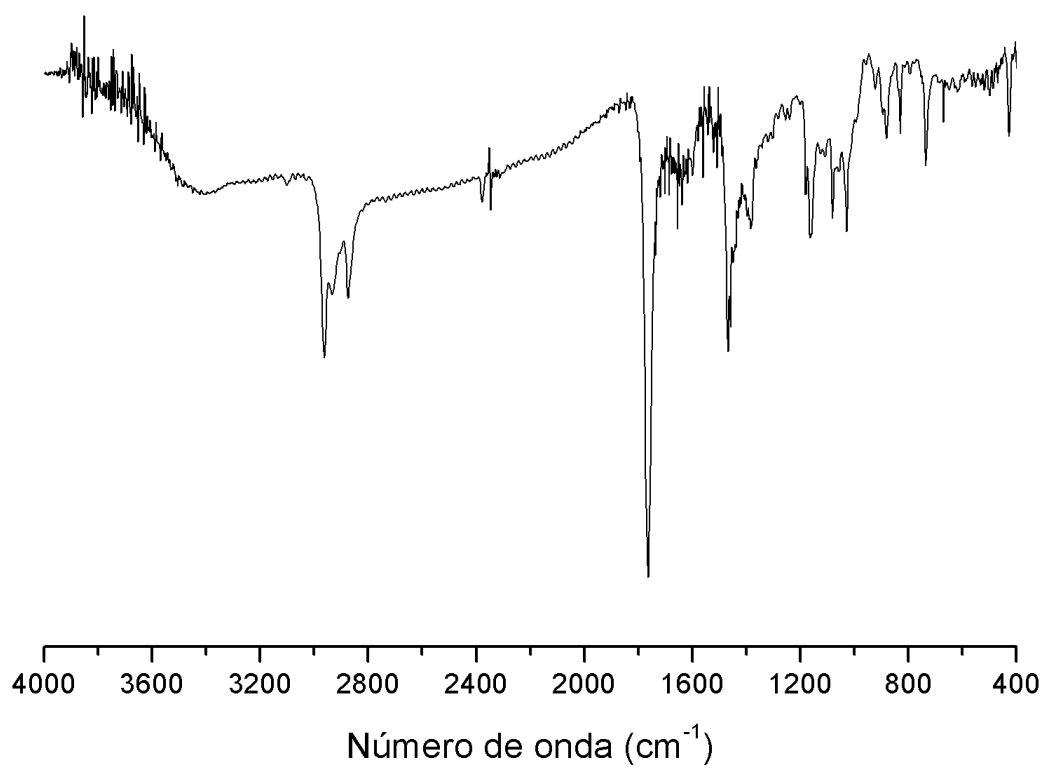
Compuesto (14)



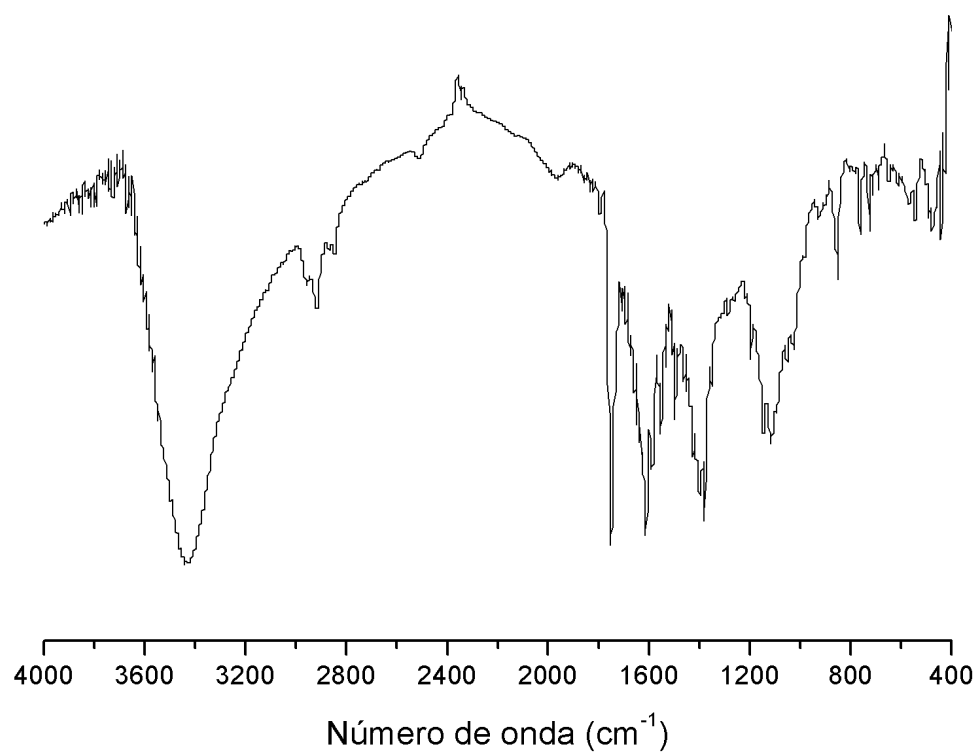
Compuesto (3a)



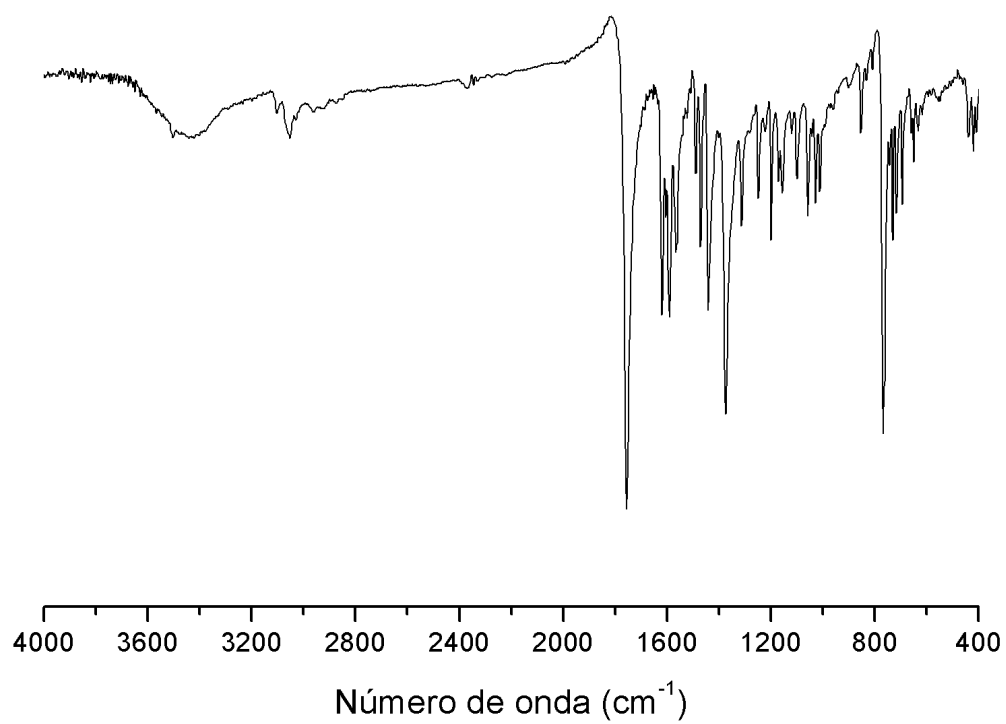
Compuesto (3b)



