

Universidad de la República Oriental del Uruguay

Facultad de Química

Cátedra de Química Inorgánica



Tesis de Doctorado

Caracterización estructural y
magnética de nuevos complejos de
metales de transición

Q.F. Ana Carolina Pejo Henderson

Directores de tesis: Dr. Ricardo González, Dra. María Vaz

Montevideo, 2016

“El saber no ocupa lugar”

Aurora Henderson

Agradecimientos

Última página en escribir pero sin lugar a dudas es la más importante, porque con la ayuda y colaboración de todos es que se llega a la meta.

Profesor Ricardo González por la orientación del trabajo de tesis. No solo fue un orientador si no que también un soporte junto a su familia.

Profesora Maria Vaz por la orientación del trabajo de tesis. El doctorado fue un “ligando puente” para vivir experiencias increíbles a lo largo de este tiempo. María y Miguel, no tengo palabras para agradecerles.

Al Profesor y amigo Guilherme Guedes. Gracias por todo.

A todos los alumnos de la Profesora Maria del Instituto de Química de la UFF.

A toda la Cátedra de Química Inorgánica.

A todos mis amigos. Son la familia que elegimos.

A mi familia por el apoyo incondicional. Papá, Mamá, Nany y Sofi.

A mi amiga Lore por el apoyo constante en todo.

A Luquitas.

Profesor Stephane Soriano (IF-UFF) por la clase intensiva “Como aprender DAVE en 10 horas”.

Agradecimientos

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por las becas de estudio.

A la Comisión Sectorial de Investigación Científica por la financiación de proyectos.

Varias personas colaboraron al desarrollo de esta tesis en diferentes tipos de medidas y en diferentes momentos.

Las medidas y resoluciones estructurales fueron realizadas por:

Guilherme Pereira (UFRRJ) - Nivaldo Speziali (UFMG) - Patrick Rosa (Université de Bordeaux) - Donatella Armentano (Universita della Calabria) - Andrei Patrascu (UFF - Universidad de Rumania)

Las medidas magnéticas fueron llevadas a cabo por:

Miguel Novak (UFRJ) - Paco Lloret (ICMol-Universidad de Valencia)

Para la interpretación y ajuste de medidas magnéticas se contó con la valiosa ayuda de:

Dr. Ricardo González - Dra. Maria Vaz - Prof. Miguel Novak - Dr. Chiozzone - Prof. Paco Lloret - Prof. Stephano Soriano.

Resumen

El Magnetismo Molecular ha sido un área de sostenido interés en los últimos 30 años. La búsqueda de la comprensión detallada de los fenómenos que influyen en el comportamiento magnético de especies de origen molecular ha sido su principal guía, con el objetivo de poder controlar factores como las interacciones y la anisotropía magnéticas, para lograr así especies que puedan presentar un mejor desempeño magnético con miras a potenciales aplicaciones tecnológicas.

Este trabajo de tesis se enmarca en el Magnetismo Molecular y ha tenido como objetivo general la síntesis y caracterización estructural de nuevos compuestos de coordinación y el estudio de sus propiedades magnéticas. Para llevar adelante el trabajo se han adoptado dos diferentes estrategias de síntesis. La primera metodología comprende el uso de ligandos oxigenados con grupos alcoxo y carboxilato, los cuales presentan una gran flexibilidad con diferentes modos de coordinación en forma de puente. Cuando se mezclan directamente estos ligandos con iones metálicos $3d$ paramagnéticos, en reacciones que generalmente pueden proceder en un solo paso, es posible obtener diferentes especies de variadas topologías de espín de los centros metálicos. Si bien resulta difícil predecir el resultado final, esta metodología ha llevado a un avance importante en el magnetismo molecular ya que ha posibilitado el estudio de una gran diversidad de moléculas. Los resultados obtenidos siguiendo esta estrategia mediante el uso de iones metálicos $3d$ y ligandos tipo polipiridilcetona se muestran en la Sección II.

En segundo lugar se ha llevado adelante una estrategia en la cual en una primera etapa se prepara un complejo mononuclear que contiene un ligando que puede funcionar como puente. Este precursor es usado luego, en una segunda etapa, como ligando frente a otro metal. Por otra parte, la mayoría de los estudios magnéticos se han realizado sobre compuestos

conteniendo metales de la primera serie de transición, iones lantánidos o mezclas de ellos, mientras que relativamente muy poco trabajo se ha realizado sobre compuestos conteniendo iones $4d$ o $5d$. Sin embargo, algunos iones de elementos de la segunda y tercera serie de transición presentan características químicas y magnéticas adecuadas para ser usados en compuestos precursores para coordinar a otros metales con miras a la síntesis de nuevos materiales magnéticos. En la Sección III se presentan resultados obtenidos a partir del uso de compuestos de Re(IV) como precursores de compuestos bimetalicos $5d/4f$, $5d/3d$ y trimetalicos $5d/4f/3d$.

El contenido de esta tesis se organiza en tres secciones y cuatro apéndices. En la Sección I se encuentra la introducción y los objetivos, mientras que en Sección II y III ya mencionadas se presentan los resultados obtenidos.

En la introducción realizada en la Sección I se presentan los aspectos generales de los materiales magnéticos moleculares que hacen de su estudio un área de interés, se detalla brevemente la evolución histórica del magnetismo molecular y se exponen algunos de los ejemplos más relevantes de estudios magnético-estructurales presentados en los últimos 30 años. Finalmente en esta sección se presentan los objetivos particulares de este trabajo.

En la Sección II se presentan los resultados obtenidos trabajando con los iones metálicos Ni(II), Co(II) y Mn(II) con ligandos tipo polipiridilcetona, fundamentalmente con di-2-piridil cetona, $(py)_2CO$, pero también con el ligando di-2,6(2-piridilcarbonil)piridina, $pyCOpyCOpy$. Los ligandos polipiridilcetona son atacados por el solvente en presencia del ion metálico generando nuevos ligandos tipo gem-diol o hemiacetal, ligandos que presentan una gran flexibilidad para la coordinación de hasta cinco centros metálicos por el mismo ligando. En la síntesis de los compuestos se ha usado además ligandos auxiliares como benzoato $\{O_2CPh\}^-$ o picolinato $(pic)^-$.

De esta forma se han obtenido los compuestos $[M_4\{(py)_2C(O)(OH)\}_4\{O_2CPh\}_4] \cdot 2H_2O$ ($M = Ni$ (**1**) y Co (**2**)) de tipo cubano. Ambos compuestos neutros presentan interacciones ferromagnéticas. Por otra parte cuando se usa como ligando auxiliar picolinato se obtienen los compuestos $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{O_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2\}(NO_3)_2]$ (**3**), $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_4](NO_3)_2$ (**4**) y

$[M_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni}$ (**5**), Co (**6**), y Mn (**7**)) los que presentan una estructura de tipo dicubano incompleto con un arreglo de los portadores de espín en forma de rombo. Los compuestos de $\text{Ni}(\text{II})$ presenta interacciones antiferromagnéticas dominantes mientras que el compuesto de $\text{Co}(\text{II})$ presenta interacciones ferromagnéticas y dependencia de la señal AC con la frecuencia. También ha sido posible para este sistema la preparación de soluciones solidas $[M^A_x M^B_{4-x}(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M^A = \text{Ni}$, $M^B = \text{Co}$, Mn) (**8-11**). Estos compuestos bimetalicos son isoestructurales con los monometalicos anteriores y los valores de x dependen de la mezcla de partida de los iones $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$. Finalmente en esta sección también se informa la síntesis, resolución estructural y caracterización magnética del compuesto trinuclear angular $[\text{Ni}_3\{\text{pyC}(\text{OEt})(\text{O})\text{pyCOpy}\}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (**12**) preparado a partir del ligando di-2,6(2-piridilcarbonil)piridina (pyCOpyCOpy), el cual presenta interacciones ferromagnéticas.

En la Sección III se presentan los resultados obtenidos usando precursores de $\text{Re}(\text{IV})$. Este ion de la tercera serie de transición, que presenta generalmente entornos de coordinación octaédricos, con una relativa estabilidad frente a la sustitución de ligandos, así como inercia frente a procesos *redox*. Su estado fundamental presenta un estado con $S = 3/2$, y alta anisotropía magnética generada por efecto de la distorsión de la geometría octaédrica y del acoplamiento espín-órbita de segundo orden. El compuesto mononuclear $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})] \cdot 2\text{-PrOH}$ (**13**) ($\text{H}_2\text{pydc} =$ ácido 3,5-pyridinedicarboxílico) ha sido obtenido por reacción de sustitución del ligando sobre el compuesto $[\text{ReBr}_6]^{2-}$. Su estructura y caracterización magnética son reportadas. El ligando H_2pydc se encuentra coordinado al renio a través del nitrógeno piridínico, dejando disponibles los carboxilatos para coordinar hacia otros metales. A partir de este precursor **13** se sintetizaron compuestos bimetalicos $\text{Re}(\text{IV})/\text{Ln}(\text{III})$ siendo $\text{Ln} = \text{Dy}$, Pr y Sm . Los compuestos $(\text{NBu}_4)_9\{M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]_3[\text{ReBr}_5(\text{Hpydc})]_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, con $M = \text{Dy}$ (**14**) y Sm (**15**) presentan estructuras en cadenas. El derivado de $\text{Dy}(\text{III})$ presenta dependencia de la frecuencia en la señal AC a baja temperatura, lo que sugiere un comportamiento de lenta relajación de la magnetización. El compuesto obtenido a partir del uso de praseodimio $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{ReBr}_5(3,5\text{pydc})][\text{ReBr}_5(3,5\text{pydcH})]\}$ (**16**) también presenta una estructura monodimensional. El precursor **12** también se ha

usado en la síntesis de compuestos trimetálicos $5d/4f/3d$, llevando a la síntesis de las especies $\{\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})\}\{\text{NiGd}(\text{L})\}$ (**17**) siendo L el ligando $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{3-MeOsaltN})-(\text{MeOH})(\text{ac})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{hfac})_2$, donde 3-MeOsaltN = N,N'-bis(3-metoxi-2-oxybenzilidene)-1,3-propanediaminato). En esta sección también se presenta la síntesis del compuesto $\{\text{ReCl}_5(\text{pyzc})\}_2\{\text{Ni}([\text{py}]_2\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_3)]_2\}$ (**18**) a partir del uso del precursor $[\text{ReCl}_5(\text{pyzc})]^{2-}$ (Hpyzc = ácido pirazincarboxílico), el ligando $(\text{py})_2\text{CO}$ y Ni(II). En este compuesto tetranuclear ReNi_2Re los dos átomos de níquel están unidos por dos ligandos $[(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}]^-$ generando un módulo NiO_2Ni con interacciones ferromagnéticas entre ambos iones $3d$, y a su vez cada níquel está coordinado a un complejo de Re(IV) observándose interacciones ferromagnéticas entre renio y níquel.

Al final de esta tesis, luego de las tres secciones, se presentan cuatro apéndices con datos cristalográficos (A1), detalles de las técnicas usadas (A2) y un breve repaso sobre la base teórica necesaria para comprender los resultados obtenidos (A3), así como los trabajos publicados en el marco de la Tesis (A4).

Abstract

During the past 30 years Molecular Magnetism has been a sustained area of interest. The search for new detailed comprehension of the magnetic behavior of molecular origin species has been its main guide, with the objective of achieving control over magnetic interaction and anisotropy, thus being able to create species that will be able to present an improved magnetic performance towards potential technological applications.

This thesis has taken Molecular Magnetism as its niche, having the objective of synthesis and structural characterization of new coordination compounds and the study of their magnetic properties. In order to achieve this, we have adopted two different synthesis strategies.

The first methodology involves the use of oxygenated ligands with alchoxo and carboxilate groups, which show a great flexibility towards different bridge coordination modes. When these ligands are mixed directly with 3d pragmatic metallic ions, in reactions which generally occur in only one step, it is possible to get different species of varied spin topology of the metallic centers. Even when predicting the final result presents certain difficulties, this methodology has led to significant improvements in molecular magnetism, since it has enabled the study of a great diversity of molecules. The results achieved following this strategy of the use of 3d metal ions and ligands like polipyridyl ketone can be found in Section II.

The second strategy used is based in a first stage in which a ligand containing mononuclear complex acts as a bridge. This complex is later used in a second stage, as a ligand for another metal.

The majority of magnetic studies are done on compounds that contain metals of the first transition series, lanthanide ions or a mix of both, while we have found there is very little work on compounds that contain 4d or 5d ions. Nonetheless some ions belonging to elements of the second and third transition series show the right chemical and magnetic characteristics to be used in precursor compounds to coordinate other metals with the purpose of synthesizing new magnetic materials. The results obtained from the use of

Re(IV) compounds as precursors to bimetallic compounds $5d/4f$, $5d/3d$ and trimetallic $5d/4f/3d$ are presented in Section III.

The content of this thesis is organized in three sections and four appendixes. Introduction and objectives of this paper can be found in Section I, while the afore mentioned Sections II and III will contain the obtained results.

In the introduction, in Section I, the general aspects of molecular magnetic materials that show value in their study are presented, a brief historic evolution of molecular magnetism and some of the most relevant examples of magnetic-structural studies of the past 30 are exposed. Finally, the particular objectives for this paper are described.

The results obtained out of the work with metallic ions Ni(II), Co(II) and Mn(II) and with ligands of the polipiridicetone type, mainly di-2-pyridyl ketone, $(py)_2CO$, but also with di-2,6(2-pyridylcarbonil)pyridine, $pyCOpyCOpy$, are shown in Section II. The ligands polipiridilketone are attacked by the solvent in presence of the metallic ion, thus generating new ligands of the type gem-diol or hemiacetal, which present a great flexibility for the coordination of up to five metallic centers in the same ligand. In the synthesis of the compounds we have used auxiliary ligands like benzoate (bz) or picolinate (pic). This way, we have obtained the cubane type compounds $[M_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(O_2CPh)_4]\cdot 2H_2O$ ($M = Ni$ (**1**) and Co (**2**)). Both compounds show ferromagnetic interactions. Then, when picolinate is used as an auxiliary ligand are obtained $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](NO_3)_2$ (**3**), $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_4](NO_3)_2$ (**4**) y $[M_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2\cdot 2H_2O$ ($M = Ni$ (**5**), Co (**6**), y Mn (**7**)). These present an incomplete dicubane type structure with an arrangement of the porters of spin in a rhombic shape. The compound Ni(II) show anti-ferromagnetic interactions, while the Co(II) compound shows ferromagnetic interactions. It was also possible for this system the preparation of solid solutions $[M^A_xM^{B_{4-x}}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2\cdot 2H_2O$ ($M^A = Ni$, $M^B = Co$, Mn) (**8-11**). These bimetallic compounds are isostructural with the previous monometallic compounds and the values of x depend of the start mix of the Ni(II), Co(II) and Mn(II) ions. Finally in this section it is also described the synthesis, structural resolution and magnetic characterization of the angular tri-nuclear compound $[Ni_3\{pyC(O)(OEt)pyCOpy\}_2(Bz)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2\cdot 2EtOH$ (**12**) that

was obtained from the pyCOpyCOpy ligand, which presents ferromagnetic interactions.

In Section III the results obtained using Re(IV) are presented. This ion of the third transition series, which generally presents octahedral coordination environments, with a relative stability towards ligand substitution, as inertia over redox processes. Their fundamental state is $S = 3/2$, and the high magnetic anisotropy generated for the octahedral distortion geometry and the second order spin-orbit coupling. The mononuclear compound $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})] \cdot 2\text{-PrOH}$ (**13**) (H_2pydc = acid 3,5-pyridinedicarboxylic) was obtained by substitution reaction of the ligand over the compound $[\text{ReBr}_6]^{2-}$. Its structure and magnetic characterization are reported. The H_2pydc ligand is found coordinated to the rhenium through pyridine nitrogen, leaving the carboxylates free to coordinate towards other metals. Through this precursor **13** we synthesized bimetallic compounds with Re(IV)/Ln(III) where Ln = Dy, Pr and Sm. The compounds $(\text{NBu}_4)_9\{\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]_3[\text{ReBr}_5(\text{Hpydc})]_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, M = Dy(**14**) and Sm(**15**), present chain structures. The one derived from Dy(III) shows dependency to the frequency in signal AC in low temperatures, which suggests a slow relaxation to magnetization behavior. The compound obtained from the use of praseodymium $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{ReBr}_5(3,5\text{pydc})_2]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**) presents also a mono-dimensional structure. The precursor **12** has also been used in the synthesis of $5d/4f/3d$ tri metallic compounds, leading to the synthesis of the $\{\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})\}\{\text{NiGd}(\text{L})\}$ (**17**) species where L is the $\text{Ni}^{\text{III}}(3\text{-MeOsaltn})\text{-}(\text{MeOH})(\text{ac})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{hfac})_2$ ligand, where 3-MeOsaltn = N,N'-bis(3-metoxi-2-oxybenzilidene)-1,3-propanediaminato). The synthesis of the compound $\{\text{ReCl}_5(\text{pyzc})\}_2\{\text{Ni}([\text{(py)}_2(\text{OCH}_3)\text{O}]_2)\}$ (**18**) from the use of the $[\text{ReCl}_5(\text{pyzc})]^{2-}$ (Hpyzc = pirazincarboxylic acid) precursor, the ligand $(\text{py})_2\text{CO}$ and Ni(II) is also presented in this section. In this tetra nuclear compound ReNi_2Re the two nickel atoms are bound by two ligands $[(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}]^-$ that generates a NiO_2Ni module with antiferromagnetic interactions between both $3d$ ions, and each nickel is coordinated to a Re(IV) complex, where ferromagnetic interactions between rhenium and nickel are present.

Towards the end of this thesis, after the three sections, four appendixes show crystallographic data (A1), details to the used techniques

(A2) and a brief summary over the necessary theory to understand the achieved results (A3), as the published papers for the Thesis (A4).

Índice

Sección I - Introducción

I.1. Introducción	1
I.2. Breve historia del magnetismo	3
I.3. Moléculas Imán	10
I.3.1 Cadenas imán: SChM	15
I.4. Objetivos	16
I.4.1 Sistemas polinucleares de los iones metálicos Ni(II), Co(II) y Mn(II),	19
basados en el uso de ligandos del tipo polipiridil-cetona.	19
I.4.2 Sistemas polinucleares heterometálicos basados en compuestos $[ReX_5L]^2-$	20
I.5. Bibliografía	21

Sección II - Compuestos polinucleares de metales 3d con ligandos tipo piridilcetona.

II.1 Introducción	25
II.1.1 Química de coordinación del ligando di-2-piridil cetona, $(py)_2CO$	25
II.1.2. Química de coordinación del ligando di-2,6(2-piridilcarbonil)piridina, $pyCOPyCOPy$	31
II.2 Resultados y Discusión	34
II.2.1 Compuestos tetranucleares tipo cubano del sistema $M(II)/(py)_2CO$ /benzoato ($M = Ni$ y Co)	34
II.2.1.1 Síntesis de $[Ni_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (1) y $[Co_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (2)	35
II.2.1.2 Caracterización Estructural.....	36
II.2.1.3 Propiedades Magnéticas	45
Propiedades magnéticas del compuesto $[Ni_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (1)	45
Magnetización del compuesto $[Ni_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (1)	53
Medidas magnéticas sobre cristales orientados.....	55
Propiedades magnéticas del compuesto $[Co_4\{(py)_2C(OH)O\}_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (2)	56
II.2.2.1. Síntesis de los compuestos $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](NO_3)_2$ (3) y $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_4](NO_3)_2$ (4)	64
II.2.2.1.2 Síntesis del compuesto $Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(O)(OH)\}_2\{(py)_2C(O)(OCH_3)\}_2(BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ (5)	65
II.2.2.1.3 Síntesis de los compuestos $M_4(pic)_2\{(py)_2C(O)(OH)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2(BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ siendo $M = Co$ (6) y Mn (7)..	66
II.2.2.3.1 Propiedades magnéticas de los compuestos $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](NO_3)_2$ (3) y $Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2(BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ (5)	73
II.2.2.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto $[Co_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$	76
II.2.3 Compuestos heterotetranucleares de tipo dicubano $M^a(II)M^b(II)/(py)_2CO$ /picolinato ($M = Ni, Co, Mn$).....	80
II.2.3.1 Síntesis de $[M^a_xM^b_{(4-x)}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^a = Ni$; $M^b = Co$ o Mn)	81
II.2.3.3 Propiedades Magnéticas	87
II.2.4 Compuesto trinuclear a partir del sistema $Ni(II)/pyCOPyCOPy$ /benzoato (12)	88
II.2.4.1 Síntesis del compuesto $[Ni_3\{pyCOPy(COOEt)py\}_2(O_2CPh)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ (12).	89
II.2.4.2 Caracterización Estructural.....	90
II.2.4.3 Propiedades Magnéticas	94

II.3 Sección Experimental	98
II.4. Referencias	101

Sección III - Compuestos heteropolinucleares conteniendo Re(IV)

III.1 Introducción	107
III.2 Resultados	111
III.2.1 Compuesto $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)] \cdot 2-PrOH$ (13)	111
III.2.1.1 Síntesis de $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)] \cdot 2-PrOH$ (13)	111
III.2.1.2 Caracterización estructural	112
III.2.1.3 Propiedades Magnéticas	114
III. 2.2 Compuestos heterometálicos monodimensionales $Re(IV)/Dy(III)$ y $Re(IV)/Sm(III)$	117
III.2.2.1 Síntesis de $(NBu_4)_9\{Ln_3(H_2O)_2[ReBr_5(pydc)]_3[ReBr_5(Hpydc)]_4[ReBr_5(H_2pydc)]\} \cdot 7H_2O$, $Ln = Dy$ (14) y Sm (15).	117
III.2.2.2 Caracterización estructural	117
III.2.2.3 Propiedades magnéticas	123
III. 2.3 Compuesto tipo cadena Re/Pr	127
III.2.3.1 Síntesis de $(NBu_4)_3\{Pr(H_2O)_2(MeOH)_2[(ReBr_5(pydc)]_2\} \cdot H_2O$ (16)	127
III.2.3.2 Caracterización estructural	127
III. 2.4 Compuesto trimetálico tipo cadena a partir de renio(IV)/Dy(III)/Ni(II)/ base de Schiff.....	130
III.2.4.1 Síntesis de $\{[ReBr_5(pydc)]_8\}_3\{[NiDy(3-MeOsaltN)-(MeOH)(ac)(hfac)_2]_8\}$ (17).	131
III.2.4.2 Caracterización estructural	131
III. 2.5 Compuesto tetranuclear Re_2Ni_2	133
III.2.5.1 Síntesis del compuesto tetranuclear $(HNEt_3)_2[Ni_2\{ReCl_5(Hpyzc)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2]$ (18)	134
III.2.5.2 Caracterización estructural	135
III.2.5.3 Propiedades Magnéticas	138
III.3 Sección Experimental	141
III.4 Referencias	143

Sección IV

Conclusiones y perspectivas	147
-----------------------------------	-----

Sección V - Anexo

Anexo A1: Tablas Cristalográficas.....	151
Anexo A2: Técnicas utilizadas.....	163
Anexo A3: Aspectos básicos de magnetismo.....	166
Anexo A4: Artículos publicados.....	170

Introducción

I.1. Introducción

Desde las primeras brújulas hasta los sistemas de almacenamiento de datos de última generación, los dispositivos basados en propiedades magnéticas han sido empleados para los más diversos fines. En la actualidad los imanes juegan un importante rol, ya que se pueden encontrar en una variedad de objetos de uso diario, desde teléfonos, parlantes, micrófonos, dispositivos de almacenamiento de información, motores, generadores, dispositivos médicos, etc.

Actualmente, existe un gran interés en el desarrollo de dispositivos tecnológicos cada vez con menor tamaño pero que a su vez presenten capacidades de funcionalidad mayores. En este sentido se ha logrado un avance significativo en el desarrollo de nanomateriales. La búsqueda de nuevos métodos para la fabricación de este tipo de materiales impulsa la investigación en muchas áreas de la ciencia, dentro de ellas la química.

La tendencia a la miniaturización de los dispositivos actuales de almacenamiento de información constituidos por partículas magnéticas de metales u óxidos metálicos, impone el desafío para las técnicas usuales de preparación de estas partículas por disgregación de la materia (aproximación conocida como “top-down”), de manejar porciones cada vez más pequeñas de materia. Una estrategia alternativa es la denominada “bottom-up” (de abajo a arriba), que consiste en construir a partir de las menores “piezas de materia” conocidas, como son los átomos y las moléculas. Además de la miniaturización de los componentes electrónicos, esta estrategia contempla la posibilidad de manipular estructuras a escala molecular y dotarlas de nuevas propiedades que no se encuentran en los materiales convencionales.

En el marco de esta vía de desarrollo de materiales de origen molecular se ha propuesto que algunos compuestos de coordinación polinucleares discretos que presentan relajación muy lenta de la magnetización, podrían funcionar como nanopartículas magnéticas para almacenamiento de información. El compuesto $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{AcO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, conocido con Mn_{12} , ha sido el primer compuesto estudiado con estas características.[1–4] Esto ha impulsado la búsqueda y estudio de este tipo de compuestos que se comportan como nanoimanes moleculares, conocidos como SMM (por su nombre en inglés de *Single Molecule Magnets*), a los que nos referiremos como moléculas imán.

De todas formas, la estrategia de búsqueda de mayor densidad de información disminuyendo el tamaño de las partículas llegará a su límite a corto plazo, pues para partículas muy pequeñas la magnetización no se puede retener en ausencia de campo magnético y el sistema se relaja perdiendo la información. Para superar esta limitante fundamental y continuar disminuyendo el tamaño de los dispositivos de almacenamiento y manejo de información se trabaja por diferentes vías. Una de estas vías supone el desarrollo de nuevas formas de procesamiento de información como es la computación cuántica.[2,5,6] En este sentido los SMM también han sido propuestos como posibles qbit, la unidad de información en este sistema.[7,8]

A diferencia de las nanopartículas magnéticas tradicionales que presentan dispersión de tamaños, los nanoimanes moleculares se presentan con un único tamaño, perfectamente organizados en la red cristalina, lo cual representa una ventaja tanto teórica como práctica y que permite observar fenómenos cuánticos previamente no explorados. El interés en los *nanoimanes* moleculares entonces no sólo radica en la posible miniaturización sino que adicionalmente estas moléculas presentan efectos cuánticos capaces de afectar dramáticamente la funcionalidad de los dispositivos de memoria magnética. Dentro de estos el efecto túnel de la magnetización (QTM, *Quantum Tunnelling Magnetization*) y la interferencia cuántica de fase (QPI, *Quantum Phase Interferente*) de interés tanto para ser usados en computación cuántica así como en dispositivos de procesamiento de información en espintrónica molecular.[6,9–11] Otras potenciales aplicaciones de los SMM incluyen agentes de contraste para MRI

y refrigeración magnética.[12].[13] El aporte de la química en el desarrollo de nuevos materiales será crítico para las posibles mejoras que se puedan introducir en estas tecnologías.

Los materiales magnéticos de origen molecular presentan varias ventajas respecto de los materiales magnéticos tradicionales. Entre ellas estas moléculas permiten modular sus propiedades magnéticas a través de modificaciones estructurales, por ejemplo, si se insertan grupos funcionales dentro de la misma molécula o en los espacios intermoleculares, por ejemplo con los contraiones. De esta forma se puede acercar o alejar los portadores de momentos magnéticos de spin o introducir efectos electrónicos que afecten la interacción magnética, así como también favorecer a organización en la estructura cristalina. Esto lleva también a la posibilidad de obtener compuestos magnéticos multifuncionales, que pueden presentar adicionalmente propiedades ópticas, conductoras o luminiscentes.[14–16] A diferencia de los materiales magnéticos tradicionales, que son opacos, insolubles en solventes comunes y que se obtienen usando altas temperaturas, los materiales magnéticos moleculares se pueden obtener en condiciones de síntesis muy suaves, presentan transparencia y pueden ser solubilizados en forma relativamente fácil. Esto posibilita entre otras cosas su funcionalización.

De esta forma la síntesis de nuevos compuestos de coordinación polinucleares y el estudio de propiedades magnéticas se transformó en las últimas tres décadas en un área de investigación muy activo y ha inducido a la creación de un nuevo campo de investigación, conocido como Magnetismo Molecular.

I.2. Breve historia del magnetismo

El fenómeno de magnetismo se conoce desde la antigüedad, donde fue observado por primera vez por los griegos en el 600 a.c. Posteriormente fue utilizado en China, donde se inventó la brújula, aproximadamente en el siglo IX, con el fin de determinar las direcciones en mar abierto. En un principio, el “poder” atractivo de la piedra imán (mineral rico en óxidos de hierro) hizo que se crearan mitos sobre dicho efecto.[17] En el siglo XII, Petrus de Maricourt, identificó la existencia de dos polos en un imán, denominándolos

como norte y sur. A su vez, observó que cuando se rompe un imán en dos partes, en vez de llevar a la destrucción del imán, se generan dos nuevos imanes. En el siglo XV, el Dr. William Gilbert dedicó su carrera científica en desestimar los mitos y supersticiones asociadas al fenómeno del magnetismo, donde demostró que el planeta tierra era un imán. Posteriormente, en el siglo XIX los científicos M. Faraday, A. M. Ampere and H. C. Oersted establecieron la conectividad entre la electricidad y el magnetismo, y años más tarde Maxwell dedujo la relación entre los dos fenómenos y predijo el fenómeno de las ondas electromagnéticas.

A mediados del siglo XX el estudio de propiedades magnéticas en compuestos de coordinación mononucleares se usa como forma de caracterizar a los complejos por su geometría de coordinación y el estado de oxidación del ion metálico. En la década de los 70, aprovechando la versatilidad de la química de coordinación, se comienza a sintetizar de forma controlada compuestos polinucleares en los que poder estudiar las interacciones magnéticas entre los iones metálicos transmitida a través de un ligando. Dependiendo de los sitios y modos de coordinación del ligando se pueden formar estructuras discretas (0D), cadenas (1D), planos (2D) o sistemas tridimensionales (3D). Además de eso, se pueden utilizar complejos preformados como bloques de construcción para la obtención de compuestos de mayor nuclearidad o usar ligandos de bloqueo para restringir el crecimiento de la estructura en determinada dirección. Esto es una gran ventaja, pues permite modular la arquitectura final y, como consecuencia, modular las propiedades magnéticas de los compuestos. El extenso trabajo realizado, fundamentalmente con iones $3d$, permitió avanzar en el conocimiento de los mecanismos que rigen la interacción magnética de canje. Una buena parte de ese conocimiento se encuentra recopilado en el libro de R. Carlin titulado “*Magnetochemistry*” (1986),[18] y precisamente, Magnetoquímica, era como se denominaba usualmente el área de trabajo que reunía estas actividades.

En la década del 80 se comienza a utilizar el conocimiento acerca de la relación entre propiedades magnéticas y estructura con el objetivo de diseñar materiales magnéticos moleculares que presenten potenciales aplicaciones tecnológicas, por lo cual se intentó buscar especies que presentaran ordenamiento magnético, o sea que se comporten como imanes.

Estos nuevos materiales magnéticos pueden ser inorgánicos, híbridos inorgánicos/orgánicos así como también puramente orgánicos, formados a partir de unidades moleculares discretas, como los complejos de coordinación o moléculas orgánicas, las cuales pueden actuar aisladas o polimerizadas. Este campo de actividad tiene como característica la fusión de diferentes áreas de la química, de la física y de la ciencia de materiales, donde se destaca el papel del químico en el diseño y la síntesis de nuevos compuestos, pasando a conocerse como Magnetismo Molecular. En este campo confluye el interés tanto por la potencial aplicación de las propiedades magnéticas de materiales moleculares así como la comprensión a nivel básico de los fenómenos que las producen. En 1993 O. Kahn publica su libro “*Molecular Magnetism*” usando como título el término que ya se había instalado.[19]

Muchos resultados de interés se han producido como resultado de esta intensa labor científica en esta corta trayectoria de unas pocas decenas de años de interés por el estudio del magnetismo en sólidos basados en moléculas. A continuación se mencionarán algunos de los hitos más destacables.

En 1986, O. Kahn trabajando con cadenas ferrimagnéticas reporta el primer imán de origen molecular. Kahn y sus colaboradores prepararon los compuestos análogos $\text{MnCu(pba)(H}_2\text{O)}_3$ y $\text{MnCu(pbaOH)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde pba = 1,3-propilenebis(oxamato) y pbaOH = 2-hidroxi-1,3-propilenebis(oxamato)[20]. Ambos compuestos se sintetizan por reacción entre el compuesto precursor mononuclear de cobre y oxamato (figura I.1.a) y el Mn(II), y cristalizan como cadenas alternadas Mn(II)Cu(II) (figura I.1.b y I.1.c.), lo que lleva a un arreglo ferrimagnético a lo largo de la cadena, dado por la alternancia de espines 5/2 y 1/2 del Mn(II) y Cu(II), respectivamente. Ambos compuestos cristalizan en grupos ortorrómbicos, donde las cadenas se disponen a lo largo del eje *b*. La diferencia estructural entre los dos compuestos consiste en las posiciones relativas de las cadenas a lo largo del eje *a*. Si bien el diseño molecular de cadenas ferrimagnéticas funciona correctamente en los dos compuestos, en el derivado de pba, las interacciones intercadenas, resultantes por la disposición de éstas, llevan a un estado no magnético a bajas temperaturas, dado por las interacciones antiferromagnéticas más importantes que tienen lugar entre los espines 5/2

(Figura I.2.b y c superior). Una simple idea de ingeniería cristalina, como sustituir el ligando pba por el análogo hidroxilado pbaOH, fuerza a las cadenas a desplazarse media celda, con lo cual la interacción antiferromagnética intercadena más importante es Mn...Cu, resultando que todos los espines $5/2$ quedan orientados en la misma dirección, mientras que todos los $S = 1/2$ quedan en la dirección opuesta. Consecuentemente se logra un ordenamiento 3D de espines intermolecular entre cadenas, que lleva al compuesto a comportarse como un imán, el primero diseñado racionalmente a partir de moléculas.

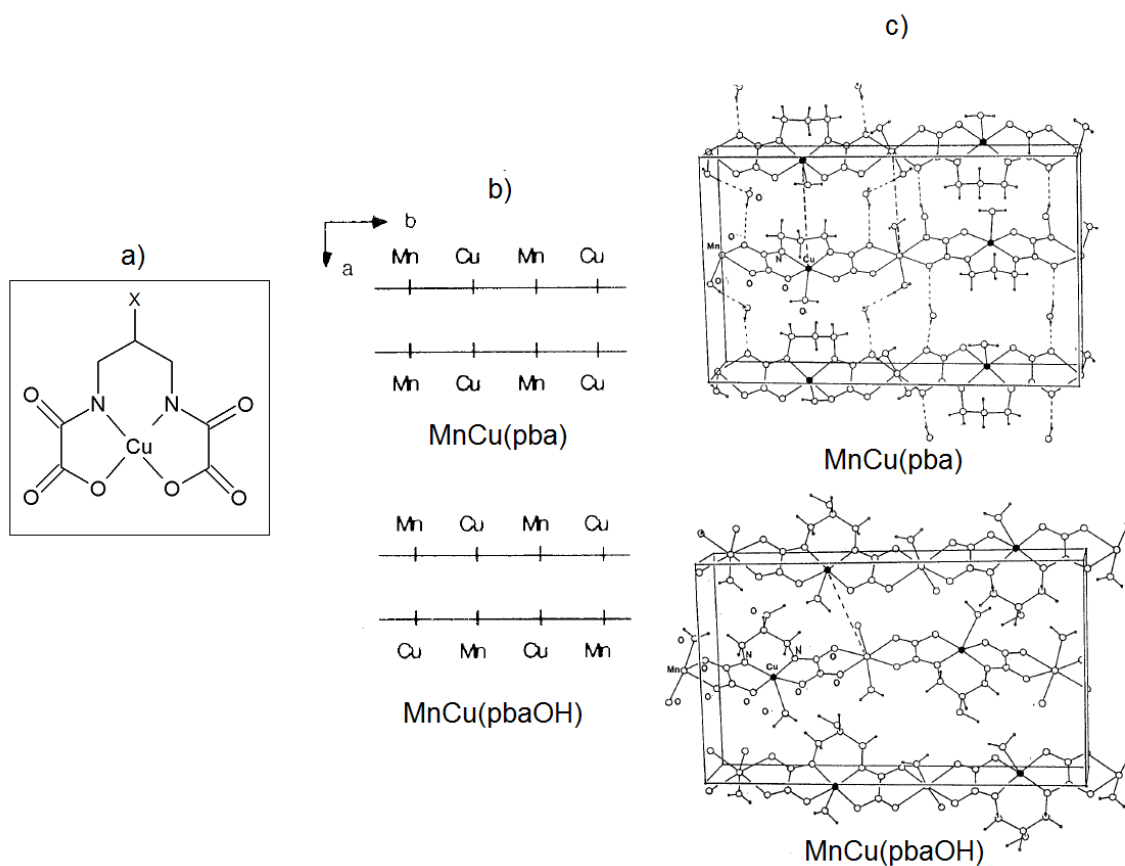


Figura I.1.a) Cu(pbaX), X puede ser H u OH. b) Esquema de la disposición de los iones en las cadenas de ambos. c) Posiciones relativas de las cadenas a lo largo del eje a para MnCu(pbaOH)(H₂O)₃ (arriba) y MnCu(pbaOH)(H₂O)₃·2H₂O (abajo). La distancia más corta metal-metal entre cadenas se representa con línea punteada. Adaptado de referencia [19]

Este comportamiento se ve reflejado en los gráficos de $\chi_M T$ versus T (χ_M = susceptibilidad magnética molar), en los que se observa que a temperaturas superiores a 30 K, las curvas son idénticas, exhibiendo un mínimo alrededor de 115 K, comportamiento típico de una cadena unidimensional ferrimagnética. En cambio, a medida que disminuye la

temperatura por debajo de los 30 K, el incremento de $\chi_M T$ se hace más abrupto para el compuesto $\text{MnCu}(\text{pbaOH})$ que para $\text{MnCu}(\text{pba})$.

Miller et al,[21] también en 1986, presentaron la sal de transferencia de carga tetracianoetenuro de decametilferricinio $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2][\text{TCNE}]$ (TCNE = tetracianoetano) que se comporta como un imán. El compuesto se obtiene por reacción directa de decametilferroceno y tetracianoetano (figura I.1.a) en acetonitrilo. En esta reacción el compuesto organometálico de hierro funciona como dador de electrones mientras que el TCNE lo hace como aceptor resultando en una estructura cristalina formada por cationes $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2]^{+}$ y radicales $\text{TCNE}^{\bullet-}$ dispuestos en forma alternada (figura I.1.b).[21–24] El catión $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2]^{+}$ posee un electrón desapareado ($S = 1/2$) al igual que el $\text{TCNE}^{\bullet-}$, ambos interaccionan ferromagnéticamente en tres dimensiones llevando a un ordenamiento ferromagnético por debajo de 4.5 K con histéresis magnética (Figura 1.2.c) evidencia de la existencia de memoria magnética a baja temperatura. Esto estimuló las investigaciones en sistemas similares con el fin de obtener imanes moleculares con temperaturas críticas cercanas al ambiente. Una de las estrategias utilizadas fue sustituir el ion de hierro por otros iones metálicos, así fue que se llegó a la obtención del compuesto vanadio(II)-[TCNE], donde se observó una temperatura de transición por encima de la temperatura de ambiente ($T_c = 400$ K).[22]

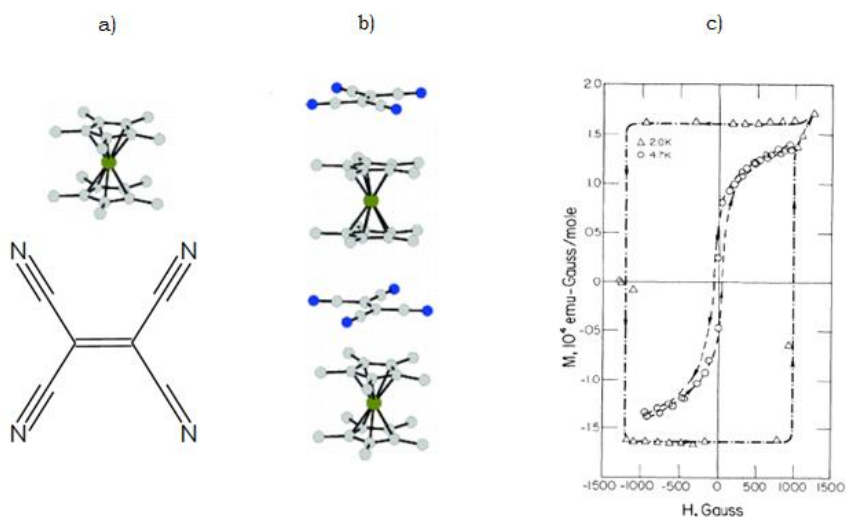


Figura I.2. a) Esquema de las unidades de $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2]$ y TCNE. b) Ordenamiento en cadenas en la estructura cristalina del $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2][\text{TCNE}]$. c) Ciclo de histéresis del compuesto $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})_2][\text{TCNE}]$. Adaptado de referencia [19].

Otra vertiente de trabajo dentro del magnetismo molecular comprende el estudio de compuestos paramagnéticos netamente orgánicos.[25,26] Las moléculas orgánicas con electrones desapareados son difíciles de sintetizar y generalmente inestables, lo que hace que esta área tenga un menor desarrollo que la inorgánica. Sin embargo radicales como nitronil-nitróxidos (NIT) y ditiazodil han sido ampliamente estudiados (Figura I.3).

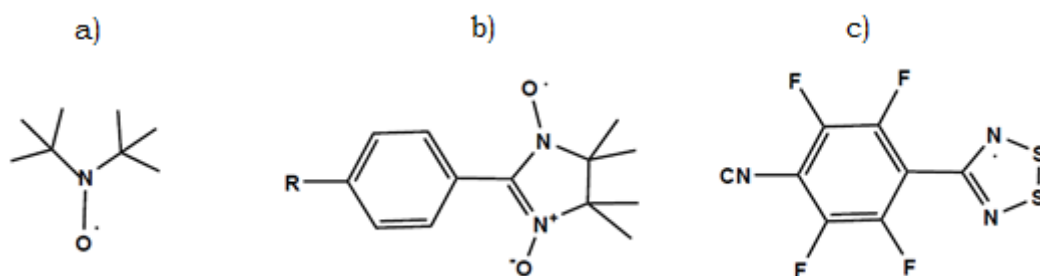


Figura I.3. Moléculas de radicales orgánicos que exhiben interacciones ferromagnéticas. a) Derivado NO estabilizados por grupos terbutilos. b) Derivados NO fenilos. c) Derivado Ditiazodil.