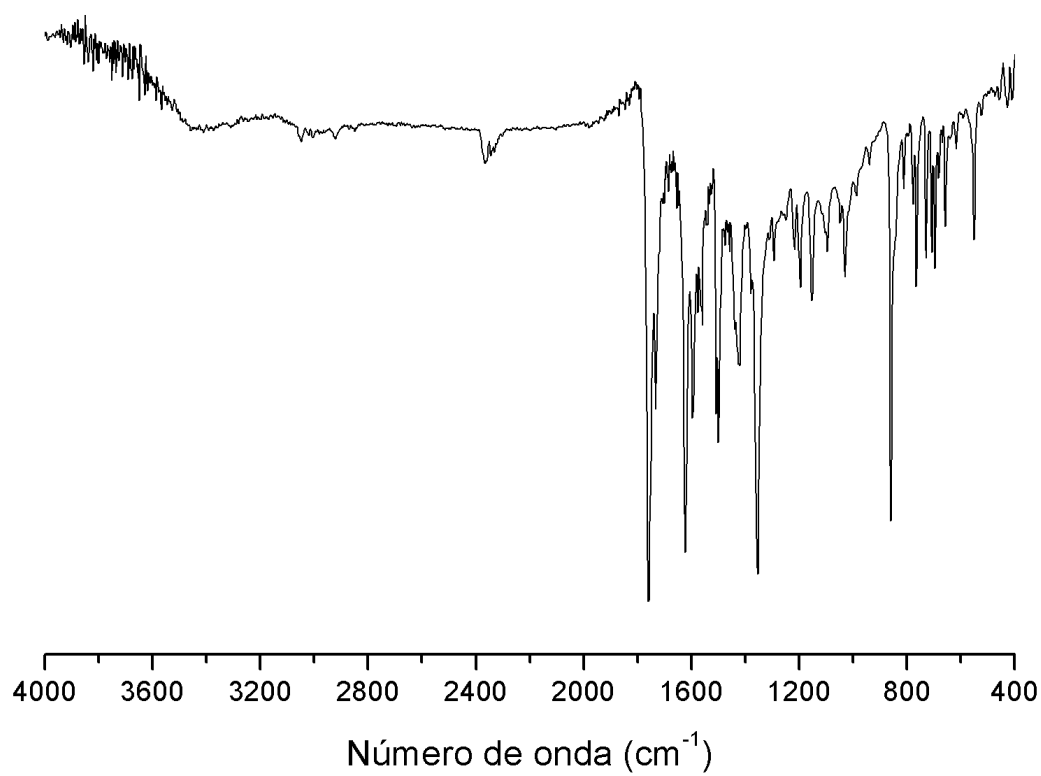
Compuesto (3c)



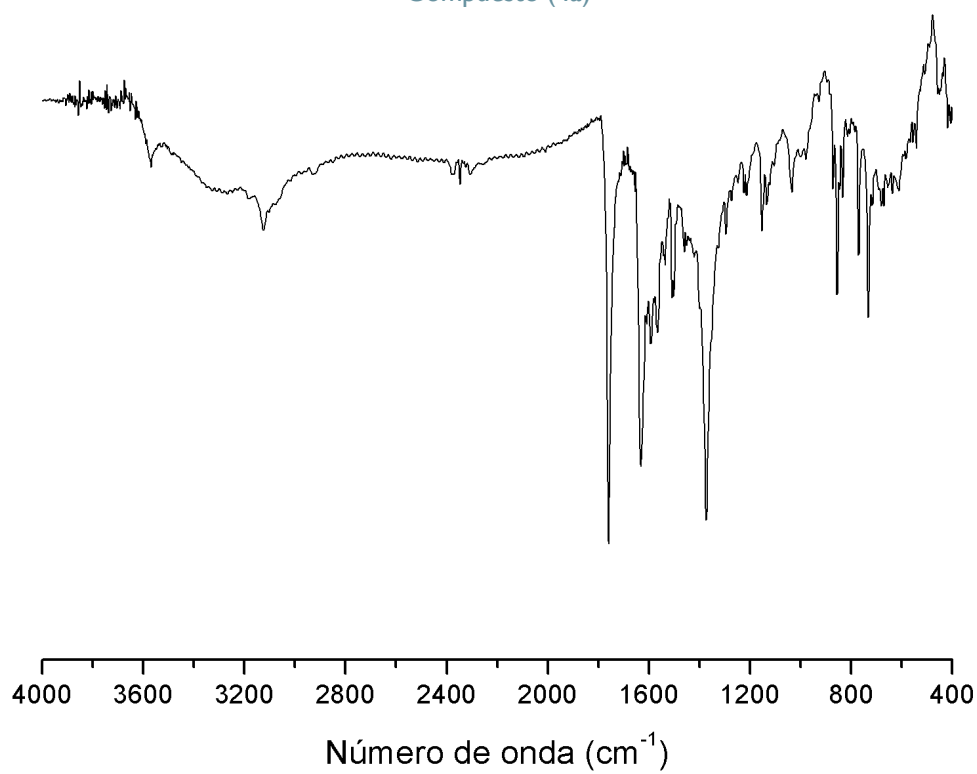
Compuesto (3d)



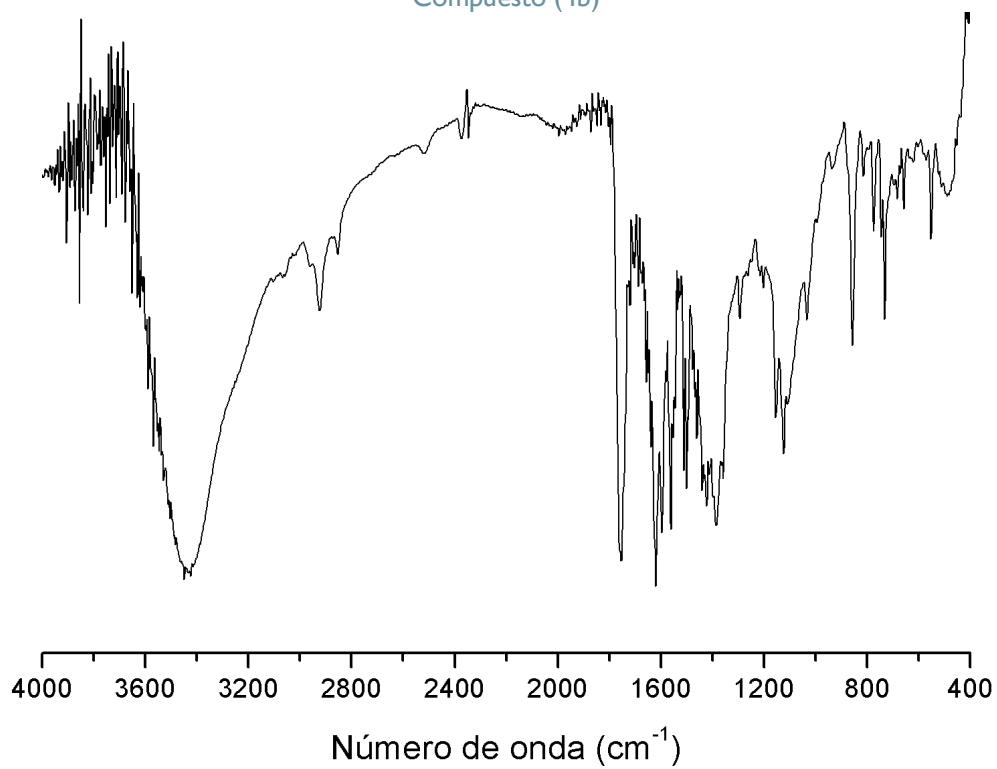
Compuesto (3e)



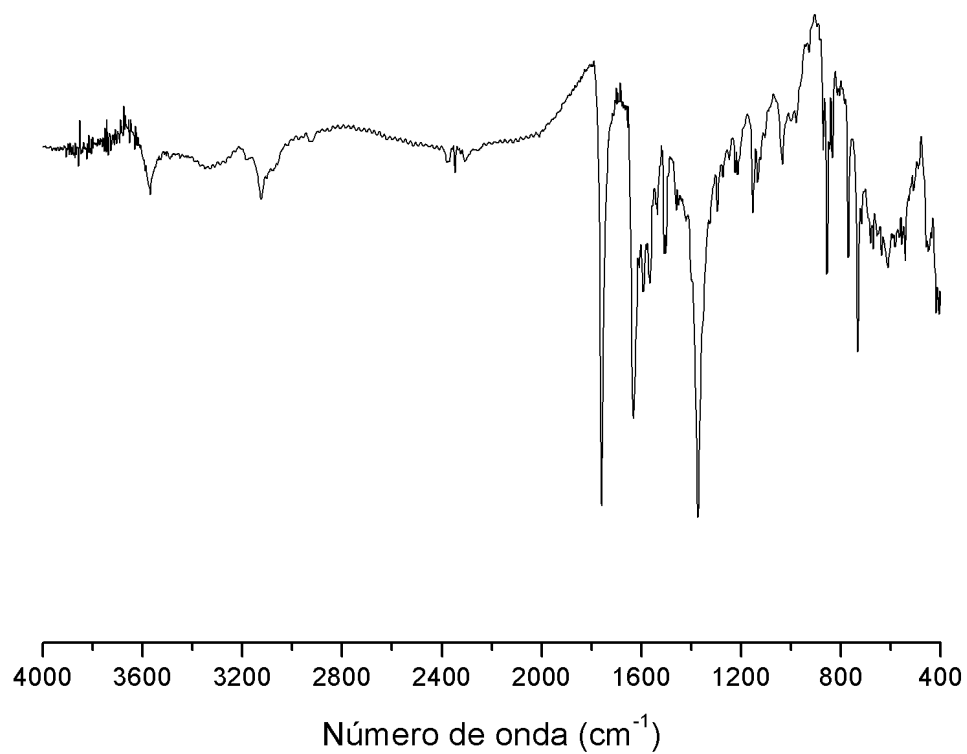
Compuesto (4a)