Los derivados del nitróxido son un grupo de moléculas que contienen un grupo funcional NO con un electrón desapareado en un orbital del tipo π^* que puede interactuar por vía espacial con los orbitales magnéticos de radicales vecinos. Se conocen derivados que se ordenan ferromagnéticamente por debajo de 1 K.[26,27] El radical ditiazodil también exhibe interacciones ferromagnéticas que llevan a un ordenamiento magnético por debajo de 36 K.[26,28]

Los hexacianometalatos $[B(III)CN_6]^{3-}$, (B = Cr, Mn, Fe, Co) son compuestos que, por su carácter octaédrico y alta estabilidad e inercia, son ideales para su uso como precursores para la construcción de materiales de base molecular extendidos en las tres dimensiones. Estos complejos son bases de Lewis que pueden combinarse con cationes paramagnéticos A(II) (A = Cu, Ni, Co, Fe y Mn) para dar una familia de compuestos análogos al Azul de Prusia, que se conocen desde comienzos del SXVIII, pero que han sido ampliamente estudiados como materiales magnéticos moleculares desde la última década del siglo pasado. En particular, el Azul de Prusia es la sal de valencia mixta $Fe_4(III)[Fe(II)(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$ y que presenta un ordenamiento ferromagnético a una temperatura de 5.6 K (debido a un fenómeno de deslocalización electrónica y doble intercambio).[29] Todos los

compuestos de esta familia presentan una red cúbica centrada en el cuerpo (figura I.4), expandiendo las interacciones magnéticas transmitidas a través de los grupos CN en las tres direcciones del espacio. El comportamiento magnético de estos compuestos varía drásticamente en función de la naturaleza de los iones metálicos usados, presentando interacciones ferro- o antiferromagnéticas que llevan a ordenamientos ferromagnéticos o ferrimagnéticos, que se pueden explicar teniendo en cuenta la simetría de los orbitales magnéticos involucrados.[30] Varios de estos compuestos se comportan como imanes por encima de temperatura ambiente, en particular, el sistema compuesto por $K(I)V(II)Cr(III)$, reportado por Girolami,[31] presenta una temperatura de Curie de 376 K.

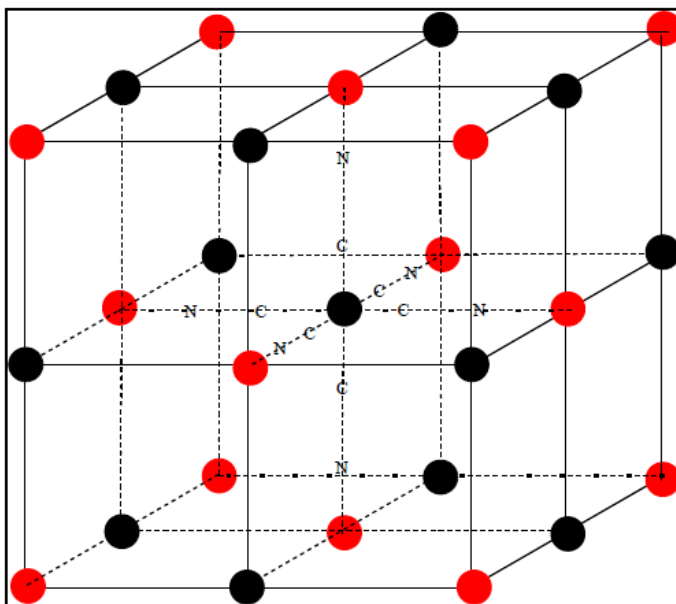


Figura I.4. Estructura tipo de los materiales derivados del azul de Prusia. Puntos negros: centro metálico de alto spin. Puntos rojos: centros metálicos de bajo spin.

En la década de los 90, los trabajos de Sessoli, Gatteschi, Novak et al,[3,32] mostraron que moléculas discretas aisladas (SMM) o cadenas infinitas aisladas (conocidas como SChM) presentaban fenómenos de relajación lenta de la magnetización. Este tipo de compuestos recibió un interés creciente que se hizo sostenido y que ha revitalizado el Magnetismo Molecular. A continuación se describen características generales de estos compuestos y se presentan algunos ejemplos.

I.3. Moléculas Imán

En 1993 [2,3] se reporta el estudio magnético del compuesto $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{Ac})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, (**Mn₁₂**). Este compuesto de coordinación polinuclear discreto de valencia mixta, presenta doce átomos de manganeso, de los cuales cuatro se encuentran como iones Mn(IV) y ocho como Mn(III). La estructura de esta molécula presenta un arreglo donde los iones metálicos se encuentran unidos por ligandos μ_3 -oxo (parte central) y por ligandos carboxilatos junto a moléculas de agua (parte externa), figura I.5. Se observa una mayor distancia de enlace entre los iones de manganeso(III) y los átomos de los ligandos que ocupan las posiciones axiales, siendo esto característico de la presencia de distorsiones de Jahn-Teller.

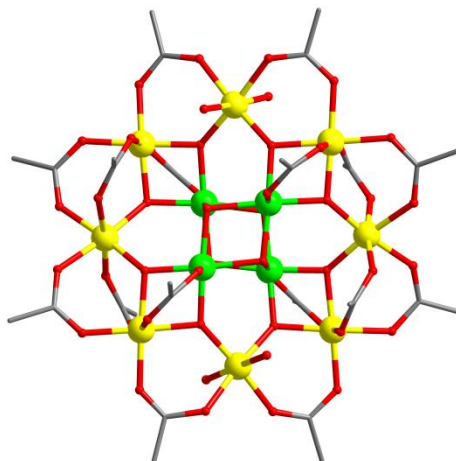


Figura I.5. Estructura cristalina del compuesto Mn₁₂. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de solvatación fueron omitidos para facilitar la visualización. Verde: manganeso(IV), amarillo: manganeso(III), rojo: oxígeno, gris: carbono.

El arreglo de espines en la molécula es ferrimagnético, originando un valor de espín $S = 10$, presentando una dirección preferencial para la orientación de la magnetización.[4,33] Por debajo de cierta temperatura crítica (4 K), las moléculas de **Mn₁₂**, al ser magnetizadas en presencia de un campo magnético externo, conservan la magnetización luego de ser retirado el estímulo, presentando histéresis magnética. Esto implica que este compuesto se comporta como un imán y puede almacenar información. Como las moléculas neutras se encuentran lo suficientemente alejadas, la interacción intermolecular es despreciable con lo cual dichas moléculas actúan de forma individual, por lo tanto el origen de esta histéresis

magnética no es cooperativo como en los imanes tradicionales sino que es de origen puramente molecular. Estas moléculas se comportan como nanopartículas magnéticas monodominio. Por este motivo, estos compuestos son conocidos como nanoimanes moleculares o moléculas imán (*Single Molecule Magnets*).[34]

Esta característica generó un gran interés entre la comunidad científica pues estos nanoimanes podrían funcionar como bits de memorias magnéticas de muy alta densidad, por lo cual los SMM, representan uno de los objetos químicos más atractivos del nanomagnetismo molecular.[35] Esto concentró la atención del magnetismo molecular en la síntesis y estudio del magnetismo de este tipo de sistemas, los cuales son compuestos de coordinación discretos (0D), generalmente polinucleares, constituidos por metales de transición *d* o *f* acoplados magnéticamente, a los cuales se les ha llamado clústeres magnéticos, clústeres de espín o clústeres de coordinación.

El interés en estos compuestos se incrementó cuando en 1996 se descubrió que los SMM presentaban efecto túnel cuántico de la magnetización (QTM por su sigla en inglés de *Quantum Tunnelling Effect*).[32,36] Los físicos trataron de observar previamente este tipo de efectos cuánticos en nanopartículas magnéticas, pero todos los esfuerzos fueron infructuosos debido a la dificultad de obtener conjuntos de nanopartículas idénticas y que no interaccionaran entre sí. Al final, estos efectos cuánticos fueron descubiertos en monocristales de **Mn₁₂**, en los cuales las nanopartículas son las moléculas de **Mn₁₂**, todas idénticas y aisladas magnéticamente.

Ambos fenómenos (histéresis magnética a bajas temperaturas y efectos cuánticos) tienen su origen en el estado fundamental de estos clústeres que se caracterizan por poseer un espín elevado, $S = 10$ en el caso del **Mn₁₂**, y una anisotropía magnética axial tipo Ising, D (desdoblamiento a campo cero) de signo negativo, lo que estabiliza al subnivel con $|M_S|$ máximo frente al resto. Tomando como ejemplo el **Mn₁₂**, esto da lugar a un desdoblamiento del multiplete de espín $S = 10$ de manera que el subnivel $M_S = \pm 10$ se encuentra estabilizado por una energía $\Delta E = DS^2$ con respecto al subnivel con M_S mínimo ($M_S=0$). En esta situación, para invertir la dirección del espín (de $+S$ a $-S$) es necesario superar la barrera energética ΔE (Figura

I.6.a), lo que conduce a un bloqueo del espín a bajas temperaturas, que relaja muy lentamente y origina una histéresis magnética. Por otra parte, la naturaleza cuántica de estos clústeres posibilita la inversión del espín por un mecanismo de efecto túnel, es decir, sin tener que superar la barrera energética (Figura I.6.b).

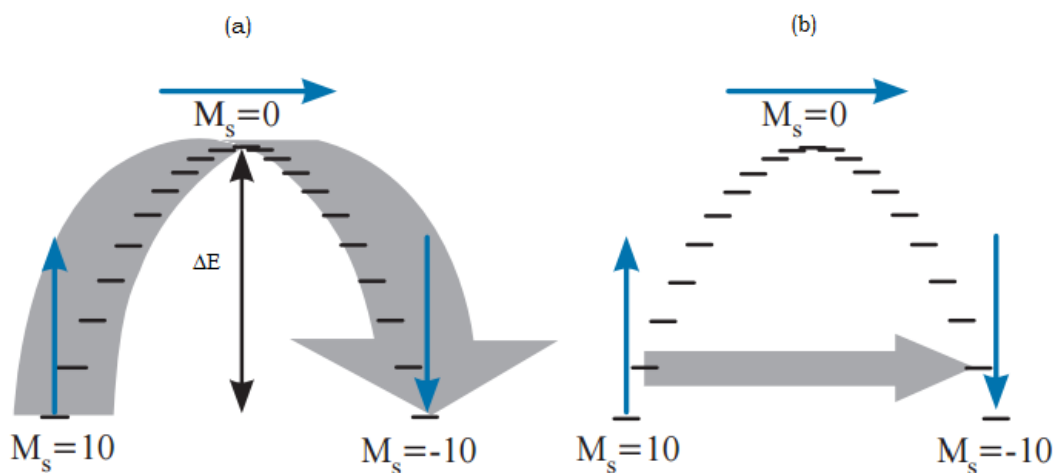


Figura I.6. Inversión de la magnetización en la molécula de **Mn₁₂**: a) Mediante un proceso activado térmicamente; b) Mediante un proceso de efecto túnel cuántico.

Desde el punto de vista físico, para que un clúster de espín se comporte como un SMM y aumentar las temperaturas de bloqueo se requiere tener barreras ΔE altas, lo cual se logra aumentando o bien el espín del estado electrónico fundamental (resultante de las interacciones magnéticas de canje entre los iones individuales), o la anisotropía de este estado fundamental, o ambos. Dado el estado actual del conocimiento, no sólo es difícil a priori controlar la nuclearidad del cluster sino también la naturaleza del estado fundamental o el valor resultante de la anisotropía magnética.

En la búsqueda de altos valores de espín muchos de los trabajos se enfocaron en obtener clústeres de alta nuclearidad de iones de alta anisotropía, lo cual condujo a compuestos con una gran variedad de topologías. En este sentido se debe destacar el compuesto conocido como **Mn₈₄**, figura I.7.a, que tiene una estructura en anillo con ochenta y cuatro átomos de manganeso conectados por ligandos metoxo y acetato. La molécula tiene un diámetro de 4.2 nm y se comporta como un SMM con un $S = 6$ en el estado fundamental[37,38]. En esta misma estrategia el grupo de Powell obtuvo el compuesto $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8(\text{heidi})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{1+}$,

$H_3heidi = N(CH_2COOH)_2(CH_2CH_2OH)$ [39], (Figura I.7.b) y el compuesto $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3,\eta^1-N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN$, ($H_3L=2,6$ -bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol) (Mn_{19}) que se comporta como SMM y que presenta el record de espín en el estado fundamental con $S = 83/2$ (Figura I.7.c).[40]

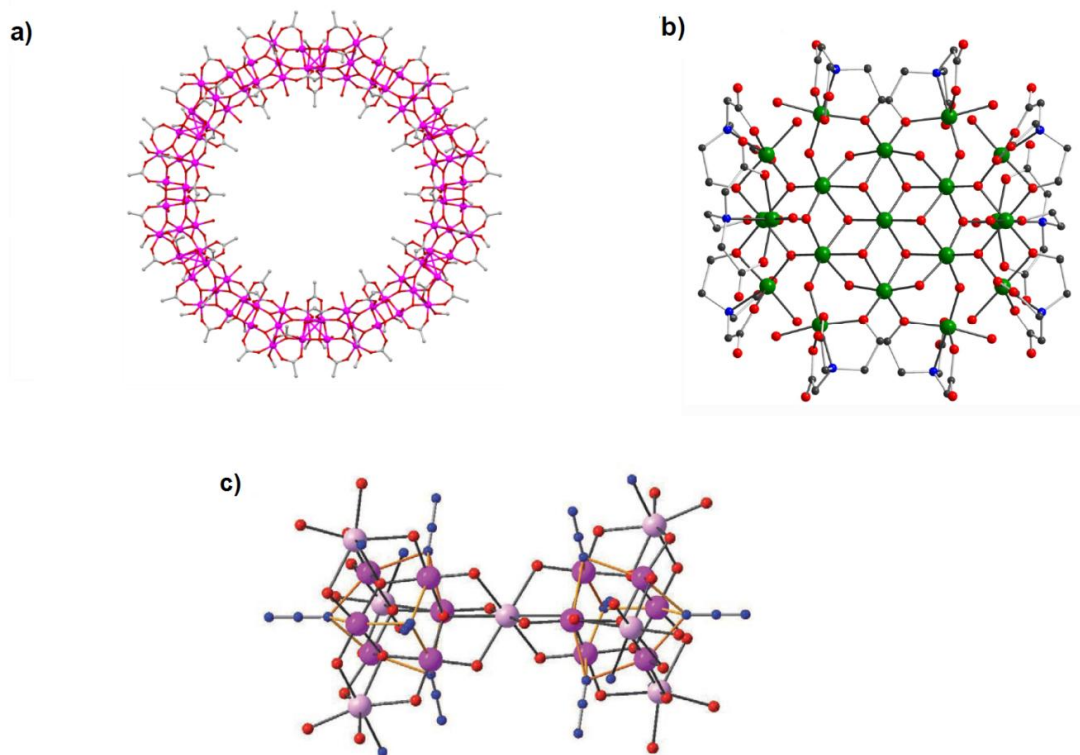


Figura I.7. Estructuras cristalinas de SMM: a) $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12} \cdot (H_2O)_{42}(OH)_6]$, (lila: Mn); b) $[Fe_{19}(\mu_3-O)_6(\mu_3-OH)_6-(\mu_2-OH)_8(heidi)_{10}(H_2O)_{12}]^{1+}$, (verde: Fe); c) *core* metálico del compuesto $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7(\mu_4-O)_8(\mu_3,\eta^1-N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2 \cdot 10MeOH \cdot MeCN$ (violeta oscuro: Mn(II); violeta claro: Mn(II)). Adaptado de referencias [37,39,40]

Este campo de actividad tuvo un gran desarrollo, fundamentalmente en la síntesis de compuestos de coordinación polinucleares de Mn, describiéndose en bibliografía un gran número de los mismos de alta nuclearidad: Mn_6 ,[41–44] Mn_8 ,[45] Mn_9 ,[46,47] Mn_{10} ,[48] Mn_{18} ,[49,50] Mn_{21} ,[50] Mn_{30} ,[51] llegando hasta el ya mencionado Mn_{84} . [37]

El trabajo también se ha extendido en buena medida a otros metales como Fe, y en menor grado a Co, Ni, Cr, y V, obteniéndose un gran número de moléculas imán de estos. Algunos ejemplos de compuestos SMM estudiados incluyen clusters del tipo Fe_4 ,[9,52] Fe_9 ,[53] Fe_{10} ,[54] Ni_4 , [55–57] Ni_8 , [58] Ni_{10} ,[59] Ni_{12} ,[60] Co_4 ,[61] Co_6 ,[62] Co_7 ,[63] Co_8 [64] y V_4 [65]. No

obstante, todos estos compuestos exhiben un comportamiento superparamagnético a temperaturas menores que el Mn_{12} . Fundamentalmente los compuestos encontrados que presentan este comportamiento son complejos polinucleares homometálicos de metales de la primera serie de transición, pero también se han estudiado compuestos conteniendo iones lantánidos y compuestos heterometálicos $3d/4f$. [66–81]

Dado que la estrategia de aumentar el número de centros portadores de espín en los compuestos no ha llevado a un incremento significativo de las temperaturas de bloqueo o de las barreras ΔE , el foco actualmente se ha desplazado a la síntesis de compuestos con pocos centros metálicos, entre 4 y 1, en los cuales se puede llegar a tener un mayor control de las interacciones y de la anisotropía. En particular, el trabajo sobre compuestos mononucleares en los que se observa relajación lenta de la magnetización comienza a ser explorado recientemente, llevando a lo que se conoce como *Single Ion Magnets* (SIM). [82,83]

Otra vía alternativa para la síntesis de clústeres de espín, supone el uso de compuestos precursores, tanto homo como heterolépticos, que contienen grupos cianuro. El interés en esta vía de síntesis de SMMs deriva de la experiencia acumulada con el azul de Prussia y de sus derivados. La conocida habilidad de los grupos cianuro para formar puentes lineales y transmitir interacción magnética entre centros metálicos, permite un mayor grado de control en el diseño de especies, permitiendo sintetizar desde moléculas discretas hasta estructuras 3D.

Se han reportado clústeres metal-cianuro de alta nuclearidad como son los casos de $[(Me_3tacn)_{12}Cr_{12}Ni_{12}(CN)_{48}]^{12+}$ y $[(Me_3tacn)_{14}Cr_{14}Ni_{13}(CN)_{48}]^{20+}$, donde $Me_3tacn = N,N',N''$ -trimetil-1,4,7-triazaciclonoanone (Figura 1.8). [84]

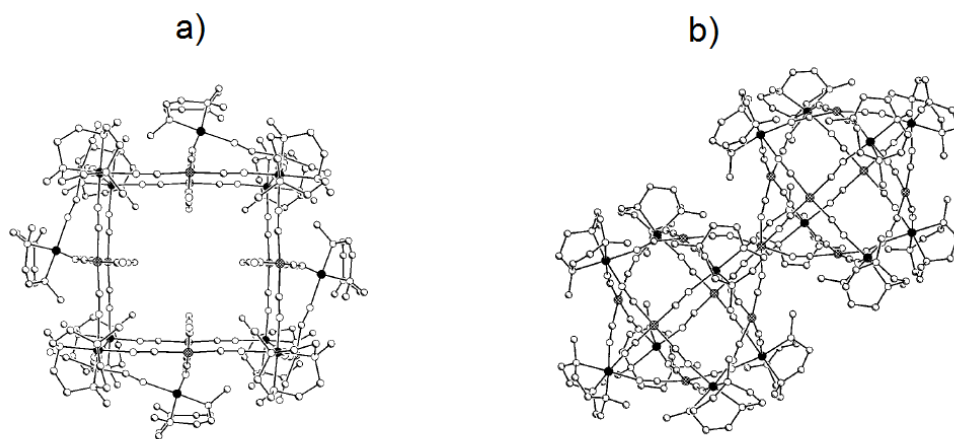


Figura I.8. a) Estructura del compuesto $[(\text{Me}_3\text{tacn})_{12}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{12}(\text{CN})_{48}]^{12+}$. b) Estructura del compuesto $[(\text{Me}_3\text{tacn})_{14}\text{Cr}_{14}\text{Ni}_{13}(\text{CN})_{48}]^{20+}$. Adaptado de referencia [84].

I.3.1 Cadenas imán: SChM

En la búsqueda de nuevos materiales magnéticos que presentaran ordenamiento magnético de largo alcance, se han usado radicales orgánicos como ligandos puente uniendo dos o más centros metálicos, llevando a interesantes resultados.[85–88] Esta estrategia metal-orgánica puede llevar a compuestos de variadas topologías, entre ellas estructuras monodimensionales poliméricas. En este sentido, el uso de ligandos tipo nitronil nitróxido con sales de hexafluoracetilacetato de iones metálicos anisotrópicos tales como cobalto(II)[89] o disprosio(III)[90], condujo a compuestos con arreglo tipo cadena aisladas, los cuales, a bajas temperaturas, presentan histéresis magnética también de origen molecular. Estos compuestos se comportan como nano-alambres superparamagnéticos, y por su analogía con los SMM, a estos sistemas se les denomina cadenas imán o SChM (por su sigla en inglés de *Single-Chain Magnets*).[89,90]

Desde 2001 en que se observó por primera vez el fenómeno de relajación lenta en cadenas de Co(II)-NNO (figura I.9), numerosos ejemplos de SChM se han reportado, incluyendo compuestos fundamentalmente de este ion, y otros como Mn^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Dy(III), con ligandos puente cianuro y tipo salen, mayormente homometálicos, pero también heterometálicos.[91–93] Entre estos compuestos destaca una cadena formada por cobalto(II) y un radical pirenilnitróxido que presenta histéresis con un alto campo coercitivo

(32 kOe a 8 K) y una temperatura de bloqueo cercana de 14 K (record entre las cadenas imán).[94]

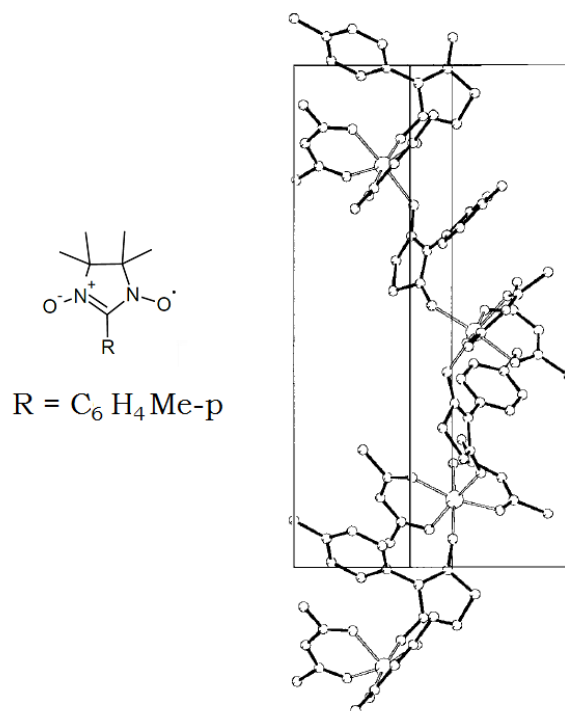


Figura I.9. a) Radical orgánico del tipo nitronil-nitróxido. b) Estructura cristalina de la cadena $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITC}_6\text{H}_4\text{OMe})]_n$, ($\text{NITC}_6\text{H}_4\text{OMe} = 2\text{-(4-metoxifenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido}$).

Este comportamiento fue predicho en forma teórica por Glauber en 1963 y tiene origen en la presencia de alta anisotropía magnética de tipo uniaxial en cadenas y es favorecido por fuertes interacciones intracadenas de tipo ferro o ferrimagnéticas,[95] y por la minimización de las interacciones intercadenas.

En los últimos quince años ha habido un interés sostenido en la síntesis y estudio de este tipo de compuestos dado su potencial para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de información.[96]

I.4. Objetivos

Como se ha visto en las secciones anteriores, 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, buscando poder controlar estos factores para lograr así especies que puedan presentar un mejor desempeño magnético con miras a potenciales aplicaciones tecnológicas. 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. En cuanto a los iones lantánidos, la presencia de anisotropía así como también las débiles interacciones que presentan dificultan el estudio teórico de sus propiedades magnéticas. En cuanto a los iones $4d$ y $5d$, el número de compuestos obtenidos y estudiados es muy escaso comparativamente frente a los $3d$. Tampoco se ha logrado comprensión y control sobre los factores que gobiernan la anisotropía magnética en una molécula, responsable de los fenómenos de relajación lenta en compuestos discretos y en cadenas.

Todo esto motiva la continuidad en la búsqueda de nuevas especies y el estudio de sus propiedades magnéticas, con el fin de aumentar los datos disponibles, incrementar la variedad de especies e incrementar las familias de compuestos para así poder establecer correlaciones magneto-estructurales, y que esto se pueda traducir en un progreso en el campo de los compuestos SMM y SChM.

Es en este sentido que se ha guiado este trabajo de tesis, tratando de obtener nuevos compuestos de coordinación polinucleares y estudiar sus respuestas magnéticas.

A partir de las secciones precedentes se pueden diferenciar dos vías de obtener compuestos polinucleares:

i) La síntesis de compuestos polinucleares se puede llevar adelante por una vía que se podría llamar de diseño racional en la que generalmente se parte de un compuesto de coordinación mononuclear preformado, relativamente estable, en el que el átomo central se encuentra enlazado al menos a un ligando que puede actuar como puente. Este compuesto puede ser usado como ligando hacia otro metal. Mediante el agregado de un ligando de bloqueo y variando la relación de las tres especies se puede controlar la nuclearidad (finita o infinita) y topología de los compuestos a obtener. El uso de compuestos precursores conteniendo cianuros es un

ejemplo de este tipo de síntesis, que abre la posibilidad de obtener especies heterometálicas.

ii) La gran mayoría de los clústeres de espín han sido sintetizados por otra vía de síntesis que podría verse en primera instancia como más sencilla o convencional en química de coordinación: la reacción se lleva adelante en una sola etapa 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, trabajando generalmente a temperatura ambiente. Los ligandos a usar presentan varios modos de coordinación, siendo difícil su control a priori, por lo cual el resultado final es poco probable de predecir. De todas formas, esta vía de síntesis ha arrojado un gran número de compuestos de muy variada nuclearidad y topología, llevando a una diversidad estructural sin precedentes. Esto ha representado un gran aporte al magnetismo molecular y a la química de coordinación. Usualmente, se hace referencia a este tipo de síntesis con la palabra “serendipia” (*serendipity* en inglés). No siempre se encuentra una relación directa entre la proporción en la que se mezclan los componentes y la composición estequiométrica del producto. La nuclearidad no se controla fácilmente aunque está relacionada con la polaridad del disolvente y la carga de las posibles especies en solución, y el producto que cristaliza es el de menor solubilidad en las condiciones particulares del experimento.

Los ligandos empleados generalmente contienen oxígenos como grupos dadores, ya sea en forma oxo, hidroxilo o alcoxo, que conectan el núcleo central de iones paramagnéticos. Externamente a este núcleo se encuentran ligandos quelantes, como por ejemplo carboxilatos, que también conectan a los metales, de forma que el núcleo oxo-metálico queda contenido en una capa orgánica periférica. Dada la gran versatilidad de los ligandos usados, capaces de exhibir diferentes modos de coordinación aún en un mismo complejo, no solo no es posible predecir la estructura resultante sino que confiere la posibilidad de obtener estructuras muy variadas con geometrías irregulares.

En particular la síntesis del **Mn₁₂**, compuesto que abre la ruta hacia el estudio de los SMM, es producto de una síntesis de este tipo.

Más allá del intento de ordenar las diferentes vías de síntesis en los tipos *i* y *ii*, las reacciones de síntesis pueden proceder con características de ambos tipos de vías. Por ejemplo, en el diseño racional, partiendo de un

compuesto mononuclear como precursor no siempre lleva al compuesto deseado o esperado. Por otra parte, una vez que se obtiene un compuesto por una ruta por serendipia, luego se pueden hacer modificaciones, tanto en los ligandos como en los metales y se pueden controlar los productos a obtener de forma de generar una familia de compuestos en los que estudiar relaciones magneto-estructurales.

Propuesta de Trabajo de Tesis

Tomando en cuenta estos antecedentes, se propone como objetivo general de trabajo la síntesis de nuevos complejos polinucleares y su caracterización estructural y magnética.

Para la síntesis de las nuevas especies se toman en cuenta los conceptos básicos de ambas vías de obtención, *i* y *ii*, o “diseño racional” y “diseño por serendipia”, de forma de abordar diferentes tipos de compuestos, los cuales conforman los objetivos específicos de este trabajo, que se expresan a continuación.

1.4.1 Sistemas polinucleares de los iones metálicos Ni(II), Co(II) y Mn(II), basados en el uso de ligandos del tipo polipiridil-cetona.

En presencia de metales, los carbonilos de ligandos del tipo polipiridil-cetona, como son di-2-piridilcetona ((py)₂CO) y di-2,6(2-piridilcarbonil)piridina (pyCOpyCOpy), pueden ser fácilmente atacados por el solvente, generando especies gem-diol o hemiacetal. Estas nuevas formas de los ligandos presentan una gran flexibilidad para formar puentes con diferentes modos de coordinación, pudiendo enlazar varios sitios metálicos. La literatura muestra un gran número de trabajos reportando compuestos polinucleares basados en (py)₂CO y muy pocos conteniendo derivados del (pyCOpyCOpy). Para ambos ligandos la síntesis de compuestos partiendo de mezclas con otros coligandos, como benzoato o piridinas sustituidas con carboxilatos, que también puedan funcionar como puentes, ha sido casi inexplorada. Se propone entonces como objetivo específico explorar la síntesis de sistemas polimetálicos de Ni(II), Co(II) y Mn(II), partiendo de mezclas de los ligandos (py)₂CO o pyCOpyCOpy con benzoato o con derivados de piridina mono carboxilados. La elección de los iones metálicos se basa en que presentan una alta (Co) o moderada (Ni) anisotropía

magnética. En el caso del Mn(II) si bien no presenta anisotropía magnética, puede contribuir al estudio general de una familia de compuestos, tanto desde el punto de vista sintético, estructural o magnético.

1.4.2 Sistemas polinucleares heterometálicos basados en compuestos $[ReX_5L]^{2-}$

Para llevar adelante el estudio de estos sistemas se propone emplear compuestos de Re(IV) como precursores para la síntesis de sistemas heteropolimetálicos. El Re(IV) es un ion $5d^3$ que presenta compuestos generalmente octaédricos, relativamente estables del punto de vista redox y relativamente inertes frente a la sustitución de ligandos. A su vez este ion presenta una alta anisotropía magnética local en simetría octaédrica lo que se manifiesta en valores altos de desdoblamiento a campo cero.

Estas características hacen que los compuestos de Re(IV) sean apropiados para ser usados como ligandos hacia otros metales como forma de obtener especies polinucleares. Existen varios antecedentes en los cuales esta estrategia ha sido empleada en forma efectiva para obtener compuestos Re(IV)/ $3d$ que muestran comportamientos magnéticos interesantes. Sin embargo, los estudios magnéticos realizados sobre compuestos conteniendo Re(IV) son escasos en comparación con los compuestos de los metales $3d$ o $4f$, probablemente debido a que la química del renio puede ser más complicada y menos conocida que la de estos iones. Más aún, sólo un reporte de un compuesto heterobimetálico conteniendo Re(IV) y lantánidos se puede encontrar en la literatura previo a este trabajo de tesis. El trabajo con este tipo de sistemas es un campo aún no investigado sistemáticamente pero que genera un amplio abanico de posibilidades en cuanto a los posibles resultados a obtener.

En función de esto se emplea la estrategia del “complejo como ligando” y se propone como objetivo específico la síntesis de compuestos heteropolimetálicos conteniendo Re(IV) y el estudio de sus propiedades magnéticas. Se trabaja para ello con iones $3d$ e iones lantánidos, usando como precursores los compuestos de Re(IV) de tipo $[ReX_5L]^{2-}$ donde X puede ser Cl o Br y siendo L⁻ un ligando que tiene un anillo piridínico o pirazínico sustituido con carboxilatos en una o en dos posiciones. Se elige como ligandos HL el ácido pirazincarboxílico (Hpyzc) y el ácido piridin-3,5-

dicarboxílico (Hpydc). Se emplea entonces como precursor el compuesto $[\text{ReCl}_5(\text{Hpyzc})]^-$ cuya síntesis ya se encuentra reportada. En cambio, la síntesis de compuestos de Re(IV) con el ligando Hpydc no se encontraba reportada así que se trabaja en ella. Se conoce que estos tipos de ligandos, en presencia de calor y en medios no acuosos, tienen tendencia a sustituir un ligando haluro de los compuestos $[\text{ReX}_6]^{2-}$ (X = Cl y Br) y enlazar al renio por nitrógeno,[97,98] de forma tal que quedan funciones carboxilato disponibles para coordinar a otro metal. En el caso del uso del derivado pirazínico adicionalmente quedaría disponible un nitrógeno aromático para coordinar a otros metales por vía de formación de un quelato. La gran versatilidad de los carboxilatos que presentan varios modos de coordinación, así como su posibilidad de transmitir información magnética, son la base del interés en estos ligandos. A su vez la presencia de más de un carboxilato, como en pydc⁻, que potencialmente puede actuar como puente, posibilitan la formación de especies de mayor nuclearidad y/o extendidas.

I.5. Bibliografía

- [1] M.H.C. Eric D. Daniel, C. Denis Mee, *Magnetic Recording: The First 100 Years*, 1998.
- [2] D.N.H. Roberta Sessoli, Hui Lien Tsai, Ann R. Schake, Sheyi Wang, John B. Vincent, Kirsten Folting, Dante Gatteschi, George Christou, R. Sessoli, H.L. Tsai, A.R. Schake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1804–1816.
- [3] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141–143.
- [4] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5873–5874.
- [5] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, (2001) 1999–2002.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 42 (2003) 268–97.
- [7] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado, D. Loss, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1672–1677.
- [8] F. Meier, J. Levy, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 47901.
- [9] A.L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5302–5310.
- [10] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat Mater* 7 (2008) 179–186.
- [11] J.A.J. Burgess, L. Malavolti, V. Lanzilotto, M. Mannini, S. Yan, S. Ninova, F. Totti, S. Rolf-Pissarczyk, A. Cornia, R. Sessoli, S. Loth, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8216.
- [12] M. Murrie, D.J. Price, *Annu. Reports Sect. "A" (Inorganic Chem.* 103 (2007) 20.
- [13] J.R. Long, *Chem. Nanostructured Mater.* Yang, P.; World Sci. (2003) 291–315.
- [14] H.-W. Kuai, X.-C. Cheng, X.-H. Zhu, *Polyhedron* 50 (2013) 390–397.
- [15] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F.M. Romero, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 473–497.
- [16] J.S. Miller, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3065–3066.

- [17] G. Verschuur, *Hidden Attraction*, 1993.
- [18] R.L. Carlin, *MAGNETOCHEMISTRY*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [19] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1993.
- [20] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 782–789.
- [21] J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.J. Epstein, R.W. Bigelow, J.H. Zhang, W.M. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1026–1028.
- [22] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science* 252 (1991) 1415–1417.
- [23] J.S. Miller, P.J. Krusic, A.J. Epstein, W.M. Reiff, J. Hua Zhang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 27–34.
- [24] J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 769–781.
- [25] J.S. Miller, *Adv. Mater.* 4 (1992) 435–438.
- [26] F.P. J. M. Rawson, *π -Electron Magnetism*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [27] M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5718–5733.
- [28] A.J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J.M. Rawson, C.I. Gregory, B.K. Tanner, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, F. Palacio, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 35 (1996) 2533–2535.
- [29] R. Stadler, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 6307–6307.
- [30] M. Verdaguer, G.S. Girolami, in: *Magn. Mol. to Mater. V*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, pp. 283–346.
- [31] S.M. Holmes, S.M. Holmes, G.S. Girolami, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5593–5594.
- [32] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* 383 (1996) 145–147.
- [33] A. Cornia, A.C. Fabretti, R. Sessoli, L. Sorace, D. Gatteschi, A.-L. Barra, C. Daignebonne, T. Roisnel, *Acta Crystallogr. Sect. C* 58 (2002) m371–m373.
- [34] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [35] E. Coronado, K.R. Dunbar, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3293–3295.
- [36] J. Friedman, M. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 3830–3833.
- [37] A.J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 2117–2121.
- [38] G. Christou, *Polyhedron* 24 (2005) 2065–2075.
- [39] A.K. Powell, S.L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2491–2502.
- [40] A.M. Ako, I.J. Hewitt, V. Mereacre, R. Ciarcac, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, A.K. Powell, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45 (2006) 4926–4929.
- [41] C.J. Milios, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S.P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 210–212.
- [42] C.J. Milios, R. Inglis, R. Bagai, W. Wernsdorfer, A. Collins, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *Chem. Commun.* (2007) 3476–3478.
- [43] C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2754–2755.
- [44] C.J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12505–12511.
- [45] A.J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M.J. Zaworotko, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15274–15275.
- [46] E.K. Brechin, M. Soler, G. Christou, J. Davidson, D.N. Hendrickson, S. Parsons, W. Wernsdorfer, *Polyhedron* 22 (2003) 1771–1775.
- [47] S. Piligkos, G. Rajaraman, M. Soler, N. Kirchner, J. van Slageren, R. Bircher, S. Parsons, H.-U. Güdel, J. Kortus, W. Wernsdorfer, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5572–5580.

- [48] A.L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, D.P. Goldberg, R. Sessolici, J. Solid State Chem. 145 (1999) 484–487.
- [49] E.K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E.C. Sañudo, T.R. Concolino, A.L. Rheingold, H. Ishimoto, D.N. Hendrickson, G. Christou, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 9710–9711.
- [50] E.K. Brechin, E.C. Sanudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, D.N. Hendrickson, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T.E. Concolino, A.L. Rheingold, G. Christou, Inorg. Chem. 44 (2005) 502–511.
- [51] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 2156–2165.
- [52] S. Accorsi, A.-L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A.C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Mortalò, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, L. Zoppi, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 4742–4755.
- [53] A.K. Boudalis, B. Donnadieu, V. Nastopoulos, J.M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, S.P. Perlepes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 43 (2004) 2266–70.
- [54] C. Benelli, J. Cano, Y. Journaux, R. Sessoli, G.A. Solan, R.E.P. Winpenny, Inorg. Chem. 40 (2001) 188–189.
- [55] E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R.S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, Polyhedron 22 (2003) 1727–1733.
- [56] E.-C. Yang, W. Wernsdorfer, L.N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R.M. Isidro, G.-D. Lu, S.A. Wilson, A.L. Rheingold, H. Ishimoto, D.N. Hendrickson, Inorg. Chem. 45 (2006) 529–546.
- [57] M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, É. Rivière, W. Wernsdorfer, E. Brechin, T. Mallah, Eur. J. Inorg. Chem. 2004 (2004) 2219–2222.
- [58] A. Bell, G. Aromi, S.J. Teat, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny, Chem. Commun. (2005) 2808–2810.
- [59] G. Aromi, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E.K. Brechin, E.J.L. McInnes, Chem. Commun. (2005) 5038–5040.
- [60] Y. Zhong, M.P. Sarachik, J. Yoo, D.N. Hendrickson, Phys. Rev. B 62 (2000) R9256–R9259.
- [61] E.-C.C. Yang, D.N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L.N. Zakharov, R.D. Sommer, A.L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7382.
- [62] M. Murrie, S.J. Teat, H. Stöckli-Evans, H.U. Güdel, Angew. Chemie 115 (2003) 4801–4804.
- [63] A. Ferguson, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. Kamenev, W. Wernsdorfer, M. Murrie, Chem. Commun. (2007) 3473–3475.
- [64] S.J. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, P. Rosa, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny, Chem. Commun. (2005) 5029–5031.
- [65] S.L. Castro, Z. Sun, C.M. Grant, J.C. Bollinger, D.N. Hendrickson, G. Christou, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2365–2375.
- [66] J.-P. Costes, J.M. Clemente-Juan, F. Dahan, J. Milon, Inorg. Chem. 43 (2004) 8200–8202.
- [67] A. Baniodeh, I.J. Hewitt, V. Mereacre, Y. Lan, G. Novitchi, C.E. Anson, A.K. Powell, Dalt. Trans. 40 (2011) 4080–4086.
- [68] R. Sessoli, A.K. Powell, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 2328–2341.
- [69] V. Mereacre, A.M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I.J. Hewitt, C.E. Anson, A.K. Powell, Chem. – A Eur. J. 14 (2008) 3577–3584.
- [70] H. Wang, K. Wang, J. Tao, J. Jiang, Chem. Commun. 48 (2012) 2973–2975.
- [71] H.L.C. Feltham, R. Clérac, A.K. Powell, S. Brooker, Inorg. Chem. 50 (2011) 4232–4234.
- [72] H. Ke, W. Zhu, S. Zhang, G. Xie, S. Chen, Polyhedron 87 (2014) 109–116.
- [73] S.-D. Jiang, S.-S. Liu, L.-N. Zhou, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, Inorg. Chem. 51 (2012) 3079–3087.
- [74] V. Mereacre, Y. Lan, R. Clérac, A.M. Ako, W. Wernsdorfer, G. Buth, C.E. Anson, A.K. Powell, Inorg. Chem. 50 (2011) 12001–12009.
- [75] K.C. Mondal, G.E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, A.K. Powell, Inorg. Chem. 50 (2011) 11604–11611.

- [76] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15648–15649.
- [77] M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, K.-Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9008–9009.
- [78] H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitoh, N. Motokawa, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer, R. Clérac, *Chem. – A Eur. J.* 18 (2012) 3942–3954.
- [79] T. Kajiwara, M. Nakano, K. Takahashi, S. Takaishi, M. Yamashita, *Chem. – A Eur. J.* 17 (2011) 196–205.
- [80] D.P. Mills, F. Moro, J. McMaster, J. van Slageren, W. Lewis, A.J. Blake, S.T. Liddle, *Nat Chem* 3 (2011) 454–460.
- [81] D. Gatteschi, *Nat Chem* 3 (2011) 830.
- [82] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, S. Gao, in: S. Gao (Ed.), *Mol. Nanomagnets Relat. Phenom.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 111–141.
- [83] G.A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2135–2147.
- [84] J.J. Sokol, M.P. Shores, J.R. Long, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3052–3054.
- [85] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 392–398.
- [86] C. Hirel, L. Li, P. Brough, K. Vostrikova, J. Pécaut, B. Mehdaoui, M. Bernard, P. Turek, P. Rey, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7545–7552.
- [87] K.E. Vostrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 718–719.
- [88] K. Fegy, D. Luneau, E. Belorizky, M. Novac, J.-L. Tholence, C. Paulsen, T. Ohm, P. Rey, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4524–4532.
- [89] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chemie* 113 (2001) 1810–1813.
- [90] L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chemie* 117 (2005) 5967–5971.
- [91] H.-L.L. Sun, Z.-M.M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1081–1100.
- [92] H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3420–3437.
- [93] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, in: R. Winpenny (Ed.), *Single-Molecule Magnets Relat. Phenom.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006, pp. 163–206.
- [94] M.G.F. Vaz, R.A.A. Cassaro, H. Akpınar, J.A. Schlueter, P.M. Lahti, M.A. Novak, *Chem. – A Eur. J.* 20 (2014) 5460–5467.
- [95] R.J. Glauber, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 294.
- [96] L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4750–4758.
- [97] A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Dalton Trans.* (2007) 342–50.
- [98] L. Arizaga, R. González, D. Armentano, G. De Munno, M.A. Novak, F. Lloret, M. Julve, C. Kremer, R. Chiozzzone, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016 (2016) 1835–1845.

Compuestos polinucleares de metales $3d$ con ligandos

II.1 Introducción

II.1.1 Química de coordinación del ligando di-2-piridil cetona, $(py)_2CO$.

El ligando $(py)_2CO$ (Figura II.1) presenta una química de coordinación muy rica, por lo cual ha sido ampliamente estudiado en su reacción con iones metálicos, principalmente $3d$, llevando a una amplia variedad estructural que ha resultado en un gran aporte para la química de clústeres de espín. El $(py)_2CO$ se presenta como una molécula neutra con tres grupos que pueden actuar como donores: dos átomos de nitrógeno (de los grupos 2-piridilo) y un átomo de oxígeno del carbonilo.