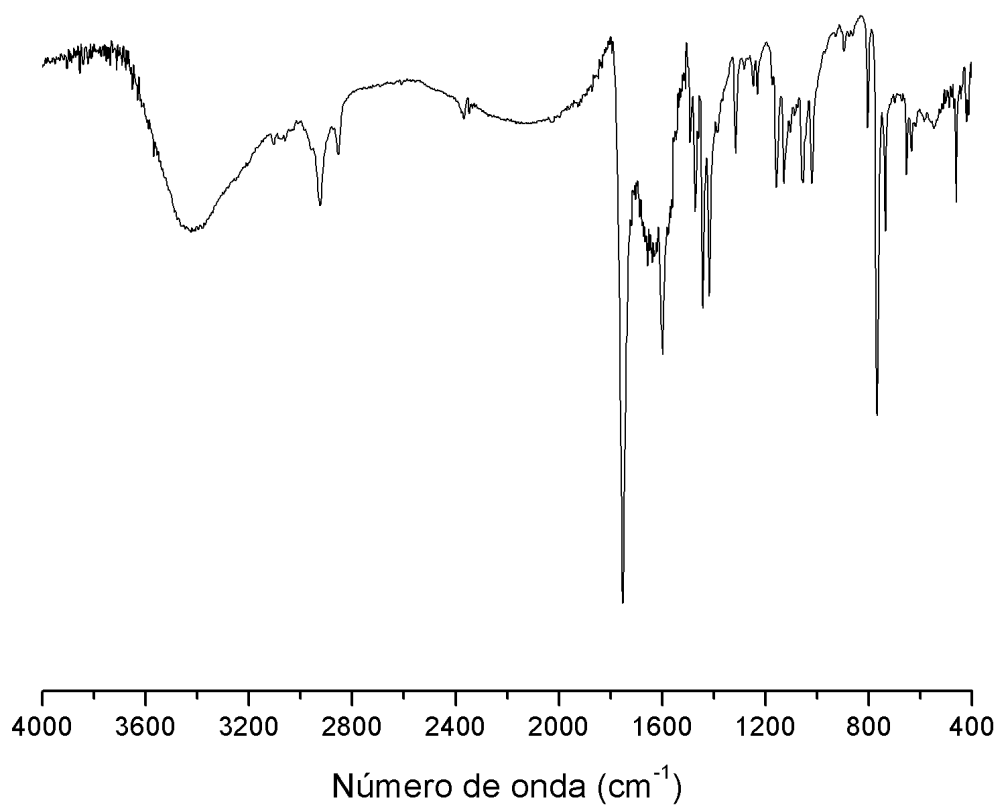
Compuesto (4b)



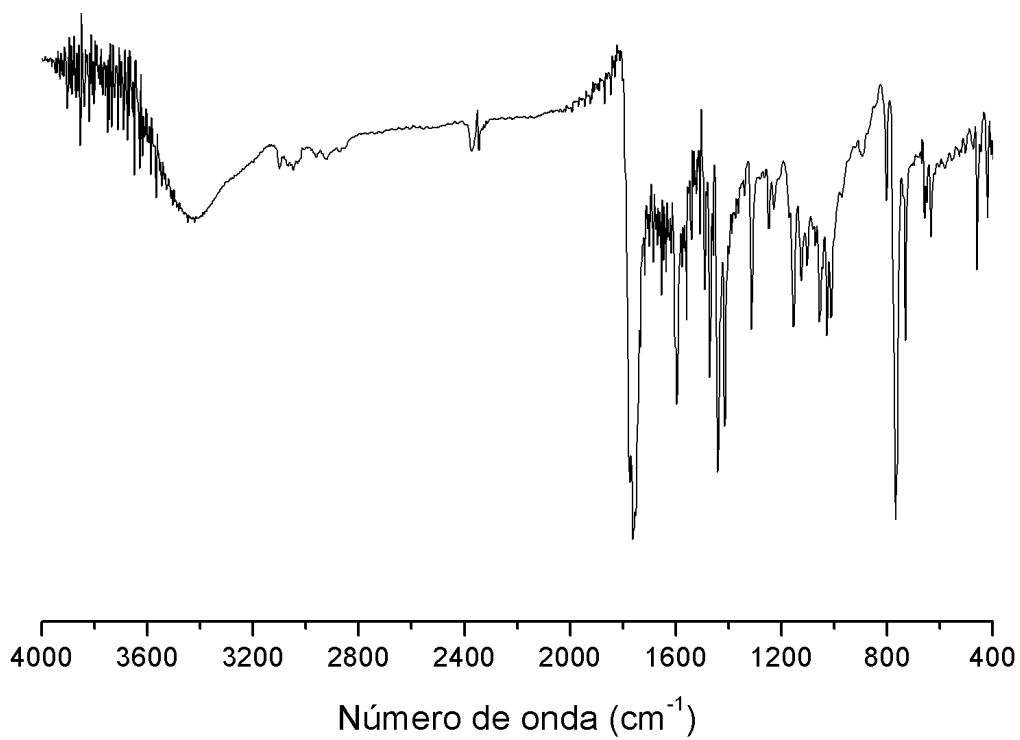
Compuesto (4c)



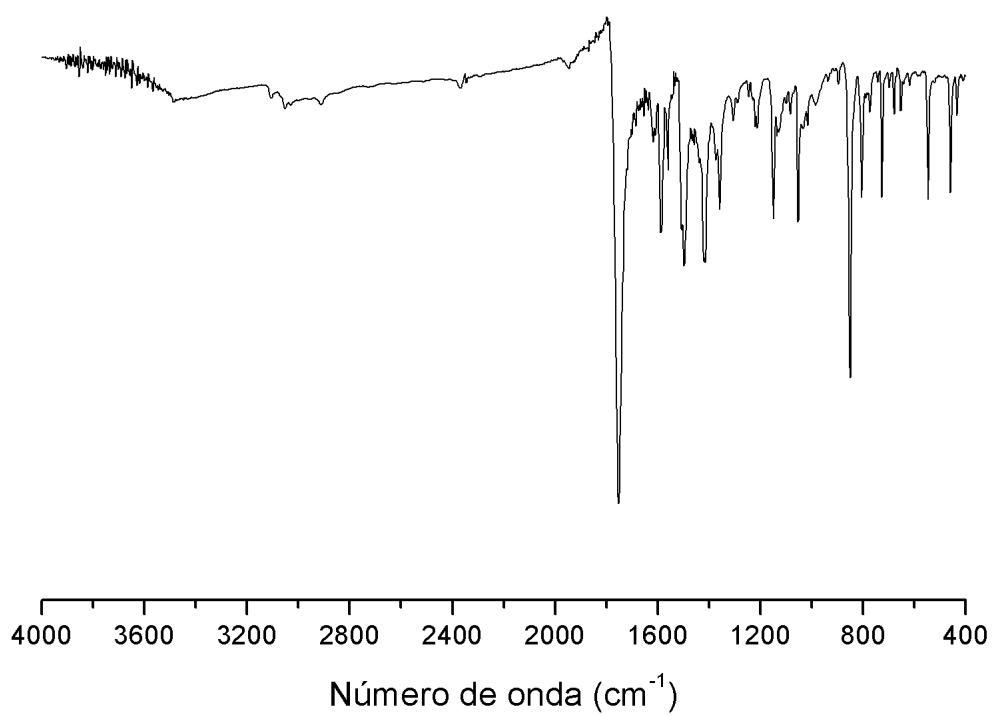
Compuesto (5a)



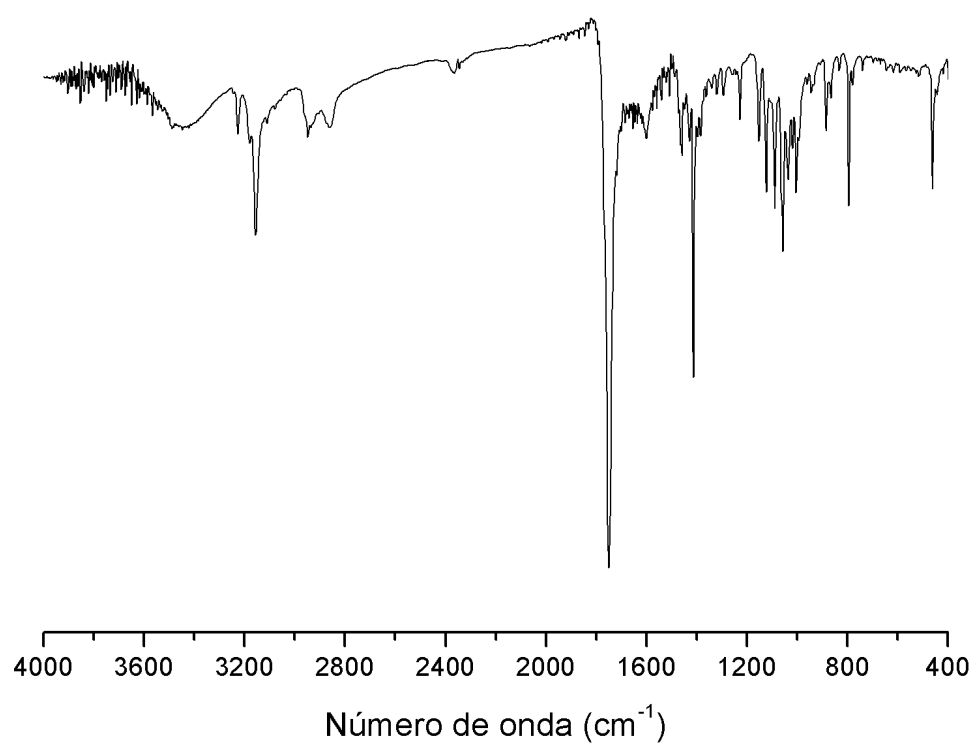
Compuesto (5b)



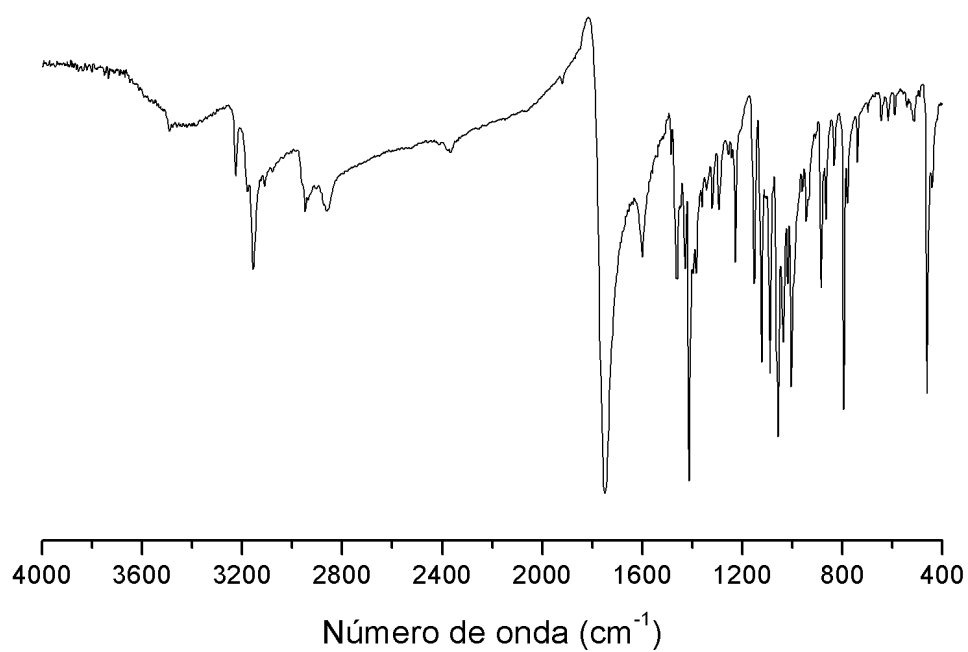
Compuesto (5c)



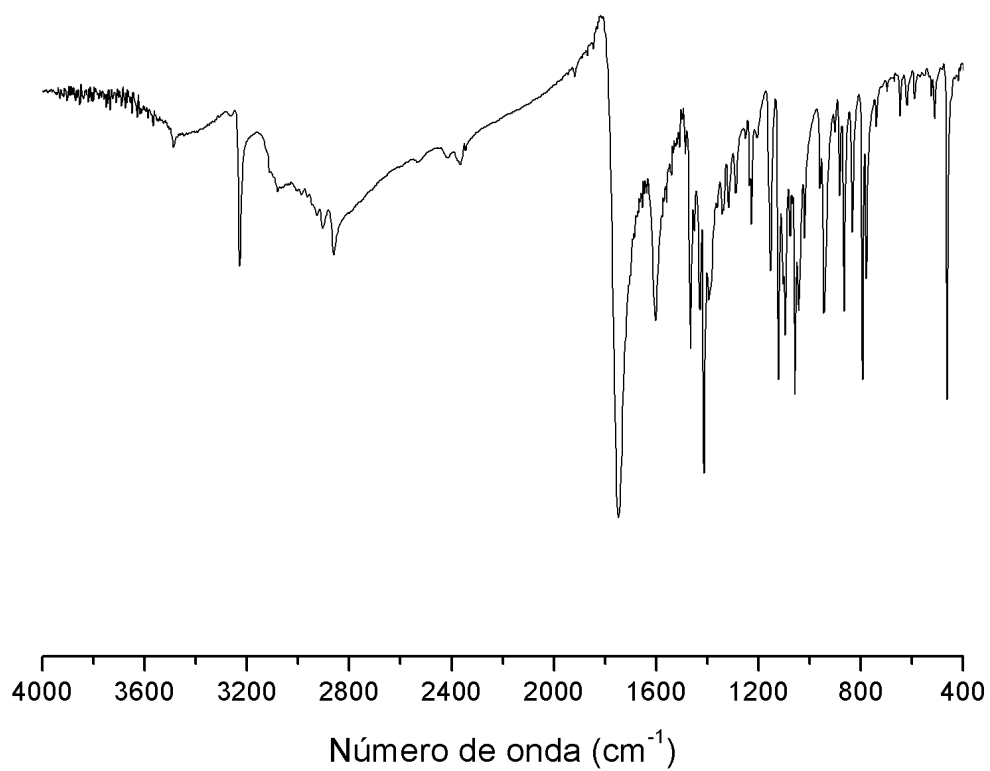
Compuesto (5d)



Compuesto (5e)



Compuesto (5f)