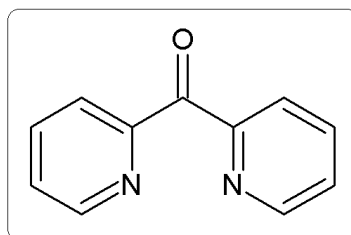
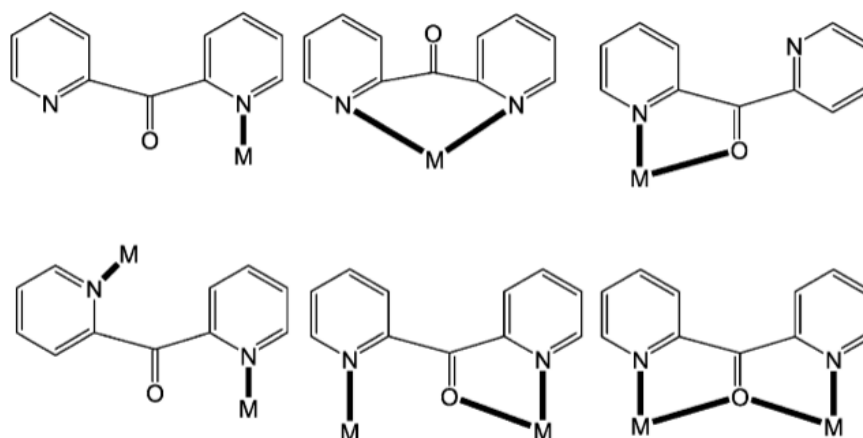
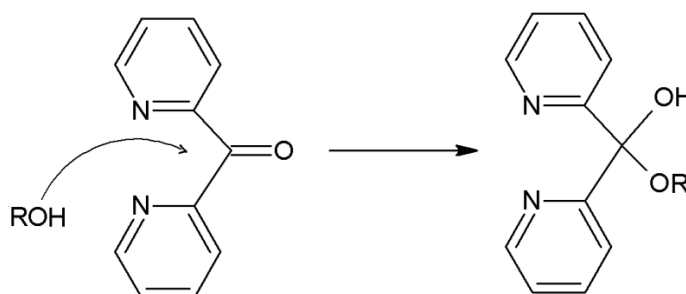


Figura II.1. Ligando di-2-piridil cetona, $(py)_2CO$.

En la forma neutra el $(py)_2CO$ se puede unir a los iones metálicos en distintos modos: como ligando terminal, tanto monodentado como polidentado, ligando puente o como una mezcla de ellos. Los compuestos resultantes son mononucleares¹ o polinucleares tanto discretos² como extendidos,³ dependiendo de numerosos factores, entre ellos del ión metálico y del modo de coordinación (Figura II.2).

Figura II.2. Modos de coordinación del ligando $(py)_2CO$.

La presencia del grupo carbonilo en la molécula $(py)_2CO$ le confiere a éste características particulares como ligando. Este grupo carbonilo, en presencia de un ion metálico, puede sufrir reacciones de adición frente a diferentes agentes nucleófilos tales como el agua o solventes con un grupo ROH. Como producto de esta adición se obtienen las especies $(py)_2C(OR)(OH)$, siendo éstas la forma *gem*-diol del ligando ($R = H$) o el hemiacetal ($R =$ alquilo, arilo) (Figura II.3).

Figura II.3. Esquema de la formación del *gem*-diol ($R = H$) o del hemiacetal ($R =$ alquilo o arilo) en la reacción del grupo cetona de $(py)_2CO$ con una molécula de agua o alcohol.

Estos ligandos neutros $(py)_2C(OR)(OH)$ producidos por la reacción con el solvente también pueden coordinar a los centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno (Figura II.4), pero al igual de lo que sucede con el ligando $(py)_2CO$, la mayoría de las veces se establece una interacción $M-O$ débil. La coordinación entonces tiene lugar formando quelatos O,N ó O,N,N , sin formación de puentes por parte de estos ligandos neutros, por lo cual no presentan interés en lo que refiere a síntesis de compuestos polinucleares.

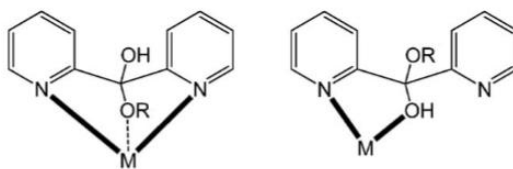


Figura II.4. Modos de coordinación observados frecuentemente para los ligandos $(py)_2C(OH)_2$ y $(py)_2C(OR)(OH)$. Línea punteada: interacción débil.

Sin embargo, los modos de coordinación encontrados cuando los ligandos $(py)_2C(OR)(OH)$ se desprotonan, resultan ser de un mayor interés, derivándose en especies monoaniónicas o dianiónicas. La presencia de los grupos metoxo en las especies $[(py)_2C(OR)O]^-$, $[(py)_2C(OH)O]^-$ y $[(py)_2CO_2]^{2-}$ posibilita mayor flexibilidad de coordinación por la posibilidad de los oxígenos cargados negativamente de conectar 2 o 3 iones metálicos. La forma monoaniónica usualmente une dos (μ_2) o tres (μ_3) metales, mientras que la dianiónica llega a unir hasta cinco iones metálicos (μ_5) (Figura II.5). La flexibilidad de estas especies cargadas para adoptar variados modos de coordinación ha resultado en la obtención de un gran número de clústeres con un amplio rango de nuclearidades y diferentes topologías, lo cual da cuenta de la riqueza de la química de coordinación basada en el ligando $(py)_2CO$.^{4,5}

Se debe destacar que estos tres aniones no existen como especies libres, sino que se observan solamente formando parte de los complejos. Por otra parte no se tiene certeza acerca del mecanismo que lleva a la coordinación de los nuevos ligandos, por lo cual se desconoce si la coordinación del oxígeno al metal ocurre antes o después de la reacción de adición del solvente. En el primer caso existiría una activación directa del grupo carbonilo hacia el ataque nucleofílico, mientras que en el segundo caso aparecería un efecto de polarización del metal sobre el grupo hidroxilo formado previamente (Figura II.3), lo que provocaría su desprotonación.⁵ En este sentido, se debe tener presente también que la presencia de grupos electrón atrayente, como los 2-piridilo, lleva a la polarización del enlace C–C que conecta carbonilo con piridilo, aumentando la naturaleza electrofílica del carbono en el carbonilo, favoreciendo la formación de la especie solvatada en detrimento de la especie cetona (ver figura II.3).

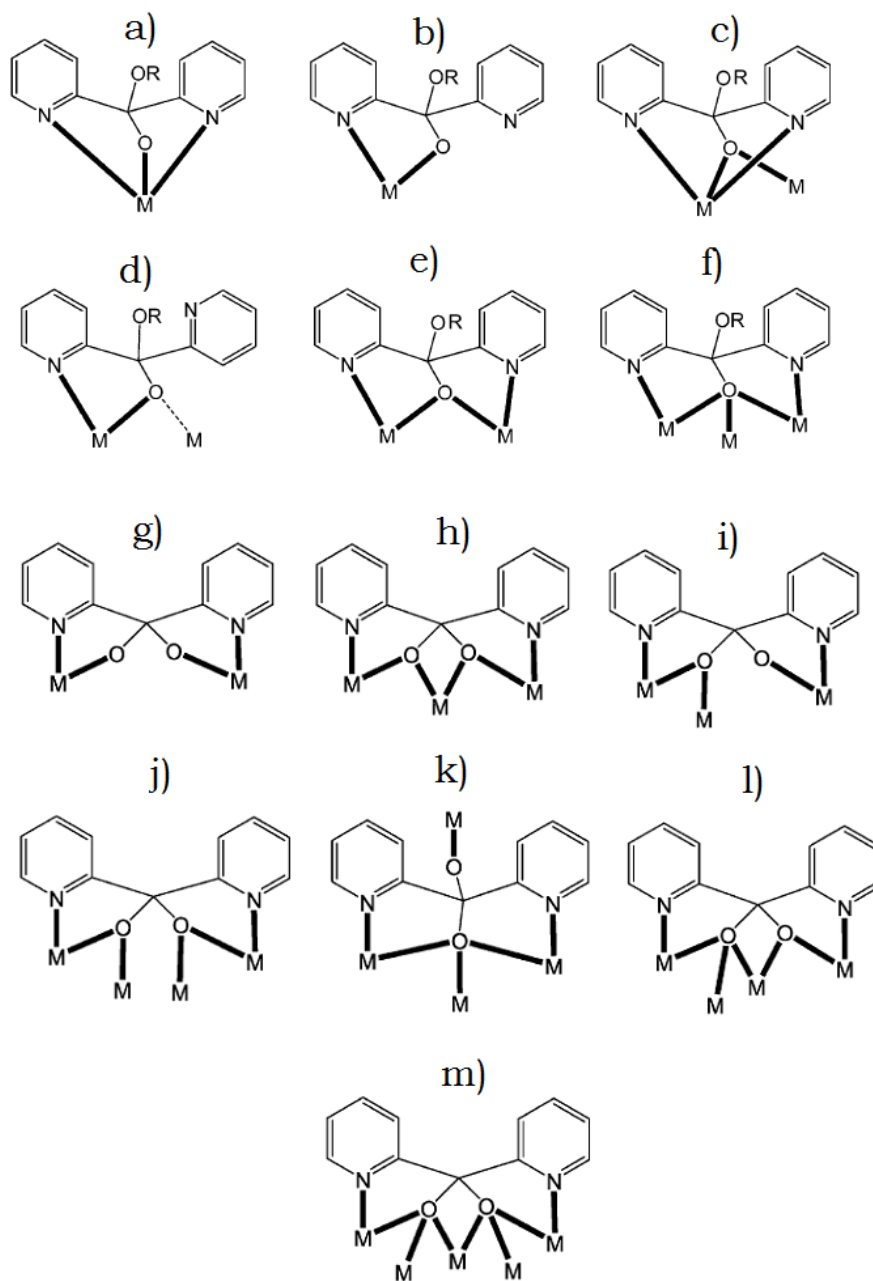


Figura II.5. Modos frecuentes de coordinación de los aniones $[(py)_2C(OR)O]^-$ ($R=H$ o alquilo) y $[(py)_2CO_2]^{2-}$.

Se podría pensar entonces que quizás no es condición necesaria que el átomo de oxígeno del grupo cetona se encuentre coordinado al ion metálico para llevar adelante el ataque del solvente, sino que la polarización inducida desde un sitio de coordinación más alejado como el N piridínico, podría ser suficiente.^{6,7}

Se ha visto que el uso de carboxilatos, haluros o pseudohaluros como ligandos auxiliares en las mezclas de reacción de metales y ligando principal

(py)₂CO, brinda una extraordinaria flexibilidad estructural en los sistemas, permitiendo así la síntesis de una gran variedad de clústeres de metales 3d con diferentes nuclearidades y topologías, que pueden llevar también a una gran variedad de comportamientos magnéticos. Los ligandos auxiliares usados en mezclas con (py)₂CO han sido fundamentalmente acetato, azida, dicianamida o cloruro.⁵ Esto ha permitido obtener nuclearidades que llegan hasta 26 en el caso del compuesto **Mn₂₆**, de fórmula [Mn₂₆(DMF)₄(N₃)₁₂O₈(O₂CMe)₆(OH)₄{(py)₂CO₂}₁₄] (Figura II.6) usando acetato y azida como ligandos auxiliares.⁸ Este compuesto de valencia mixta Mn^{II}₁₂Mn^{III}₁₄ se puede describir como dos unidades Mn₁₃ conectadas por dos puentes azida. En este compuesto sintetizado en DMF el [(py)₂CO₂]²⁻ se presenta en cuatro formas diferentes (una μ₅, dos μ₄ y una μ₃) lo que da cuenta de la extraordinaria flexibilidad y capacidad de coordinación de este ligando.

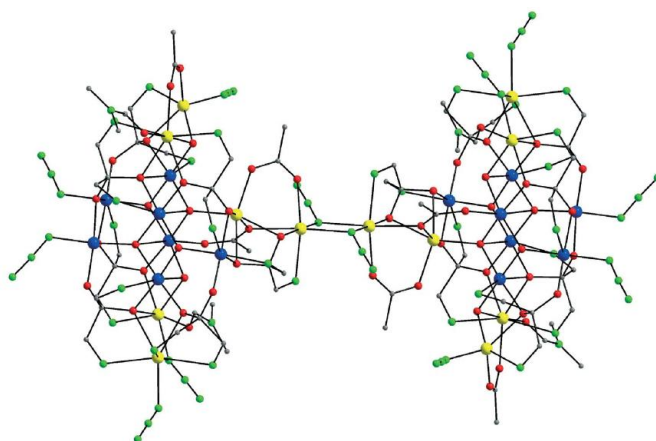


Figura II.6. Estructura del compuesto **Mn₂₆**. Se omitieron los grupos piridilos para facilitar la visualización. Color amarillo: Mn^{II}, azul: Mn^{III}, rojo: O, verde: N, gris: C. Figura adaptada de referencia ⁸

Si la misma reacción que se usa para sintetizar el compuesto **Mn₂₆** se sigue pero en presencia de [Me₃CCO₂]⁻ (pivalato) en lugar de [MeCO]⁻ (acetato) se obtiene el compuesto **Mn₂₄**, con fórmula [Mn₂₄(DMF)₄(N₃)₈O₁₀(O₂CCMe₃)₁₆{(py)₂CO₂}₁₂].⁹ La estructura de este compuesto de valencia mixta Mn^{II}₄Mn^{III}₂₀ puede ser descrita como dos cadenas moleculares de **Mn₁₂** unidas por dos ligandos [(py)₂CO₂]²⁻. Ambos compuestos de valencia mixta se comportan como SMMs mostrando histéresis magnéticas por debajo de 1 y 0.8 K, con valores de $S = 7$ y $S = 8$ para el estado fundamental, respectivamente. También se han reportado

otros compuestos de valencia mixta del sistema manganeso/(py)₂CO con nuclearidad 26 pero que no contienen carboxilatos como ligandos auxiliares.¹⁰

Otro carboxilato usado en la química del sistema Mn/(py)₂CO es el benzoato ([PhCO₂]⁻) con el cual se han obtenido unidades trinucleares [Mn₃(O₂CPh)₆{(py)₂CO₂}₂], [Mn₃(O₂CPh)₆{(py)₂CO₂}₂·2MeCN y tetranucleares [Mn₄(O₂CPh)₄{(py)₂C(OH)O₄}₄].¹¹ Este compuesto tetranuclear puede ser oxidado e hidrolizado dando los nuevos compuestos de valencia mixta de nuclearidad 8 y 20, [Mn^{II}₄Mn^{III}₄(H₂O)₂O₂(O₂CPh)₈{(py)₂C(OH)O₂}₂{(py)₂CO₂}₂](ClO₄)₂¹² y [Mn^{II}₈Mn^{III}₁₀Mn^{IV}₂(O₂CPh)₁₈{(py)₂C(OEt)O₂}₂{(py)₂CO₂}₆](ClO₄)₂, respectivamente.

Cuando se usa propionato ([EtCO₂]⁻) como ligando auxiliar se obtienen productos diferentes a los obtenidos con acetato, lo que muestra que pequeñas variaciones en las condiciones de síntesis, como es el aumento mínimo en la cadena carbonada del ligando auxiliar carboxilato, pueden afectar de manera considerable la naturaleza de las especies obtenidas.⁵

La química de clústeres de manganeso es muy rica, en parte por la presencia de compuestos de valencia mixta y por otro lado por la afinidad del manganeso por ligandos oxigenados. Esto es válido también en particular para la química del manganeso con el ligando (py)₂CO que también aparece mucho más explorada y con más resultados que la de Ni y Co.

En el caso de Ni(II) las síntesis han empleado fundamentalmente acetato y azida como ligando auxiliar. Los compuestos de mayor nuclearidad encontrados son [Ni₉(N₃)₂(O₂CMe)₈{(py)₂CO₂}₄] (Figura II.7, derecha),¹³ [Ni₁₁(H₂O)₂(O₂CMe)₁₂(OH)₆{(py)₂C(OH)O₄}₄] y [Ni₅(H₂O)(MeCN)(O₂CPh)₆(OH)₂{(py)₂C(OH)O₂}₂],⁵ estos dos últimos sintetizados por mezcla del carboxilato de níquel con (py)₂CO en medio MeCN/H₂O fuertemente básico, siendo el compuesto pentanuclear la única especie del sistema Ni/(py)₂CO conteniendo benzoato. Se debe resaltar que la mayor parte de los compuestos de Ni/(py)₂CO son tetranucleares que presentan la estructura tipo cubano o dicubano incompleto.

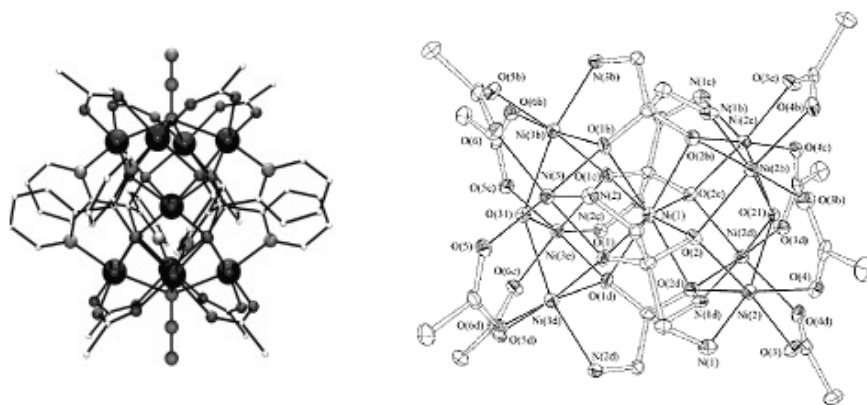


Figura II.7. Izquierda: Compuesto $[\text{Co}_{19}(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(\text{py})_2\text{CO}_2\}_4]$. Derecha: Compuesto: $[\text{Ni}_9(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(\text{py})_2\text{CO}_2\}_4]$. Figura adaptada de referencia de ^{13,14}.

Para el sistema $\text{Co}/(\text{py})_2\text{CO}$ la especie de más alta nuclearidad obtenida es el compuesto $[\text{Co}_{19}(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(\text{py})_2\text{CO}_2\}_4]$ ¹⁴ (Figura II.7, izquierda) en el cual acetato y azida son ligandos auxiliares. El resto de compuestos que se han reportado de este sistema contienen acetato o azida o ambos ligandos, excepto el compuesto $[\text{Co}_4(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CPh})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4]$, con un *core* tipo dicubano incompleto, sintetizado a partir de $\text{Co}(\text{O}_2\text{CPh})_2$.¹⁵

II.1.2. Química de coordinación del ligando di-2,6(2-piridilcarbonil)piridina, *pyCOpyCOpy*.

El ligando di-2,6(2-piridilcarbonil)piridina, *pyCOpyCOpy* (figura II.8.a), puede ser considerado una expansión del $(\text{py})_2\text{CO}$. A pesar de que se lo sintetizó por primera vez en la segunda mitad de la década del noventa,¹⁶ su química de coordinación permaneció inexplorada hasta 2005.

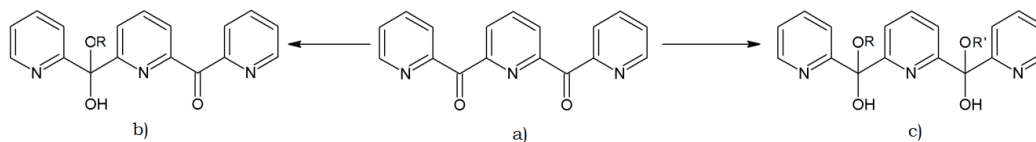


Figura II.8. Ligando *pyCOpyCOpy* a). Ligandos derivados después de la adición por solvente a sus grupos carbonilos: *py*(COH)(OR)*pyCOpy*; b) siendo R = H o alquilo y *pyC*(OH)(OR)*pyC*(OH)(OR')*py*; c) siendo R, R' = H, alquilo.

En solventes apróticos y anhidros, *pyCOpyCOpy* puede coordinar como una base nitrogenada tridentada o como un ligando bidentado N,O manteniendo sus dos grupos carbonilos sin atacar. En el primer modo se

conocen complejos con Cu(II)¹⁷ y Ru(II)¹⁸ mientras que para la coordinación N,O sólo se conocen compuestos con Ag(I) (Figura II.9).¹⁹

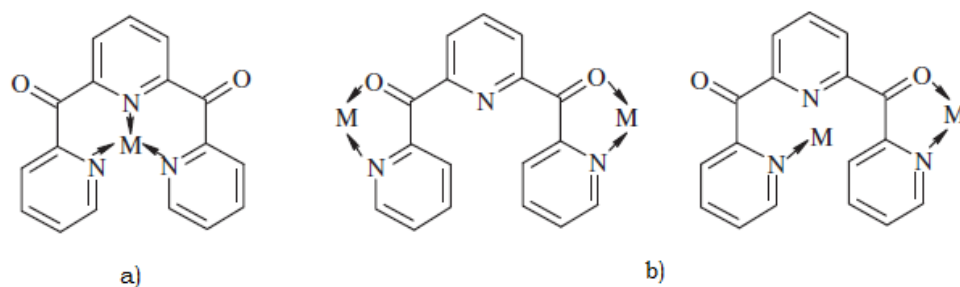


Figura II.9. Ejemplos de modos de coordinación del ligando pyCOPyCOPy en solventes apróticos y de los iones metálicos coordinados. a) M= Cu(II), Ru(II); b) M= Ag(I).

Al igual que en el (py)₂CO, los carbonilos de este ligando, en presencia de un ion metálico, pueden ser atacados por agentes nucleófilos, como agua y alcoholes. El ataque puede ser parcial o sobre ambos grupos carbonilos (Figura II.10). Las diferentes formas que adoptará el ligando pyCOPyCOPy dependen de la naturaleza del solvente: mono gem-diol [pyC(O)(OH)pyCOPy]⁻, mono-hemiacetal [pyC(O)(OR)pyCOPy]⁻, bis-gem-diol [pyC(O)(OH)pyC(O)(OH)py]⁻², mono-hemiacetal-gem-diol [pyC(O)(OH)pyC(O)(OR)py]⁻² y bis-hemiacetal [pyC(O)(OR)pyC(O)(OR')py]⁻². La desprotonación completa o parcial determinará el número de átomos donores y con ello su capacidad de coordinación, lo que provee una variedad enorme de posibilidades en su química de coordinación determinando una interesante versatilidad. Esto llevó a que se reportaran varios complejos homo y heterometálicos con iones 3d y 4f, partiendo del ligando pyCOPyCOPy en mezclas con ligandos acetato y azida. No obstante el número de compuestos reportados es menor que en el caso de los compuestos obtenidos partiendo del ligando (py)₂CO. En la figuras II.10 y II.11 se presentan ejemplos de modos de coordinación del ligando pyCOPyCOPy en sus formas gem-diol y hemiacetal.

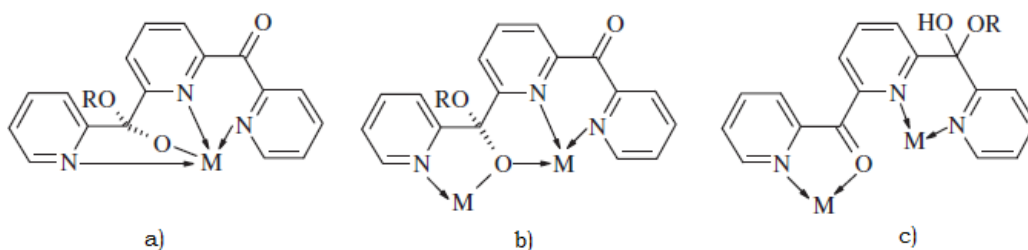


Figura II.10. Ejemplos de modos de coordinación de las formas atacadas en un sólo carbonilo del ligando pyCOPyCOPy y de los iones metálicos coordinados. a) M= Fe(III), R= metil;²¹ M= Fe(III), R= H.¹¹ b) M= Ni(II), R= metil.⁹ c) M= Cu(II), R= metil.⁵

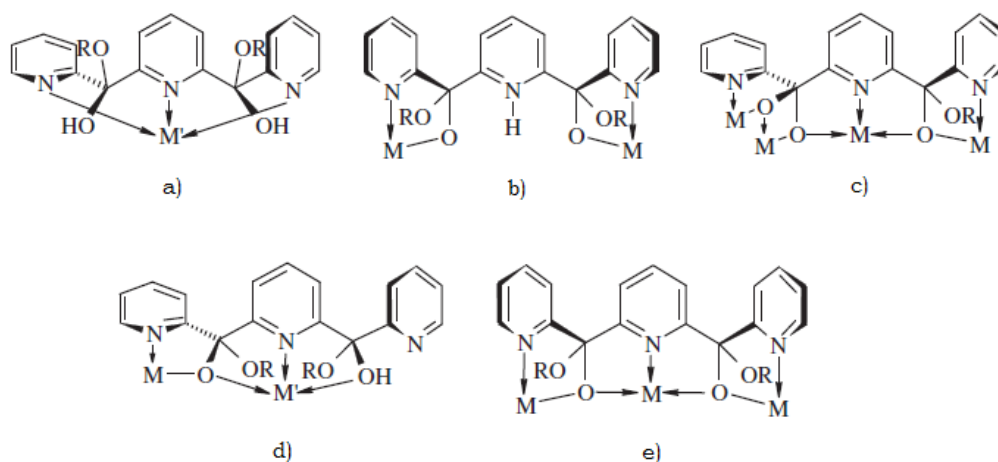


Figura II.11. Ejemplos de modos de coordinación de las formas atacadas en los dos grupos carbonilo del ligando pyCOPyCOPy y de los iones metálicos coordinados. a) M= Cu(II), R= metil; M= Cu(II), R= H.⁴ b) M= Fe(III), R= metil.¹¹ c) M= Cu(II), R= etil;⁷ d) M= Fe(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II); M'= Gd, R= etil.^{13, 14} e) M= Co(II), Cu(II), R= metil;⁷

Dentro de los compuestos reportados destaca el compuesto **Co₂₀** sintetizado por reacción entre $\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con pyCOPyCOPy en DMF (Figura II.12.a), en el cual el ligando se encuentra en forma bis-gem-diol triplemente desprotonado, coordinando a 5 y a 6 iones $\text{Co}(\text{II})$.²⁰ Por otra parte la reacción de $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con pyCOPyCOPy y azida en metanol conduce a un compuesto pentanuclear **Ni₅** (Figura II.12.b) en el cual el ligando base ha sido atacado por el solvente en uno de sus carbonilos.²¹ Ambos compuestos, **Co₂₀** y **Ni₅**, presentan relajación lenta de la magnetización a bajas temperaturas, fenómeno típico de los SMMs.

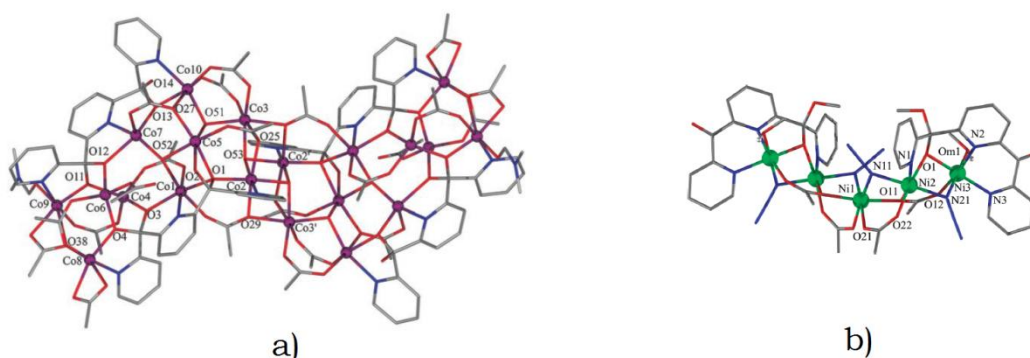


Figura II.12. Algunos ejemplos compuestos de coordinación del ligando pyCOPyCOPy.
 a) Compuesto $[\text{Co}_{20}(\mu_3\text{-OH})_6(\text{O}_2\text{CMe})_4(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})_{12}(\mu_3\text{-O}_2\text{CMe})_6(\text{pyC}(\text{O})(\text{OH})\text{pyC}(\text{O})_2(\text{py})_4(\text{DMF})_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1.6\text{DMF}$. b) Compuesto $[\text{Ni}_5(\text{MeOH})_2(\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CMe})_4\{\text{pyCOPyC}(\text{OMe})(\text{O})(\text{py})\}_2]$. Figuras adaptadas de referencias ^{20,21}.

Como se ha o mostrado a lo largo de esta introducción el uso de ligandos auxiliares en el estudio de la química del sistema $\text{M}(\text{II})/(\text{py})_2\text{CO}$ ha resultado una estrategia efectiva que ha llevado al reporte de un gran número de compuestos de coordinación polinucleares homometálicos. Dentro de los ligandos auxiliares más usados sin lugar a dudas se encuentra el acetato. Un ligando similar a éste pero muy poco explorado en estos sistemas es el benzoato (Figura II.13), que posee las mismas características de coordinación que el acetato. Sin embargo la presencia del anillo fenilo en el benzoato puede llevar a que las especies que contengan este ligando auxiliar puedan alterar su solubilidad respecto al uso de acetato. Esto ha llevado a explorar en este trabajo el uso del benzoato en el sistema $\text{M}(\text{II})/(\text{py})_2\text{CO}$ siendo $\text{M} = \text{Ni}$ y Co . En esta sección se presentan los resultados obtenidos.

II.2 Resultados y Discusión

II.2.1 Compuestos tetranucleares tipo cubano del sistema $\text{M}(\text{II})/(\text{py})_2\text{CO}/\text{benzoato}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ y Co)

Los carboxilatos son capaces de desprotonar los grupos hidroxilo de $(\text{py})_2\text{C}(\text{OR})(\text{OH})$ y $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ en condiciones suaves (temperatura ambiente, sin presencia de base). Por otra parte los carboxilatos son ligandos flexibles, ya que pueden adoptar diferentes modos de coordinación, tal como se muestra en la figura II.13.

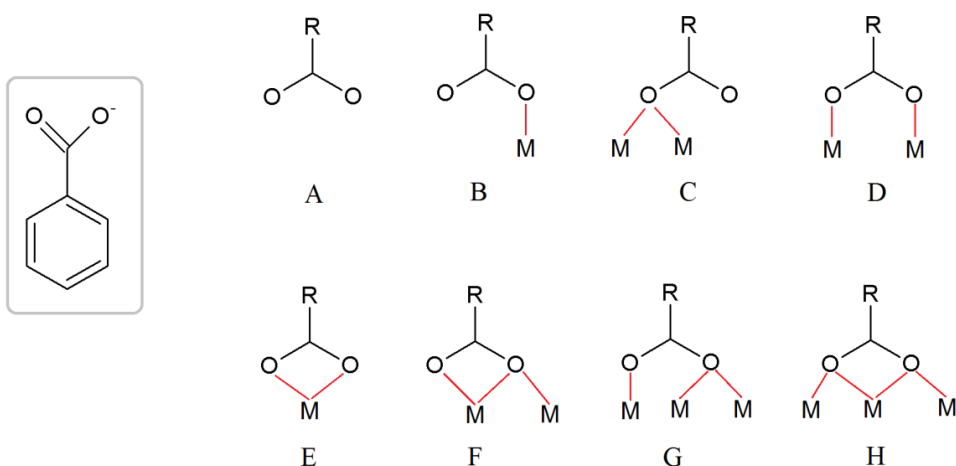
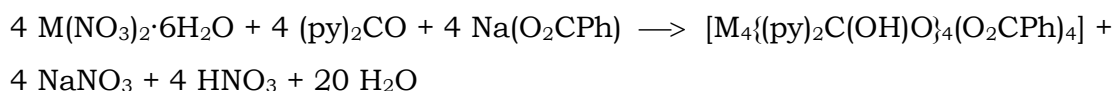


Figura II.13. (izquierda). Anión benzoato. (derecha). Modos de coordinación diferentes el grupo carboxilato. (a) η^0 , (b) modo η^1 , (c) modo $\mu_2\text{-}\eta^2$, (d) modo $\mu^2\text{-}\eta^1:\eta^1$, (e) modo η^2 , (f) $\mu_2\text{-}\eta^2:\eta^1$, (g) modo $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^2$, y (h) modo $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^2:\eta^1$.

II.2.1.1 Síntesis de $[\text{Ni}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{Co}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

El agregado de $\text{M}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M} = \text{Ni}$ (**1**) y Co (**2**), sobre una solución de $(\text{py})_2\text{CO}$ y NaPhCO_2 en metanol, con la posterior difusión lenta de tolueno sobre esta solución, lleva a la cristalización de los compuestos **1** y **2** cuyo análisis elemental (AE) corresponden a las fórmulas $[\text{Ni}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Este proceso (ver sección experimental) se puede representar con la ecuación 1.



Ecuación (1)

Los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados por espectroscopia en el infrarrojo. Exhiben bandas de intensidad fuerte en la región de 3605-3150 cm^{-1} , las cuales se asignan a las vibraciones del tipo $\nu(\text{OH})$ de los compuestos $[(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}]^-$ y H_2O . En los espectros de ambos compuestos no se observan bandas en la región de absorción esperada para el grupo $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1684 cm^{-1} para el $(\text{py})_2\text{CO}$ libre). La banda más cercana a esta región se observa en 1601 cm^{-1} , la cual es muy intensa y puede ser asignada a la frecuencia de estiramiento del grupo $\text{C}(\text{OH})\text{O}$ del ligando $[(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}]^-$, donde concuerda con datos reportados previamente.²²⁻²⁴

Con el fin de estudiar la influencia del solvente y de las relaciones molares de los reactivos de partida en la naturaleza de los productos obtenidos, se realizaron ensayos modificando la proporción metanol:tolueno y utilizando la mezcla etanol:benceno. Frente a las nuevas modificaciones del sistema, se obtuvo como resultado la formación de los mismos compuestos **1** y **2** sin variaciones. Se debe resaltar que cuando no se difunde ningún solvente sobre la solución metanólica que contiene los reactivos de partida y ésta se deja evaporar lento, entonces se obtiene un residuo oleoso del cual no se pudo cristalizar ningún compuesto. Esto mismo sucede cuando se prueban diferentes cantidades relativas de los reactivos de partida.

II.2.1.2 Caracterización Estructural

Los compuestos **1** y **2** cristalizan en el grupo espacial I-42 del sistema cristalino tetragonal. Ambos compuestos son isoestructurales con diferencias leves en sus distancias y ángulos de enlace. Cristalizan como unidades tetranucleares neutras. En la figura II.14 se representa la estructura tetranuclear común a ambos compuestos. La celda unidad contiene además dos moléculas de agua de cristalización por unidad tetranuclear. En la tabla II.1 se listan las principales distancias y ángulos de enlace.

El complejo tetranuclear neutro de los compuestos **1** y **2**, contiene los iones metálicos en un *core* del tipo cubano, $[M_4(\mu_3-OR)_4]^{4+}$, donde los iones M(II) y los oxígenos ocupan alternadamente los vértices del cubo. Cada ion metálico, además de los tres átomos de oxígeno- μ_3 , provenientes de tres ligandos $\{(py)_2C(OH)O\}^-$ diferentes, está coordinado por dos átomos de nitrógeno provenientes de dos moléculas diferentes de $\{(py)_2C(OH)O\}^-$ y por un oxígeno del anión benzoato, completando así el entorno de coordinación con una geometría octaédrica distorsionada (figura II.15). El anión benzoato se encuentra como ligando terminal monodentado, con el modo η^1 (forma B, figura II.13). Cada ligando $[(py)_2C(OH)O]^-$ actúa coordinando a tres iones M(II) diferentes, en el modo f de la figura II.5, en donde el oxígeno del grupo metoxo coordina a los tres iones M(II) mientras que dos de estos iones metálicos son adicionalmente coordinados, cada uno, por uno de los nitrógenos piridínicos.

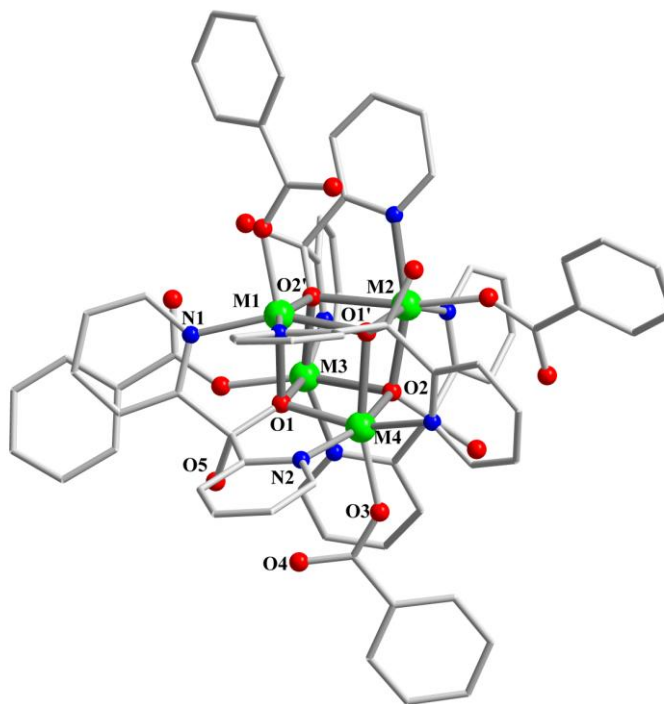


Figura II.14. Representación de la unidad neutra tetranuclear de los compuestos **1** (M = Ni) y **2** (M = Co). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para facilitar la visualización.

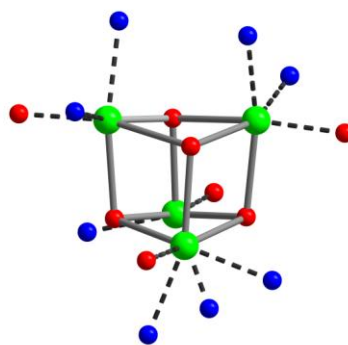


Figura II.15. Representación del core metálico tipo cubano $[M_4(\mu_3-O)_4O_4N_8]$ resaltando el entorno octaédrico distorsionado de cada ion metálico. Color verde: M(II). Color rojo: O. Color azul: N.

Tipo	(1)		(2)	
	Etiqueta	Distancia (Å)	Etiqueta	Distancia (Å)
M-O _{metóxido}	Ni1-O1	2,1648 (27)	Co1-O1	2,1075 (12)
	Ni1-O1'	2,0068(27)	Co1-O1'	2,2366 (16)
	Ni1-O2'	2,0789 (23)	Co1-O2'	2,0335 (16)
Promedio	2,0835 (26)		2,1259 (15)	
M-O _{benzoato}	Ni-O3	2,0039 (29)	Co-O3	2,0247 (21)
M...M	Ni1...Ni2	3,1913 (7)	Co1...Co2	3,2334 (4)
	Ni3...Ni4	3,1913 (7)	Co3...Co4	3,2334 (4)
	Ni1...Ni4	3,0884 (8)	Co1...Co4	3,2177 (5)
	Ni4...Ni2	3,1913 (7)	Co4...Co2	3,2334 (4)
	Ni1...Ni3	3,1913 (7)	Co1...Co3	3,2334 (4)
	Ni2...Ni3	3,0884 (8)	Co2...Co3	3,2177 (5)
Promedio	3,1570 (7)		3,2281 (4)	
O...O	O1...O2	2,6634 (35)	O1...O2	2,7257 (20)
	O1'...O2'	2,6634 (35)	O1'...O2'	2,7257 (20)
	O1...O2'	2,6634 (35)	O1...O2'	2,7257 (20)
	O2...O2'	2,7610 (36)	O2...O2'	2,7842 (20)
	O1'...O2	2,6634 (35)	O1'...O2	2,7257 (20)
	O1...O1'	2,7610 (36)	O1...O1'	2,7842 (20)
Promedio	2,6959 (35)		2,7452 (20)	
M-O _{metóxido} -M	Etiqueta	Ángulo (°)	Etiqueta	Ángulo (°)
	Ni1-O2'-Ni2	97,509 (100)	Co1-O2'-Co2	96,157 (52)
	Ni1-O1'-Ni2	102,709 (108)	Co1-O1'-Co2	102,657 (57)
	Ni1-O1'-Ni4	95,447 (106)	Co1-O1'-Co4	97,681 (70)
	Ni1-O1-Ni4	95,447 (106)	Co1-O1-Co4	97,681 (70)
	Ni1-O2'-Ni3	102,709 (108)	Co1-O2'-Co3	102,657 (57)
	Ni1-O1'-Ni3	97,509 (100)	Co1-O1'-Co3	96,157 (52)
	Ni2-O2'-Ni3	95,447 (106)	Co2-O2'-Co3	97,681 (70)
	Ni2-O2-Ni3	95,447 (106)	Co2-O2-Co3	97,681 (70)
	Ni2-O1'-Ni4	97,509 (100)	Co2-O1'-Co4	96,157 (52)
	Ni2-O2-Ni4	102,709 (108)	Co2-O2-Co4	102,657 (57)
	Ni3-O2-Ni4	97,509 (100)	Co3-O2-Co4	96,157 (52)
	Ni3-O1-Ni4	102,709 (108)	Co3-O1-Co4	102,657 (57)
Promedio	98,550		98,8317	

Tabla II.1. Principales distancias y ángulos de los compuestos **1** y **2**.

En lo que refiere a las interacciones de baja energía presentes, se observan enlaces de hidrógeno intramoleculares, que involucran a los grupos hidroxilo de las moléculas de ligando [(py)₂C(OH)O]⁻ y átomos de oxígeno no coordinados del ligando auxiliar benzoato (Figura II.16; tabla II.2).

Compuesto	D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
1	O5–H1···O4	0,8205 (28)	1,7670 (28)	2,5816 (38)	171,662 (211)
2	O5–H1···O4	0,8199 (17)	1,8215 (22)	2,6343 (28)	170,860 (138)

Tabla II.2. Parámetros geométricos asociados a los enlaces de hidrógeno intramoleculares para los compuestos 1 y 2.

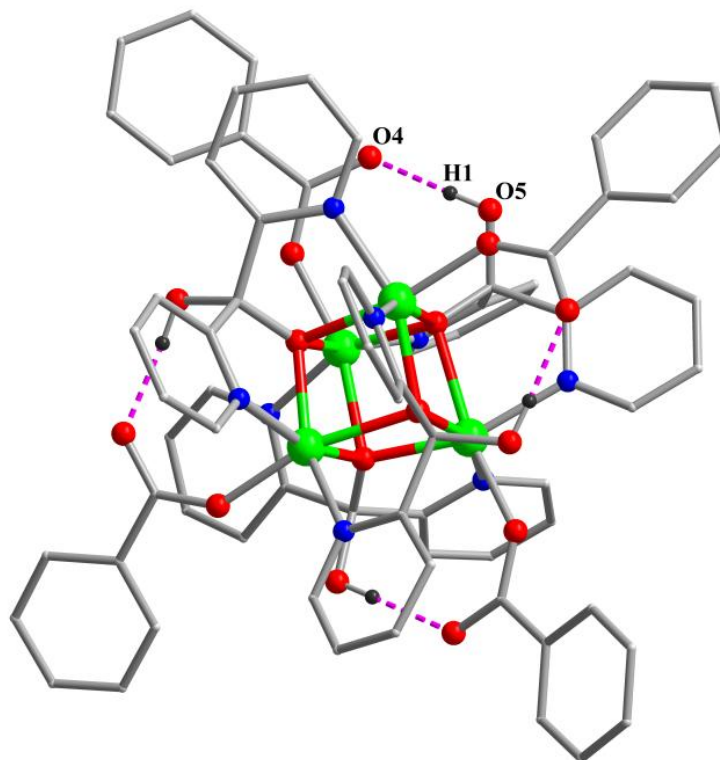


Figura II.16. Enlaces de hidrógeno intramoleculares en el compuesto tetranuclear.
Color verde: M(II). Color rojo: O. Color azul: N.

Las interacciones intermoleculares entre las unidades tetranucleares de Ni₄ tienen lugar a través del heterociclo del (py)₂C(OH)O⁻ y el C=O del benzoato (C=O···H–Csp² e Csp²–H···Csp²). No fue posible localizar los átomos de H en las moléculas de agua de cristalización, imposibilitando la identificación de interacciones intermoleculares de las mismas con las unidades tetranucleares (figura II.17). Debido a que un oxígeno de las moléculas de agua se encuentra en una posición especial, es que se puede sugerir la formación de un clúster de moléculas de agua, con forma triangular.

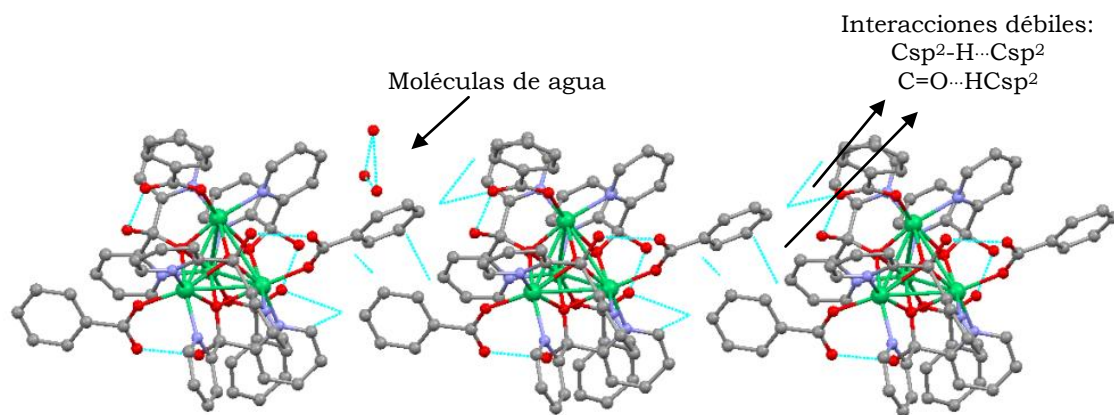


Figura II.17. Interacciones intermoleculares de baja energía en **1**.

En la figura II.18 se muestra la disposición de las unidades tetranucleares Ni₄ en el espacio y como éstas conforman el empaquetamiento en **1**. La menor distancia Ni...Ni intermolecular es 8.1980 Å, y se da entre los átomos de níquel de las unidades dispuestas a lo largo del eje *c*. La menor distancia Co...Co intermolecular es 8.2840 Å.

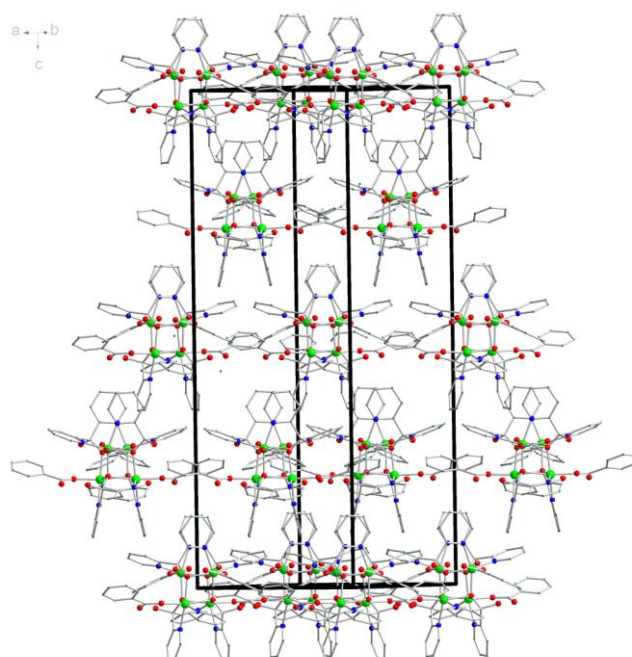


Figura II.18. Empaquetamiento del compuesto **1**. Para facilitar la visualización se omitieron los átomos de hidrógeno y las aguas de cristalización.

El empaquetamiento del compuesto **2** es ligeramente diferente. Las unidades tetranucleares de Co_4 interaccionan a través de $\text{Csp}^2\text{-H}\cdots\text{O}_w$, formando cavidades en la red (figura II.19). A su vez, se pueden apreciar interacciones débiles entre $\text{Csp}^2\text{-H}\cdots\text{Csp}^2$ involucrando los anillos fenilo y los grupos $\text{C}=\text{O}$ del benzoato, como en el caso del compuesto **1**.

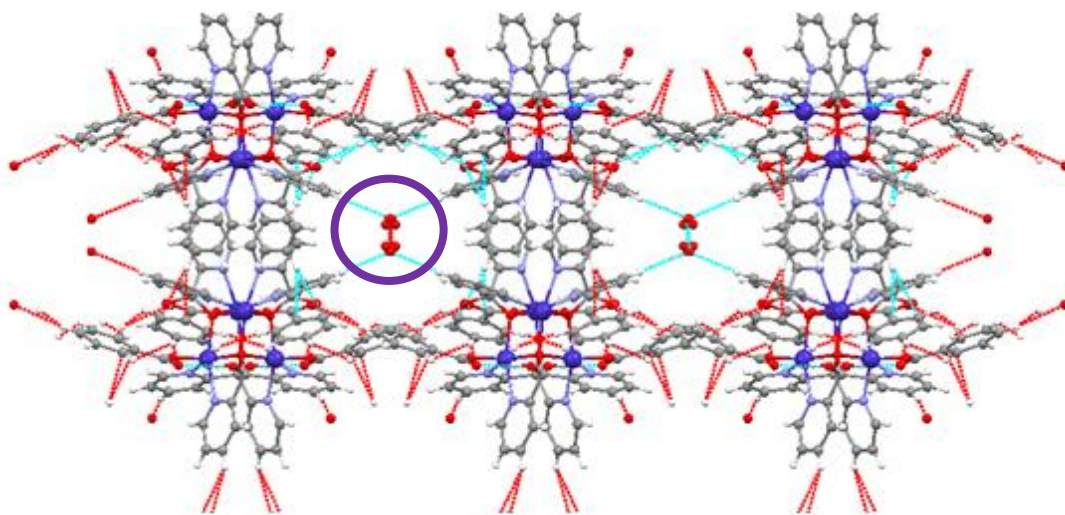


Figura II.19. Empaquetamiento del compuesto **2**.

Para caracterizar el *core* metálico en los cubanos **1** y **2**, de cuya estructura y distorsiones depende en gran medida el magnetismo de estos compuestos, se realizará una descripción de los parámetros geométricos que caracterizan este tipo de estructuras, así como también una comparación con compuestos similares reportados previamente. El arreglo oxometálico M_4O_4 tipo cubano aparece con una muy alta frecuencia en compuestos tetrametálicos. Esto se observa claramente en compuestos de níquel y cobalto, para los cuales una búsqueda en la base *Cambridge Structural Database* (CSD) arroja decenas de hits.

Un cubo ideal presenta 12 distancias de enlace iguales y 24 ángulos de 90° . En la práctica, un átomo de oxígeno que se encuentre coordinado a tres iones metálicos formando ángulos rectos, no es estable. Un átomo de oxígeno que presenta una hibridación del tipo sp^3 , puede formar 3 ángulos de 109.5° , para ello se deben comprimir 4 átomos de oxígeno en la dirección de las diagonales del cuerpo del cubo, y como consecuencia se observan ángulos menores a 90° para los iones metálicos. Esto lleva a una distorsión del tipo tetraédrica, y las estructuras se pueden ver como dos tetraedros

interpenetrados. Una forma de cuantificar dicho efecto, es midiendo el promedio de los ángulos M-O-M o calculando la suma de los ángulos del vértice ocupado por un átomo de oxígeno. Para un cubo ideal, la sumatoria de estos ángulos es de 270°, mientras que para un átomo de oxígeno con hibridación sp^3 , el valor asciende a 328,5°.

Decurtins²⁵, realiza una revisión en la CSD (versión 5.27, actualizada a enero de 2006) de todas las estructuras conteniendo la unidad M_4O_4 del tipo cubano, siendo M = Ni(II) o Co(II), publicadas hasta enero de 2006. Dentro de este trabajo de tesis, se extendió el relevamiento hecho previamente por Decurtins, realizando una búsqueda de las estructuras tipo cubano publicadas en la CSD (versión 5.36, Noviembre 2014) entre los años 2006 y 2014. Se excluyeron de la búsqueda las estructuras con errores y aquellas que tendían a la polimerización (dobles cubanos u otras de mayor nuclearidad conteniendo la subunidad M_4O_4). En la tabla II.3 se pueden apreciar los valores promedio de los parámetros estructurales para los cubanos de níquel y cobalto encontrados en la búsqueda realizada entre el período 2006-2014, los cuales presentan la misma distribución de distancias y ángulos que los reportadas por Decurtins.

	Co(II)	Ni(II)
Número de compuestos	67	82
Distancia promedio M-M (Å)	3.17 (3)	3.09 (3)
Máx. y mín. de distancias M-M (Å)	3.50-2.86	3.31-2.82
Distancia promedio M-O (Å)	2.15 (12)	2.09 (10)
Ángulo promedio M-O-M (°)	96.8 (3)	97.7 (6)
Distancia promedio O-O (Å)	2.75 (15)	2.70 (12)
Relación O-O/ M-M	0.88	0.86

Tabla II.3. Parámetros estructurales para cubanos de cobalto y níquel reportados entre 2006-2014. Resultados obtenidos en la búsqueda realizada en la CSD (versión 5.36, Noviembre 2014).

El tetraedro formado por los iones metálicos está caracterizado por las 6 distancias M...M, las cuales serían todas iguales en un tetraedro ideal. Para una estructura determinada, estas distancias varían en un 10% aproximadamente (hasta 0,3 Å). Sin embargo, si se comparan las distancias promedio de diferentes estructuras del tipo M_4O_4 para un mismo ion metálico, se observa que los valores son casi constantes, encontrándose

todos en un entorno de un 1%, siendo el promedio de valores para Ni(II) y Co(II) muy similar. La pequeña desviación de los promedios de las distancias M··M, indica que los ligandos externos no tienen una influencia importante en la unidad M₄O₄.

A partir del análisis de las distancias M··M se puede tener una aproximación a los diferentes tipos de distorsión del tetraedro formado por los 4 iones metálicos (figura II.20): 1) distorsión del tetraedro a lo largo del eje S₄, en ese caso 4 distancias M··M se verán incrementadas, mientras que las 2 restantes permanecerán iguales; 2) distorsión del tetraedro a lo largo del eje C₃, en ese caso se obtendrán 2 conjuntos de 3 distancias M··M iguales; 3) distorsión del tetraedro sobre un eje C₂, se obtendrán 3 pares de distancias M··M. La magnitud de la distorsión puede ser estimada aproximadamente por la desviación estándar del conjunto de las seis distancias M-M. En la mayor parte de los casos, las distorsiones mantienen ciertos elementos de la simetría tetraédrica, siendo la más común el eje de simetría S₄.

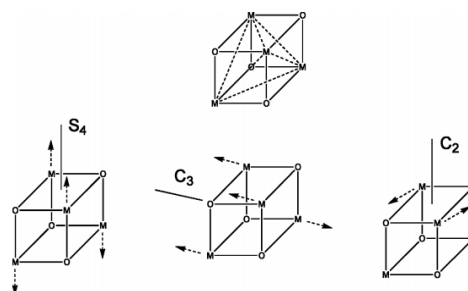


Figura II.20. Distorsiones del tetraedro M₄ de un cubano. Adaptado de referencia ²⁵.

Si se examina el tetraedro formado por los 4 átomos de oxígeno, se puede observar que la distorsión del cubo hace que las distancias O··O se acorten. Para los compuestos con níquel(II) y cobalto(II) el promedio de las distancias O··O es cercano a 2,7 Å. Esta distancia es menor a dos veces el radio de van de Waals para el átomo de oxígeno (1,40 Å) y comparable a los valores de radio iónico para el oxígeno, por lo cual se puede pensar en la presencia de una, por lo menos, débil interacción O··O. La distancia entre dos oxígenos es también un parámetro a considerar para la determinación de la distorsión tetraédrica, el cual se puede incluir en la relación entre los promedios de O··O y M··M, que deberá ser uno para un cubo ideal.

Para los compuestos **1** y **2**, en ambos tetraedros interpenetrados M_4 y O_4 , se observan 4 distancias iguales $M\cdots M/O\cdots O$ y dos más cortas (tabla II.1., figura II.21). El promedio de distancias $Ni\cdots Ni$ es de 3,1570 (7) Å, mientras que el promedio $Co\cdots Co$ es de 3,2281 (4) Å. Estos valores se encuentran dentro de los intervalos de distancias $M\cdots M$ que surgen a partir de los resultados de las búsquedas en la base de datos.

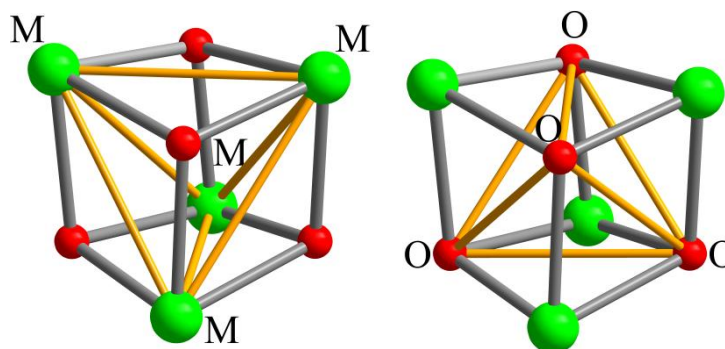


Figura II.21. Representación del tetraedro M_4 y O_4 del cubano.

Las distancias de enlace promedio para $Ni-O_{\text{metóxido}}$ y $Co-O_{\text{metóxido}}$ son 2,0835 (26) Å y 2,1259 (15) Å respectivamente. Para el cubano de níquel el valor promedio obtenido presenta una variación menor a 0,03 Å respecto al promedio reportado, mientras que para el compuesto de cobalto la variación es de 0,06 Å.

Los ángulos internos $M-O_{\text{metóxido}}-M$ del core metálico, $[M_4(\mu_3-OR)_4]^{4+}$ tienen un promedio de $98,550^\circ$ para el compuesto de níquel(II) y $98,832^\circ$ para el compuesto de cobalto(II). A su vez, la suma de los ángulos en los vértices de los átomos de oxígeno sp^3 del cubano es de $295,65^\circ$ para el níquel y de $296,49^\circ$ para el cobalto. Estos valores concuerdan con los reportados para compuestos de tipo cubano con distorsión tetragonal.

Las estructuras de los compuestos **1** y **2** presentan una distorsión significativa con respecto a un tetraedro ideal, pero no distan de otros complejos reportados en la literatura.

II.2.1.3 Propiedades Magnéticas

Propiedades magnéticas del compuesto
 $[Ni_4(py)_2C(OH)O_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (**1**)

En la figura II.22 se muestra el producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura ($\chi_M T$) en función de la temperatura para el compuesto **1**.

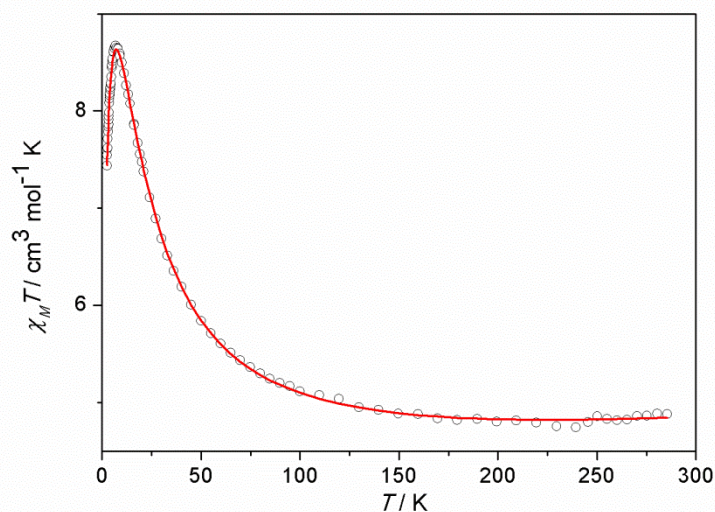


Figura II.22. Variación del producto $\chi_M T$ en función de la temperatura para el compuesto **1** en el rango de 2-285 K. La línea continua roja muestra el ajuste de los datos experimentales considerando el Hamiltoniano descrito en la ecuación (2).

El valor de $\chi_M T$ a 285 K es de $4.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, siendo levemente mayor al valor calculado para cuatro iones de níquel ($S = 1$) desacoplados, considerando un factor de Landé (g) igual a 2.1 ($\chi_M T = 4.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente se encuentra en el rango presentado por otros compuestos tetranucleares de níquel.^{26,27} A medida que desciende la temperatura el producto $\chi_M T$ comienza a incrementar gradualmente, hasta llegar a un máximo de $8.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 8 K, y luego desciende de forma abrupta hasta alcanzar un valor de $7.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K. El aumento de $\chi_M T$ con la temperatura sugiere la presencia de interacciones ferromagnéticas intramoleculares predominantes entre los iones de níquel adyacentes unidos a través de $\mu_3\text{-O}$. La disminución en el valor de $\chi_M T$ a

temperaturas inferiores a 8 K puede estar asociada al desdoblamiento a campo cero (ZFS) o interacciones antiferromagnéticas intermoleculares.

Para comprender el origen del ZFS en el ion Ni(II) se debe tener presente como operan los diferentes términos energéticos en su estructura electrónica. El término fundamental de un ion libre d^8 como el Ni(II) es un 3F . En un entorno de coordinación octaédrico este término se desdobra originando el estado fundamental $^3A_{2g}$ y los estados excitados $^3T_{2g}$ y $^3T_{1g}$. El estado fundamental es un triplete de espín ($S = 1$) que no presenta momento orbital. Sin embargo, en presencia de una distorsión de la simetría regular las funciones del estado fundamental pueden interactuar con las funciones del estado excitado. Por esta vía de acoplamiento espín-órbita de segundo orden, el estado fundamental $^3A_{2g}$ puede adquirir momento orbital, produciéndose un desdoblamiento adicional (Figura II.23). Como consecuencia, los iones Ni(II) en simetrías de coordinación octaédricas distorsionadas pueden presentar un importante desdoblamiento a campo cero (ZFS), caracterizado por el parámetro D , que mide la separación energética entre el doblete $|\pm 1\rangle$ y el singulete $|0\rangle$.

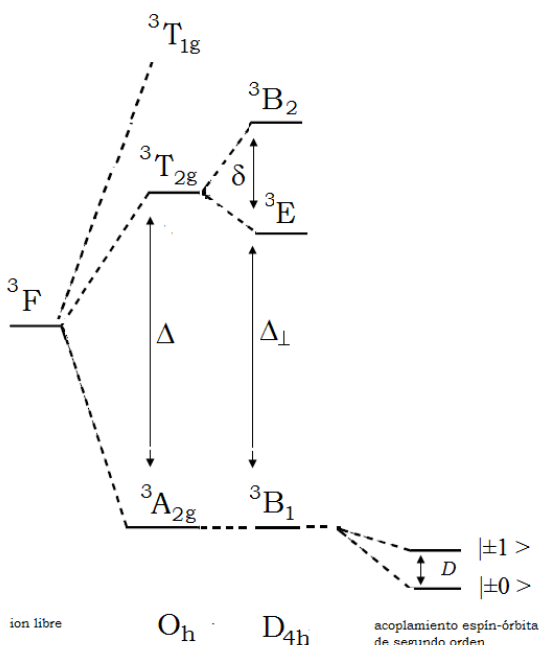


Figura II.23. Diagrama de energía para un ion Ni(II).

Para el análisis del comportamiento magnético, se debe de tener en cuenta los aspectos estructurales discutidos anteriormente, en particular los ángulos Ni—O—Ni, los cuales son relevantes para definir las interacciones magnéticas entre los portadores de espín. En cada unidad Ni₄O₄ se encuentran cuatro caras cuyos ángulos Ni—O—Ni son 102,71° y 97,51°, que llevan a un ángulo promedio de 100,1°, mientras que las otras dos caras presentan los dos ángulos iguales de 95,5°. Esta característica estructural permite definir un modelo que considera dos tipos de interacciones (ver figura II.24), las cuales se evalúan con dos parámetros de acoplamiento magnético (J_1 y J_2) a través del Hamiltoniano de la ecuación (2).

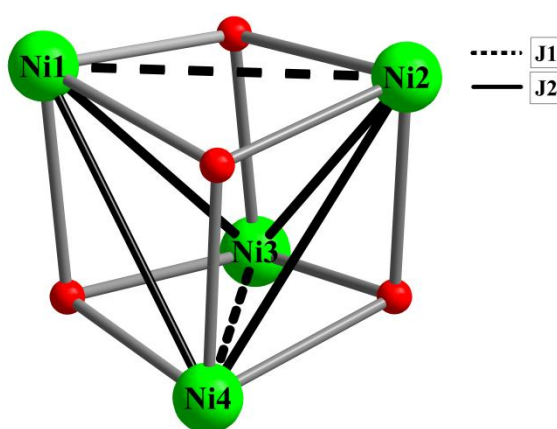


Figura II.24. Modelo utilizado para el ajuste de los datos magnéticos experimentales del compuesto **1**.

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni2} + \hat{S}_{Ni3} \cdot \hat{S}_{Ni4}) - J_2(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni4} + \hat{S}_{Ni2} \cdot \hat{S}_{Ni4} + \hat{S}_{Ni2} \cdot \hat{S}_{Ni3} + \hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni3}) + D_{Ni}(\hat{S}_{z,Ni1}^2 + \hat{S}_{z,Ni2}^2 + \hat{S}_{z,Ni3}^2 + \hat{S}_{z,Ni4}^2) + \sum_{j=x,y,z} \sum_{i=1,2,3,4} \beta g_i^j \hat{S}_i^j H^j$$

Ecuación (2).²⁸

Este Hamiltoniano, presenta tres términos de los cuales los dos primeros consideran la contribución de las interacciones magnéticas, siendo $\hat{S}_{Ni i}$ ($i = 1, 2, 3$ y 4) operadores de spin, mientras que J_1 y J_2 responden al esquema de interacciones que se representa en la figura II.24. El tercer término considera el desdoblamiento a campo cero del níquel a partir del parámetro D_{Ni} y de S_{Ni} . El cuarto término representa el efecto Zeeman de interacción de los iones con el campo magnético. Los cuatro iones Ni(II) presentan entornos de coordinación iguales, siendo equivalentes cristalográficamente, por lo cual se asume que los cuatro iones Ni(II) presentan los mismos valores de g y de D . Para evitar sobreparametrización

se considera $g_x = g_y = g_z$. Los parámetros de mejor ajuste obtenidos son $g = 2.04$, $J_1 = 18.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2.4 \text{ cm}^{-1}$ y $|D_{Ni}| = 11.3 \text{ cm}^{-1}$ (línea continua en Figura II.22), lo cual implica que ambas interacciones son ferromagnéticas llevando a un estado fundamental $S_T = 4$, que muestra los cuatro espines alineados (ver figura II.26.a). El descenso en $\chi_M T$ a bajas temperaturas está razonablemente explicado por el desdoblamiento a campo cero, a pesar de ello, esta experiencia no permite descartar la presencia de interacciones intermoleculares, las cuales también afectan la curva a bajas temperaturas.

Adicionalmente, en la figura II.25 se muestra la curva simulada correspondiente al modelo isotrópico ($D_{Ni} = 0$) calculado usando los valores de J_1 y J_2 del ajuste anterior. Como se puede ver la curva del modelo isotrópico reproduce perfectamente los puntos experimentales en el intervalo 300-20 K. Entre 20 K y 2 K el modelo isotrópico se aparta de los puntos experimentales para continuar creciendo a medida que disminuye T, para llegar a un *plateau* con valores de $\chi_M T = 10$ de correspondientes a los de un $S = 4$. En esta zona de bajas temperaturas es donde se observa la influencia del desdoblamiento a campo cero lo que hace descender los valores de $\chi_M T$ en el compuesto **2**.

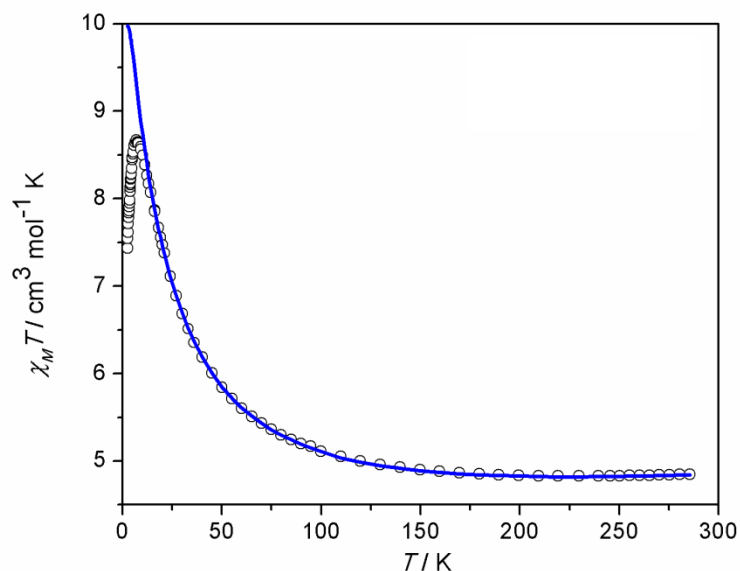


Figura II.25. Curva experimental (o) $\chi_M T$ versus T y modelo isotrópico (línea continua azul) calculado usando los valores de g , J_1 y J_2 calculados según el modelo anisotrópico.

Las posibles arreglos de espines para un compuesto de Ni₄ al estado fundamental son $S = 4$ ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), $S = 2$ ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) y $S = 0$ ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) los cuales se representan en la figura II.26 con su posible arreglo de interacciones. Los signos y las magnitudes de los diferentes J correspondiente a la interacción entre cada par de iones Ni(II) son los que finalmente determinan el estado fundamental. Si bien la baja simetría en los compuestos puede llevar a tener hasta seis tipos de interacciones diferentes lo más común es el uso de modelos con 1, 2 o 3 parámetros de interacción diferentes para evitar la sobreparametrización.²³ Dentro de los compuestos Ni₄O₄ estudiados magnéticamente, son mayoritarios aquellos que presentan $S_T = 4$, siendo muy pocos los que tienen un $S_T = 0$. Estos últimos presentan curvas de $\chi_M T$ decrecientes a medida que se baja la temperatura en todo el rango estudiado ($S_T = 0$).^{23,27,29} Los compuestos de Ni₄ con $S_T = 4$ presentan curvas similares a las obtenidas para **1**, $\chi_M T$ creciente a medida que T desciende, para luego llegar a un máximo por debajo de los 15 K.

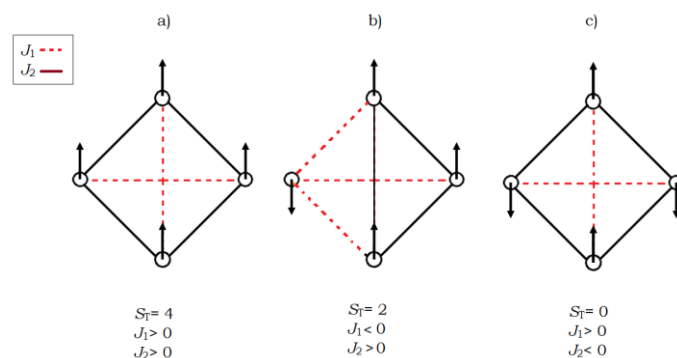


Figura II.26. Diagrama de posibles disposición de espines para un core M₄O₄.

Las constantes de acoplamiento obtenidas luego del ajuste de datos exhiben una correlación con los ángulos M–O–M. Las interacciones magnéticas se dan a través de los átomos de oxígeno de los ligandos que forman el núcleo Ni₄O₄.

Se ha encontrado que el parámetro más importante en la correlación estructura-magnetismo en compuestos tetranucleares de níquel conteniendo la unidad [Ni₄(μ_3 -OR)₄]⁴⁺ tipo cubano es el ángulo promedio Ni–O–Ni de cada cara del cubano. Se observa en general que para valores por debajo de 98-99° la interacción es ferromagnética y el valor de la constante de acoplamiento magnético aumenta conforme disminuye el ángulo Ni–O–Ni, lo cual se puede explicar en función del acercamiento a una situación de ortogonalidad de los orbitales magnéticos. Por otra parte, ángulos Ni–O–Ni

mayores que 99° llevan a una interacción de tipo antiferromagnética y el valor de $|J|$ crece a medida que crece el ángulo.^{27,30-39}

En la tabla II.4 se presentan resultados obtenidos para compuestos tetranucleares del tipo $[\text{Ni}_4(\text{OR})_4]^{4+}$ previamente reportados, donde se puede ver la dependencia de las constantes de acoplamiento (calculadas según modelos de 1, 2 y 3 constantes de acoplamiento) con los ángulos Ni-(μ -O)-Ni.

Ref.	Compuesto	J	Ni-(μ -O)-Ni	g	D_{Ni} o $D_{S=4}$	
40	$[\text{Ni}_4(\text{py})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{O})_4] (\text{ClO}_4)_4$	2,21	94,6	2,03		
		-13,16	101,6			
26	$[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4\text{Q}_4(\text{MeOH})_4] (\text{Q} = 8\text{-quinolinol})$	-1,81 3,9	100 96,1	2,24		
41	$[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_8[\text{Ni}_4(\text{dchaa})_4(\text{N}_3)_4]_2$ (H ₂ dchaa = ácido 3,5-dichloro-2-hidroxi-benzilaminoacético)	55,8	(93,3-102)	2,13		
42	$[\text{Ni}_4(\text{H}_3\text{hbhpd})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H ₃ hbhpd = 2(2-hidroxi-benzilamino)-2-hidroxi-metil-propano-1,3-diol)	0,32 8,27		2,21	-0,05*	
27	$[\text{Ni}_4(\text{pypentO})(\text{pym})(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-Oac})_2(\text{NCS})_2(\text{OH}_2)]$ (pypentO = 1,5-bis(2-piridimetil)amino)pentano-3-ol; pym = 2-pyridylmetanol)	-3,09	100,5	2,27	0,011	
		15	89,9			
		6,72	92,9			
43	$[\text{Ni}_4(\text{hbzim})_4(\text{N}_3)_4(\text{mal})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ (Hhbzim=2-hidroxi-metilbenzimidazol; mal = 4-metoxianilina)	-0,21	100,7	2,18		
		5,28	97			
44	$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (H ₂ L=N-(2-hidroxi-fenil)-3-metoxi-salicilideneamina)	0,88	99,9	2,24	9,6	
		0,84	94,5			
		-0,014	103,3			
		1,22	96,4			
45	$[\text{Ni}(\text{L}_1)\text{C}_1(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ (HL ₁ = H-benzimidazol-2-yl)-metanol)	6,96	99,7	2,23		
		$[\text{Ni}(\text{L}_2)\text{C}_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]$ (HL ₂ = 6-metil-1H-benzoimidazol-2-yl)-metanol)	6,23	98,3	2,15	
46	$(\text{MeOH})\text{Ni}(\mu_3\text{-OMe})(\text{ovan})_4$ (ovan = forma desprotonada de o-vanilina)	5,9		2,26	2	
47	$[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-H}_2\text{bpmp})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_1,3\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H ₃ bpmp = 2,6-bis-(3-hidroxi-propilimino)-metil-4-metil-fenol)	8,4		2,28	7,8	
		1,05				
		$[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-H}_2\text{bpmp})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_1,3\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{Ph})_2](\text{PhCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7,2 0,6		2,29	8,5
		$[\text{Ni}_4(\text{HL}_1)_3(\text{HL}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$	15,97	menor a 99°	2,43	
48	$[\text{CH}_3\text{COO}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (H ₃ L ₁ =3-(2-hidroxi-benzilideneamino)propano-1,2-diol; H ₂ L ₂ =3-aminopropano-1,2-diol)	4,12	menor a 99°			
		$[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-3,92		2,29	-0,17*
49	$(\text{L} = 2\text{-hidroxi-etil}(\text{iminometil})\text{-6-metoxifenol})$	11,13	94			
		$[\text{Ni}_4\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-15,2		2,2	-0,17*
		$(\text{L} = 2\text{-hidroxi-etil}(\text{iminometil})\text{-6-metoxifenol})$	22,8	95		
50	$[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{dmp})\text{Cl}]_4$ (dmp=2,2-dimetilpropanol)	3,5		2,18	-0,61*	
51	$[\text{Ni}(\mu_3\text{-C})(\text{HL})_4]$	11,52		2,13	-0,88*	
		$[\text{Ni}(\mu_3\text{-OH})\text{C}_1(\text{HL})_4]$ (HL = 2-metil-1-(piridin-2-yl)2-propanol)	7,59 22,21		2,19	-0,63*
52	$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_4]$ (HL = 3,5-dicloro-2-hidroxi-benzaldehido)	11,53	96,8	2,24		
		3,49	96,6			
		$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_4]$ (HL = 2-hidroxi-3-metoxi-benzaldehido)	5,31	96,1	2,27	
		4,45	98,2			
		$[\text{Ni}_4(\text{L})_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{MeOH})_4]$ (HL = 5-bromo-2-hidroxi-benzaldehido)	6,46 4,17	97,6 96,05		
53	$[\text{Ni}_4(\text{OH})(\text{L})(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (H ₃ L=(CH ₃ O)(OH)C ₆ H ₃ CHN-C(CH ₃)(CH ₂ OH) ₂)	17,2		2,06		
		6,6				

Tabla II.4. Parámetros estructurales y magnéticos para cubanos de níquel.

*Desdoblamiento a campo cero del estado fundamental $S = 4$.

Los valores encontrados para los parámetros g , J_1 , J_2 y D a través del ajuste realizado con el modelo anisotrópico se encuentran dentro de los intervalos de valores para otros compuestos.

De acuerdo a esta correlación magnetoestructural, la constante de acoplamiento J_1 , con un valor positivo alto (18.8 cm^{-1}) se puede asignar a la interacción que ocurre en las dos caras con ángulos Ni–O–Ni más bajos (95.5°), mientras que J_2 (con un valor 8 veces menor que J_1) se asigna a la interacción entre los centros metálicos del cubo que presentan un promedio en sus ángulos de 100.1° . En esta asignación el valor de J_1 está en línea con los resultados previamente reportados, pero no así J_2 , pues para ángulos de 100° se esperarían valores de constante de acoplamiento levemente negativos. Sin embargo, se debe destacar que más allá de la tendencia general, existen dos casos que para ángulo promedio Ni–O–Ni mayor a 99° reportan valores de $J > 0$.^{44,45} Además de esto se debe tener presente que la estructura cristalina del compuesto **1** fue medida a temperatura ambiente, por lo cual no se puede descartar que por debajo de esa temperatura pueda ocurrir una alteración en los ángulos promedio Ni–O–Ni de las cuatro caras a valores menores que 98° .

Con el fin de corroborar la confiabilidad en el resultado del ajuste con respecto al signo de J_2 se realizaron simulaciones variando los diferentes parámetros J_1 , J_2 y D (Tabla II.5, Figura II.27).

Parámetros obtenidos mediante ajuste utilizando el Hamiltoniano descrito en la ecuación (1):

$$g = 2.04, J_1 = 18.8 \text{ cm}^{-1}, J_2 = 2.4 \text{ cm}^{-1} \text{ y } D = 11.3 \text{ cm}^{-1}$$

Parámetros					
Ejemplo	$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$J_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$J_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	G	Resultado
1	0	18,8	-0.05, -1, -2, -5, -10	2,004	Fig.II.12 (a)
2	0	10, 18, 25, 35, 50	-0,05	2,004	Fig.II.12 (b)
3	3	30	-0.05, -1, -2, -5, -10	2,004	Fig.II.12 (c)
4	3	18,8	-0.05, -1, -2, -5, -10	2,004	Fig.II.12 (d)
5	7	18,8	-0.05, -1, -2, -5, -10	2,004	Fig.II.12 (e)
6	11,3	18,8	-0.05, -1, -2, -5, -10	2,004	Fig.II.12 (f)

Tabla II.5. Resumen de valores de parámetros usados en simulaciones que consideran $J_2 < 0$ (ver texto y figura II.27).

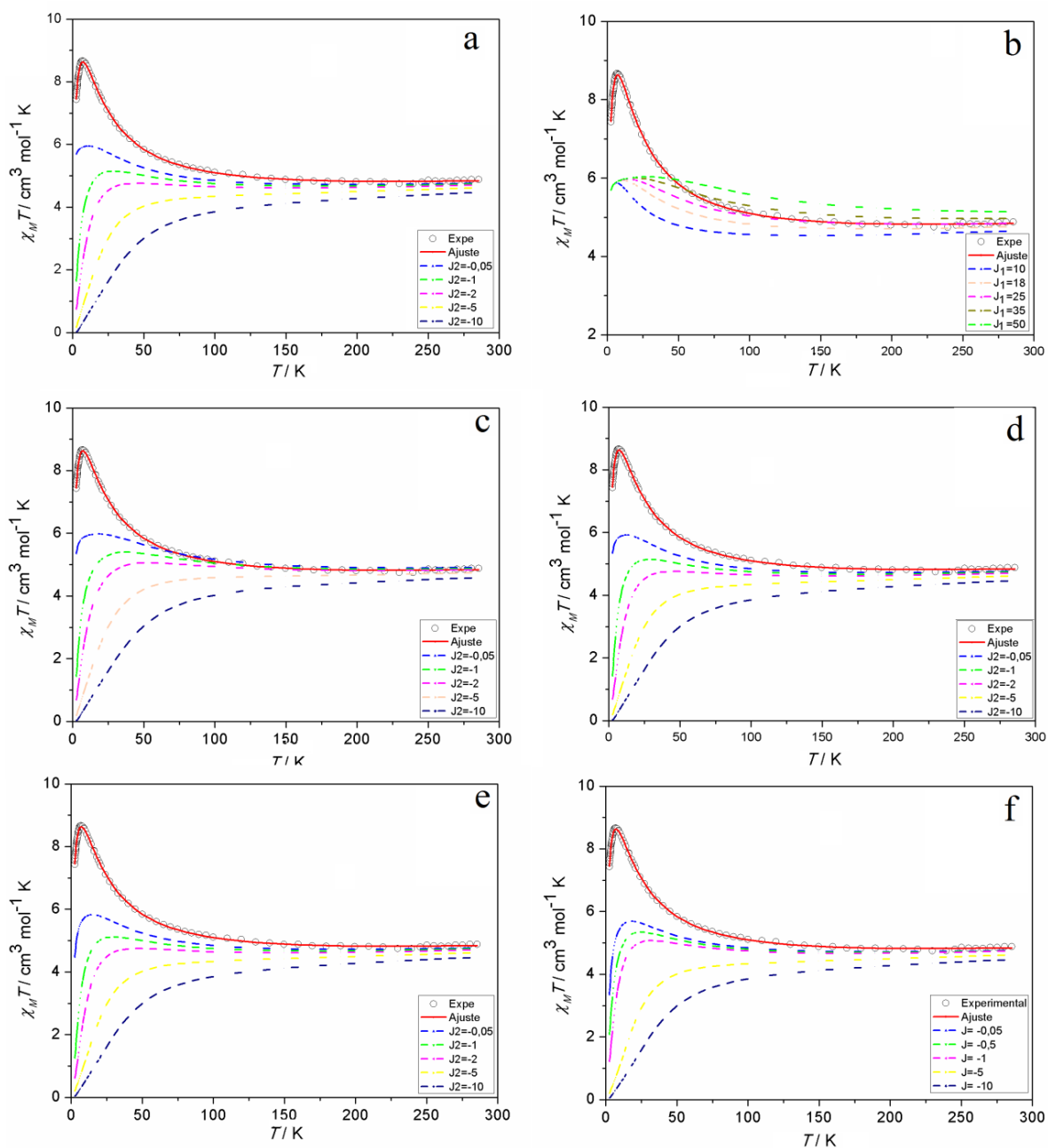


Figura II.27. Simulaciones realizadas considerando valores de $J_2 < 0$ en el modelo de la ecuación (1) según tabla II.5.

No es posible reproducir la curva con valores de $J_2 < 0$ (Figura II.27). Esto también se puede entender considerando el esquema de la figura II.27.b en el cual se puede ver el efecto del $J_2 < 0$, lleva a un estado con $S = 0$ y por lo tanto las curvas de $\chi_M T$ tienden a 0 cuando J_2 se hace más negativo, mientras que cuando J_2 tiende a 0, los valores de $\chi_M T$ presentan valores máximos cercanos a $\chi_M T = 6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ que corresponde a la suma de dos dímeros Ni_2 aislados.

En cuanto a los valores de g reportados en otros compuestos, en general se encuentran por encima de 2.1, mientras que para el compuesto **1**, el valor de $g = 2,04$ se encuentra en el límite inferior de los valores reportados para este parámetro, junto con otros compuestos que presentan valores de $g < 2.1$.^{40,53,54} En cambio, el valor de D que refleja la anisotropía del ion Ni(II), se puede considerar alto respecto de los encontrados en los compuestos reportados.

*Magnetización del compuesto $[Ni_4(py)_2C(OH)O_4(O_2CPh)_4] \cdot 2H_2O$ (**1**)*

Para caracterizar el estado fundamental a bajas temperaturas se realizaron medidas de la magnetización a 2 K y 4 K utilizando campos de 0 a 6.3 T. En la figura II.28 se presentan los datos experimentales en forma de gráficos de la magnetización reducida, $M/N\mu_B$ versus H/T , en los cuales se puede ver la magnetización alcanza valores de $7 N\mu_B$ ($T = 4$ K) y $7.5 N\mu_B$ ($T = 2$ K), lo cual indica claramente un estado fundamental $S = 4$ (el valor de saturación para este estado con un $g = 2$ es de $8 N\mu_B$). Otra característica a destacar de estos gráficos es que las curvas de magnetización reducida a diferentes temperaturas no se superponen, lo cual puede ser debido a la presencia de anisotropía magnética, en acuerdo con los resultados a partir del ajuste de la curva de $\chi_M T$ en el modelo anisotrópico. No obstante ello, no es posible reproducir las curvas de magnetización reducida usando los valores de los parámetros de ajuste obtenidos con los datos de $\chi_M T$. Esto podría ser debido a la consideración de un modelo muy simplificado o a la presencia de interacciones magnéticas intermoleculares, las cuales no fueron incluidas en el modelo de ajuste de $\chi_M T$, que sin embargo, dado que presentan un efecto similar al ZFS a bajas temperaturas dicha curva pudo ser ajustada considerando sólo este parámetro.