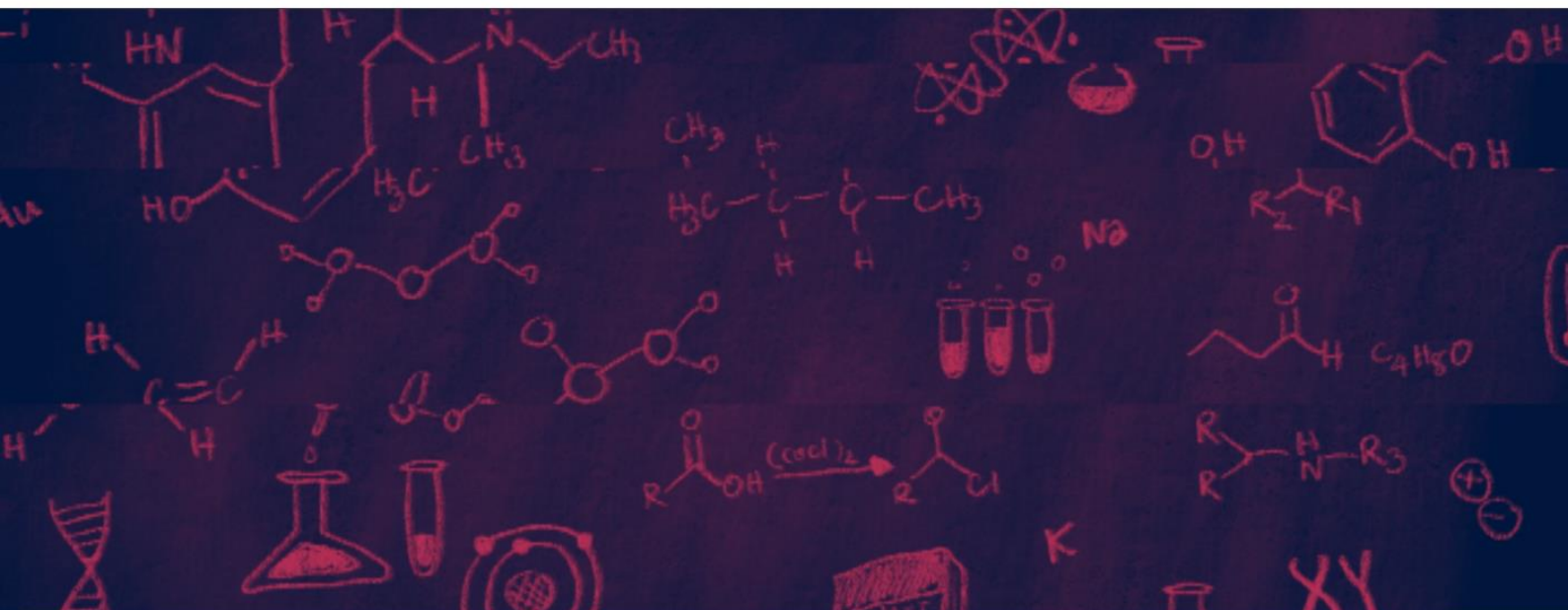


---

# APÉNDICE VII

---

## Gráficos de medidas magnéticas





Este apéndice contiene los gráficos de curvas de  $\chi_M T$  medidos en función de la temperatura para compuestos mononucleares.

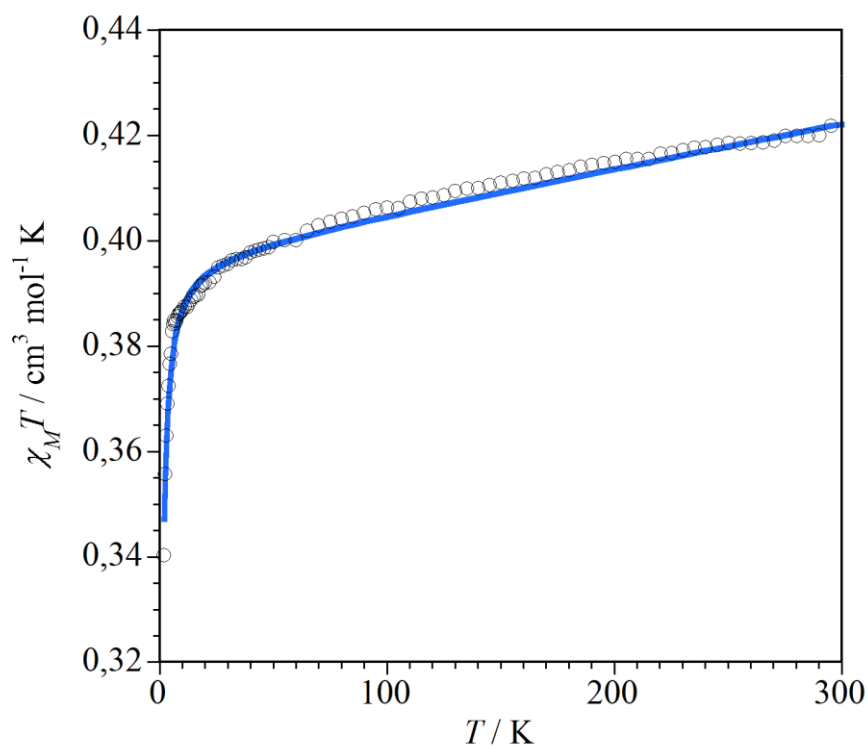


Figura VII. 1. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del complejo 1.

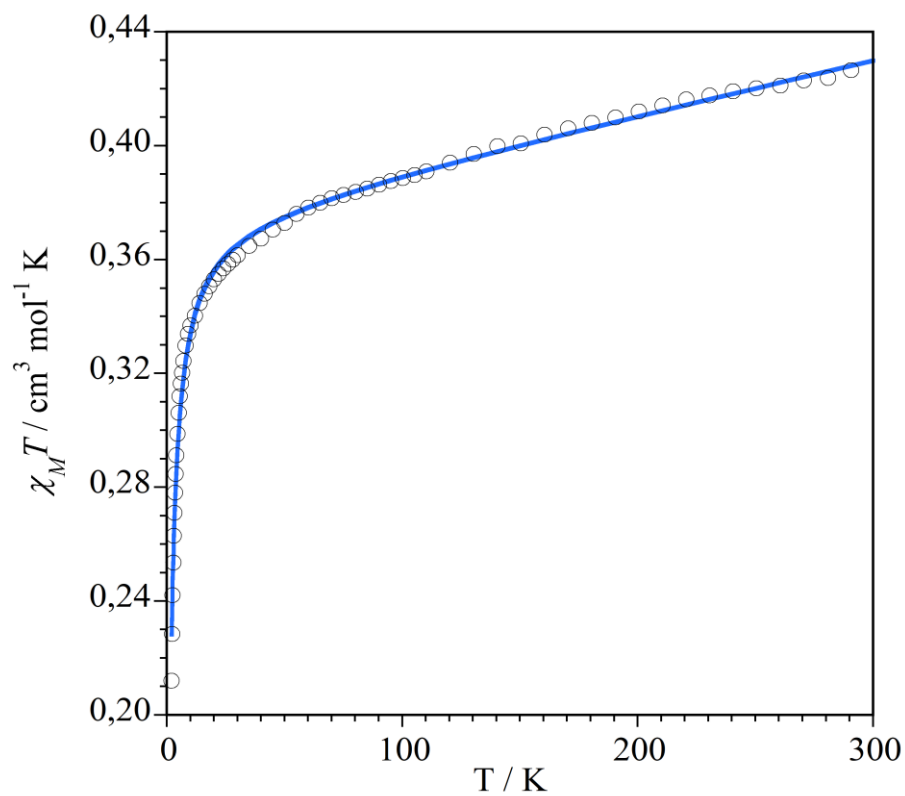


Figura VII. 2. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 2.

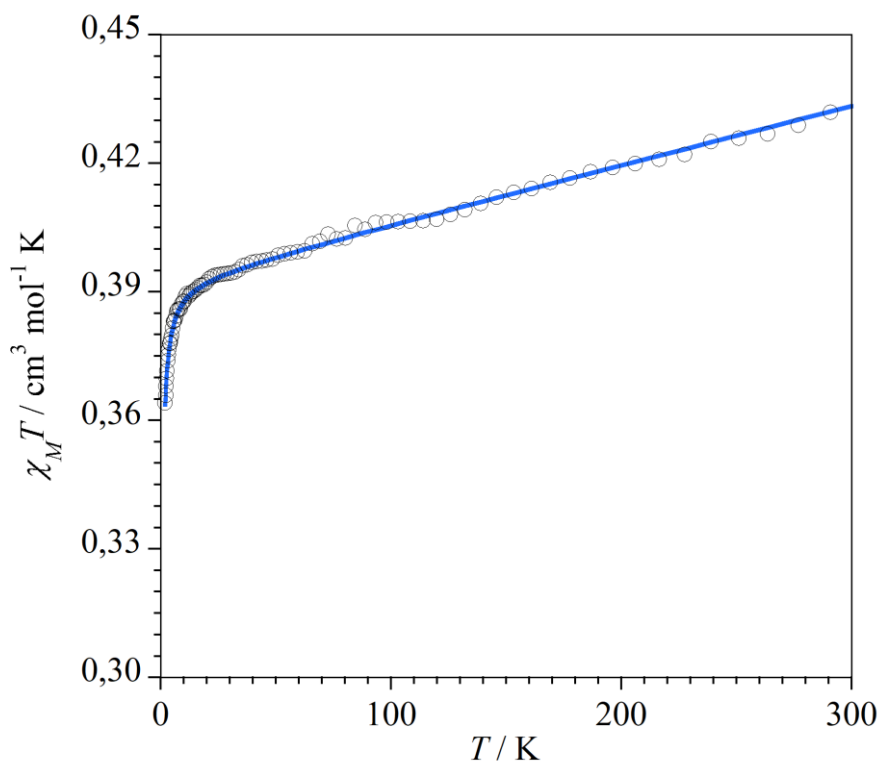


Figura VII. 3. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 3.

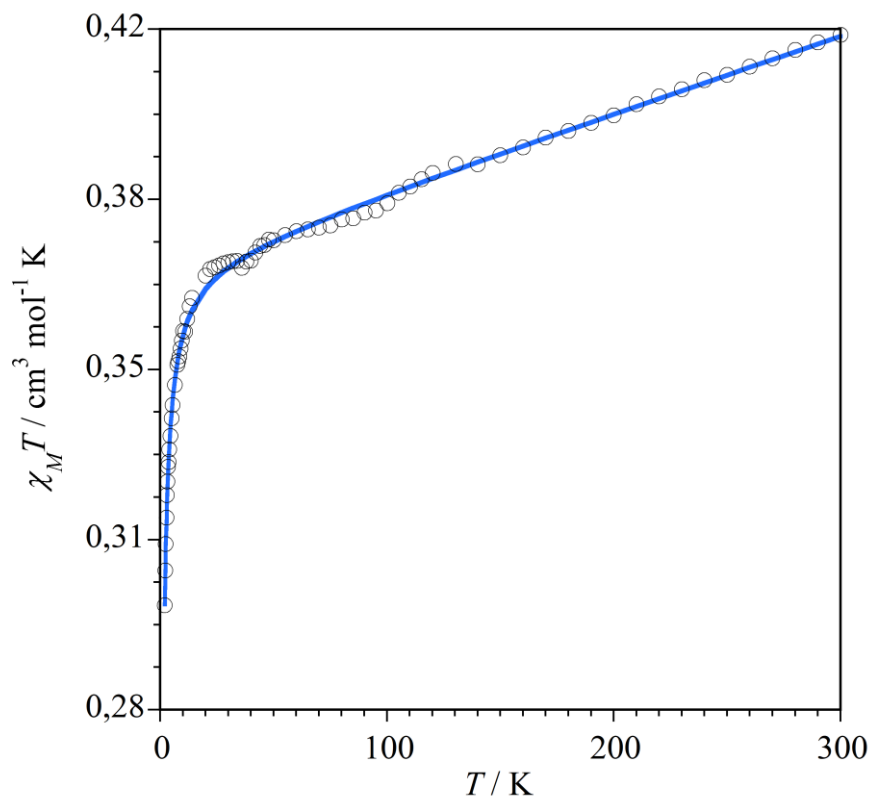


Figura VII. 4. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 4.

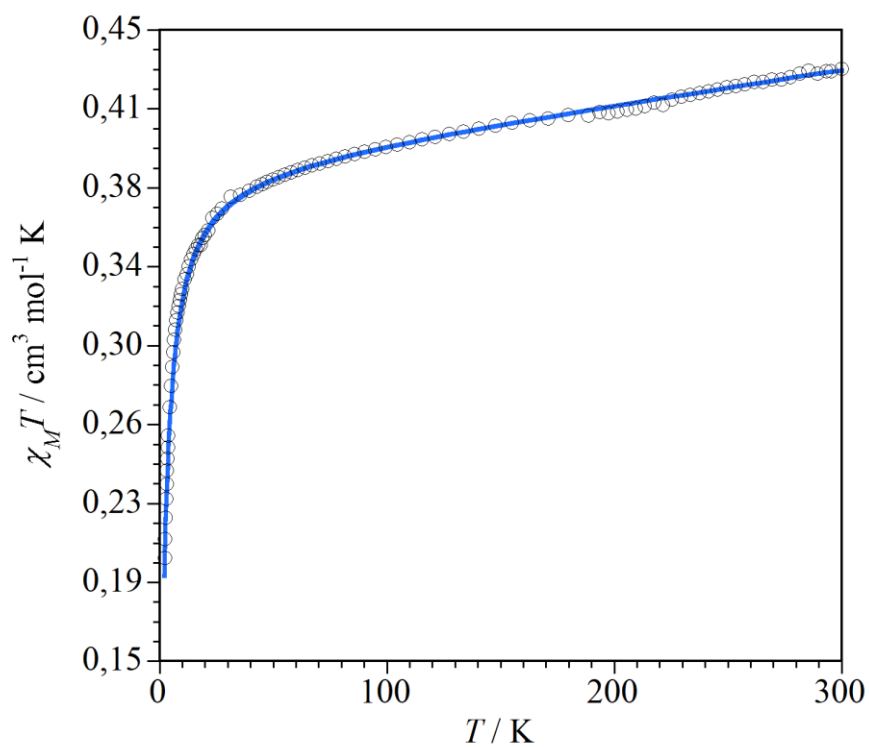


Figura VII. 5. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 5.

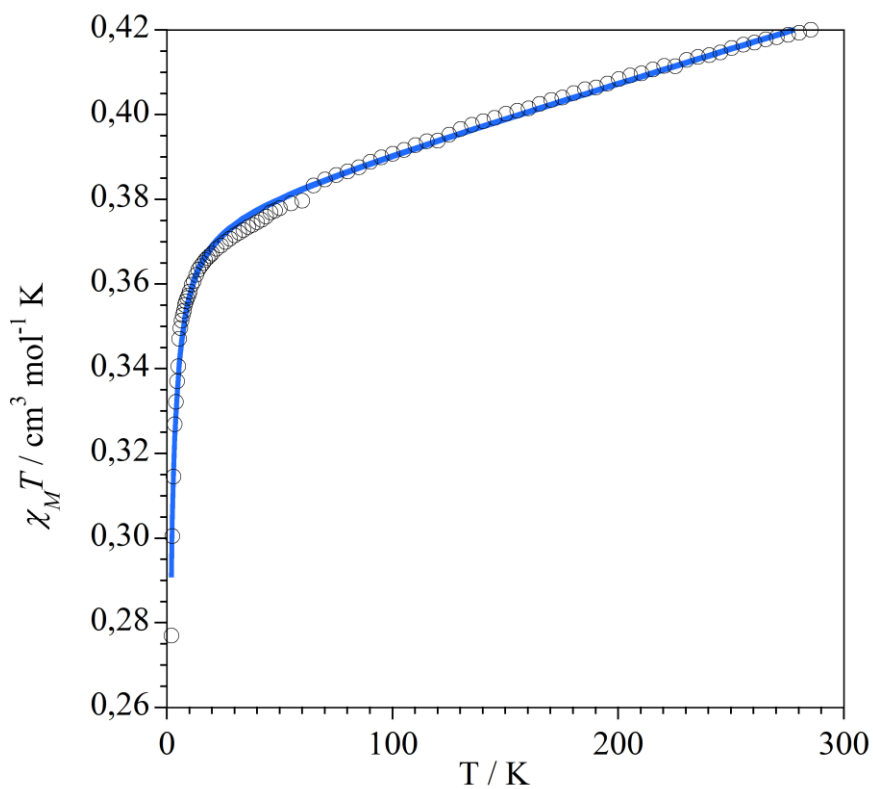


Figura VII. 6. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 6.