Por otra parte, las curvas de magnetización reducida se ajustaron considerando un estado fundamental $S = 4$ que se encuentra muy separado del primer estado excitado y que presenta anisotropía axial, usando para ello el Hamiltoniano expresado en la ecuación 3, siendo $D_{S=4}$ el parámetro de desdoblamiento a campo cero del término fundamental $S = 4$.

$$H_{zfs} = D [S_z^2 - 1/3S(S+1)]$$

Ecuación (3)

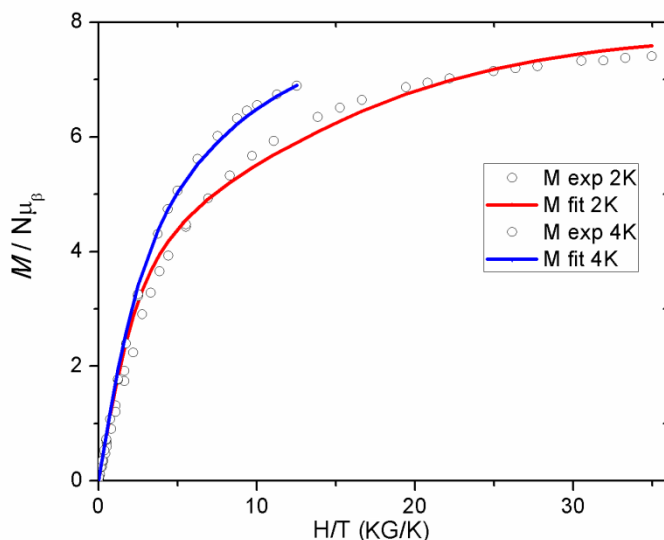


Figura II.28. Magnetización en función de H/T del compuesto **1**.

Como resultado del ajuste se obtienen los siguientes parámetros $g = 2.05$ y $D_{S=4} = -0.71 \text{ cm}^{-1}$. Si bien el ajuste no resulta completamente bueno, permite reproducir la curva en forma aproximada (la posible población térmica de estados excitados o la presencia de interacciones intermoleculares no consideradas en el modelo de ajuste podría ser la causa del ajuste defectuoso). Se debe notar que si se considera un g con anisotropía axial $g_x = g_y \neq g_z$ no se consigue mejorar los ajustes sustancialmente. En el caso de la experiencia a 4 K el ajuste del modelo es peor que cuando se considera un g isotrópico, mientras que a 2 K es comparable y se obtienen valores $g_x = g_y = 2.01$, $g_z = 2.25$ y $D_{S=4} = -0.75 \text{ cm}^{-1}$.

El valor de $D_{S=4}$ es obtenido por esta vía se puede relacionar con los valores de D_{Ni} de los iones individuales Ni(II) obtenidos en el ajuste de la curva de $\chi_M T$. Como la anisotropía magnética de un clúster tiene origen fundamentalmente en la anisotropía del ion individual y en las interacciones de tipo dipolo-dipolo que tienen lugar entre los portadores de espín, en la situación límite de intercambio fuerte se puede considerar válida la ecuación (4).⁵⁵ En esta ecuación \hat{D} es el tensor de anisotropía del clúster y \hat{D}_i son los tensores de anisotropía de los iones individuales Ni(II), mientras que d_i son los coeficientes de acoplamiento de vectores y \hat{D}_{ij} son las contribuciones de las interacciones dipolares. Estos últimos se pueden despreciar⁵⁶ y asumiendo simetría S_4 la ecuación 4 se transforma en la ecuación 5 donde \hat{D}

y \hat{D}_i son los parámetros de anisotropía axial del clúster y del ion individual Ni(II), respectivamente. Usando en esta ecuación el valor de $D_{Ni} = 11 \text{ cm}^{-1}$ se puede calcular un valor de $D_{Ni} = -0.75 \text{ cm}^{-1}$, similar al calculado con el ajuste de M .

$$\hat{D} = \sum_i d_i \hat{D}_i + \sum_{i < j} d_{ij} \hat{D}_{ij}$$

Ecuación (4)

$$D_{S4} = -(1/14) D_{Ni}$$

Ecuación (5)

Medidas magnéticas sobre cristales orientados

Fueron también realizadas medidas magnéticas sobre cristales con diferentes orientaciones respecto del campo magnético. Dado que todos los cristales crecen en forma de varilla se tomaron varios cristales grandes y se orientaron todos iguales en el portamuestras del magnetómetro *SQUID* (pegados con una mínima cantidad de grasa la cual fue previamente depositada en el portamuestras y se midió su contribución diamagnética). Así montados en el portamuestras se midieron con dos orientaciones diferentes del eje largo cristalino, a) paralelo y b) perpendicular al campo magnético (ver figura II.29).

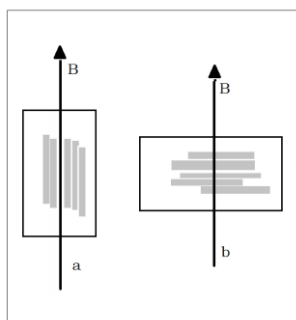


Figura II.29. Esquema de orientación de la muestra con respecto al campo. Cristales orientados: a) forma paralela a B, b) forma perpendicular.

Esta experiencia se tiene información cualitativa inequívoca acerca de la presencia de anisotropía. Como se puede ver en la figura II.30, la

respuesta magnética para las dos orientaciones, paralela y perpendicular, exhibe diferentes perfiles, tanto en las curvas de susceptibilidad así como en la magnetización, lo cual indica claramente la presencia de anisotropía.

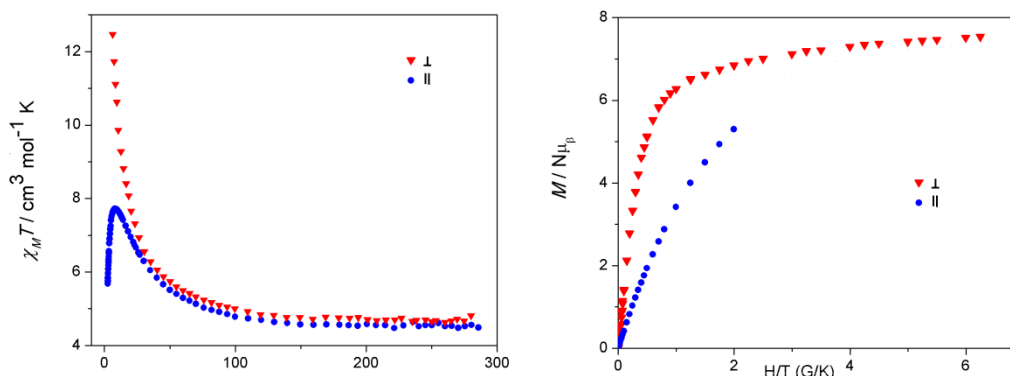


Figura II.30. Respuesta magnética de la muestra de cristales orientados. (izquierda) $\chi_M T$ versus T . (derecha) M versus H .

Finalmente se debe mencionar que se realizaron medidas magnéticas en presencia de un campo alterno a bajas temperaturas pero no se observó la presencia de máximos ni dependencia de la susceptibilidad AC con la frecuencia. En los ejemplos encontrados en la literatura se observa que en general los complejos tetranucleares de níquel tipo cubano presentan valores de $D_{S=4} < 0$ (ver tabla II.4), requisito necesario para observar comportamiento SMM. En efecto, varios de estos compuestos se comportan como SMMs pero a temperaturas muy bajas, menores a 1 K.^{54,57} Por lo tanto serían requeridos medidas de susceptibilidad magnética AC a temperaturas ultra bajas para verificar la posibilidad de que el compuesto **1** presentara comportamiento SMM.

Propiedades magnéticas del compuesto
 $[\text{Co}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Para el compuesto **2** se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura sobre una muestra policristalina. Los datos obtenidos se muestran en la figura II.31 donde se puede ver la dependencia del producto $\chi_M T$ con la temperatura.

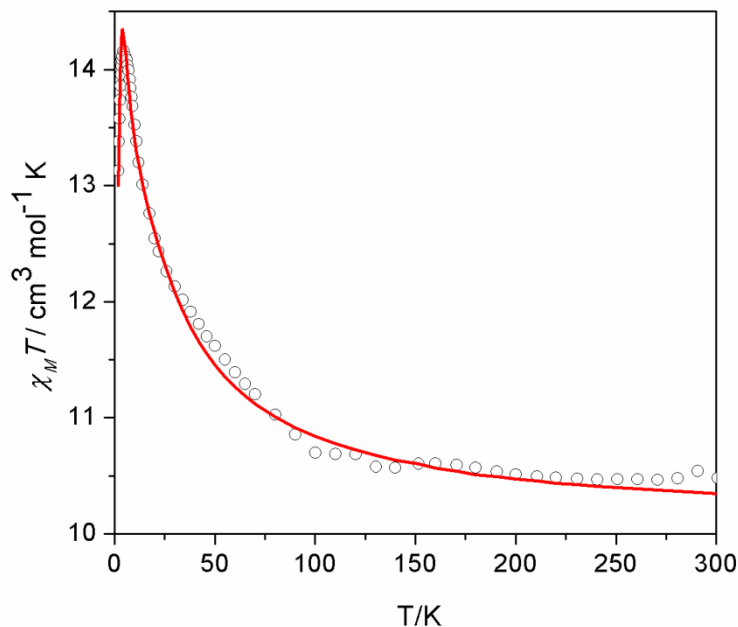


Figura II.31. Variación del producto $\chi_M T$ en función de la temperatura para el compuesto **2** en el rango de 2-300 K. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales considerando el Hamiltoniano descrito en la ecuación (2).

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente es $10.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Este valor se encuentra dentro del intervalo de valores observado para compuestos tetranucleares de cobalto(II), siendo éste considerablemente mayor al calculado para 4 iones con $S = 3/2$ desacoplados, considerando un $g = 2$ ($7.5 \text{ cm}^3 \text{ mol} \text{ K}$). Este apartamiento entre los valores observados y el calculado según un modelo isotrópico se puede explicar por la importante contribución orbital al momento magnético de los iones Co(II) de alto espín en entorno octaédrico. Con la disminución de la temperatura, $\chi_M T$ permanece constante hasta aproximadamente los 200 K, temperatura a la cual comienza a subir suavemente. A partir de los 100 K, se observa un incremento abrupto en la curva a medida que desciende la temperatura, llegando a un máximo de $\chi_M T = 14.2 \text{ cm}^3 \text{ mol} \text{ K}$ a 4.8 K, lo cual sugiere la existencia de interacciones ferromagnéticas predominantes entre los iones de cobalto. A temperaturas menores que 4.8 K, el efecto de la anisotropía o de interacciones antiferromagnéticas intermoleculares llevan a una disminución en el valor de $\chi_M T$. Este comportamiento es similar al encontrado para otros tetrámeros de cobalto con igual arquitectura molecular.⁵⁸⁻⁶⁰

El ion libre Co(II) presenta configuración electrónica $3d^7$ y su estado fundamental es un 4F . Como el primer estado excitado (4P) se encuentra muy separado en energía y por lo tanto despoblado a temperatura ambiente, su contribución magnética puede ser despreciada. En un ambiente de coordinación perfectamente octaédrico (simetría O_h), el término fundamental 4F se desdobla para dar tres nuevos estados electrónicos, $^4T_{1g}$, que es el de menor energía y $^4T_{2g}$ y $^4A_{2g}$ excitados (Figura II.32). De esta forma, el término $^4T_{1g}$ es quien rige el comportamiento magnético del ion, el cual se puede ver como un $S = 3/2$ con una importante contribución orbital que se observa a temperaturas elevadas. El término $^4T_{1g}$ es un triplete orbital, que se ve desdoblado por el efecto del acoplamiento spin-órbita de primer orden, razón por lo cual el análisis del comportamiento magnético es complicado. El acoplamiento espín-orbita rompe la degeneración del estado triplete orbital resultando en el desdoblamiento en los tres niveles $J = 5/2$, $J = 3/2$ y $J = 1/2$, siendo este último el de menor energía (Figura II.32.b). La disminución de temperatura provoca el despoblamiento de los niveles de más alta energía aumentando la población del nivel fundamental, por lo cual el momento magnético depende de la temperatura. A bajas temperaturas se puede considerar que solamente el nivel $J = 1/2$ está poblado, por lo cual la susceptibilidad magnética por debajo de 30 K puede ser interpretada por un modelo que considera un espín efectivo $S_{ef} = 1/2$.⁶¹⁻⁶⁴

Cuando se considera una distorsión de la geometría octaédrica ideal se produce la ruptura de la degeneración orbital del término fundamental $^4T_{1g}$. En caso de una distorsión tetragonal, el triplete orbital se desdobla en un singulete orbital $^4A_{2g}$ y un doblete orbital 4E_g . Por acción del acoplamiento espín-órbita operando en conjunto con la distorsión se desdobla en dos dobletes de Kramer, $M = \pm 1/2$ y $M = \pm 3/2$ (ver figura II.32.c). La separación en energía entre estos dos estados ($2D$) se puede considerar como el ZFS, el cual depende de la contribución orbital al momento magnético que tiene como consecuencia la anisotropía magnética.^{65,66}

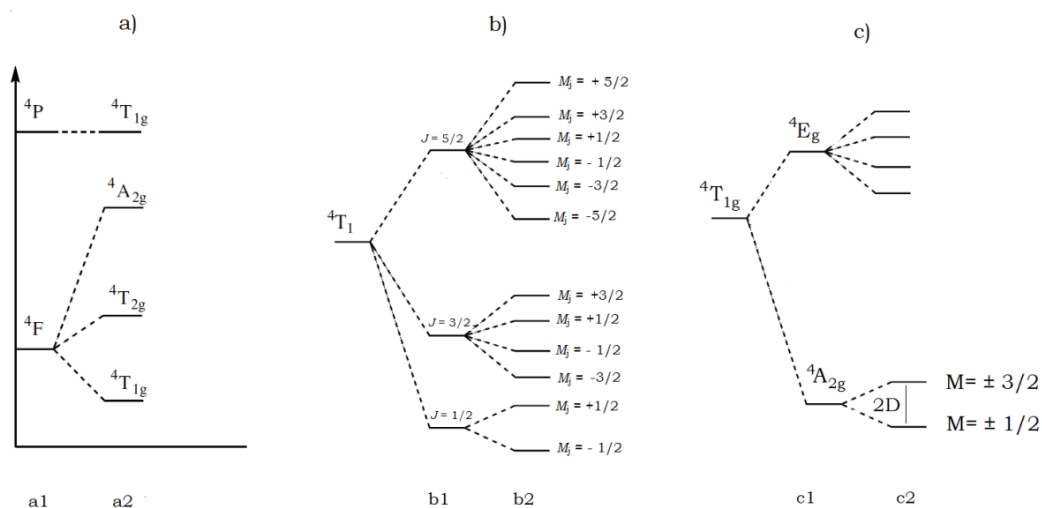


Figura II.32. a) Niveles de más baja energía para un ion de configuración d^7 generados por repulsión electrónica (a1) y desdoblamiento por efecto de un campo de los ligandos de simetría octaédrica (a2). b) Esquema de desdoblamiento del nivel ${}^4T_{1g}$ por efecto del acoplamiento espín – órbita (b1) y por efecto del campo magnético (b2). c) Ruptura de la degeneración orbital del término ${}^4T_{1g}$ por efecto de una distorsión tetragonal (c1) y acoplamiento espín – órbita de segundo orden en los nuevos niveles de energía A y E (c2).

Figuras adaptadas de las referencias. ^{61,67}

Se han propuesto otras aproximaciones para el estudio del magnetismo de compuestos de Co(II) que consideran un espín efectivo $1/2$ y un g efectivo que depende de la temperatura, de la distorsión del campo de los ligandos y de la interacción espín-órbita.⁶¹ Estos modelos resultan operativos para un número bajo de centros metálicos, sin embargo aplicados en compuestos tetranucleares de Co(II) insumirían un elevado tiempo de cálculo.

Para el análisis de las propiedades magnéticas del compuesto **2** se considera que éste presenta una distorsión de la geometría regular y por lo tanto la contribución orbital está contenida en el ZFS, como se expuso anteriormente.^{68,69}

Con el objetivo de poder tener una estimación de las constantes de acoplamiento magnético entre los iones Co(II), y dado que el compuesto **2** es isoestructural con **1**, se realizarán similares consideraciones a las hechas para el compuesto tetranuclear de níquel en cuanto a los ángulos Co—O—Co. Para el compuesto **2**, se observan 4 caras del núcleo Co_4O_4 que presentan ángulos próximos a 100° , mientras que las otras 2 caras presentan ambos ángulos de 97.678° (Tabla II.1). Al distinguirse claramente

dos conjuntos de caras diferentes, es que se propone un modelo conteniendo dos constantes de intercambio para describir los datos magnéticos experimentales, tal como se utilizó para el caso del compuesto **1**.

El Hamiltoniano descrito en la siguiente ecuación, es similar al utilizado para el compuesto **1**:

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_{Co1} \cdot \hat{S}_{Co2} + \hat{S}_{Co3} \cdot \hat{S}_{Co4}) - J_2(\hat{S}_{Co1} \cdot \hat{S}_{Co4} + \hat{S}_{Co2} \cdot \hat{S}_{Co4} + \hat{S}_{Co2} \cdot \hat{S}_{Co3} + \hat{S}_{Co1} \cdot \hat{S}_{Co3}) + D_{Co}(\hat{S}_{z,Co1}^2 + \hat{S}_{z,Co2}^2 + \hat{S}_{z,Co3}^2 + \hat{S}_{z,Co4}^2) + \sum_{j=x,y,z} \sum_{i=1,2,3,4} \beta g_i^j \hat{S}_i^j H^j$$

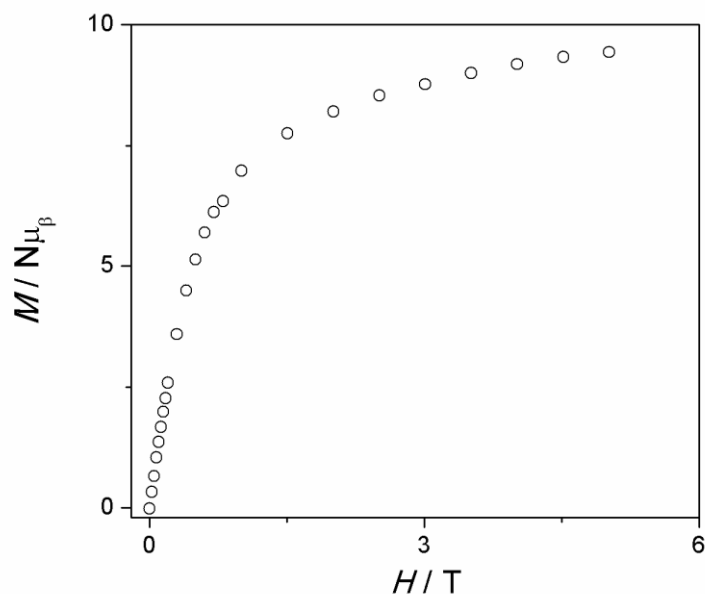
Ecuación (6)

En la ecuación 6, \hat{S}_{Co_i} ($i=1, 2, 3$ y 4) son operadores de espín, J_1 y J_2 son las constantes de acoplamiento y D el parámetro de ZFS (ver figura II.32.c2). Los parámetros obtenidos para este ajuste son $g = 2.32$, $J_1 = 3.82$ cm^{-1} , $J_2 = 0.20$ cm^{-1} y $D = 13.1$ cm^{-1} (línea continua – Figura II.31).

El ajuste muestra la presencia de dos constantes de acoplamiento positivas las cuales dan cuenta de interacciones de tipo ferromagnéticas. Al igual que sucedía con el compuesto **1**, la constante J_1 , se asocia a las dos caras que tienen ángulos menores, mientras que J_2 , que tiene un valor positivo muy pequeño se asocia a las cuatro caras con ángulo promedio cercano a 100° . Por otra parte los valores de g y D calculados son mayores en **2** que en **1**, en acuerdo con una mayor contribución orbital y anisotropía en el compuesto de cobalto. También se debe mencionar que se han reportado valores de $g > 5$, y valores de D de hasta 100 cm^{-1} para compuestos de cobalto(II), por lo cual los valores de g y D obtenidos para **2** resultan pequeños en comparación con los reportados.⁷⁰⁻⁷² De todas formas los resultados extraídos del ajuste en **2** son cualitativos ya que el modelo empleado es muy simplificado, de hecho el ajuste obtenido dista de ser perfecto. El conjunto de aproximaciones realizadas aleja al modelo de una situación de rigurosidad, situación que como ya se explicó anteriormente es difícil de manejar en los compuestos de cobalto(II). A pesar de la anisotropía presente, en el modelo planteado no se han considerado diferentes valores de g_x , g_y y g_z , o la presencia de canje anisotrópico ni interacciones intermoleculares que podrían estar afectando la respuesta magnética de este compuesto.

*Magnetización del compuesto $[\text{Co}_4\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)*

La curva de magnetización (Figura II.33) medida a 2 K presenta un crecimiento abrupto hasta 1 T para luego crecer más lentamente, sin alcanzar saturación al mayor campo medido (5 T), campo en el cual toma un valor de $9.1 N\mu_B$, características que reflejan la presencia de interacciones ferromagnéticas y la alta anisotropía del ion Co(II). Si se considera un modelo con un espín efectivo $S_{\text{ef}} = 1/2$ para cada Co(II) entonces, producto del acoplamiento ferromagnético tendríamos un $S_{\text{Tef}} = 2$ como estado fundamental del clúster Co_4 y valores de $g_{\text{ef}} = 13/3$ (isotrópico).⁶⁰ El valor de saturación calculado en estas condiciones es $8.7 N\mu_B$, cercano al experimental a mas alto campo del compuesto **2**. Asimismo, para un sistema con $S_{\text{Tef}} = 2$ y $g_{\text{ef}} = 13/3$ se calcula un valor de $\chi_{\text{MT}} = 14.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el cual casi coincide con el experimental de $14.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ en el máximo a 4.8 K. No obstante ello la curva de magnetización calculada para este modelo isotrópico se diferencia significativamente de la curva experimental, como era de esperar, ya que esta estimación representa una simplificación muy gruesa de la realidad, en la cual las distorsiones en la geometría octaédrica pueden llevar a un desdoblamiento del estado fundamental $S_{\text{Tef}} = 2$ y también a la anisotropía en el tensor g_{ef} . Esta anisotropía no considerada por el modelo isotrópico se manifiesta claramente además en el descenso de χ_{MT} a bajas temperaturas. Se debe mencionar que el intento de ajuste de los datos experimentales de la magnetización usando el mismo modelo que para el ajuste de los datos de susceptibilidad (Ecuación 6) no condujo a buenos resultados.

Figura II.33. Magnetización del compuesto **2**.

A pesar de la alta anisotropía intrínseca a los compuestos conteniendo iones Co(II) octaédricos y del acoplamiento ferromagnético que lleva a un espín elevado en el estado fundamental no se observan máximos en la susceptibilidad AC ni dependencia de ésta con la frecuencia.

Una revisión bibliográfica permite ver que se han reportado muchos compuestos tetranucleares con estructura tipo cubanos Co₄O₄, varios de los cuales presentan curvas $\chi_M T$ similares cualitativamente a la del compuesto **2**. De estos solo unos pocos presentan comportamiento SMM,^{52,59,66,73-75} mientras que los otros no muestran evidencia de fenómenos de relajación lenta^{60,76}, situación similar a la del compuesto **2**.

II. 2.2 Compuestos homotetranucleares tipo dicubanos del sistema M(II)/(py)₂CO/picolinato (M = Ni, Co, Mn)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir del uso de picolinato (pic⁻) como ligando auxiliar en la química del sistema M(II)/(py)₂CO siendo M = Ni, Co y Mn. El picolinato, es la forma desprotonada del ácido 2-piridilcarboxílico, también llamado ácido picolínico (Hpic).

Este ligando presenta un grupo carboxilato y un átomo de nitrógeno en posiciones contiguas del ciclo aromático. La presencia del grupo carboxilato le confiere flexibilidad pudiendo adoptar diferentes modos de coordinación (Figura II.34). El ligando pic^- puede actuar como bidentado formando ya sea un anillo quelato de cinco átomos (coordinación N,O) o de cuatro miembros (coordinación O,O) con un ion metálico. Cuando actúa en el modo N,O hacia un solo ion metálico, el átomo de oxígeno no coordinado del anión picolinato puede actuar como aceptor/donor en el enlace de hidrógeno, estabilizando las estructuras supramoleculares. El oxígeno del carboxilato que participa del quelato N,O puede también coordinar a otro ion metálico llevando a la formación de especies polinucleares (Figura II.34).

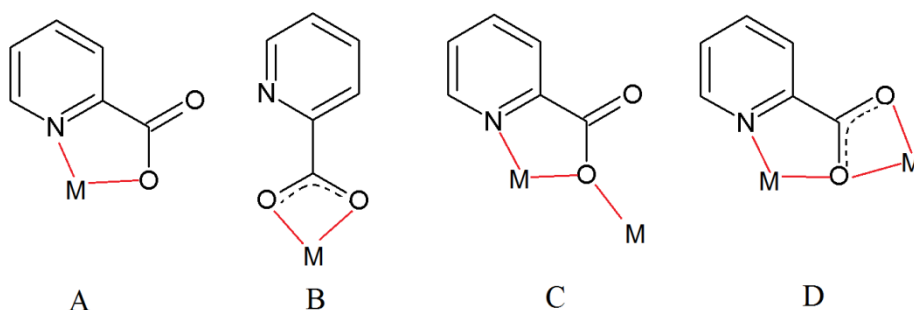


Figura II.34. Esquema de los modos de coordinación del ácido 2-piridilcarboxílico.

Se conocen solo algunos pocos ejemplos de compuestos que contengan picolinato en mezclas con otros ligandos puente⁷⁷⁻⁷⁹ y en particular, ha sido inexplorado en la química de los sistemas $\text{M(II)}/(\text{py})_2\text{CO}$.

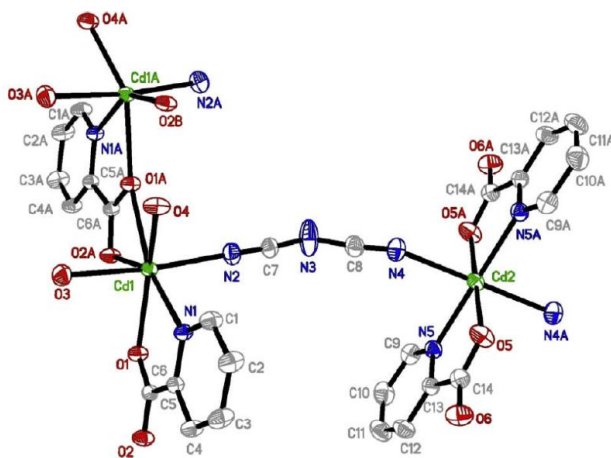
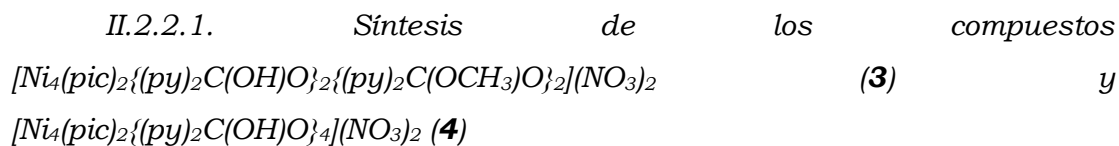
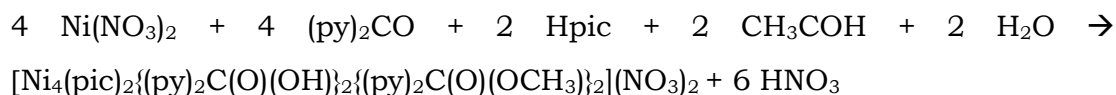


Figura II.35. Ejemplo de un compuesto polinuclear que contiene pic^- como ligando auxiliar coordinado en dos modos diferentes. Figura tomada de Kefang *et al.*⁷⁹

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al utilizar pic⁻ como ligando auxiliar en el sistema M(II)/(py)₂CO.



A partir de la reacción de Ni(NO₃)₂·6H₂O, Hpic y (py)₂CO en relación 1:1:1 en metanol y con la posterior evaporación lenta del solvente se obtienen cristales de color celeste turquesa del compuesto **3** en forma de varillas. El AE de este compuesto corresponde a la fórmula [Ni₄(pic)₂{(py)₂C(O)(OH)}₂{(py)₂C(O)(OCH₃)}₂](NO₃)₂ la cual presenta dos ligandos pic⁻, dos ligandos {(py)₂C(OH)O}⁻ y dos {(py)₂C(OCH₃)O}⁻, estos últimos cuatro provienen del ataque de agua (contenida en el solvente o agregada con la sal de Ni hidratada) y metanol sobre el ligando (py)₂CO, respectivamente (ecuación 7).



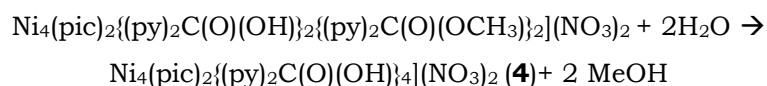
Ecuación (7)

El espectro infrarrojo del compuesto **3** presenta bandas similares a los compuestos **1** y **2** debido a la presencia de los nuevos ligandos producidos por la solvólisis del (py)₂CO. A su vez, se observa la banda correspondiente a los contraiones nitrato en la zona de 1350 cm⁻¹.

El procedimiento de preparación del compuesto **3** tiene un rendimiento de 40% calculado según Ni(II), por lo cual se infiere que más de la mitad del níquel de partida permanece en solución formando parte de especies solubles que no cristalizan en estas condiciones experimentales. Estas especies podrían ser el ion solvatado o compuestos mononucleares y/o polinucleares conteniendo alguno o ambos ligandos.

El compuesto **3** se puede solubilizar en acetonitrilo y cuando esta solución se deja en reposo sin evaporación se obtienen cristales de color azul y de forma cúbica del compuesto **4**. Este compuesto se obtiene con un rendimiento bajo y presenta un espectro IR levemente diferente al del

compuesto **3** con sutiles corrimientos y cambios en la intensidad de algunas bandas de absorción. El análisis elemental de **4** corresponde a la fórmula $[\text{Ni}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4](\text{NO}_3)_2$ que presenta dos ligandos pic^- y cuatro ligandos $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}^-$. La presencia de estos cuatro ligandos $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}^-$ coordinados a los iones $\text{Ni}(\text{II})$, así como la ausencia de ligandos $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}^-$ lleva a pensar que el compuesto **3** podría ser lábil, y que, producto de la desconexión y reconexión de los ligandos en la unidad tetranuclear, finalmente se podría favorecer la formación del compuesto **4** que es insoluble en acetonitrilo. Otra posible explicación a la formación del compuesto **4** podría estar relacionada al intercambio de los grupos OCH_3 en el ligando $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}^-$ por grupos OH , asumiendo que el ligando coordinado $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}^-$ podría transformarse, en una etapa intermedia, en $(\text{py})_2\text{CO}$ el cual luego es atacado por el agua presente en el solvente. El proceso de formación de **4** se puede representar por la ecuación 8.

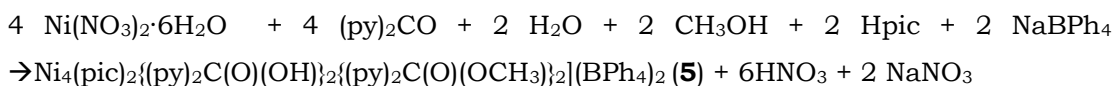


Ecuación (8)

II.2.2.1.2 Síntesis del compuesto
 $\text{Ni}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_3)\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

Si se sigue el procedimiento para la obtención de **3** en metanol, pero en lugar de evaporar el solvente se agrega NaBPh_4 , entonces se forma rápidamente un precipitado color celeste claro (**A_{Ni}**). El sólido obtenido se solubiliza en acetonitrilo y luego de transcurridas menos de 12 horas y con un sistema cerrado sin evaporación de solvente, se forman cristales del compuesto **5** de color celeste turquesa y con forma de varillas. El AE del compuesto **5** es similar al calculado para la fórmula $[\text{Ni}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El sólido **A_{Ni}** que se obtiene como un sólido muy fino por precipitación con BPh_4^- es soluble en acetonitrilo mientras que el compuesto **5** es insoluble en este solvente. Este comportamiento diferente que muestran **5** y el sólido **A_{Ni}** respecto de la solubilidad da cuenta de la diferente estructura química de estas dos especies. Si bien la estructura de **A_{Ni}** no se conoce, ya que una vez que se disuelve en acetonitrilo se transforma en la especie **5** insoluble en este medio, sí se puede pensar en que su estructura también podría ser la de un

tetranuclear de Ni(II) similar a la de **5**, pero con una combinación diferente de los ligandos derivados de (py)₂CO. Esta situación podría ser similar a la que se presenta cuando se obtiene **4** a partir de **3**. La ecuación 9 resume el proceso de síntesis de **5**, mientras que en el esquema de la figura II.36 se representan en conjunto las vías de síntesis de los compuestos **3-5**.



Ecuación (9)

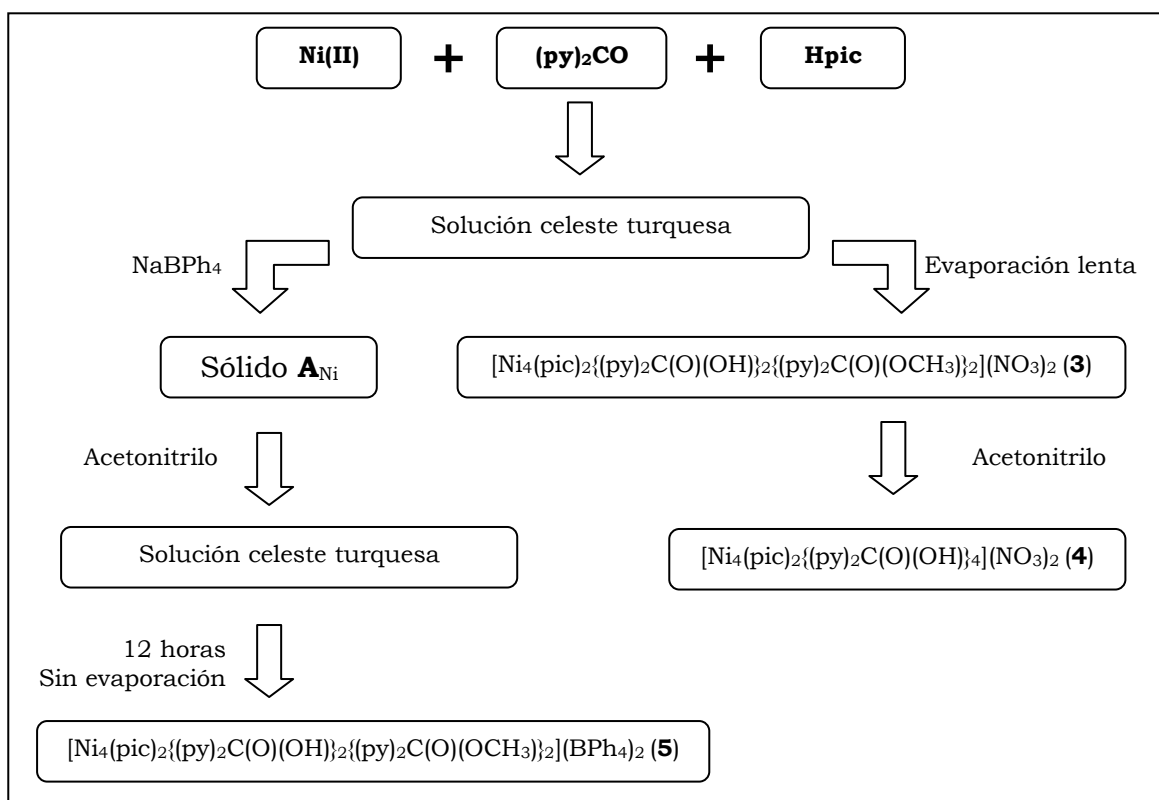
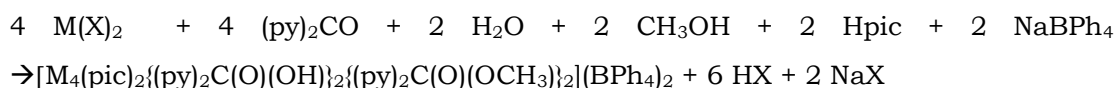


Figura II.36. Esquema de síntesis de los compuestos **3-5**.

II.2.2.1.3 Síntesis de los compuestos $M_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C(O)(OH)}\}_2\{(\text{py})_2\text{C(OCH}_3)\}_2(\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siendo $M = \text{Co}$ (**6**) y Mn (**7**)

Cuando se sigue el mismo procedimiento que para la obtención de **5** pero en lugar de usar $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se emplea $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Mn(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se obtienen los compuestos $[\text{M}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C(O)(OH)}\}_2\{(\text{py})_2\text{C(O)(OCH}_3)\}_2(\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ siendo $M = \text{Co}$ (**6**) y Mn (**7**). El compuesto **6** se obtiene en forma de poliedros irregulares y de color bordeau claro, mientras que **7** cristaliza en forma de agujas incoloras. Los espectros IR de ambos compuestos son iguales al de **5**, mientras que el

AE confirma la fórmula para **6** y **7**. La ecuación 9 representa la reacción de preparación de **6** y **7**, mientras que en la figura II.37 se presentan los pasos de la síntesis de estos compuestos.



Ecuación (10). M= Co, X= NO₃⁻ (**6**); M= Mn, X= Cl⁻ (**7**).

Se debe mencionar que si las soluciones metanólicas de partida se dejan evaporar en ausencia de NaBPh₄ no se obtienen los productos análogos al compuesto **3** conteniendo cobalto o manganeso. Se intentó obtener compuestos tetranucleares de Cu(II), Fe(II) y Zn(II), análogos a **5**, **6** y **7**, repitiendo la misma ruta de síntesis que la usada para éstos, pero no se tuvo éxito. También se intentó modificar algunas condiciones de síntesis como la relación de partida de reactivos, solvente, y temperatura. En algunos casos no se logró obtener un precipitado por adición de NaBPh₄ y tampoco la evaporación posterior del solvente llevó a productos cristalinos que se pudieran caracterizar, en otros casos los sólidos obtenidos no se pudieron recrystalizar.

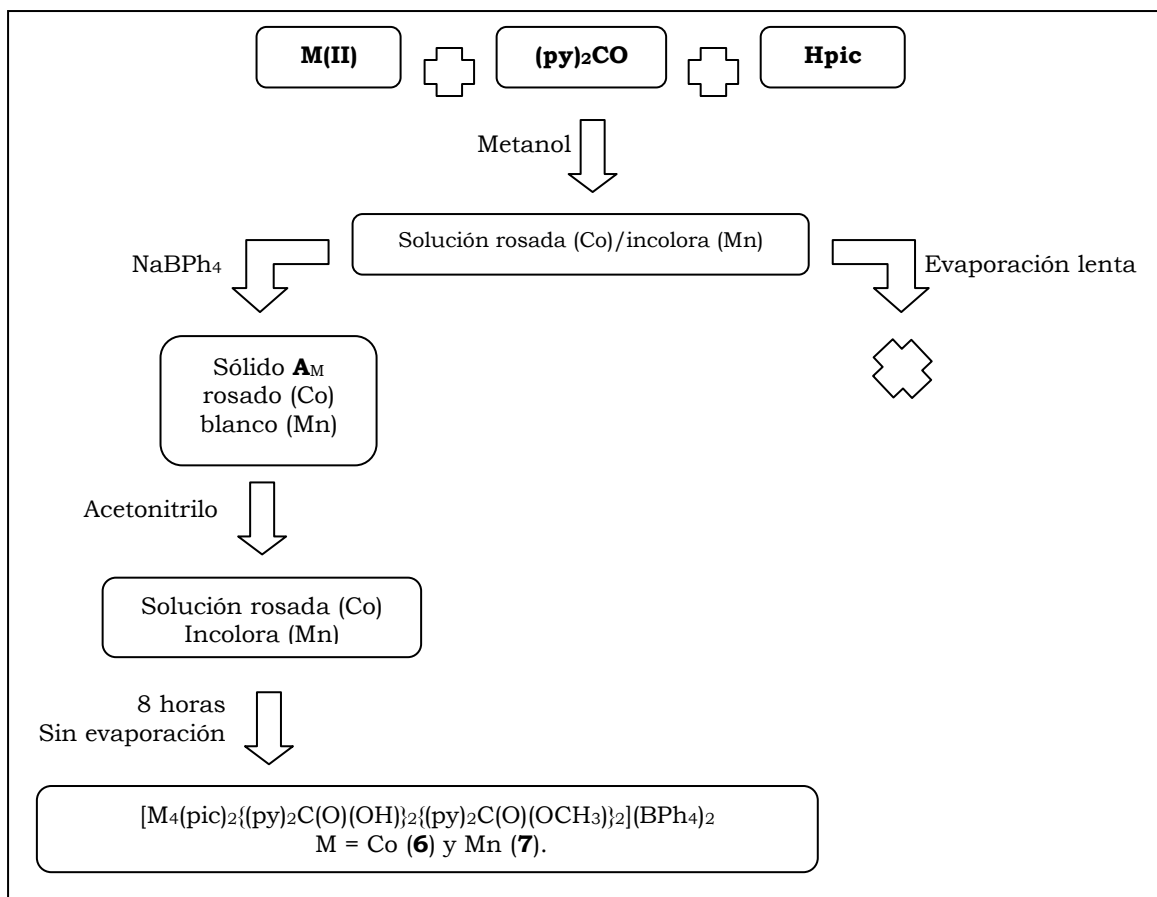


Figura II.37. Esquema de síntesis de los compuestos **6** y **7**.

II.2.2.2 Caracterización estructural

Los compuestos **5-7** son isoestructurales, cristalizando en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial P1 21/c, al igual que el compuesto **3**, mientras que el compuesto **4** cristaliza en el grupo espacial monoclinico P-1. Las estructuras cristalinas de los compuestos **3-7** presentan unidades tetranucleares catiónicas $[M_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OR)O\}_2]^{2+}$ siendo R = H en **4** y R = CH₃ para **3** y **5-7**, las cuales van acompañadas por dos aniones NO₃⁻ (**3** y **4**) o BPh₄⁻ y 2 moléculas de agua de cristalización (**5-7**). Las estructuras de los cationes tetranucleares del compuesto **3** son isomorfas respecto de las de **5-7** (ver figura II.38.b), las cuales son esencialmente similares a las del compuesto **4** (ver figura II.38.a), la única diferencia entre ellas es la presencia de los grupos periféricos R = H en dos ligandos derivados del (py)₂CO en **4** en lugar de los R = CH₃ de los otros compuestos. Por lo antes expuesto a continuación se describirá en forma general la unidad tetranuclear de los compuestos **3** y **5-7**, mientras que en la tabla II.7 se muestran algunas distancias y ángulos representativos de estas estructuras.