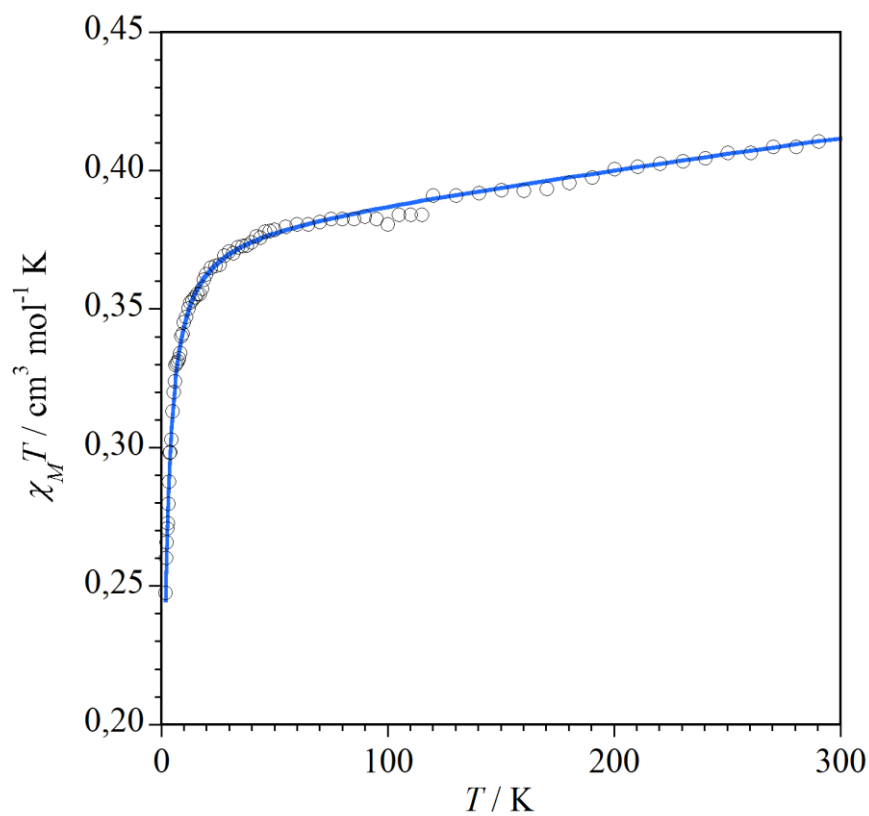


Figura VII. 7. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 7.

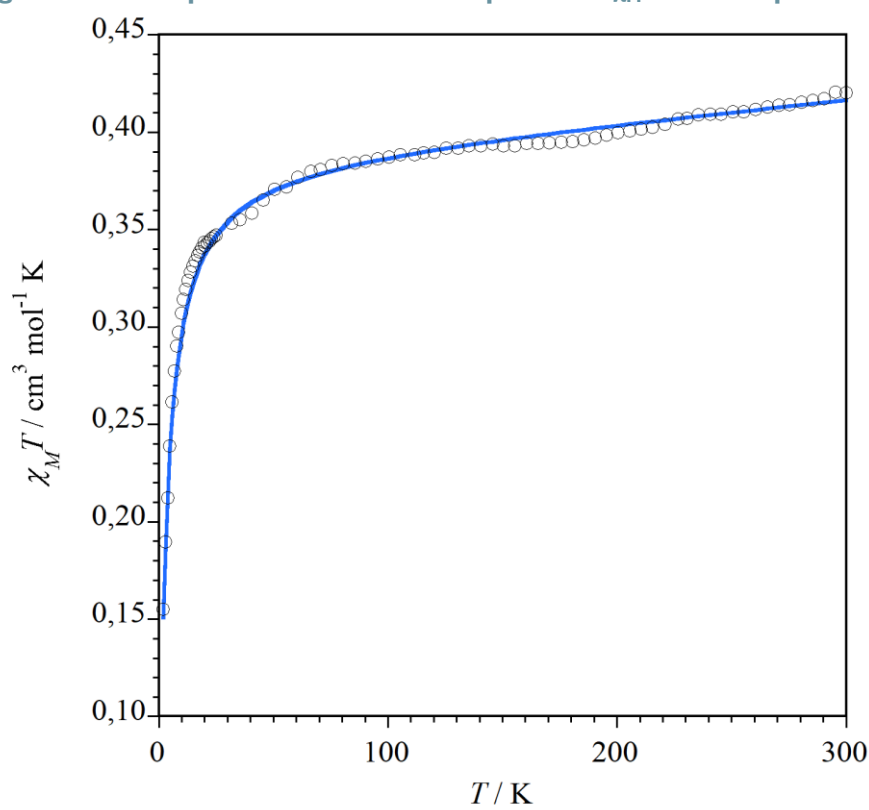


Figura VII. 8. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 9.

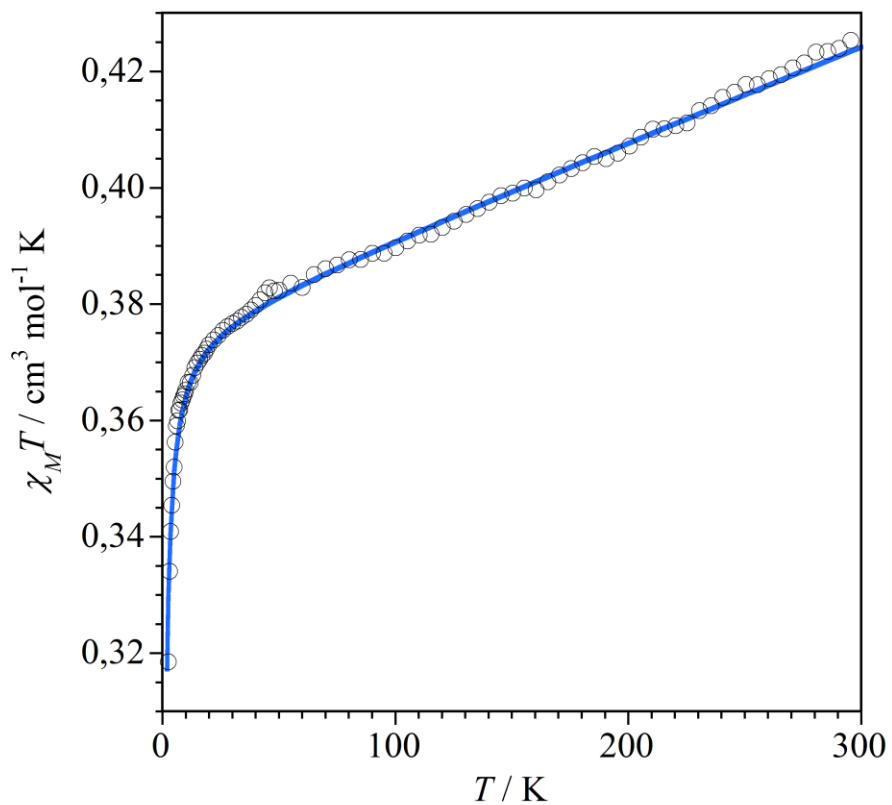


Figura VII. 9. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 10.

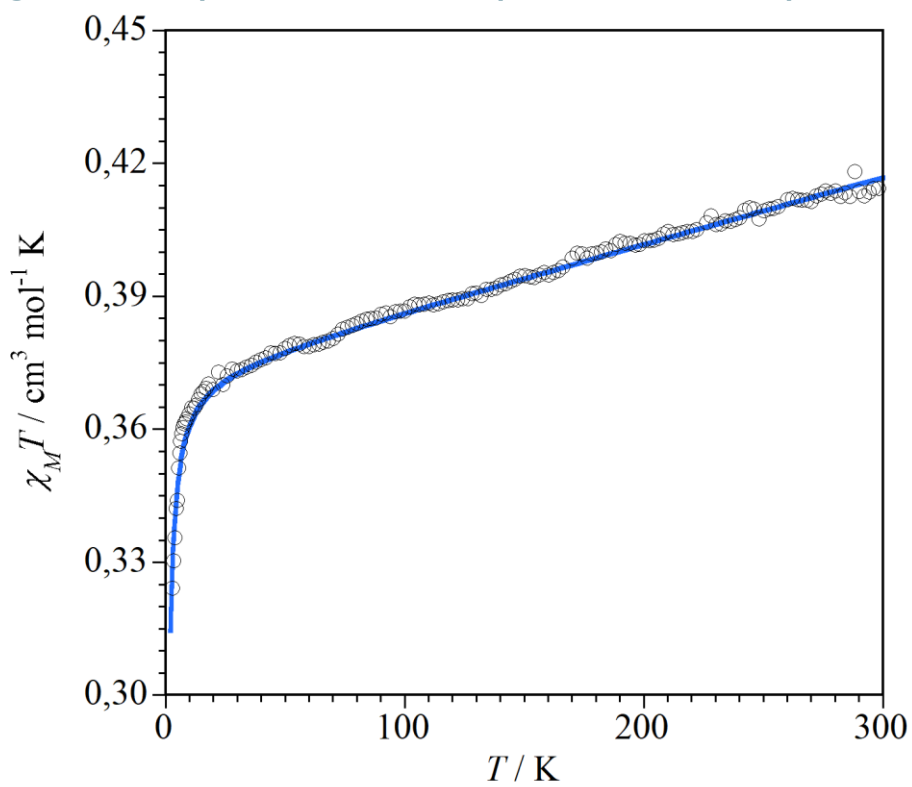


Figura VII. 10. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 11.

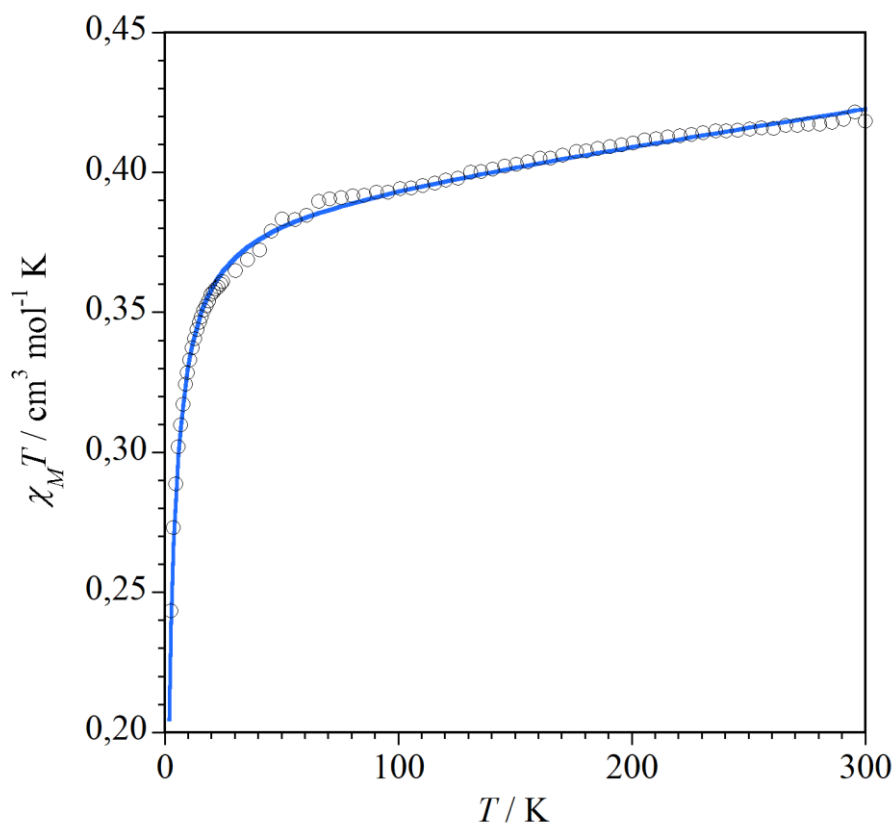


Figura VII. 11. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 12.

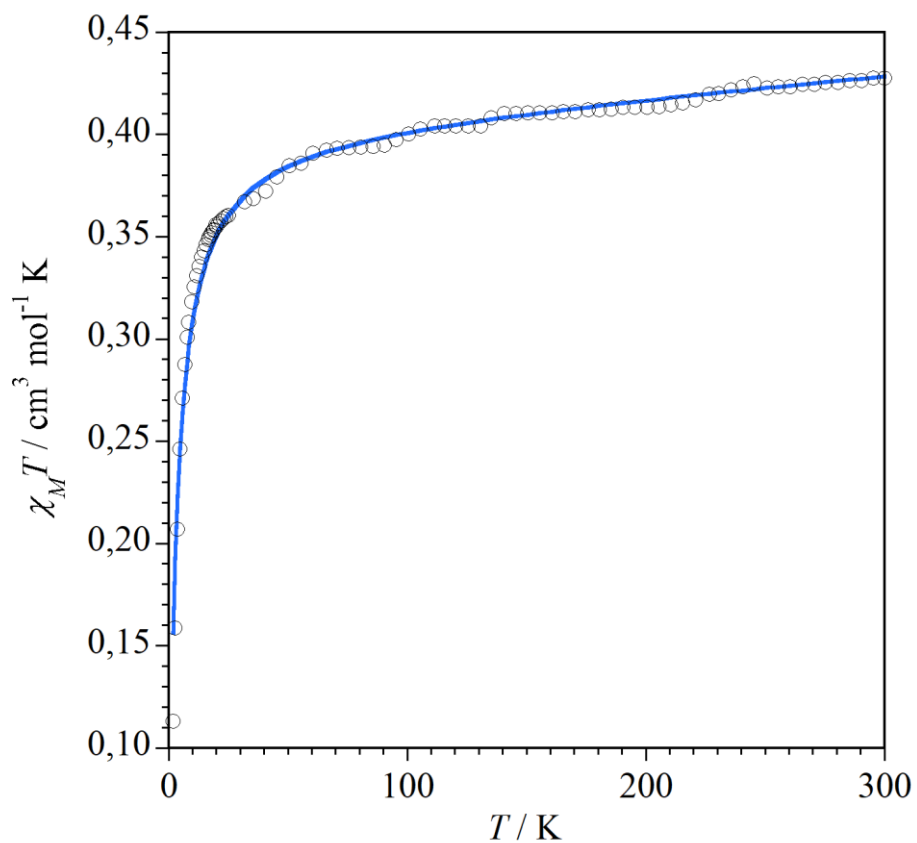


Figura VII. 12. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 13.



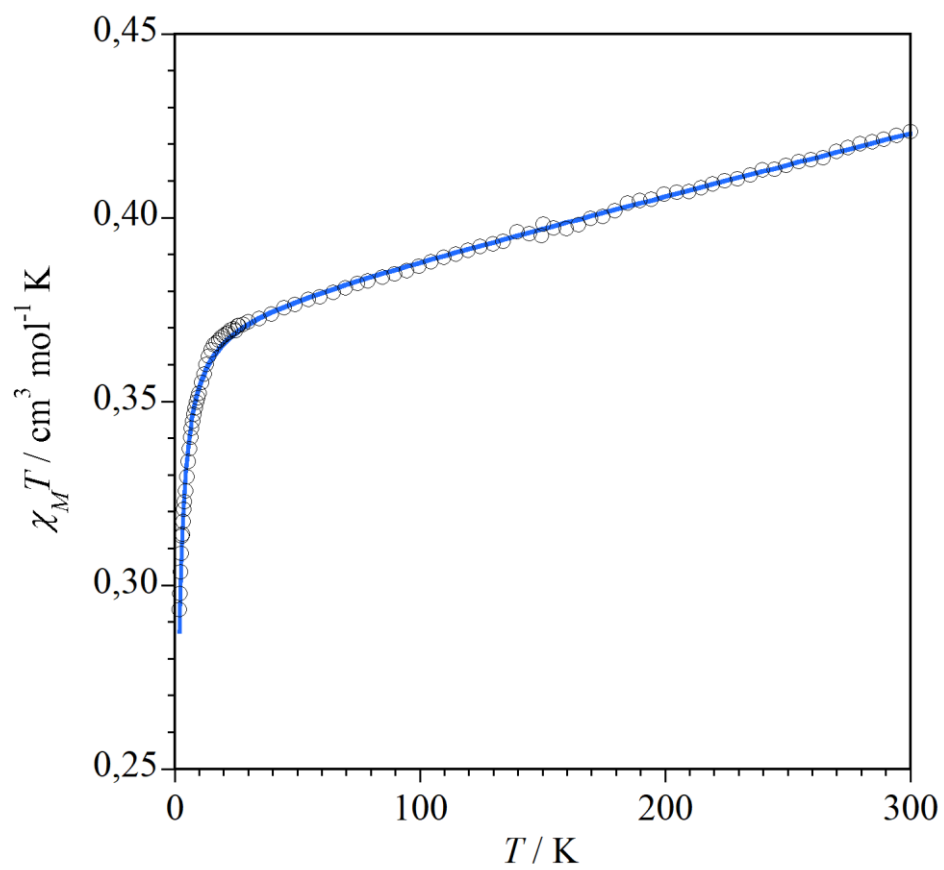


Figura VII. 13. Dependencia térmica del producto  $\chi_M T$  del compuesto 14.