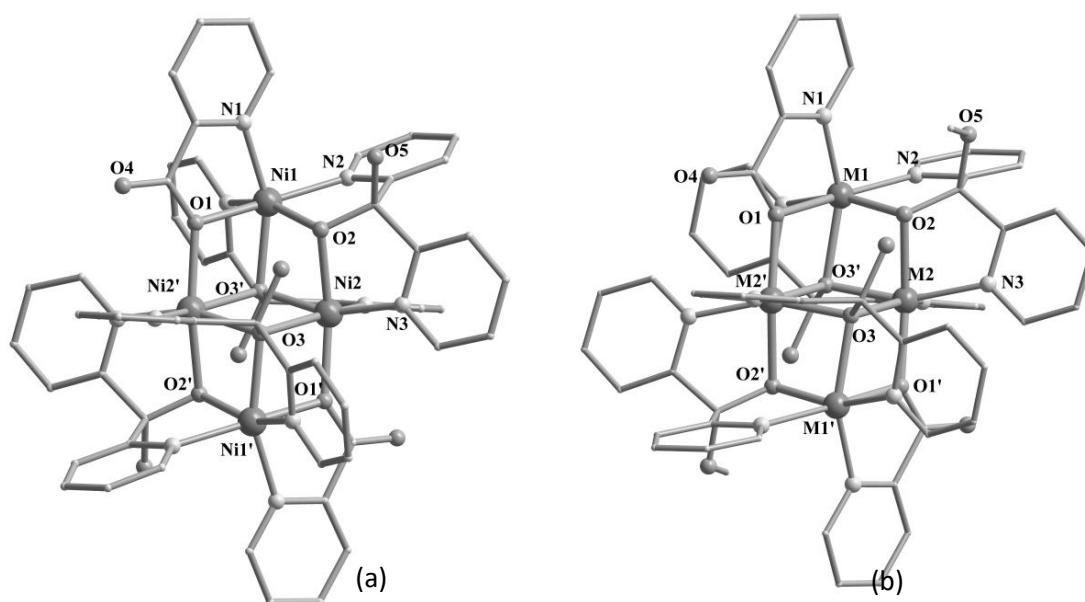


Figura II.38. Representación de los complejos catiónicos tetranucleares: (a) $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(O)(OH)\}_4]^{2+}$ en **4** y (b) $[M_4(pic)_2\{(py)_2C(O)(OH)\}_2\{(py)_2C(O)(OCH_3)\}_2]^{2+}$ en **3** y **5** (M= Ni), **6** (M= Co) y **7** (M= Mn). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para facilitar la visualización.

Tipo	3		4		5		6		7	
	Etiqueta	Distancia (Å)	Etiqueta	Distancia (Å)	Etiqueta	Distancia (Å)	Etiqueta	Distancia (Å)	Etiqueta	Distancia (Å)
M-O _{metálico}	Ni1-O1	2.2026 (2)	Ni1-O1	2.0619 (2)	Ni1-O1	2.0485 (2)	Co1-O1	2.0726 (3)	Mn1-O1	2.1299 (4)
	Ni1-O2	1.9368 (2)	Ni1-O2	2.0469 (3)	Ni1-O2	2.0272 (1)	Co1-O2	2.0359 (3)	Mn1-O2	2.1150 (4)
	Ni1-O3'	2.1233 (2)	Ni1-O3'	2.1167 (1)	Ni1-O3'	2.1100 (2)	Co1-O3'	2.1465 (1)	Mn1-O3'	2.1830 (4)
	Ni2-O2	2.1014 (1)	Ni2-O2	2.1045 (2)	Ni2-O2	2.1066 (3)	Co2-O2	2.1534 (2)	Mn2-O2	2.2087 (4)
	Ni2-O3	2.2327 (2)	Ni2-O3	2.1501 (2)	Ni2-O3	2.1274 (2)	Co2-O3	2.1681 (1)	Mn2-O3	2.2170 (4)
	Ni2-O3'	1.9962 (2)	Ni2-O3'	2.0433 (3)	Ni2-O3'	2.0086 (1)	Co2-O3'	2.2045 (2)	Mn2-O3'	2.2580 (4)
	Ni2'-O1	2.0077 (3)	Ni2'-O1	2.0576 (2)	Ni2'-O1	2.0522 (2)	Co2'-O1	2.0594 (3)	Mn2'-O1	2.1270 (4)
Promedio	2.0858		2.0830		2.0686		2.1200			
M-M	Ni1-Ni2	2.9269 (2)	Ni1-Ni2	3.0599 (3)	Ni1-Ni2	3.0450 (2)	Co1-Co2	3.1179 (1)	Mn1-Mn2	3.2309 (1)
	Ni1-Ni2'	3.3692 (2)	Ni1-Ni2'	3.2481 (2)	Ni1-Ni2'	3.2340 (1)	Co1-Co2'	3.2617 (2)	Mn1-Mn2'	3.3200 (2)
	Ni2-Ni2'	3.3344 (1)	Ni2-Ni2'	3.2310 (2)	Ni2-Ni2'	3.1782 (1)	Co2-Co2'	3.2178 (1)	Mn2-Mn2'	3.2278 (1)
	Ni1-Ni1'	5.3589 (2)	Ni1-Ni1'	5.4209 (1)	Ni1-Ni1'	5.4186 (2)	Co1-Co1'	5.5105 (1)	Mn1-Mn1'	5.6705 (1)
Promedio	3.7474		3.7399		3.7189		3.7769			
M-O _{metálico} -M	Etiqueta	Ángulo (°)	Etiqueta	Ángulo (°)	Etiqueta	Ángulo (°)	Etiqueta	Ángulo (°)	Etiqueta	
	Ni1-O2-Ni2	92.814 (5)	Ni1-O2-Ni2	94.953 (5)	Ni1-O2-Ni2	94.930 (2)	Co1-O2-Co2	96.151 (7)	Mn1-O2-Mn2	97.151 (7)
	Ni1-O1-Ni4	106.210 (4)	Ni1-O1-Ni2'	104.084 (2)	Ni1-O1-Ni2'	104.120 (5)	Co1-O1-Co2'	104.254 (2)	Mn1-O1-Mn2'	105.254 (2)
	Ni1-O3'-Ni4	101.301 (4)	Ni1-O3'-Ni2'	99.144 (4)	Ni1-O3'-Ni2'	99.497 (5)	Co1-O3'-Co2'	98.219 (7)	Mn1-O3'-Mn2'	98.925 (7)
	Ni1-O3'-Ni2	90.497 (2)	Ni1-O3'-Ni2	94.690 (5)	Ni1-O3'-Ni2	95.317 (2)	Co1-O3'-Co2	96.708 (2)	Mn1-O3'-Mn2	97.758 (2)
Ni2-O3'-Ni4	103.948 (5)	Ni2-O3'-Ni2'	100.766 (2)	Ni2-O3'-Ni2'	100.387 (3)	Co2-O3'-Co2'	100.201 (5)	Mn2-O3'-Mn2'	101.291 (5)	
Promedio	98.954		98.727		98.850		99.106			

Tabla II.7. Principales distancias y ángulos de los compuestos 4-7.

Las unidades tetranucleares catiónicas presentan un *core* oxometálico centrosimétrico $\{M_4O_6\}$, en una geometría que generalmente se conoce como “dicubano defectuoso” o “dicubano con ausencia de dos vértices” (figura II.39), en la cual dos cubanos comparten una cara y a cada cubano le falta un vértice correspondiente a un metal. A continuación en este trabajo nos referiremos a esta estructura simplemente como dicubano. El centro de inversión de esta unidad tetranuclear se encuentra en el baricentro de la cara compartida M_2O_2 del dicubano, lo que permite describir a estos tipos de estructuras de forma más sencilla. En este *core* se pueden distinguir dos tipos de iones metálicos, M1 y M2 (Figura II.39), cada uno de ellos con un entorno de coordinación octaédrico distorsionado. Los iones metálicos M2 y M2' (relacionados cristalográficamente) ocupan dos de los vértices de la cara compartida del dicubano, donde ambos iones se encuentran conectados por 2 átomos de oxígeno, O3 y O3', situados en los otros dos vértices de esta cara, y provenientes de dos ligandos $\{(py)_2C(OH)O\}^-$. Estos puentes son del tipo μ_3-O ya que a su vez, unen a los iones metálicos M1 y M1', a través de aristas de cada uno de los cubos fusionados. Por otro lado, el ion metálico M1 se encuentra conectado a M2 a través de O2, puente de tipo μ_2-O proveniente del metoxo de $\{(py)_2C(OCH_3)O\}^-$, y a M2' a través de O1 proveniente del ligando del grupo carboxilato del ligando pic-. El centro de

simetría determina conexiones de M1' a M2 y M2' de forma similar a las de M1.

De esta forma M2 y M2' se encuentran en un entorno de coordinación de tipo N_2O_4 donde uno de los átomos de nitrógeno proviene de un ligando $\{(py)_2C(OH)O\}^-$ y el otro proviene de un ligando $\{(py)_2C(OCH_3)O\}^-$. Por su parte M1 y M1' presentan un entorno de coordinación de tipo N_3O_3 , donde uno de los nitrógenos proviene de un ligando pic^- , otro proviene de un ligando $\{(py)_2C(OH)O\}^-$ y el otro de un ligando $\{(py)_2C(OCH_3)O\}^-$. Finalmente, los dos ligandos $\{(py)_2C(OCH_3)O\}^-$ de la unidad tetranuclear coordinan en el modo e de la figura II.5, mientras que los dos ligandos $\{(py)_2C(OH)O\}^-$ lo hacen en el modo f.

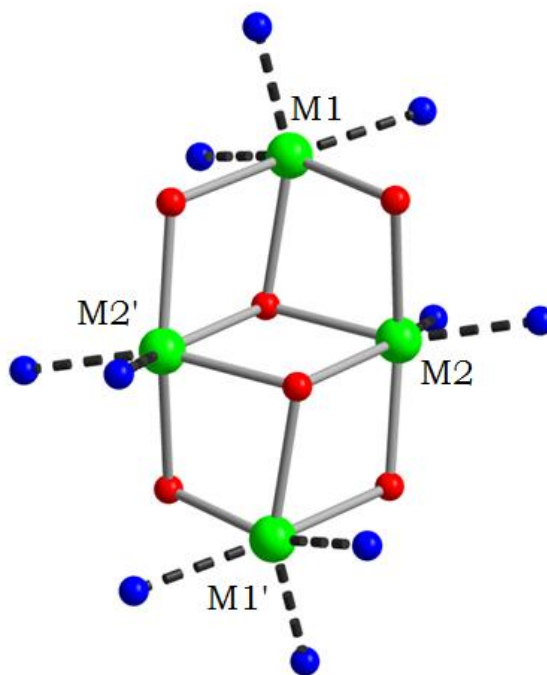


Figura II.39. Representación del core oxometálico resaltando el entorno octaédrico distorsionado de cada ion metálico. Color verde: M(II), rojo: oxígeno, azul: nitrógeno.

La mayor parte de los compuestos reportados tipo dicubano de los metales de transición son centrosimétricos, algunos ejemplos de los cuales se recogen en la tabla II.6, junto con las distancias entre metales, con referencia a la figura II.40.

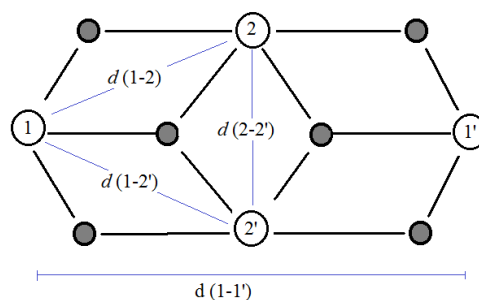


Figura II.40. Esquema del dicubano con parámetros estructurales.

Catión	$d(1-2)$ (Å)	$d(1-2')$ (Å)	$d(2-2')$ (Å)	$d(1-1')$ (Å)	Referencia
Cu(II) ^a	3.121	2.954	3.230	5.458	80
Mn(II,III) ^b	3.211	3.112	2.744	5.846	81
Fe(III) ^c	3.212	3.230	3.214	5.772	82
Co(II) ^e	3.144	3.283	3.291	5.712	83
Ni(II) ^f	3.063	3.238	3.145	5.463	84
Ni(II) ^g	3.124	3.109	3.196	5.352	85
Ni(II) ^h	3.096	3.210	3.152	5.444	86
Ni(II) ⁱ	3.075	3.279	3.152	5.520	87
Ni(II) ^j	3.107	3.131	3.163	5.385	87
Ni(II) ^k	3.089	3.273	3.178	5.515	88
Ni(II) ^l	3.079	3.135	3.135	5.504	89
Ni(II) ^m	3.054	3.248	3.133	5.472	

Tabla II.8. Parámetros estructurales según figura II.39 para dicubanos con ausencia de dos vértices en la literatura. ^a[Cu₄(tde)₂(hfacac)₄] (H₂tde=2,20-thiodiethanol; Hhfacac=1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate). ^b[Mn₂(MeOH)L(OH)(bpy)]₂.

^c[Fe₄(MeO)₂(acac)₄(N₃)₂]. ^e[Co₂(dpk-OH)(dpk-OCH₃)(NCO)₂]₂. ^f[Ni₄(dpk-OH)₄(N₃)₄].

^g[Ni₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]₁₀. ^h[Ni₄(H₂L)₂(OCH₃)₂(CH₃CO₂)₂(N₃)₂]. ⁱ[Ni₄(dpk-OH)₄(CH₃COO)₄]₄·4CH₃CH₂OH. ^j[Ni₄(dpkOH)₂(dpk-OCH₂CH₃)₂(CH₃CONHO)₂]₂Cl₂.

^k[Ni₄(O₂CMe)₄[(2-py)₂C(OH)O]₄]₂·2MeCN. ^l[Ni₂(dpk(O)(OH)(dpk(O)(OCH₃)(N₃)₂)₂]. ^m[Ni₂(dpk-OH)(dpk-CH₃O)(N₃)(H₂O)]₂(ClO₄)₂·2H₂O

En cuanto a las distancias intramoleculares M···M, en el compuesto **7** las cuatro distancias Mn···Mn son levemente mayores que las correspondientes a Co···Co en **6**, y éstas a su vez son mayores que las distancias Ni···Ni en **5**. Esto puede ser atribuido a la tendencia de los radios iónicos de Mn(II) (0.97 Å), cobalto(II) (0.88 Å) y níquel(II) (0.83 Å). Esta

tendencia se mantiene para compuestos de manganeso(II), cobalto(II) y níquel(II) isomorfos ya reportados.

En la figura II.41 se representa el empaquetamiento del compuesto **5**. Las distancias más cortas encontradas entre iones de níquel(II) de las unidades tetranucleares vecinas es de 10.2 Å. En la estructura se observan enlaces de hidrógeno entre O1—H5...O3ⁱ (i= 1-x, 1-y, -z) (Ver Tabla II.9)

Compuesto	D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
5	O1—H5...O3 ⁱ	0,8200 (28)	2.2800 (28)	2.6950 (3)	111,5 (211)

Tabla II.9. Parámetros geométricos asociados a los enlaces de hidrógeno intramoleculares para el compuesto **5**. i= 1-x, 1-y, -z.

En lo que refiere a las interacciones intermoleculares, se puede observar una interacción entre el átomo de O1 con una molécula de agua. En este caso no se pudo localizar los átomos de hidrógeno en el mapa de densidades y a su vez el modelo de desorden no fue óptimo para el refinamiento de las moléculas de agua. Se intentó mejorar el refinamiento dejando las ocupaciones de las moléculas de aguas libres, pero no se tuvo éxito. Por otra parte, se observan interacciones débiles del tipo Csp²—H...Csp² entre la unidad tetranuclear y la molécula tetrafenilborato.

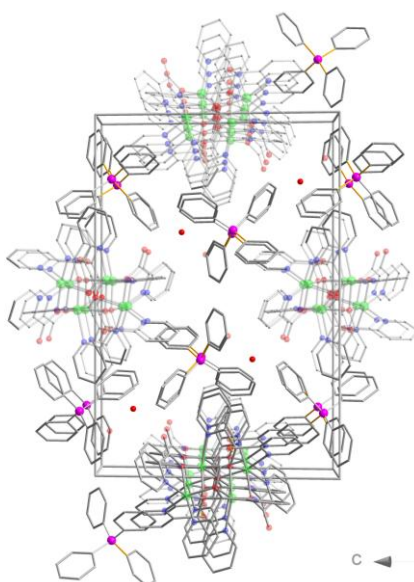


Figura II.41. Empaquetamiento del compuesto **5** visto a lo largo del eje *a*. Se omiten los átomos de hidrógeno para facilitar la visualización.

II.2.2.3 Propiedades Magnéticas

La susceptibilidad magnética en función de la temperatura fue medida para los compuestos **3**, **5** y **6** en el rango de 2-300 K.

II.2.2.3.1 Propiedades magnéticas de los compuestos
 $[Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](NO_3)_2$ (**3**) y
 $Ni_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2(BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**5**)

Se midió la respuesta magnética de los compuestos **3** y **5** resultando prácticamente iguales razón por la cual a continuación se muestran y analizan solamente los datos del compuesto **5** (Figura II.42). El valor observado de $\chi_M T$ a temperatura ambiente es de $4.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, el cual es comparable al valor calculado para cuatro iones de níquel(II) ($S = 1$) desacoplados, considerando un $g = 2.1$ ($\chi_M T = 4.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). El valor de $\chi_M T$ se mantiene prácticamente constante en el rango 100-300 K ($4.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 100 K). A temperaturas inferiores que 100 K, los valores de $\chi_M T$ decrecen, primero en forma suave hasta los 75 K, y luego en forma abrupta hasta llegar a $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K. Este descenso en $\chi_M T$ es probablemente causado por la presencia de interacciones antiferromagnéticas intramoleculares dominantes en conjunto con el ZFS.

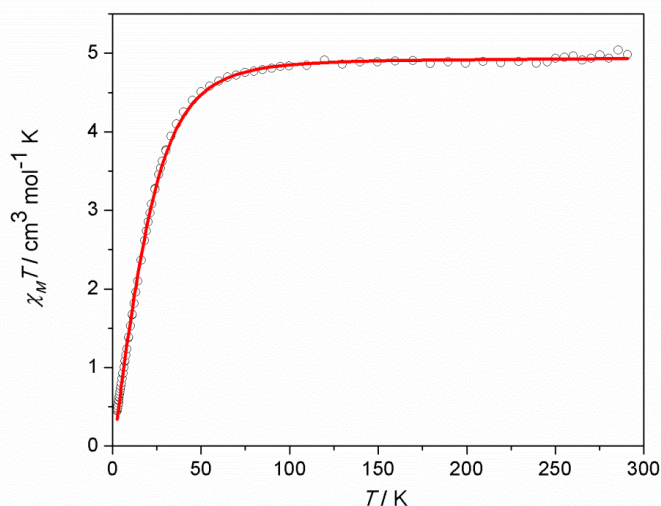


Figura II.42. Variación del producto $\chi_M T$ en función de la temperatura para el compuesto **5** en el rango de 2-300 K. La línea continua muestra el ajuste de los datos experimentales considerando el Hamiltoniano descrito en la ecuación 11.

Las interacciones magnéticas entre los iones Ni(II) en la unidad tetranuclear están mediadas por dos puentes oxígenos en interacciones de tipo MO₂M, similares a las presentadas por los compuestos cubanos antes analizados. Como se discutió anteriormente el parámetro estructural más importante que determina la interacción magnética es el promedio de los ángulos MOM entre los dos portadores de espín. En este sentido el análisis estructural sugiere la presencia de tres interacciones diferentes. En el esquema de la figura II.43 se detallan estas interacciones: los pares Ni1Ni2 y Ni1'Ni2' interaccionan a través de ángulos Ni—O—Ni promedio de 95.12°, por lo cual se les asigna el mismo parámetro de intercambio J_1 ; el par Ni1Ni2' y Ni2Ni1' interaccionan a través de un ángulo promedio M—O—M= 101.80° asignándose el parámetro J_2 para ambas interacciones, y finalmente, la interacción entre Ni2 y Ni2' tiene lugar a través de un ángulo M—O—M promedio de 100.38°, a la cual se le asigna el parámetro de intercambio J_3 .

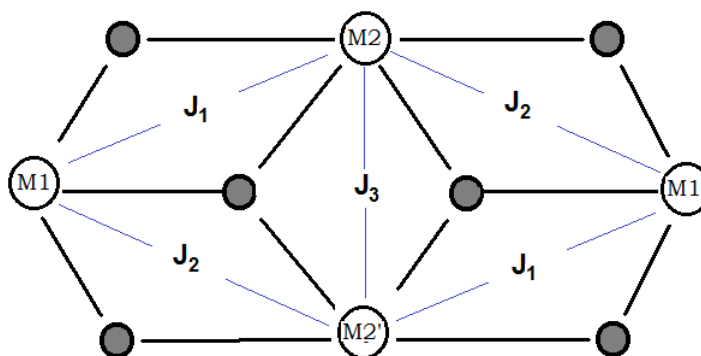


Figura II.43. Esquema de asignación de las constantes de acoplamiento.

Esta distribución de interacciones lleva a plantear el siguiente Hamiltoniano para analizar las propiedades magnéticas del compuesto **5**:

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni2} + \hat{S}_{Ni1'} \cdot \hat{S}_{Ni2'}) - J_2(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni2'} + \hat{S}_{Ni2} \cdot \hat{S}_{Ni1'}) - J_3(\hat{S}_{Ni2} \cdot \hat{S}_{Ni2'}) + D_{Ni}(\hat{S}_{z,Ni1}^2 + \hat{S}_{z,Ni2}^2 + \hat{S}_{z,Ni1'}^2 + \hat{S}_{z,Ni2'}^2) + \sum_{j=x,y,z} \sum_{i=1,2,1',2'} \beta g_i^j \hat{S}_i^j H^j$$

Ecuación (11)

Siendo, $\hat{S}_{Ni i}$ ($i=1, 2, 1'$ y $2'$) operadores de espín, mientras que D es la diferencia de energía entre los niveles $M_s = \pm 1$ y $M_s = 0$ del ion Ni(II) (ZFS). Los parámetros obtenidos para el mejor ajuste (línea continua – Figura II.42) son $g = 2.18$, $J_1 = 11.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -7.3 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -5.1 \text{ cm}^{-1}$ y $D = 3.1 \text{ cm}^{-1}$.

La curva de datos experimentales se reproduce perfectamente con un valor positivo (interacción ferromagnética) de J_3 (lateral) y con valores de J_1 (central) y J_2 (lateral) negativos (interacción antiferromagnética). Esto lleva al esquema de interacciones y distribución de espines de la figura II.44 con un estado fundamental $S = 0$. A medida que baja la temperatura los estados de espín de valores altos, que son más contribuyentes del punto de vista magnético, se van despoblando gradualmente y los de más bajo espín aumentan su población, llevando a que a muy baja temperatura el estado con $S = 0$ es el que está mayoritariamente poblado, y por eso la curva χ_{MT} tiende a 0.

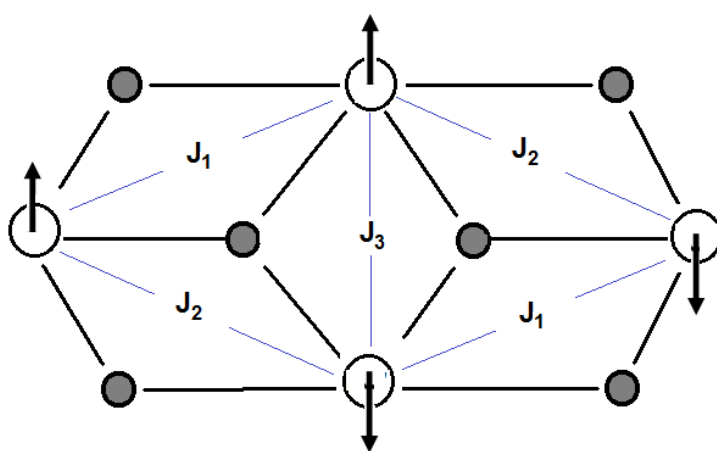


Figura II.44. Arreglo de espines en el estado fundamental $S_T = 0$ para el compuesto **5**.

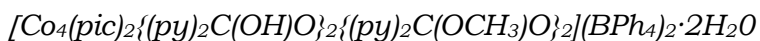
Los parámetros J encontrados están de acuerdo con la correlación magnetoestructural previamente discutida (ver II.2.1.3, Propiedades magnéticas del compuesto **1**) para los ángulos Ni—O—Ni. El valor de J_1 es positivo dando cuenta de interacciones de tipo ferromagnéticas en acuerdo con un ángulo promedio menor que 98° . J_2 y J_3 están de acuerdo en cuanto al signo de interacción, siendo ambas negativas y dando cuenta de interacciones antiferromagnéticas. El valor relativo de éstas también coincide con lo esperado de acuerdo al ángulo promedio. En este sentido J_2 es más negativa que J_3 pues corresponde con la interacción transmitida a través de un ángulo más grande.

Se debe comentar que en el proceso de ajuste de datos se han encontrado otros sets de valores que dan cuenta de ajustes razonables a los datos experimentales. En efecto, a través de modelos en los que no se

considera un término de ZFS (o sea $D = 0$) se obtienen buenos ajustes, sin embargo, la inclusión de valores bajos de este término mejora el resultado.

Finalmente se debe mencionar que los valores encontrados coinciden en magnitud y signos con otros previamente reportados para dicubanos de Ni(II)^{88,90}.

II.2.2.3.2 Propiedades magnéticas del compuesto



La respuesta magnética del compuesto **6** en la forma de $\chi_M T$ versus temperatura, medida a 10000 KOe (300-2 K) y 250 KOe (20-2 K) se muestra en la figura II.45.

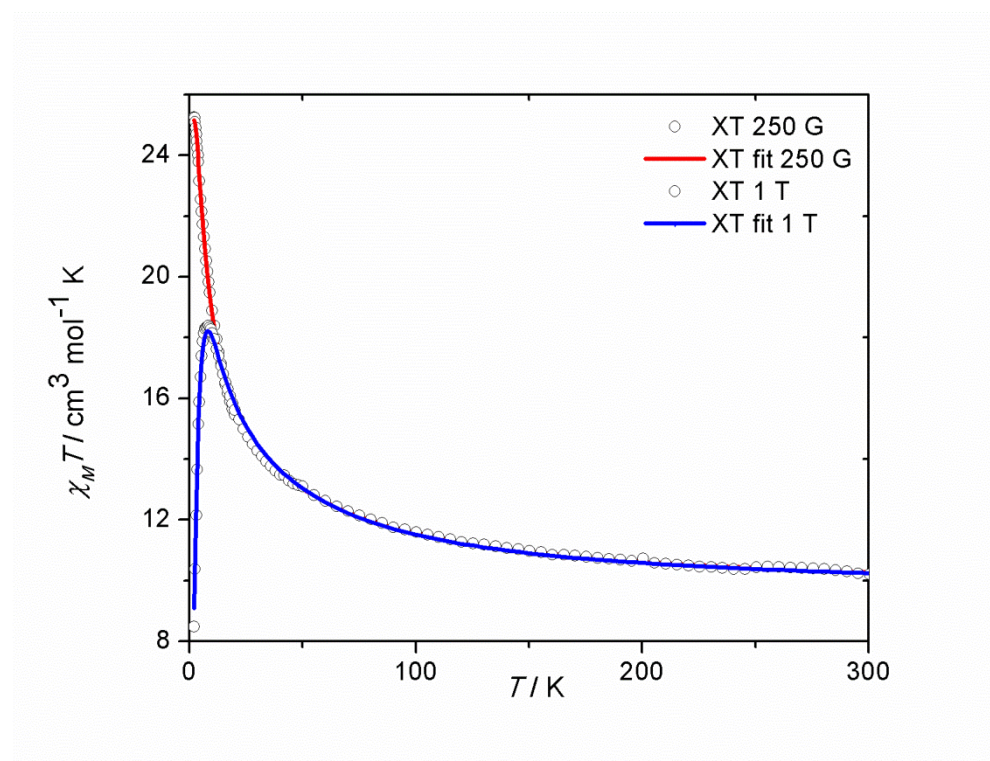


Figura II.45. Curva $\chi_M T$ en función de la temperatura para el compuesto **6** a 250 KOe y 10000 KOe.

A temperatura ambiente el valor de $\chi_M T$ es $10.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, similar al obtenido para el compuesto **2** y similar a otros compuestos ya reportados. Este valor es considerablemente mayor al calculado para 4 iones con $S = 3/2$ desacoplados, considerando un $g = 2$ isótropico ($7.5 \text{ cm}^3 \text{ mol} \text{ K}$) y se puede explicar por la degeneración orbital de los iones Co(II). Con la

disminución de la temperatura, la curva $\chi_M T$ medida a 10000 KOe crece suavemente desde temperatura ambiente hasta los 200 K, para luego crecer un poco más pronunciadamente hasta los 100 K, temperatura a la cual crece abruptamente hasta 7.5 K donde presenta un máximo ($\chi_M T = 18.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) para luego descender abruptamente hasta $\chi_M T = 8,5 \text{ cm}^3 \text{ mol K}$ a 2 K. La curva de $\chi_M T$ a 250 KOe crece abruptamente en todo el intervalo de temperatura medido, desde 20 K hasta 2 K, alcanzando un valor de $21.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. La curva a 250 KOe se superpone con la de 10000 KOe entre los 20 K y los 7.5 K. En primer lugar este comportamiento sugiere la presencia de interacciones ferromagnéticas dominantes. En segundo lugar la diferencia entre las curvas a diferentes campos se puede deber a un fenómeno de saturación observado en la curva de 1 T. La presencia de anisotropía no se puede descartar por tratarse del ion Co(II) pero en la curva de bajo campo queda enmascarada por las fuertes interacciones ferromagnéticas.

El análisis estructural muestra tres tipos de interacciones al igual que en el compuesto **5**. De acuerdo a esto y asumiendo una distorsión importante de la geometría octaédrica regular (ver discusión de propiedades magnéticas de iones Co(II) en II.2.1.3), las propiedades magnéticas se analizaron a través del siguiente Hamiltoniano;

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_{Co1} \cdot \hat{S}_{Co2} + \hat{S}_{Co1'} \cdot \hat{S}_{Co2'}) - J_2(\hat{S}_{Co1} \cdot \hat{S}_{Co2'} + \hat{S}_{Co2} \cdot \hat{S}_{Co1'}) - J_3(\hat{S}_{Co2} \cdot \hat{S}_{Co2'}) + D_{Co}(\hat{S}_{z,Co1}^2 + \hat{S}_{z,Co2}^2 + \hat{S}_{z,Co1'}^2 + \hat{S}_{z,Co2'}^2) + \sum_{j=x,y,z} \sum_{i=1,2,3,4} \beta g_i^j \hat{S}_i^j H^j$$

Ecuación (12)

Los parámetros obtenidos para el mejor ajuste (línea continua – Figura II.45) son $g_x = g_y = 2.49$, $g_z = 1.70$, $J_1 = 19.7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -3.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 6.1 \text{ cm}^{-1}$ y $D = 3.7 \text{ cm}^{-1}$.

Los valores de los parámetros de intercambio encontrados por el ajuste son positivos para J_1 y J_3 y negativo para J_2 . El resultado encontrado para J_3 no está de acuerdo con la correlación estructural para ángulos M—O—M, que predice una interacción antiferromagnética para J_3 . Se debe recordar en este punto que la estructura fue medida a temperatura ambiente por lo que al descender la temperatura podría darse un cambio

estructural que disminuyera los valores de los ángulos M—O—M relacionados con las interacciones J_1 y J_3 .

La curva de magnetización (Figura II.46) presenta un incremento abrupto entre 0 y 0.4 T para luego salir de la respuesta lineal y crecer suavemente desde 1.5 a 7 T alcanzando un valor de $8.9 N\mu_B$, tendiendo a saturación. Esta curva indica también la presencia de interacciones ferromagnéticas, no alcanzándose el valor de saturación correspondiente a iones $S = 3/2$ debido a la importante anisotropía del ion Co(II) en entornos octaédricos. A su vez la curva también indica que por encima de 0.4 T se puede observar saturación lo que avala la diferencia entre las curvas de susceptibilidad a diferentes campos.

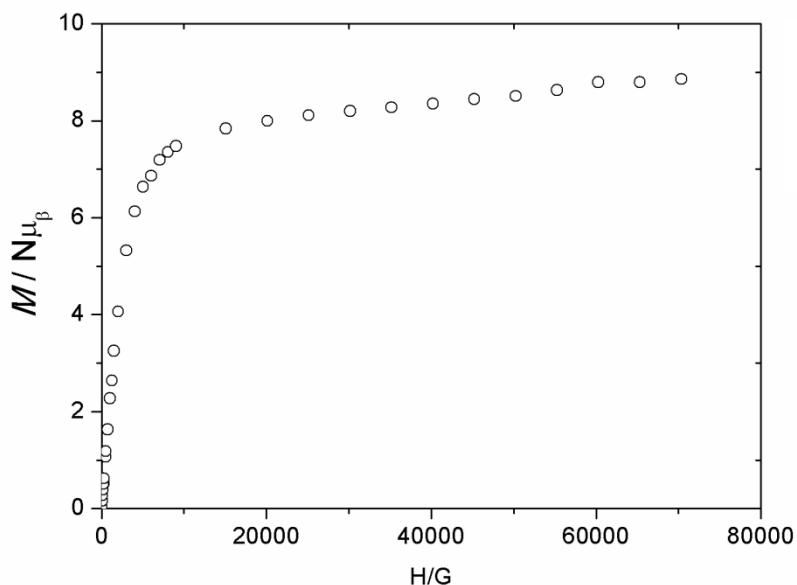


Figura II.46. Curva magnetización versus campo a 2 K para el compuesto **6**.

Otra cuestión singular es el cambio de comportamiento respecto al compuesto isoestructural de níquel **5** para el cual la curva $\chi_M T$ tendía a cero a bajas temperaturas debido a la presencia de interacciones antiferromagnéticas que estabilizan un estado $S = 0$. En este sentido se conocen antecedentes reportados de comportamientos magnéticos diferentes en compuestos dicubanos análogos de Ni y de Co.⁶⁹

En la figura II.47 y II.48 parece observarse que la susceptibilidad χ' y χ'' en modo AC para el compuesto **6** dependen de la frecuencia, fenómeno típico de los sistemas con relajación lenta de la magnetización característico

de las moléculas imán (SMM). Sin embargo no se aprecian los máximos de las curvas que parecen estar por debajo de los 2 K.

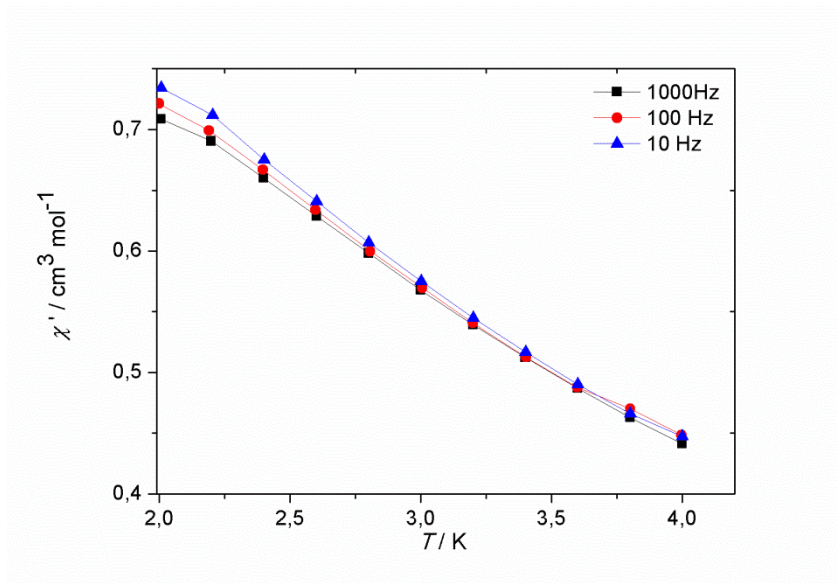


Figura II.47. Medida de susceptibilidad AC en fase, χ' , en función de la temperatura para diferentes frecuencias.

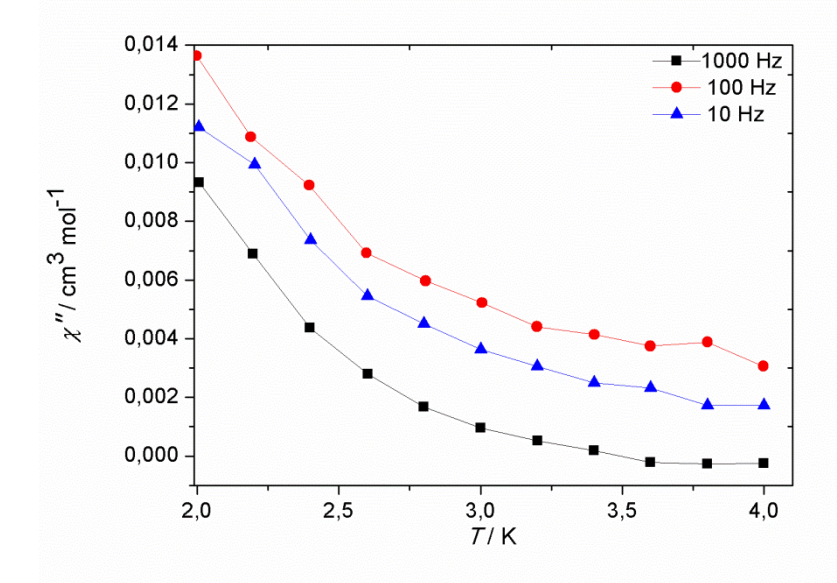


Figura II.48. Medida de susceptibilidad AC fuera de fase, χ'' , en función de la temperatura para diferentes frecuencias.

Si bien se han reportado un gran número de dicubanos de cobalto (II), mayormente presentan curvas $\chi_M T$ descendientes a medida que T disminuye, o en algunos casos las curvas presentan un máximo poco pronunciado para después bajar, dando cuenta en todos ellos de

interacciones antiferromagnéticas dominantes. En la bibliografía consultada se han encontrado cuatro compuestos tetranucleares de Co(II) tipo dicubano que presentan curvas similares a la de **6** con interacciones ferromagnéticas dominantes $[\text{Co}_4(\mu 1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²²
 $[\text{Co}_2((\text{py})_2\text{COOH})((\text{py})_2\text{COCH}_3)(\text{NCO})_2]_2$ y
 $[\text{Co}_2((\text{py})_2\text{COOH})((\text{py})_2\text{COCH}_3)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{A}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ siendo $\text{L} = \text{N}_3^-$ y $\text{A} = \text{BF}_4^-$; $\text{L} = \text{NCO}$ y $\text{A} = \text{ClO}_4^-$,⁹¹ $[\text{Co}_4(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CPh})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_4] / 2\text{DMF}$,¹⁵ todos ellos sintetizados a partir del ligando $(\text{py})_2\text{CO}$.

Se debe destacar también que en la revisión realizada por Murrie acerca de moléculas imán conteniendo Co,⁶² así como en la búsqueda bibliográfica realizada en este trabajo, no se han encontrado reportes que den cuenta de fenómenos de relajación lenta de la magnetización en compuestos tetranucleares de tipo dicubano de cobalto(II). En este sentido, el compuesto **6** sería el primer dicubano de cobalto(II) que muestra indicios de un comportamiento tipo SMM.

II.2.3 Compuestos heterotetranucleares de tipo dicubano $M^a(\text{II})M^b(\text{II})/(\text{py})_2\text{CO}/\text{picolinato}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)

Como se mostró en la sección anterior, la susceptibilidad en campo alterno del compuesto **6** presenta dependencia de la frecuencia (Figura II.47 y II.48), lo que sugiere relajación lenta de la magnetización. Este comportamiento es observado a muy baja temperatura. La presencia de interacciones intermoleculares (dipolo-dipolo o intercambio) afecta de manera muy pronunciada la observación de fenómenos de relajación lenta, razón por la cual, en algunas situaciones se usa la dilución de las moléculas paramagnéticas en matrices diamagnéticas para lograr una mejor respuesta del comportamiento SMM.⁹²⁻⁹⁶ Con el objetivo de aumentar la temperatura en la cual se produce la relajación lenta en el compuesto **6** se exploró la posibilidad de diluir magnéticamente las unidades tetranucleares de Co_4 en una matriz de moléculas análogas de Zn(II).

Para esto se trabajó realizando los mismos procedimientos seguidos para la síntesis del compuesto **6** pero partiendo de mezclas Co(II)/Zn(II) de diferentes proporciones. Desafortunadamente estos intentos no condujeron a las especies Co/Zn esperadas sino que siempre se obtuvo el compuesto **6**. Tampoco fue posible obtener el compuesto de Zn análogo a **6** siguiendo el

mismo procedimiento para obtener este compuesto pero partiendo de $Zn(NO_3)_2$ en lugar de $Co(NO_3)_2$ (ver síntesis en sección II.3). Para verificar si las dificultades encontradas para obtener especies Co/Zn obedecían a un problema relacionado intrínsecamente al compuesto de cobalto o, si por el contrario, era solamente relacionado a la incorporación del Zn, se exploró la síntesis de compuestos heterometálicos Co(II)/Ni(II) realizando el mismo procedimiento que con Zn pero con Ni(II), o sea, siguiendo la vía de síntesis de los compuestos **5-7** pero partiendo de mezclas de Ni y Co. Estas experiencias dieron lugar a la formación de compuestos dimetálicos Ni/Co con contenido variable de los metales. También se siguió el mismo procedimiento pero partiendo de mezclas de sales de Ni y Mn. Estos resultados se presentan a continuación.

II.2.3.1 Síntesis de $[M^a_x M^b_{(4-x)}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^a = Ni$; $M^b = Co$ o Mn)

Cuando se hace reaccionar una mezcla de sales de nitrato de Ni(II) y Co(II) con $(py)_2CO$ y picolinato en metanol en medio básico, con posterior agregado de BPh_4^- , se obtiene un precipitado en forma similar a lo que sucede en la primera etapa de la síntesis de los compuestos **5-7**. El color del precipitado depende de la proporción de las sales metálicas utilizadas. Se probaron diferentes proporciones de sales de partidas (tabla II.10).

Compuesto	$(py)_2CO/HPic$	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)
8 $[Ni_{1.4}Co_{2.6}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$	1:1	0.25	0.75	0
9 $[Ni_{2.5}Co_{1.5}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$	1:1	0.5	0.5	0
10 $[Ni_{3.2}Co_{0.8}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$	1:1	0.75	0.25	0
11 $[Ni_{3.4}Mn_{0.6}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$	1:1	5-1	0	1

Tabla II.10. Resumen de compuestos obtenidos en el sistema M(II)/ $(py)_2CO/HPic$. En la tabla se muestra las relaciones molares de los reactivos de partida.

Cuanto mayor es la proporción de níquel utilizada, el precipitado adquiere mayor tonalidad azul-violeta. Este precipitado se disuelve en acetonitrilo y se deja en reposo en recipiente tapado sin evaporación, resultando en la aparición de cristales al cabo de 6-12 horas. El color de

estos cristales varía desde azul violáceo a bordo claro, conforme aumenta la cantidad de cobalto usada en la síntesis, como se muestra en las fotografías de la figura II.49 (en la cual se muestran cristales de los compuestos **5** y **6** para su comparación). Se debe mencionar además que por inspección visual a través de microscopio óptico los cristales muestran forma y color uniformes.

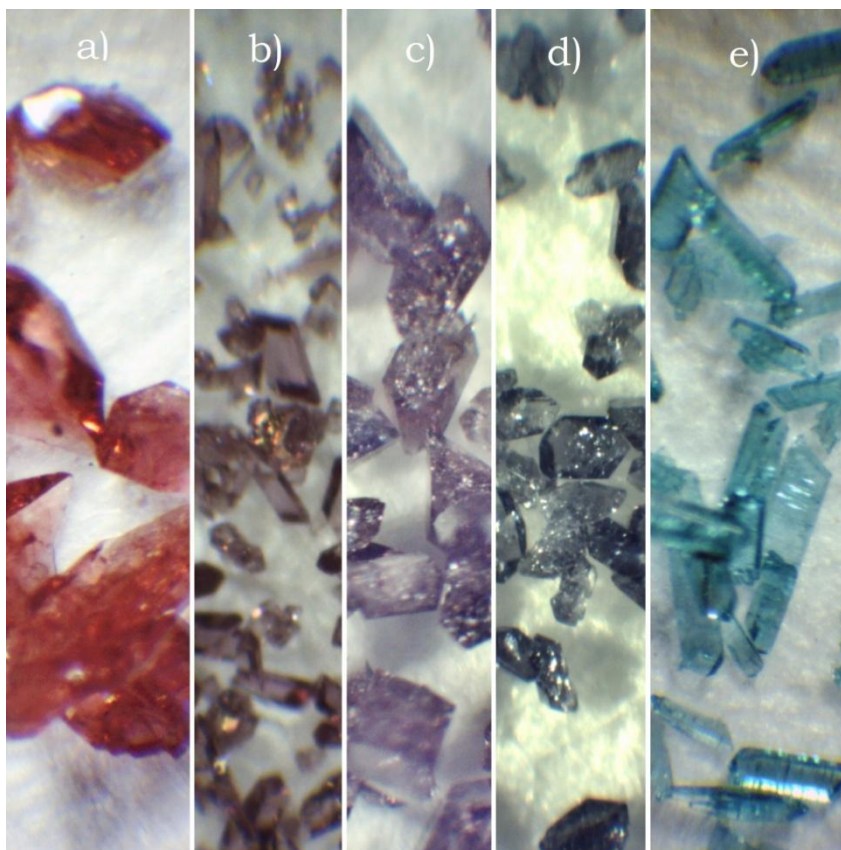


Figura II.49. Fotografía de los cristales de los compuestos a) **6**, b) **10**, c) **9**, d) **8** y e) **5**.

Estas observaciones permiten descartar que las muestras estén conformadas por la cocrystalización de **5** y **6**, para lo cual se debería observar la presencia de dos fases claramente diferenciadas de cristales turquesa (**5**) y rojos (**6**). Al igual que para el sólido obtenido en metanol el color de estos cristales depende de la proporción de Ni/Co utilizada en la síntesis, y puede ser relacionado con el diferente contenido de metales en estos cristales.

Los espectros IR de los cristales obtenidos con todas las combinaciones metálicas Ni/Co son similares entre ellos y similares al presentado por los compuestos **5-7**. El análisis elemental de los cristales de

todas las combinaciones obtenidas responde a una fórmula análoga a la de estos compuestos. Dado que la diferencia de peso atómico entre cobalto y níquel es muy pequeña, amplios rangos de desvío en los coeficientes de ambos metales en los sólidos no conduce a diferencias importantes en los porcentajes de elementos calculados para dicha fórmulas, llevando a que todos los resultados experimentales son similares. Comportamiento químico de la síntesis, espectro IR y AE similares a los compuestos **5-7** sugieren similar estructura de los compuestos heterometálicos a la de los análogos homometálicos.

La caracterización del contenido de níquel y cobalto en los cristales obtenidos se determinó por espectroscopía de dispersión por energía de rayos-X (EDXS, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Para cada muestra se realizaron análisis sobre cristales individuales, siempre tomando un número no menor a seis cristales analizados por muestra, además de realizarse análisis sobre un área de muestra que comprendiera un número elevado de cristales, lo que correspondería a la muestra en bulk o al promedio de un gran número de cristales. En todos los casos de las diferentes proporciones de partida usadas, los resultados para todos los cristales de cada muestra eran similares entre sí y además similares a la del bulk. Esto es importante de resaltar ya que aquí se tiene una evidencia de que las muestras cristalinas presentan una sola fase, o por lo menos una fase muy mayoritaria, con la misma proporción de metales Ni y Co en todos los cristales. Si bien no se pueden analizar todos los cristales de las muestras, esta técnica permite descartar que las muestras analizadas correspondan a una mezcla de cristales con diferentes contenidos de metales, o si los hay estarán en baja proporción. Esta es una de las ventajas de la técnica EDXS frente a otras técnicas analíticas de mayor precisión y exactitud pero que solo dan información acerca de la composición global. Por ejemplo, si una muestra estuviera conformada por una mezcla de iguales cantidades en masa de cristales con estequiometría Ni_1Co_3 y Ni_3Co_1 , el resultado obtenido por una técnica que da información global indicaría igual porcentaje de ambos metales en la muestra, sugiriendo la presencia de entidades Ni_2Co_2 . De todas formas una vez que está determinada la presencia mayoritaria de una fase, las medidas por espectroscopía de absorción atómica o ICP (*Inductively Coupled Plasma*) pueden dar una mayor precisión en los coeficientes de los metales, y si bien no se ha podido incluir

en este trabajo este tipo de medidas, estas serán realizadas más adelante para poder verificar los resultados encontrados por EDXS.

Además se puede ver que la proporción de metales en los cristales no es la misma que la proporción de partida en la síntesis, y que la relación tiende a aumentar la cantidad de Ni(II) respecto a la cantidad de partida.

Se puede ver también que los coeficientes de la relación encontrados no responden a lo que podríamos esperar en función de las posibles estequiometrías de la unidad tetranuclear, Ni_3Co_1 , Ni_2Co_2 o Ni_1Co_3 . Además los coeficientes encontrados no son enteros y varían en forma continua con la relación usada de partida en la síntesis. Esto da cuenta de una situación de no estequiometría que sugiere que el sistema se comporta como una solución sólida. De acuerdo a esto, los compuestos obtenidos presentan las fórmulas $[\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donde $x = 1.4$ (**8**), 2.5 (**9**) y 3.2 (**10**).

En el caso de los metales manganeso y níquel, trabajando en síntesis análogas a las de **8-10** con relaciones de partida Ni:Mn = 3:1, 1:1, 1:3 y 1:5 siempre se obtienen cristales de color turquesa similar a los del compuesto **5**, los cuales presentan AE e IR también similar a los de **5-7**. Los resultados de EDXS para los cuatro sistemas siempre dan resultados similares entre cristales de una misma muestra, lo cual sugiere homogeneidad o alta homogeneidad de fase. Sin embargo, a diferencia de lo que se encuentra en el sistema Co/Ni, las relaciones medidas Ni:Mn son similares entre las muestras preparadas a partir de mezclas de diferente composición inicial, obteniéndose en todos los casos estudiados un alto coeficiente para Ni. De esta forma, se asume que se obtiene una misma fase independientemente de la relación de partida Ni/Mn, correspondiendo al compuesto **11** con fórmula $\text{Ni}_{3.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_3)\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II.2.3.2 Caracterización Estructural

Como se ha dicho previamente todas las muestras obtenidas por diferentes mezclas de Ni/Co así como Ni/Mn, se obtienen en forma de cristales que presentan similar IR, AE y solubilidad, lo cual sugiere que todos los compuestos presentan la misma estructura. A su vez esta caracterización inicial también coincide con la de los compuestos **5-7**, lo

cual también sugiere que los compuestos heterometálicos **8-11** son isoestructurales con **5-7**.

En este sentido se escogieron cristales de los compuestos heterometálicos y se resolvió su estructura por difracción de rayos-X de monocristal. Los resultados de DRX confirman las experiencias previas, obteniéndose mismo grupo espacial, similares parámetros de red y estructuras catiónicas tetranucleares para todos los cristales, indicando isoestructuralidad entre los compuestos **5-11**.

Dada la escasa diferencia relativa en la densidad electrónica de Ni(II), Co(II) y Mn(II), y que las distancias involucradas en los enlaces de los metales son similares, resulta imposible identificar por DRX si existe ocupación preferencial de los iones metálicos en alguno de los sitios de la entidad tetranuclear catiónica. Pero si como se ha discutido previamente, el sistema se comporta como una solución sólida, probablemente no existe una ocupación preferencial de sitios, sino una ocupación estadística de los mismos (dependiendo de la composición de partida y teniendo presente una mayor afinidad para Ni(II)), por lo cual lo que vemos como resultado de la resolución estructural es el promedio de lo que sucede en las tres dimensiones de la red. En ese sentido los datos obtenidos por cualquiera de los cristales de compuestos heterometálicos se podrían resolver tanto usando una ocupación del 100% para Ni como para Co, o para Mn, dando resultados satisfactorios en todos los casos. La única forma de verificar la presencia de ambos metales y su proporción es mediante técnicas analíticas. Es así entonces que las técnicas de DRX convencional sobre monocristal no permiten determinar la naturaleza de la distribución metálica en la estructura.

En ese sentido y como se ve en el diagrama de la figura II.50 se muestran todas las posibles estructuras de unidades tetraédricas representadas idealmente. Asumiendo un rombo ideal, para las estequiometrías NiCo₃ y Ni₃Co existen dos posibilidades mientras que para la Ni₂Co₂ se tienen 3. Si bien en la entidad tetranuclear se mantiene una determinada estequiometría, en la red cristalina habrá diferentes entidades tetranucleares de diferente composición, siendo sus porcentajes de participación dependientes de las cantidades de partida. Una estequiometría de la red de tipo Ni₂Co₂ se puede llegar o bien teniendo todas las entidades

Ni_2Co_2 , o bien 50% de NiCo_3 y 50% Ni_3Co , u otra distribución estadística de las entidades tetranucleares que lleven en promedio a Ni_2Co_2 . Es probable que para todas las composiciones de red siempre habrá presencia estadística de todas las posibilidades de entidad tetranuclear, donde predominarán las que tengan una composición más cercana a la de la red y por lo tanto existirán menos unidades con estequiometría alejada de la de red.

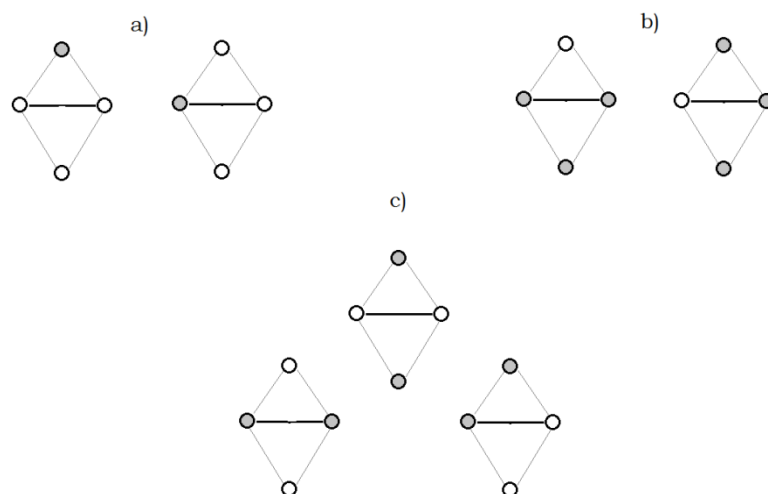


Figura II.50. Diagrama de las posibles estructuras. a) NiCo_3 . b) Ni_3Co . c) Ni_2Co_2 .

Si bien se encuentran reportados varios sistemas heterometálicos con estructura tipo dicubano en donde la ocupación de los sitios metálicos está perfectamente definida,^{97,98} en la búsqueda bibliográfica realizada para este trabajo sólo se ha encontrado un reporte⁹⁰ en el cual se obtienen dos compuestos heterobimetálicos no estequiométricos. En estos compuestos, $[\text{Ni}_{1.2}\text{Co}_{1.8}(\text{HL})_2(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_2]$ y $[\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{2.3}(\text{HL})_2(\text{OAc})_5(\text{OMe})_2]$ ($\text{H}_2\text{L} = \text{PhN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$), los iones $\text{M}(\text{II})$ se encuentran desordenados en los sitios metálicos del dicubano y los coeficientes estequiométricos se obtienen a partir de medidas de fluorescencia de rayos-X. Ambos compuestos fueron sintetizados a partir de cantidades de partida equimolares de los iones $\text{M}(\text{II})$. En el compuesto de Mn una de las posiciones metálicas del dicubano presenta una importante distorsión de Jahn-Teller por lo cual se le asigna una ocupación exclusiva para el ion $\text{Mn}(\text{III})$.

Es común encontrar reportes de comportamiento como solución sólida en sistemas de la química del estado sólido, en cambio se ha reportado muy poco comparativamente en sistemas moleculares. Generalmente los estudios

de solución sólidas en sistemas de origen molecular se encuentran en compuestos extendidos, por ejemplo en MOFs (*Metal Organic Frameworks*).⁹⁹⁻¹⁰¹

Los sistemas de soluciones sólidas en compuestos de coordinación discretos surgen fundamentalmente por el interés de estudiar o modificar alguna propiedad,¹⁰² como por ejemplo en compuestos que presentan transiciones de espín, en estudios de EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*)¹⁰³⁻¹⁰⁵ o en compuestos con relajación lenta de la magnetización como ya se indicó. En efecto, la construcción de sistemas estructuralmente isomorfos por mezcla de cantidades variables de metales ocupando sitios en forma aleatoria, puede ser una estrategia de interés para afrontar el diseño controlado de materiales de origen molecular.

II.2.3.3 Propiedades Magnéticas

En el gráfico de la figura II.51 se muestran las medidas magnéticas realizadas sobre los compuestos **8-10** en conjunto con las de **5** y **6** para su comparación. Las curvas de los compuestos heterometálicos presentan valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente que crecen al ir desde **10** (6,4 cm³mol⁻¹ K), **9** (7,6 cm³ mo⁻¹ K) y **8** (8,8 cm³ mo⁻¹ K) respondiendo al aumento en la cantidad de ion Co(II). Las curvas de **8** y **9** permanecen casi constantes desde temperatura ambiente hasta los 60 y 45 K respectivamente, temperaturas a las cuales $\chi_M T$ desciende abruptamente hasta 1 cm³ mo⁻¹ K y 2,5 cm³ mo⁻¹ K, respectivamente. En el caso del compuesto **10** se observa una muy leve subida en $\chi_M T$ (hasta 9,5 cm³ mo⁻¹ K) al bajar la temperatura hasta los 50 K para luego bajar lento hasta los 15 K y luego descender abruptamente hasta $\chi_M T = 5$ cm³ mo⁻¹ K. La incertidumbre sobre la naturaleza de la ocupación de los centros metálicos no permite analizar las propiedades magnéticas de estos compuestos, ya que el comportamiento magnético es el resultado de la sumatoria de las contribuciones de todas las unidades tetranucleares presentes en el sólido, las cuales pueden tener diferente composición y por lo tanto diferente respuesta magnética individual. De hecho, las curvas presentadas por los compuestos heterotetranucleares **8-10** no responden a un promedio de las curvas de los compuestos **5** y **6** (donde solo hay presencia de unidades Co₄ y Ni₄) calculado a partir de sus coeficientes estequiométricos de níquel y cobalto.

Como comentario final se puede decir que en los compuestos **8** – **10** aparecen descensos en $\chi_M T$ a bajas temperaturas que reflejan la presencia de interacciones antiferromagnéticas dominantes en conjunto con anisotropía magnética. Se observa un cambio gradual en las curvas a medida que vamos de **8** a **10** que presentan menor descenso relativo a bajas temperaturas, cambio que puede asociarse a la mayor presencia de iones Co(II) en el sólido, lo cual podría implicar una mayor presencia de interacciones ferromagnéticas, como sucede en el compuesto **6**.

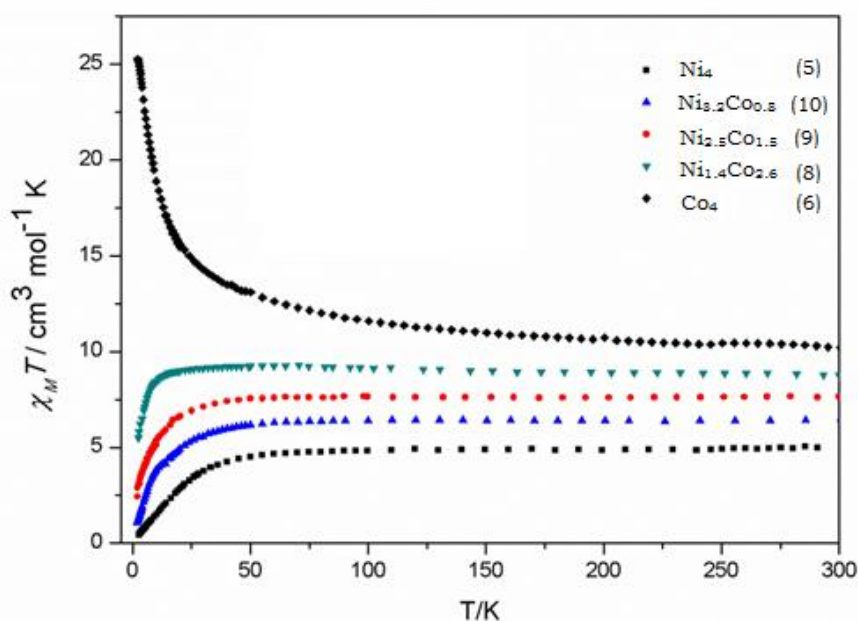


Figura II.51. $\chi_M T$ versus T para los compuestos **5**, **6**, **8**, **9** y **10**.

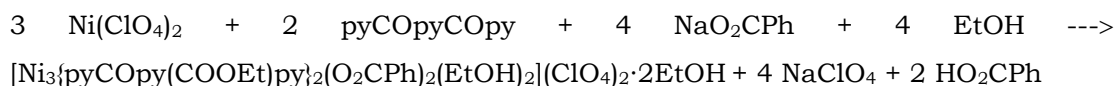
II.2.4 Compuesto trinuclear a partir del sistema Ni(II)/pyCOPyCOPy/benzoato (**12**)

Si bien la química de coordinación del ligando pyCOPyCOPy ha dado lugar a compuestos homo y heterometálicos con interesantes características estructurales y magnéticas, el número de compuestos reportados no son muchos, más aun cuando se compara con los compuestos obtenidos a partir del ligando $(\text{py})_2\text{CO}$. La síntesis de compuestos se ha llevado adelante empleando fundamentalmente azida y acetato como ligandos auxiliares, mientras que otros ligandos auxiliares como benzoato no han sido explorados. Por esta razón se considera de interés el estudio de sistemas Ni/

pyCOpyCOpy/benzoato. En esta sección se presentan los resultados obtenidos.

II.2.4.1 Síntesis del compuesto $[Ni_3\{pyCOpy(COOEt)py\}_2(O_2CPh)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ (**12**).

El uso de la mezcla de ligandos pyCOpyCOpy/ O_2CPh^- permite obtener el compuesto trinuclear $[Ni_3\{pyCOpy(COOEt)py\}_2(O_2CPh)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ (**12**). La síntesis del compuesto **12** se lleva adelante por reacción de pyCOpyCOpy, benzoato de sodio y $Ni(ClO_4)_2$ en etanol caliente. La relación de los ligandos en la síntesis es 2:1 (pyCOpyCOpy/ O_2CPh^-) mientras que la sal del metal se encuentra en exceso. Si bien el procedimiento implica que la adición de benzoato y la sal de níquel se realiza en dos etapas, la reacción de síntesis se puede resumir con la ecuación 13.



Ecuación (13)

Mediante la difusión lenta de una mezcla Et_2O /hexano sobre la solución etanólica de la síntesis se obtienen monocristales de color verde apropiados para DRX.

Se debe destacar que si la cantidad total de sal de níquel y benzoato de sodio se agregan en una sola etapa al principio, entonces no se produce la cristalización de ninguna especie. Si se modifican las condiciones de reacción como las relaciones de los ligandos y el metal, solvente (metanol) y la temperatura de trabajo (entre 40 y 75°C) y tiempo de calentamiento empleado (hasta tres horas), cuando las soluciones obtenidas se dejan evaporar lentamente se obtienen productos de aspecto oleoso que no cristalizan, mientras que si se les difunden otros solventes se produce la mezcla de los solventes sin cristalización. Se debe destacar también que si se ensayan estas diferentes condiciones de síntesis partiendo de sales de Co, Cu y Mn en lugar de Ni, no se obtiene la cristalización de ningún producto.

El espectro infrarrojo de **12** exhibe bandas en el rango de 3000-3100 cm^{-1} , las cuales se asignan a la frecuencia de estiramiento de los grupos C-H de

los anillos aromáticos. A su vez, se observan bandas en el rango entre 1600-1396 cm^{-1} , las cuales pueden ser asignadas a frecuencias de estiramiento de grupos C=C y C=N de los anillos piridínicos. Por otro lado, la absorción del grupo carbonilo es observada en 1675 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a deformaciones en el plano (δ) y fuera del plano (π) de los C-H de los heterociclos aparecen en 1230 cm^{-1} y 680 cm^{-1} , respectivamente. La banda que aparece en 1027 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento del hemiacetal $\nu(\text{C}-\text{OOEt})$.

II.2.4.2 Caracterización Estructural

El compuesto cristaliza en el grupo espacial P-1. La unidad asimétrica consiste en un complejo trinuclear catiónico de níquel, con un perclorato situado en posición general, dos aniones perclorato próximos a los centros de inversión con una ocupación del 50%, y dos moléculas de etanol de cristalización. La presencia resultante de dos cloros en la red está en acuerdo con la relación molar Ni:Cl (3:2) encontrada por espectroscopía EDXS. La unidad trinuclear se muestra en la figura II.52. En la tabla II.10. se listan las principales distancias y ángulos de enlace.

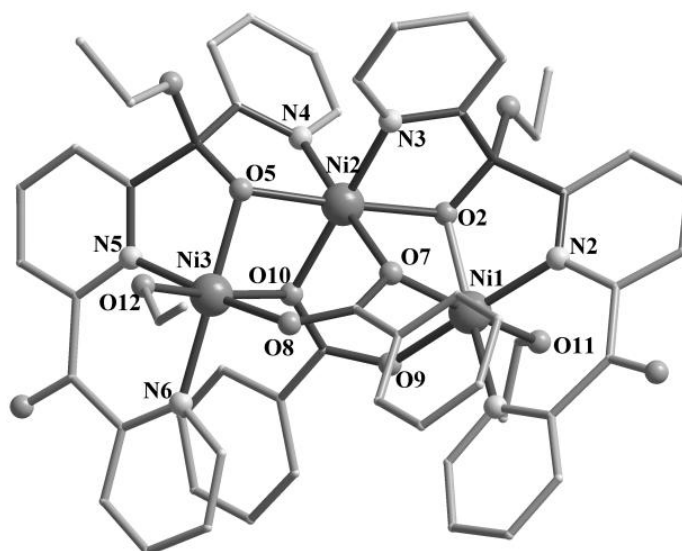


Figura II.52. Representación del catión trinuclear (**12**). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para facilitar la visualización.

(3)		
Tipo	Etiqueta	Distancia (Å)
M-O _{metóxido}	Ni1-O9	2,053 (2)
	Ni1-O7	2,150(2)
	Ni1-O2	2,016 (2)
	Ni2-O10	2,061 (2)
	Ni2-O7	2,093 (2)
	Ni2-O5	2,047 (1)
	Ni2-O2	2,050 (1)
	Ni3-O10	2,200 (2)
	Ni3-O8	2,051 (2)
	Ni3-O5	2,006 (2)
Promedio	2,0727 (2)	
M-O _{alcohol}	Ni-O11	2,085(2)
	Ni3-O12	2,083 (2)
Promedio	2,084 (2)	
M...M	Ni1...Ni2	3,063 (4)
	Ni2...Ni3	3,047 (4)
Promedio	3,0550 (4)	
Ángulo (°)		
M...M...M	Ni1...Ni2...Ni3	104,559 (9)
M-O _{metóxido} -M	Ni1-O2-Ni2	97,953 (8)
	Ni1-O7-Ni2	92,535 (8)
	Ni2-O5-Ni3	97,258 (6)
	Ni2-O10-Ni3	91,098 (7)
Promedio	94,7110 (7)	

Tabla II.11. Principales distancias y ángulos del compuesto (**12**).

El catión trinuclear está constituido por 3 iones de níquel(II) unidos por dos ligandos [pyCOpyC(OEt)(O)py]⁻ (el cual se obtiene por ataque del solvente sobre uno de los carbonilos del ligando pyCOpyCOPy, generando el mono-hemiacetal) y dos aniones benzoato. Los centros metálicos níquel(II) son hexacoordinados con entorno de geometría octaédrica distorsionada N₂O₄ (Figura II.53). El ion níquel(II) central se encuentra coordinado a los dos ligandos [pyCOpyC(OEt)(O)py]⁻. A cada uno de estos ligandos se enlaza a través del nitrógeno de una piridina externa contigua al grupo hemiacetal y al oxígeno metoxo de este mismo grupo, completando su coordinación con otros dos oxígenos, uno de cada benzoato. Los iones níquel(II) de los extremos de la unidad trinuclear se encuentran coordinados a un ligando [pyCOpyC(OEt)(O)py]⁻ a través de dos nitrógenos piridínicos y un oxígeno

(metoxo) del hemiacetal, completando su esfera de coordinación con un oxígeno de cada uno de los ligandos benzoato y por otro oxígeno de una molécula de etanol sin desprotonar. Las distancias de los enlaces Ni–N y Ni–O se encuentran en el intervalo 2.0-2.2 Å lo cual está de acuerdo con las distancias de enlace previamente reportadas para compuestos de Ni(II).

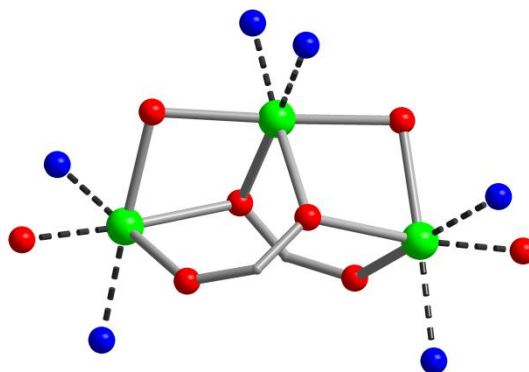


Figura II.53. Representación del core metálico resaltando el entorno octaédrico distorsionado de cada ion metálico

Cada ligando $[\text{pyCOpyC}(\text{OEt})(\text{O})\text{py}]^-$ une al Ni central y a un Ni externo formando puente en modo $\mu_2:\kappa\text{O} - \kappa^3\text{N}$, (Figura II.54.a) mientras que los ligandos benzoato coordinan a los tres iones Ni(II) en el modo syn-syn-anti $\mu_2:\kappa\text{O} - \kappa\text{O}$ (figura II.54.b). Este modo de coordinación de ligandos carboxílicos (forma G, figura II.13) es poco común, habiéndose reportado pocos ejemplos hasta el momento.¹⁰⁶

La conexión entre el Ni(II) central con cada uno de los Ni(II) externos se da a través de tres puentes: dos alcoxos, provenientes uno del hemiacetal y otro del benzoato, y un tercer puente carboxilato del otro benzoato en modo syn-syn. Los iones Ni(II) de los extremos se encuentran conectados por medio de los carboxilatos de los dos ligandos benzoato en modo syn-anti. Los ángulos (promedio) Ni–O–Ni en los pares Ni1–Ni2 y Ni2–Ni3 son $95.10(5)^\circ$ y $94.23(5)^\circ$, respectivamente.

La presencia de dos aniones perclorato, dos ligandos del tipo $[\text{pyCOpyC}(\text{OEt})(\text{O})\text{py}]^-$ y dos ligandos benzoato verifica la carga +2 para el complejo trinuclear.

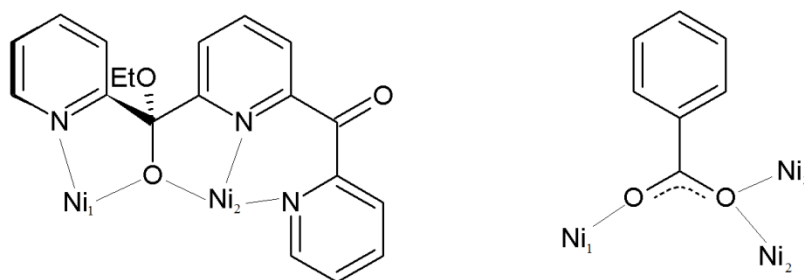


Figura II.54. Modos de coordinación de los ligandos [pyCOPyC(O)(OEt)py]⁻ y benzoato.

La mayoría de los compuestos de coordinación trinucleares metálicos no cíclicos reportados hasta el momento, adoptan una disposición casi lineal¹⁰⁷, en cambio en el compuesto **12** se observa que el ángulo Ni1···Ni2···Ni3 es de 106,61 (1)°. Las distancias Ni1···Ni2 y Ni2···Ni3 (Tabla II.11), mayores a los 3Å, descartan la presencia de enlace metal-metal. Son pocas las estructuras de complejos trinucleares con una disposición angular, entre ellas se puede destacar la del compuesto de hierro (III) y pyCOPyCOOEtpy, [Fe₃(pyCOPyCOOEtpy)₂(μ-OCH₃)₂Cl₂](FeCl₄)·H₂O.¹⁰⁸

El compuesto **12** presenta interacciones intramoleculares π-π, en las que se puede distinguir dos tipos, *face-to-face*, que se da entre los anillos fenilo de los benzoato con los anillos heterocíclicos de las piridinas externas (conectadas al carbonilo), con distancias 3,618 y 3,792 Å, y otra del tipo *edge-to-face*, que se da entre dos N-heterociclos externos (conectados al carbono atacado por el solvente) de cada uno de los ligandos hemiacetal, presentando distancias de 4,7 Å (Figura II.13, izquierda).

Las unidades catiónicas se empaquetan en forma antiparalela en la red cristalina a lo largo del eje b, estableciendo interacciones π-π en forma de zigzag (figura II.52, derecha). También aquí se observan dos tipos de interacciones, *face-to-face* (3,993 Å) y *edge-to-face* (4,739 Å). La separación más corta Ni···Ni (9,576 Å) observada en el empaquetamiento tiene lugar entre unidades trinucleares vecinas apareadas.

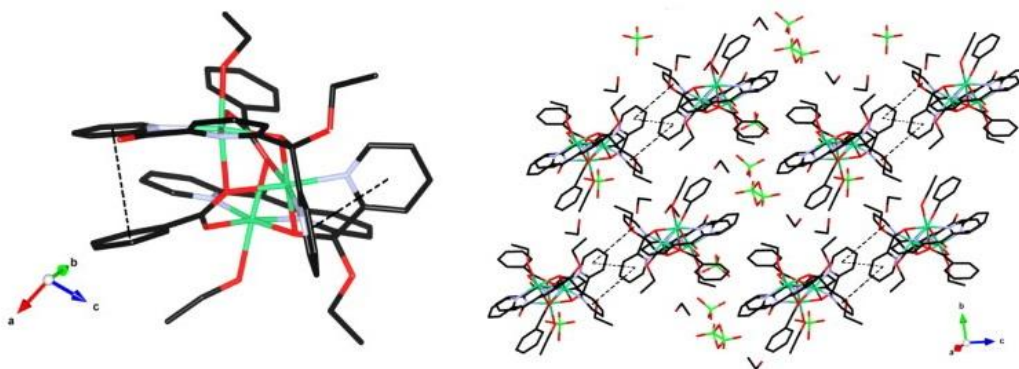


Figura II.55. (izquierda) Interacciones intramoleculares del tipo π - π en el compuesto. (derecha). Interacciones intermoleculares del tipo π - π entre las unidades del compuesto **12** a lo largo del eje b .

II.2.4.3 Propiedades Magnéticas

Se estudió el comportamiento del producto $\chi_M T$ en función de la temperatura en el rango de 1.8-270 K y de la magnetización en función del campo a una temperatura de 1.8, 5 y 8 K. Los datos obtenidos se muestran en la figura II.56.

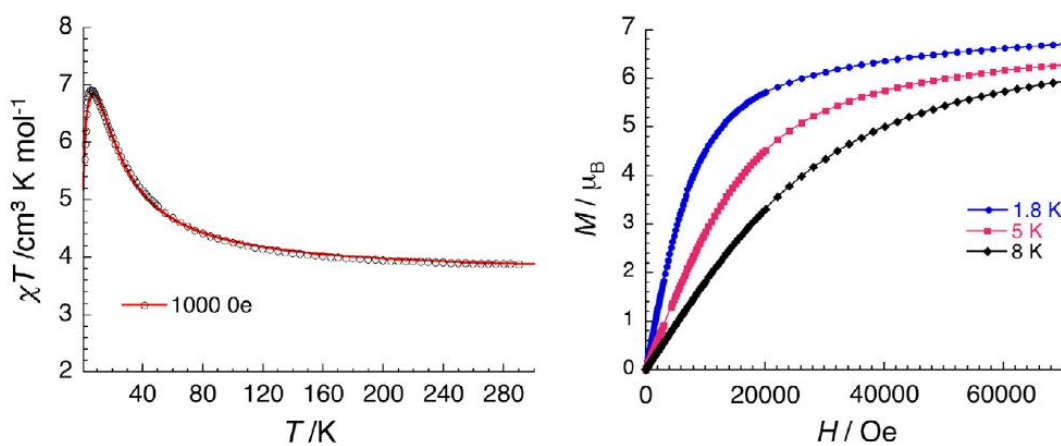


Figura II.56. (izquierda) Gráfico $\chi_M T$ vs T . Puntos: curva experimental; línea continua: ajuste. (derecha) Gráfico de B vs M a 1.8, 5 y 8 K. La línea continua es una guía visual.

En el gráfico $\chi_M T$ vs T se puede apreciar que a temperatura ambiente, el producto $\chi_M T$ es de $3.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este valor es levemente mayor que el esperado para 3 iones de níquel(II) libres ($3.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, con $S = 1$ y $g \sim 2.2$). A medida que la temperatura desciende, el producto $\chi_M T$ aumenta gradualmente hasta la temperatura de 6 K, donde se registra un máximo en

la curva con un valor de χ_{MT} de $6.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Al continuar el descenso de temperatura, se llega a un valor mínimo de $5.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 1.8 K . El perfil exhibido por la curva χ_{MT} vs T sugiere la presencia de interacciones ferromagnéticas predominantemente entre los iones de níquel(II). Por otro lado, al analizar la curva de magnetización *vs* campo magnético a 1.8 K , se observa que a valores de campo de 70 kOe , la curva está cerca de la saturación completa, con valores de $6.70 \mu_B$. Este valor corresponde al de un estado fundamental $S = 3$, ($M_{\text{saturación}} = 6.6 \text{ N}\mu_B$ considerando un $g = 2.2$), lo cual reafirma la presencia de interacciones ferromagnéticas.

Utilizando el esquema de la figura II.57 se definieron las constantes de acoplamiento (J) entre los iones metálicos. La susceptibilidad magnética se puede analizar a partir del siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -J_1 \cdot \hat{S}_{Ni2}(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni3}) - J_2(\hat{S}_{Ni1} \cdot \hat{S}_{Ni3}) + D_{Ni}(\hat{S}_{z,Ni1}^2 + \hat{S}_{z,Ni2}^2 + \hat{S}_{z,Ni3}^2) + \sum_{j=x,y,z} \sum_{i=1,2,3} \beta g_i^j \hat{S}_i^j H^j$$

Ecuación (14)

Donde J_1 , es la constante de acoplamiento magnético entre el ion de níquel(II) central y los dos externos, mientras que J_2 representa la interacción entre los iones externos. A su vez, se consideró un término correspondiente al desdoblamiento a campo cero del ion Ni(II) a través del parámetro D_{Ni} .

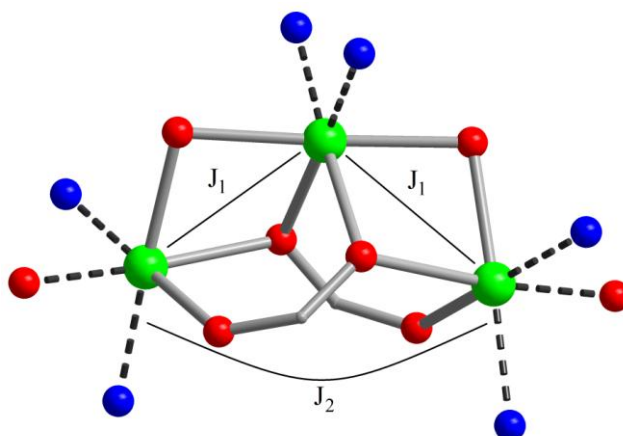


Figura II.57. Esquema de interacciones magnéticas para el compuesto **12**.

El mejor ajuste encontrado lleva a los siguientes parámetros: $g = 2,21$ (1), $J_1 = 5.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 1.2 \text{ cm}^{-1}$, $D_{Ni} = \pm 5.6 \text{ cm}^{-1}$, con los cuales se puede reproducir la curva experimental (línea roja en figura II.56, izquierda). Los valores positivos de las constantes de acoplamiento J_1 y J_2 a través de los puentes alcoxo y carboxilato confirman una interacción ferromagnética entre los centros metálicos del compuesto. Los valores de las constantes de acoplamiento son comparables a los reportados para otros compuestos polinucleares de Ni(II).^{21,109} Se debe resaltar que el descenso en la curva χ_{MT} también se puede reproducir usando un modelo isotrópico que considere interacciones intermoleculares antiferromagnéticas. Para ello se incluye el parámetro zJ_3 de acoplamiento magnético entre unidades trinucleares vecinas, en la ecuación 15 (aproximación del campo medio).¹¹⁰

$$\chi = \frac{\chi_{Ni3}}{1 - \frac{2zJ^3}{N\beta^2 g^2} \chi_{Ni3}}$$

Ecuación (15)

Mediante este modelo se obtienen valores de los parámetros g , J_1 y J_2 similares a los obtenidos considerando el modelo anisotrópico.

En este punto se debe mencionar entonces que también se podría pensar que el descenso en χ_{MT} a bajas temperaturas podría ser debido a la presencia de interacciones intramoleculares de tipo antiferromagnéticas. En ese sentido se debe decir que no es posible reproducir los puntos experimentales usando un modelo que solo considerara interacciones magnéticas intramoleculares, en ausencia de anisotropía e interacciones intermoleculares. En la figura II.58 se muestran curvas teóricas calculadas a partir de considerar los valores de g y de J_1 calculados mediante el modelo anisotrópico y dando diferentes valores negativos a J_2 (asumiendo una interacción antiferromagnética entre Ni1 y Ni3), donde se puede ver la inviabilidad del ajuste a través de este modelo.

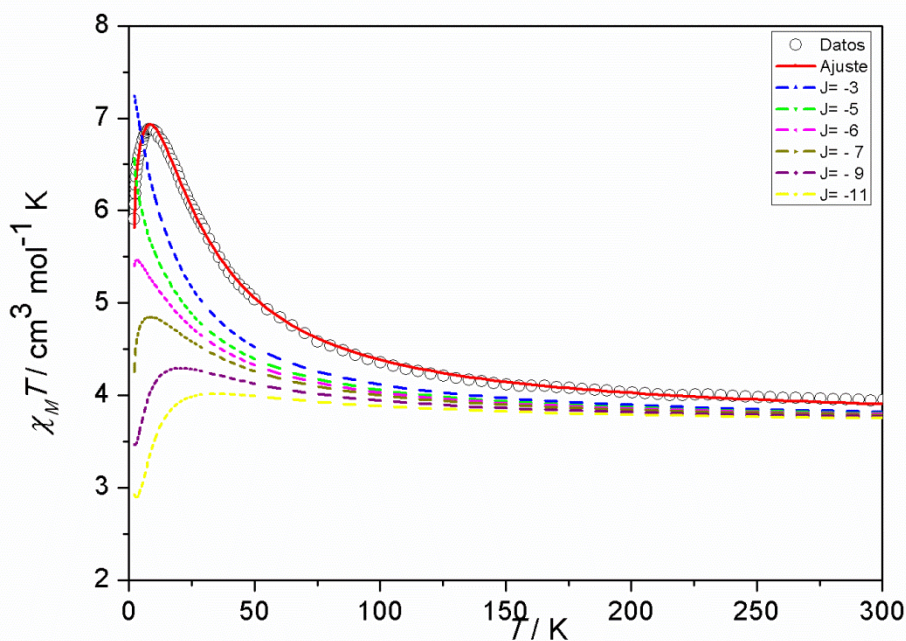


Figura II.58. Simulaciones para diferentes valores negativos de J_2 en un modelo isotrópico con los parámetros $g = 2,21$ y $J_1 = 5.8 \text{ cm}^{-1}$. Se muestran también los datos experimentales y la curva teórica del ajuste con el modelo anisotrópico.

El signo y la magnitud de ambas constantes de acoplamiento pueden ser relacionadas con la estructura establecida por las interacciones del tipo alcoxido y del carboxilato que se dan entre los centros metálicos. El valor moderado de J_1 puede deberse a la geometría de los puentes triples en los pares Ni1-Ni2 y Ni2-Ni3. El puente doble del tipo alcoxido exhibe un promedio en el ángulo Ni-O-Ni de $95,10^\circ$ y $94,23^\circ$ respectivamente, siendo estos concordantes con interacciones ferromagnéticas. El modo de coordinación *syn-syn* del grupo carboxilato lleva a una interacción débil de tipo antiferromagnética, haciendo que disminuya el valor total de la constante de acoplamiento. Estas consideraciones se encuentran en consonancia con el valor moderado que presenta J_1 . La interacción ferromagnética más débil, evaluada a través del parámetro J_2 , tendría lugar entre Ni1 y Ni3, siendo transmitida a través del puente carboxilato en disposición *syn-anti*. Esta conformación del puente carboxilato se ha visto que lleva a un bajo grado de solapamiento de los orbitales magnéticos, favoreciendo entonces interacciones ferromagnéticas.^{61,111-113}

No fue posible reproducir las curvas de magnetización versus campo con los valores de los parámetros obtenidos con el modelo anisotrópico, observándose valores de saturación de $6,33 N\mu_B$, siendo estos más bajos que los experimentales $6.70 N\mu_B$. Tampoco fue posible ajustar la magnetización considerando un estado fundamental $S = 3$ con un desdoblamiento a campo cero $D_{S=3}$.

No se observaron señales fuera de fase en medidas de susceptibilidad AC realizadas a temperaturas de 1.8 K o mayores.

II.3 Sección Experimental

II.3.1. Condiciones generales de síntesis

Las síntesis fueron realizadas utilizando solventes y reactivos sin previa purificación.

II.3.2. Procedimiento para la síntesis de los compuestos $[Ni_4\{(py)_2C(O)(OH)\}_4(O_2CPh)_4]\cdot 2H_2O$ (**1**) y $[Co_4\{(py)_2C(O)(OH)\}_4(O_2CPh)_4]\cdot 2H_2O$ (**2**):

El compuesto **1** fue obtenido agregando 76 mg of $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ (0.25 mmol) a una solución de NaO_2CPh (0.5 mmol) y $(py)_2CO$ (0.25 mmol) en 10 mL de metanol. La solución de color verde obtenida se filtró y se le difundió tolueno (10 mL) en tubo. Después de 30 días se obtienen cristales tipo rómbicos de color verde, se filtraron y se lavaron con etanol. Rendimiento: 40 %. AE calculado para (**1**): C: 56.74; H: 3.68; N: 7.35%. Experimental: C: 56.50; H:3.61; N: 7.32%. IR (ν/cm^{-1} , KBr): 3500(m), 3419(m), 2800 (m), 1601 (s), 1560 (s), 1384 (s), 1223 (m), 1125 (m), 1080 (s), 1045 (m), 1022 (m), 951 (m), 803 (m), 769 (m), 728 (s), 684 (m), 589 (w), 533 (w), 515 (w), 429 (w), 417 (w), 400 (w), 279 (w).

El compuesto **2** se obtiene en forma de monocristales de color bordeau y forma de rombo siguiendo el mismo procedimiento que para **1** y cambiando el $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ por el $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$. AE calculado para (**2**): C: 56.70; H: 3.67; N: 7.35 %. Experimental: C: 56.65; H:3.59; N: 7.36 %. El IR del compuesto **2** es similar al del compuesto **1**.

II.3.3. Procedimiento para la síntesis del compuesto $[\text{Ni}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_3)\}_2](\text{NO}_3)_2$ (**3**)

El compuesto **3** se obtiene agregando 76 mg of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) a una solución de ácido picolínico (0.25 mmol) y $(\text{py})_2\text{CO}$ (0.25 mmol) en 10 mL de metanol. Se agita durante 5 minutos y se agregan 34 μL de trietilamina (0.5 mmol). El color de la solución pasa de azul intenso a color verde claro. Se deja evaporar a temperatura ambiente. Al cabo de 10 días se observan cristales color celeste turquesa con forma de varilla. Rendimiento: 42 %. AE calculado para **3** (): C: 48.47; H: 3.34; N: 11.70%. Experimental: C: 48.50; H: 3.61; N: 11.32 (%). IR (v/cm^{-1} , KBr): 3070(w), 1673 (s), 1602 (s), 1570 (m), 1471 (m), 1447 (m), 1369 (s), 1350 (s), 1262 (w), 1106 (m), 1066 (s), 1022 (m), 961 (w), 832 (w), 788 (m), 754 (m), 684 (m), 597 (w), 541 (w), 420 (w), 267 (w).

II.3.4. Procedimiento para la síntesis del compuesto $[\text{Ni}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})\}_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**)

El compuesto **3** se disuelve en acetonitrilo y se deja el recipiente tapado sin evaporación. Al cabo de una semana se obtienen cristales de color azul con forma de cubo del compuesto **4**. Rendimiento: 12 %. AE calculado para (**4**): C: 46.17; H: 3.43; N: 12.25%. Experimental: C: 45.90; H: 3.61; N: 12.36 (%). IR (v/cm^{-1} , KBr): 1681 (s), 1602 (s), 1570 (m), 1471 (m), 1441 (m), 1341 (s), 1293 (m), 1108 (m), 1065 (s), 1052 (s), 1022 (m), 984 (w), 849 (w), 734 (m), 705 (s), 683 (m), 596 (w), 469 (w).

II.3.5. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos $\text{M}_4(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ siendo M = Ni (**5**), Co (**6**) y Mn (**7**).

Los compuestos **5-7** se obtiene agregando la cantidad equimolar de la sal correspondiente, $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) a una solución de ácido picolínico (0.25 mmol) y $(\text{py})_2\text{CO}$ (0.25 mmol) en 10 mL de metanol. Se agita durante 5 minutos y se agregan 34 μL de trietilamina (0.5 mmol), produciéndose un cambio de color. Luego se procede al agregado de una solución de tetrafenilborato de sodio (0.5 mmol) en metanol, obteniéndose un precipitado, el cual se filtra y se redisuelve en acetonitrilo. Al cabo de 12 a 16 horas se obtienen cristales con forma de varillas color turquesa (**5**),

poliedros irregulares color rojo bordo (**6**) y agujas incoloras (**7**). Rendimiento: 50%.

	Teórico			Experimental		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
5	62.71	6.90	4.54	62.31	7.11	4.89
6	62.18	6.84	4.33	62.20	6.85	4.32
7	63.18	6.95	4.57	62.25	7.03	4.71

IR (ν/cm^{-1} , KBr): 1681 (s), 1602 (s), 1557 (m), 1570 (m), 1471 (s), 1441 (s), 1427 (m), 1343 (s), 1293 (s), 1260 (s), 1108 (s), 1065 (s), 1052 (s), 1022 (m), 984 (m), 804 (m), 762 (m), 734 (s), 705 (s), 683 (m), 612 (m), 469 (w), 416 (w), 404 (w).

II.3.6. Procedimiento para la síntesis de los compuestos $[M^a_x M^b_{(4-x)}(\text{pic})_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M^a = \text{Ni}$; $M^b = \text{Co}$ o Mn) (**8-11**)

Se preparan diferentes disoluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 mL de metanol, en relaciones molares Ni:Co (1:3);(1:2);(1:1);(2:1);(3:1), siendo la cantidad total de iones metálicos 0.25mmol. Cada una de las disoluciones se agrega a una disolución de 46 mg de $(\text{py})_2\text{CO}$ (0.25 mmol) y la cantidad correspondiente de ácido picolínico (0.25 mmol) en 5 mL de metanol. Se agita durante 5 minutos. Se continúa con la agitación y se agrega una disolución de 81 mg de tetrafenilborato de sodio (0.25 mmol) y luego 34 μL de trietilamina (0.25 mmol) obteniéndose un precipitado verde pálido. El precipitado se disuelve en acetonitrilo. Al cabo de unas pocas horas se obtienen cristales romboédricos pequeños. El color de los mismos varía de violeta a anaranjado según la relación Ni:Co disminuye. Rendimiento: 30%

	Teórico			Experimental		
	% C	% N	% H	% C	% N	% H
8	62.69	6.90	4.53	62.30	6.85	4.40
9	62.70	6.91	4.52	62.69	6.95	4.55
10	62.71	6.95	4.57	62.78	7.03	4.51
11	62.83	6.91	4.54	62.80	6.99	4.53

IR (ν/cm^{-1} , KBr): 1681 (s), 1602 (s), 1557 (m), 1570 (m), 1471 (s), 1441 (s), 1427 (m), 1343 (s), 1293 (s), 1260 (s), 1108 (s), 1065 (s), 1052 (s), 1022 (m), 984 (m), 804 (m), 762 (m), 734 (s), 705 (s), 683 (m), 612 (m), 469 (w), 416 (w), 404 (w).

II.3.5. Procedimiento para la síntesis del compuesto $[\text{Ni}_3\{\text{pyCOpy}(\text{COOEt})\text{py}\}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (**12**).

En una solución de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol) y $\text{Na}(\text{O}_2\text{CPh})$ (0,25mmol) en etanol, se agregan 250mg de pyCOpyCOpy (0,5 mmol). La solución de color marrón pálido que se obtiene se calienta a reflujo por 20 minutos. Luego de transcurrido ese tiempo, se agregan 5mL de una solución de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,75 mmol) y $\text{Na}(\text{O}_2\text{CPh})$ (0,75mmol) en etanol, la cual se calienta por otros 20 minutos. Luego de que la solución de color verde intenso alcanza temperatura ambiente, se filtra y se hace difusión en tubo de Et_2O -hexano (20 mL; 1:1 v/v). Al cabo de 24 horas aparecen cristales apto para difracción de rayos X. El producto obtenido se filtra, se lava con etanol y se deja secar al aire. Rendimiento: 40%. AE calculado para (**12**) $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_{23}$: C: 46.97; H: 4.22; N: 5.87. Experimental: C: 46.99; H: 3.34; N: 6.62. IR (v/cm^{-1}): 3448 (m), 3000 (m), 2971 (m), 2931 (w), 2888 (w), 1675 (s), 1600 (s), 1563 (s), 1400 (w), 1477 (m), 1395 (s), 1278 (w), 1230 (w) 1091 (s), 1027 (s), 756 (m), 726 (m), 680 (m).

II.4. Referencias

- (1) Sarkar, S.; Sarkar, B.; Chanda, N.; Kar, S.; Mobin, S. M.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (17), 6092–6099.
- (2) Deelman, B.-J.; Stevels, W. M.; Teuben, J. H.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Organometallics* **1994**, *13* (10), 3881–3891.
- (3) De La Pinta, N.; Serna, Z.; Madariaga, G.; Karmele Urtiaga, M.; Luz Fidalgo, M.; Cortés, R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (5), 1458–1461.
- (4) Tasiopoulos, A. J.; Perlepes, S. P. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 41, 5537–5555.
- (5) Stamatatos, T. C.; Efthymiou, C. G.; Stoumpos, C. C.; Perlepes, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, No. 23, 3361–3391.
- (6) E. C. Constable. *Metals and Ligand Reactivity*; Weinheim, Ed.; 1996.
- (7) Hay, R. W. *Reactions of Coordinated Ligands*; Braterman, P. S., Ed.; 1989.
- (8) Stamatatos, T. C.; Nastopoulos, V.; Tasiopoulos, A. J.; Moushi, E. E.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (21), 10081–10089.
- (9) Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (50), 9590.
- (10) Zaleski, C. M.; Depperman, E. C.; Dendrinou-Samara, C.; Alexiou, M.; Kampf, J. W.; Kessissoglou, D. P.; Kirk, M. L.; Pecoraro, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (37), 12862–12872.
- (11) Stoumpos, C. C.; Gass, I. A.; Milios, C. J.; Kefalloniti, E.; Raptopoulou, C. P.;

- Terzis, A.; Lalioti, N.; Brechin, E. K.; Perlepes, S. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11 (2), 196–202.
- (12) Milios, C. J.; Kefalloniti, E.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Vicente, R.; Lalioti, N.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, 8 (7), 819–821.
- (13) Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Vicente, R.; Font-Bardia, M.; Solans, X.; Perlepes, S. P. *Chem. Commun.* **2001**, No. 23, 2414–2415.
- (14) Papaefstathiou, G. S.; Perlepes, S. P.; Escuer, A.; Vicente, R.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40 (5), 884–886.
- (15) Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Font-Bardía, M.; Perlepes, S. P.; Solans, X.; Vicente, R. *Polyhedron* **2002**, 21 (20), 2027–2032.
- (16) Abarca, B.; Ballesteros, R.; Elmasnaouy, M. *Tetrahedron* **1998**, 54 (50), 15287–15292.
- (17) Chen, X.-D.; Mak, T. C. W. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, 358 (4), 1107–1112.
- (18) Goldsmith, C. R.; Stack, T. D. P. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (15), 6048–6055.
- (19) Chen, X.-D.; Mak, T. C. W. *J. Mol. Struct.* **2005**, 748 (1–3), 183–188.
- (20) Boudalis, A. K.; Raptopoulou, C. P.; Abarca, B.; Ballesteros, R.; Chadlaoui, M.; Tuchagues, J.-P. P.; Terzis, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (3), 432–435.
- (21) Boudalis, A. K.; Pissas, M.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Abarca, B.; Ballesteros, R. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (22), 10674–10681.
- (22) Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Vicente, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001 (6), 1567–1574.
- (23) Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Vicente, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005 (5), 879–893.
- (24) Tangoulis, V.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Paschalidou, S.; Perlepes, S. P.; Bakalbassis, E. G. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (18), 3996–4006.
- (25) Isele, K.; Gigon, F.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; Franz, P.; Decurtins, S. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 3, 332–341.
- (26) Mandal, D.; Hong, C. S.; Kim, H. C.; Fun, H.-K.; Ray, D. *Polyhedron* **2008**, 27 (11), 2372–2378.
- (27) Clemente-Juan, J. M.; Chansou, B.; Donnadiou, B.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (24), 5515–5519.
- (28) Serna, Z.; De La Pinta, N.; Urtiaga, M. K.; Lezama, L.; Madariaga, G.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Cortés, R.; Cortés, R. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (24), 11541–11549.
- (29) Ballester, L.; Coronado, E.; Gutierrez, A.; Monge, A.; Perpignan, M. F.; Pinilla, E.; Rico, T. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2053.
- (30) Isele, K.; Gigon, F.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; Franz, P.; Decurtins, S. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 3, 332–341.
- (31) Davies, M. S.; Aroney, M. J.; Buys, I. E.; Hambley, T. W.; Calvert, J. L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (1), 330–336.
- (32) Halcrow, M. A.; Sun, J.-S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (16), 4167–4177.

- (33) Escuer, A.; Font-Bardía, M.; Kumar, S. B.; Solans, X.; Vicente, R. *Polyhedron* **1999**, *18* (6), 909–914.
- (34) Mukherjee, S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (5), 863–875.
- (35) Ginsberg, A. P.; Bertrand, J. A.; Kaplan, R. I.; Kirkwood, C. E.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (2), 240–246.
- (36) Andrew, J. E.; Blake, A. B. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1969**, No. 0, 1456–1461.
- (37) Barnes, J. A.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (10), 2355–2357.
- (38) Petit, S.; Neugebauer, P.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Barra, A.-L.; Antunes, A. B.; Wernsdorfer, W.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (12), 6645–6654.
- (39) Ballester, L.; Coronado, E.; Gutierrez, A.; Monge, A.; Perpignan, M. F.; Pinilla, E.; Rico, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (11), 2053–2056.
- (40) Efthymiou, C. G.; Papatriantafyllopoulou, C.; Aromi, G.; Teat, S. J.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2011**, *30* (18), 3022–3025.
- (41) Xiao, Y.; Zhang, S. H.; Li, G. Z.; Wang, Y. G.; Feng, C. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *366* (1), 39–43.
- (42) Ran, J.-W.; Zhang, S.-Y.; Xu, B.; Xia, Y.; Guo, D.; Zhang, J.-Y.; Li, Y. *Tetranuclear nickel(II) complex with tripodal hydroxyl ligand functionalized by additional salicylaldehyde donor pendant: Synthesis, crystal structure and magnetic property*; 2008; Vol. 11.
- (43) Song, X.; Xu, Y.; Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z. *Inorganica Chim. Acta* **2007**, *360* (6), 2039–2044.
- (44) Saha, S.; Pal, S.; Gómez-García, C. J.; Clemente-Juan, J. M.; Harms, K.; Nayek, H. P. *Polyhedron* **2014**, *74*, 1–5.
- (45) Yang, L.; Zhang, S. H.; Wang, W.; Guo, J. J.; Huang, Q. P.; Zhao, R. X.; Zhang, C. L.; Muller, G. *Polyhedron* **2014**, *74*, 49–56.
- (46) Costes, J.-P.; Novitchi, G.; Vendier, L.; Pilet, G.; Luneau, D. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15* (10), 849–855.
- (47) Ghosh, A. K.; Shatruck, M.; Bertolasi, V.; Pramanik, K.; Ray, D. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (24), 13894–13903.
- (48) Zhang, S.-Y.; Chen, W.-Q.; Hu, B.; Chen, Y.-M.; Li, W.; Li, Y. *A unique tetranuclear cubane-like [Ni₄O₄] complex supported by hydroxyl-rich ligands: Synthesis, crystal structure and magnetic property*; 2012; Vol. 16.
- (49) Lu, Z.; Fan, T.; Guo, W.; Lu, J.; Fan, C. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *400*, 191–196.
- (50) Moro, F.; Piga, F.; Krivokapic, I.; Burgess, A.; Lewis, W.; McMaster, J.; van Slageren, J. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (15), 4329–4336.
- (51) Hameury, S.; Kayser, L.; Pattacini, R.; Rogez, G.; Wernsdorfer, W.; Braunstein, P. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (14), 5013–5024.
- (52) Zhang, S.-H. H.; Zhang, Y. D.; Zou, H. H.; Guo, J. J.; Li, H. P.; Song, Y.; Liang, H. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *396*, 119–125.
- (53) Shit, S.; Nandy, M.; Rosair, G.; Gómez-García, C. J.; Borrás Almenar, J. J.; Mitra, S. *Polyhedron* **2013**, *61*, 73–79.

- (54) Yang, E.-C.; Wernsdorfer, W.; Zakharov, L. N.; Karaki, Y.; Yamaguchi, A.; Isidro, R. M.; Lu, G.-D.; Wilson, S. A.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (2), 529–546.
- (55) Bencini, A.; Gatteschi, D. *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1990.
- (56) Lushnikov, S.; Gvasaliya, S.; Katiyar, R. S. *Phys. Rev. B* **2004**, *70* (17), 172101.
- (57) Ferguson, A.; Lawrence, J.; Parkin, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. V.; Brechin, E. K.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Murrie, M. *Dalton Trans.* **2008**, No. 45, 6409–6414.
- (58) Tshosos, A.; Dionyssopoulou, S.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Bakalbassis, E. G.; Perlepes, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 983.
- (59) Scheurer, A.; Ako, A. M. M.; Saalfrank, R. W. W.; Heinemann, F. W. W.; Hampel, F.; Petukhov, K.; Gieb, K.; Stocker, M.; Müller, P. *Chem. – A Eur. J.* **2010**, *16* (16), 4784–4792.
- (60) Alley, K. G.; Bircher, R.; Güdel, H. U.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Abrahams, B. F.; Boskovic, C. *Polyhedron* **2007**, *26* (2), 369–377.
- (61) Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz-García, R.; Pardo, E. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361* (12–13), 3432–3445.
- (62) Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 1986–1995.
- (63) Boča, R. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (9–10), 757–815.
- (64) Kostakis, G. E.; Perlepes, S. P.; Blatov, V. A.; Proserpio, D. M.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (11–12), 1246–1278.
- (65) Scheurer, A.; Ako, A. M. M.; Saalfrank, R. W. W.; Heinemann, F. W. W.; Hampel, F.; Petukhov, K.; Gieb, K.; Stocker, M.; Müller, P. *Chem. – A Eur. J.* **2010**, *16* (16), 4784–4792.
- (66) Yang, E.-C. C.; Hendrickson, D. N.; Wernsdorfer, W.; Nakano, M.; Zakharov, L. N.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Ledezma-Gairaud, M.; Christou, G. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91* (10), 7382.
- (67) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; 1993.
- (68) Chiozzzone, R.; González, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Armentano, D.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1064–1069.
- (69) King, P.; Clerac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalt. Trans.* **2004**, *977* (17), 2670–2676.
- (70) Andres, H.; Clemente-Juan, J. M.; Aebersold, M.; Güdel, H. U.; Coronado, E.; Büttner, H.; Kearly, G.; Melero, J.; Burriel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (43), 10028–10034.
- (71) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Giménez-Saiz, C.; Güdel, H.-U.; Sieber, A.; Bircher, R.; Mutka, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (10), 3389–3395.
- (72) Andres, H.; Clemente-Juan, J. M.; Basler, R.; Aebersold, M.; Güdel, H.-U.; Borrás-Almenar, J. J.; Gaita, A.; Coronado, E.; Büttner, H.; Janssen, S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (8), 1943–1950.
- (73) Liu, J.; Datta, S.; Bolin, E.; Lawrence, J.; Beedle, C. C.; Yang, E.-C.; Goy, P.; Hendrickson, D. N.; Hill, S. *Polyhedron* **2009**, *28* (9–10), 1922–1926.

- (74) Galloway, K. W.; Whyte, A. M.; Wernsdorfer, W.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. V.; Parkin, A.; Peacock, R. D.; Murrie, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (16), 7438–7442.
- (75) Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Hudson, T. A.; Robson, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (29), 4525–4529.
- (76) Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Liu, C. Y.; Lu, T.; Murillo, C. A.; Tsukerblat, B. S.; Villagrán, D.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (13), 4895–4902.
- (77) Goher, M. A. S.; Abu-Youssef, M. A. M.; Mautner, F. A.; Popitsch, A. *Polyhedron* **1992**, *11* (17), 2137–2141.
- (78) Kirillov, A. M.; Haukka, M.; Da Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, No. 11, 2071–2080.
- (79) Ma, K.; Shi, Q.; Hu, M.; Cai, X.; Huang, S. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (14), 4926–4930.
- (80) Breeze, S. R.; Wang, S.; Creedan, J. E.; Raju, N. P. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1998**, 2327.
- (81) Sunatsuki, Y.; Shimada, H.; Matsuo, T.; Nakamura, M.; Kai, F.; Matsumoto, N.; Re, N. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (21), 5566–5574.
- (82) Li, H.; Jin Zhong, Z.; Chen, W.; You, X.-Z. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, No. 4, 463–464.
- (83) Barandika, M. G.; Serna, Z.; Cortes, R.; Lezama, L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Chem. Commun.* **2001**, No. 1, 45–46.
- (84) Serna, Z. E.; Barandika, M. G.; Cortés, R.; Urtiaga, M. K.; Barberis, G. E. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2000**, 29–34.
- (85) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (1), 55–63.
- (86) Tandon, S. S.; Bunge, S. D.; Rakosi, R.; Xu, Z.; Thompson, L. K. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 33, 6536–6551.
- (87) Jedner, S. . B.; Schwöppe, H.; Nimir, H.; Rompel, A.; Brown, D. . A.; Krebs, B. *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *340*, 181–186.
- (88) Efthymiou, C. G.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Boča, R.; Korabic, M.; Mrozinski, J.; Perlepes, S. P.; Bakalbassis, E. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (11), 2236–2252.
- (89) Wu, D.-Y.; Huang, W.; Hua, W.-J.; Song, Y.; Duan, C.-Y.; Li, S.-H.; Meng, Q.-J. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 18, 1838–1845.
- (90) Nakajima, T.; Seto, K.; Scheurer, A.; Kure, B.; Kajiwara, T.; Tanase, T.; Mikuriya, M.; Sakiyama, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (29), 5021–5033.
- (91) Serna, Z. E.; Urtiaga, M. K.; Barandika, M. G.; Cortés, R.; Martin, S.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (18), 4550–4555.
- (92) Habib, F.; Lin, P.-H.; Long, J.; Korobkov, I.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (23), 8830–8833.
- (93) Costes, J.-P.; Nicodème, F. *Chem. – A Eur. J.* **2002**, *8* (15), 3442–3447.
- (94) Baril-Robert, F.; Petit, S.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Reber, C.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (23), 10970–10976.
- (95) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Su, G.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angew. Chemie Int.*

Ed. **2010**, 49 (41), 7448–7451.

- (96) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Lagrave, S.; Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (1), 153–155.
- (97) Guedes, G. P.; Soriano, S.; Mercante, L. A.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Andruh, M.; Vaz, M. G. F. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (15), 8309–8311.
- (98) Mondal, K. C.; Kostakis, G. E.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (22), 11604–11611.
- (99) Zeng, M.-H.; Wang, B.; Wang, X.-Y.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (18), 7069–7076.
- (100) Wang, Y.-Q. Q.; Yue, Q.; Qi, Y.; Wang, K.; Sun, Q.; Gao, E.-Q. Q. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (8), 4259–4268.
- (101) Nouar, F.; Devic, T.; Chevreau, H.; Guillou, N.; Gibson, E.; Clet, G.; Daturi, M.; Vimont, A.; Grenèche, J. M.; Breeze, M. I.; Walton, R. I.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Greneche, J. M.; Breeze, M. I.; Walton, R. I.; Llewellyn, P. L.; Serre, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (82), 10237–10239.
- (102) Noveron, J. C.; Lah, M. S.; Del Sesto, R. E.; Arif, A. M.; Miller, J. S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (23), 6613–6625.
- (103) Paradis, N.; Chastanet, G.; Varret, F.; Létard, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (5–6), 968–974.
- (104) Tovee, C. A.; Kilner, C. A.; Thomas, J. A.; Halcrow, M. A. *CrystEngComm* **2009**, 11 (10), 2069–2077.
- (105) Gutlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29 (6), 419–427.
- (106) Sañudo, E. C. C.; Brechin, E. K. K.; Boskovic, C.; Wernsdorfer, W.; Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Concolino, T. R. R.; Abboud, K. A. A.; Rheingold, A. L. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N. N.; Christou, G. *Polyhedron* **2003**, 22 (14–17), 2267–2271.
- (107) Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Wang, X. *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1 (8), 281–283.
- (108) Chen, X.-D.; Du, M.; He, F.; Chen, X.-M.; Mak, T. C. W. *Polyhedron* **2005**, 24 (9), 1047–1053.
- (109) Georgopoulou, A. N.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Ballesteros, R.; Abarca, B.; Boudalis, A. K. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (7), 3167–3176.
- (110) Carlin, R. L. *MAGNETOCHEMISTRY*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986.
- (111) Mateus, P.; Delgado, R.; Lloret, F.; Cano, J.; Brandão, P.; Félix, V.; Brandão, P.; Félix, V. *Chem. – A Eur. J.* **2011**, 17 (40), 11193–11203.
- (112) Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez*, C.; Sanchiz, J.; Lloret*, F.; Julve, M. *Inorganica Chim. Acta* **2001**, 318 (1–2), 159–165.
- (113) Rodríguez-Martín, Y.; Hernández-Molina, M.; Delgado, F. S.; Pasan, J.; Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Lloret, F.; Julve, M. *CrystEngComm* **2002**, 4 (87), 522–535.

Compuestos heteropolinucleares conteniendo Re(IV)

III.1 Introducción

La mayoría de los estudios de propiedades magnéticas sobre compuestos de coordinación comprende complejos conteniendo iones de la primera serie de transición, iones lantánidos o una mezcla de ellos. Esto también se ve reflejado en los compuestos que se comportan como SMMs y SChMs, los cuales contienen fundamentalmente iones $3d$ como Mn(III), Fe(II), Co(II) y Ni(II)¹⁻⁵ e iones $4f$ como Dy(III), Tb(III) and Ho(III),⁶⁻⁹ formando parte de especies homometálicas así como también en especies heterometálicas $3d/4f$.¹⁰⁻¹²

Esta elección de iones responde a la anisotropía de los iones individuales la cual representa la primera aproximación para lograr una alta anisotropía en los compuestos polinucleares así como también a los altos momentos magnéticos presentados por algunos de estos iones.

En este sentido los metales de la segunda y tercera serie de transición presentan iones con alta anisotropía magnética también. Sin embargo, llama la atención la escasez relativa de estudios sistemáticos de propiedades magnéticas de iones $4d$ y $5d$. Probablemente, la química menos desarrollada y conocida de los elementos de transición $4d$ y $5d$ explica la escasa atención recibida, a pesar de que, en principio, sus propiedades magnéticas y los pocos resultados obtenidos con ellos los indican como excelentes candidatos para la síntesis de materiales magnéticos, en particular SMMs y SChMs.

Una reciente revisión de K. Dunbar, recoge varios de los resultados reportados conteniendo estudios magnéticos en compuestos de los iones de

transición más pesados.¹³ La mayor parte de estos compuestos comprenden fundamentalmente especies heterometálicas cianuradas conteniendo Mo y W.¹⁴⁻¹⁸

Dentro de los iones de los elementos de la segunda y tercera serie de transición el renio(IV) presenta características interesantes para su uso en estudios magnéticos. El Re(IV) es un ion $5d^3$ que presenta compuestos generalmente octaédricos, relativamente estables del punto de vista *redox* y relativamente inertes frente a la sustitución de ligandos. Desde el punto de vista electrónico, en esta simetría su término fundamental es un $^4A_{2g}$, seguido de un primer estado excitado $^4T_{2g}$. En un campo con distorsión tetragonal, este estado se desdobra en un singulete orbital 4B_2 y un doblete orbital 4E , mientras que el término fundamental se desdobra por acción combinada del acoplamiento espín-órbita y del campo tetragonal en dos dobletes de Kramer ($|\pm 3/2\rangle$ y $|\pm 1/2\rangle$) (ver figura 1). Dado el alto valor de la constante de acoplamiento espín-órbita ($\lambda \sim 1000\text{cm}^{-1}$ en el ion libre), este ion presenta alta anisotropía local con valores altos de desdoblamiento a campo cero.

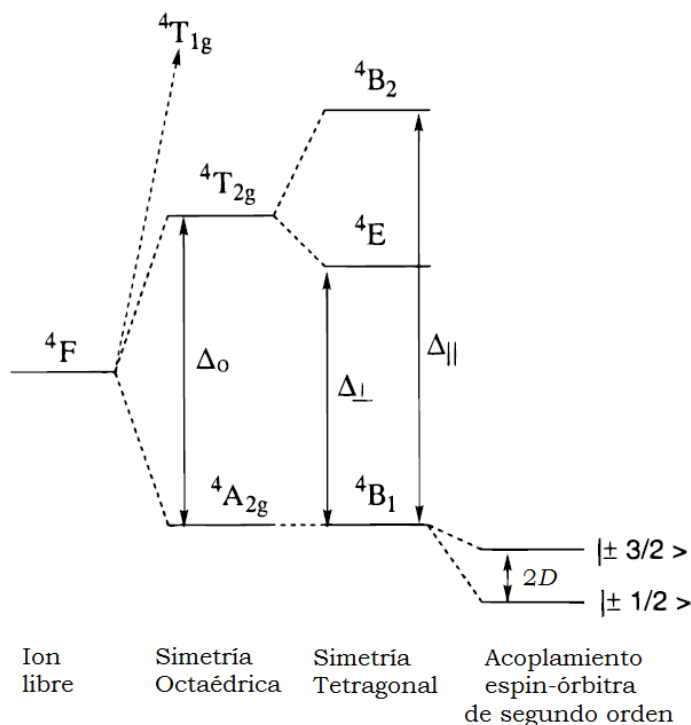


Figura III.1. Esquema de niveles de energía del Re(IV). Figura adaptada de referencia ¹⁹.

Estas características hacen que el Re(IV) sea un ion apropiado para ser incorporado en compuestos heteropolinucleares de potencial interés

magnético. A su vez dado que su anisotropía proviene de un efecto de segundo orden de acoplamiento espín-órbita, sus propiedades magnéticas se pueden modelar y ajustar de una forma relativamente sencilla a diferencia por ejemplo del Co(II) que tiene alta anisotropía por acoplamiento espín-órbita de primer orden. Adicionalmente, este ion presenta orbitales magnéticos muy difusos que causan una gran deslocalización de espín sobre los ligandos, lo cual puede llevar a un aumento de la intensidad de las interacciones magnéticas.¹⁹

Dada la relativa inercia y estabilidad de los compuestos mononucleares de Re(IV), aquellos que contengan ligandos que puedan actuar como puente hacia otro centro metálico son excelentes precursores para la síntesis de complejos heteropolinucleares. En 1999 se reportan los primeros compuestos heteropolinucleares de Re(IV) y metales 3d utilizando $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ como precursor y se realizan las primeras determinaciones de constante de acoplamiento magnético (J) entre Re(IV) e iones de transición 3d.¹⁹ A partir de ese momento se han reportado varios compuestos sintetizados a partir de este precursor, pero también se han usado otros precursores conteniendo ligandos puente malonato, tiocianato y pirazincarboxilato, los cuales pueden transmitir interacciones magnéticas eficientemente. Se han preparado fundamentalmente complejos dinucleares, pero también otros de mayor nuclearidad, que por efectos supramoleculares se comportan magnéticamente como tetranuclear o cadena.¹⁹⁻²³ Otros ligandos puente usados en la preparación de compuestos polinucleares de renio han sido pirazina,²⁴ cianuro^{25,26} y haluros.²⁷

El compuesto tetranuclear $(\text{NBu}_4)_4[\{\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\}_3\text{Ni}]$ es el primer compuesto reportado de Re(IV) que presenta comportamiento SMM.²⁸ Se conoce también un compuesto pentanuclear Re(IV)Mn(II)_4 con puente cianuro que se comporta como SMM,²⁵ así como compuestos mononucleares $(\text{NBu}_4)_2[\text{Re}^{\text{IV}}\text{X}_4(\text{ox})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ y Br)²⁹ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6]$ ³⁰ que presentan relajación lenta de la magnetización. El compuestos $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-CN})_2\text{M}(\text{dmf})_4]$ recientemente reportado es el primer ejemplo de cadena imán conteniendo Re(IV).²⁶

Entre otros resultados de interés se deben destacar el compuesto monodimensional $\text{Bu}_4\text{N}[\text{TpCuReCl}_4(\text{CN})_2]$ ($\text{Tp}^- =$ hidrottris(pirazol-1-yl)borato) para el cual se ha determinado que las interacciones magnéticas $\text{Re}^{\text{IV}}-(\mu-$

CN)-Cu^{II} son las más intensas reportadas para un puente cianuro.¹⁸ Evidencia adicional de la alta anisotropía del ion Re(IV) se encuentra en el débil ferroimán K₂[ReI₆], el cual muestra una curva de histéresis con alta coercividad por debajo de 24 K, comportamiento que también es consecuencia de la presencia de las relativamente altas interacciones magnéticas intermoleculares transmitidas a través de los contactos Re—I⋯I—Re.³¹

En el año 2012 se reporta la primera especie heteropolinuclear Re(IV)/4*f*, (NBu₄)₅[Gd^{III}{Re^{IV}Br₄(μ-ox)}₄(H₂O)]·H₂O, conteniendo Gd(III), ion isotrópico.³²

Una revisión exhaustiva y rigurosa de todos los compuestos de interés magnético conteniendo renio (IV) se puede tener en el trabajo reportado por Martínez-Lillo et al.³³ Todos estos estudios confirman la pertinencia del uso del Re(IV) en la búsqueda de materiales magnéticos moleculares.

En esta sección presentaremos los resultados obtenidos en la síntesis de compuestos heteropolinucleares de Re(IV) con iones lantánidos y níquel(II). Como se ha visto anteriormente existen varios trabajos reportados donde se estudian compuestos heteropolinucleares Re(IV)/3*d*, en cambio hay muy poca experiencia previa en compuestos heteropolinucleares Re(IV)/4*f*. Resulta por tanto de alto interés explorar la química y el magnetismo de estos sistemas heterometálicos en los cuales se pueden combinar portadores de espín de alta anisotropía.

En cuanto a los iones lantánidos, los orbitales 4*f* que contienen los electrones desapareados están muy internos y apantallados por los orbitales 5*s* y 5*p* de los efectos del campo de los ligandos. Esto lleva a que el fenómeno de acoplamiento espín órbita de primer orden que tiene lugar en el ion libre, no resulte disminuido por el efecto del campo cristalino (a diferencia de lo que sucede en los iones 3*d* en donde se observa un importante “quenching orbital”), lo que lleva a una alta anisotropía magnética. Este hecho, sumado a que en algunos iones se pueden encontrar momentos magnéticos elevados debido a un alto número de electrones desapareados y la importante contribución de momento angular, ha llevado a que los iones lantánidos sean portadores de espín altamente requeridos por investigadores para el diseño de moléculas y cadenas imán. Sin embargo

también se debe tener en cuenta que el carácter interno de los orbitales $4f$ lleva a que no puedan participar directamente del enlace y en consecuencia, el acoplamiento magnético que presentan los iones lantánidos a través de los átomos del ligando puente es muy débil. Esto genera que en muchos casos los fenómenos de relajación lenta en compuestos polinucleares $4f/4f$ o $3d/4f$, tienen origen predominantemente en “efectos del ion lantánido aislado”. No obstante ello, debido a los escasos estudios de que existen sobre compuestos polinucleares $5d/4f$, resulta de interés estudiar cómo afectarán los orbitales difusos del Re(IV) en la interacción magnética con los iones lantánidos.

III.2 Resultados

III.2.1 Compuesto $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)] \cdot 2-PrOH$ (**13**)

Los ligandos diazinas y diazinas sustituidas, en presencia de calor y en medios no acuosos, tienen tendencia a sustituir un ligando haluro de los compuestos $[ReX_6]^{2-}$ ($X = Cl$ y Br) y enlazar al Re por nitrógeno.^{22,24,34,35} Por esta vía de síntesis se pueden obtener compuestos $[ReX_5L]^{2-}$, siendo L un ligando piridina sustituido con funciones carboxilato las cuales pueden quedar disponibles para coordinar a otro metal. La gran versatilidad de los carboxilatos para formar puentes en diferentes modos de coordinación y transmitir información magnética ya fue mencionada. A su vez la presencia de más de un carboxilato que puede actuar como puente posibilita la formación de especies de mayor nuclearidad y/o extendidas. Se escoge entonces para trabajar el ácido 3,5-piridincarboxílico (H_2pydc).

III.2.1.1 Síntesis de $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)] \cdot 2-PrOH$ (**13**)

El complejo $[ReBr_5(H_2pydc)]^-$ se obtiene por reacción de sustitución de ligandos sobre $[ReBr_6]^{2-}$ con un exceso de H_2pydc , (Figura III.2) y se cristaliza en forma de sal de tetrabutilamonio. El AE de estos cristales corresponde con la fórmula $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)] \cdot 2-PrOH$.

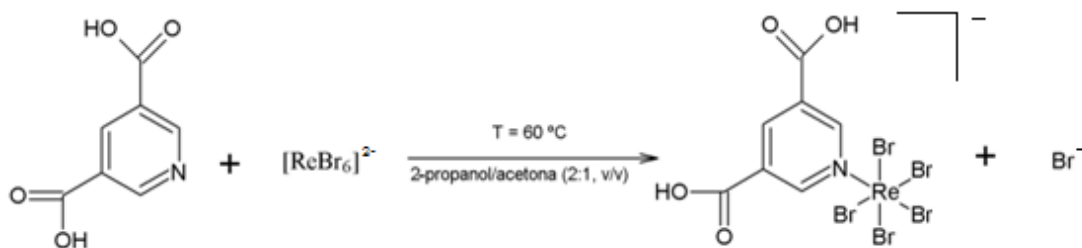


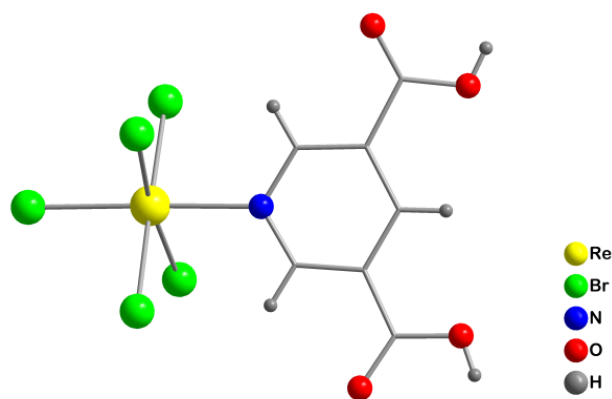
Figura III.2. Esquema de reacción para la obtención del anión complejo $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]^-$ del compuesto **13**.

El espectro infrarrojo del complejo exhibe bandas en el rango entre $1706\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$, donde las mismas pueden ser asignadas a frecuencias de estiramiento de grupos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ del anillo piridínico. Por otro lado, se observaron bandas en el rango de $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, las cuales se asignan a la frecuencia de estiramiento del grupo C-H del anillo piridínico. Se observan dos bandas, una en 1731 cm^{-1} y otra en 1304 cm^{-1} , pudiéndose asignar a las frecuencias de estiramientos de los grupos $\nu_a(\text{C-O})$ y $\nu_s(\text{C-O})$ respectivamente, esto concuerda con las frecuencias de estiramiento para dichos grupos en el ligando libre (1721 cm^{-1} y 1304 cm^{-1}). Este hecho indica que los grupos carboxílicos se mantienen protonados en el compuesto.

III.2.1.2 Caracterización estructural

El compuesto **13** cristaliza en un sistema triclinico, grupo espacial P-1 y su estructura cristalina está compuesta por unidades mononucleares aniónicas $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]^-$, cationes NBu_4^+ y moléculas de solvente 2-PrOH.

Los iones renio(IV) presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, y se encuentran enlazados al ligando H_2pydc a través del nitrógeno piridínico, completando su esfera de coordinación por cinco iones bromuro, (Figura III.3). La distancia de enlace Re-N es de $2,322\text{ \AA}$, mientras que las distancias Re-Br se encuentran en el rango $2,462\text{-}2,524\text{ \AA}$, similares a otras previamente reportadas.^{22,24,34,35}

Figura III.3. Estructura del anión $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]^-$.

En la tabla III.1 se muestran las distancias y ángulos de coordinación más importantes.

13	
Etiqueta	Distancia (Å)
Re—Br1	2.490 (2)
Re—Br2	2.481 (2)
Re—Br3	2.488 (2)
Re—Br4	2.462 (2)
Re—Br5	2.524 (2)
Re—N1	2.23 (1)

Tabla III.1. Principales distancias y ángulos del compuesto **13**.

Se observan distancias intermoleculares $\text{Br}_1 \cdots \text{Br}_1^i$ ($i = -x, -y, -z$) de 3,732 (2) Å y enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de los ligandos H_2pydc de aniones complejos vecinos con distancias entre 1,76-1,79 Å (Figura III.4, tabla III.2) Esos dos tipos de interacción intermoleculares se alternan estabilizando una estructura supramolecular de cadena a lo largo del eje cristalográfico c .

Compuesto	$D-H \cdots A$	D—H	H \cdots A	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
13	$\text{O3}-\text{H3} \cdots \text{O4}^i$	0.82	1.79	2.604(18)	169.2
	$\text{O2}-\text{H2} \cdots \text{O1M}^{ii}$	0.82	1.76	2.56(2)	166.1

Tabla III.2. Parámetros geométricos asociados a los enlaces de hidrógeno para el compuesto **13**. Códigos de simetría: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = -x+1, -y, -z+1$.

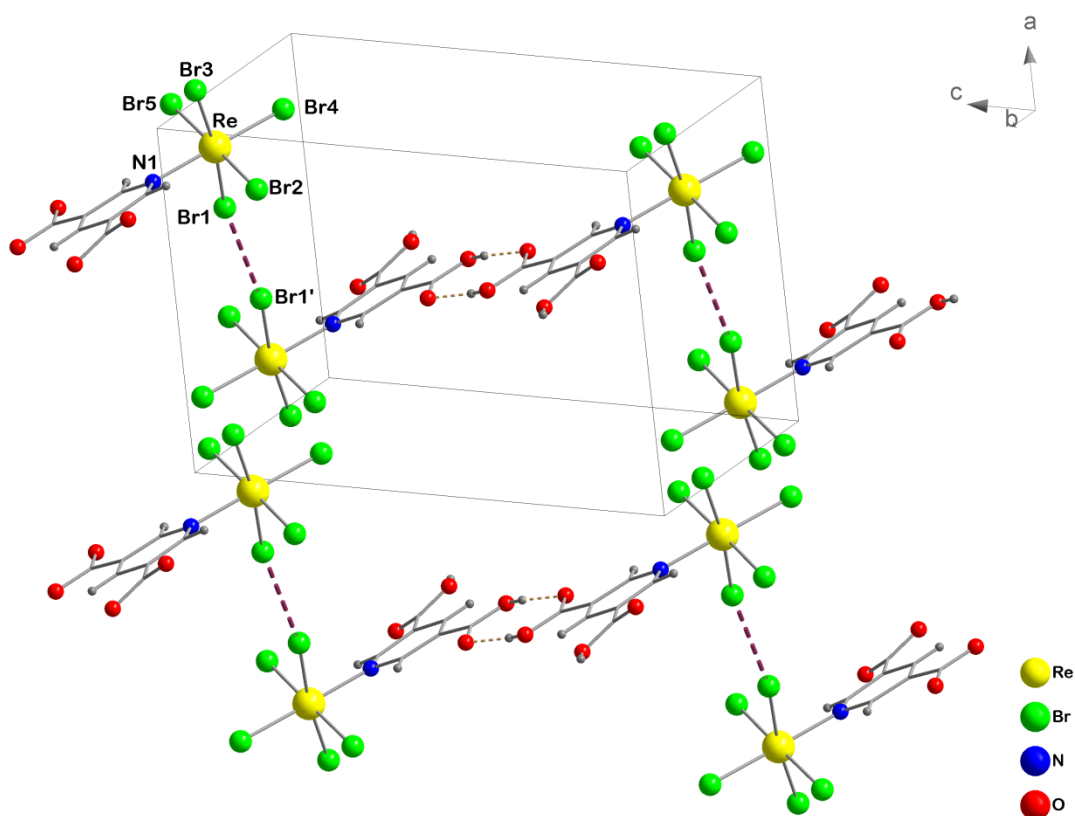


Figura III.4. Empaquetamiento cristalino del compuesto **13**. Se representan interacciones Br...Br (línea punteada color violeta) y enlaces de hidrógenos (línea punteada color gris). Se omiten las moléculas de solvente.

Como se observa en la estructura, los grupos carboxílicos no participan en la coordinación al átomo de renio, quedando disponibles para la coordinación hacia otros iones metálicos. Esto confiere al compuesto **13** un alto potencial como precursor en la síntesis de compuestos polinucleares, característica buscada en el diseño de este compuesto y que se demostrará más adelante.

III.2.1.3 Propiedades Magnéticas

En la figura III.5 se muestra la variación con la temperatura de χ_M y $\chi_M T$ para 2 iones renio(IV).

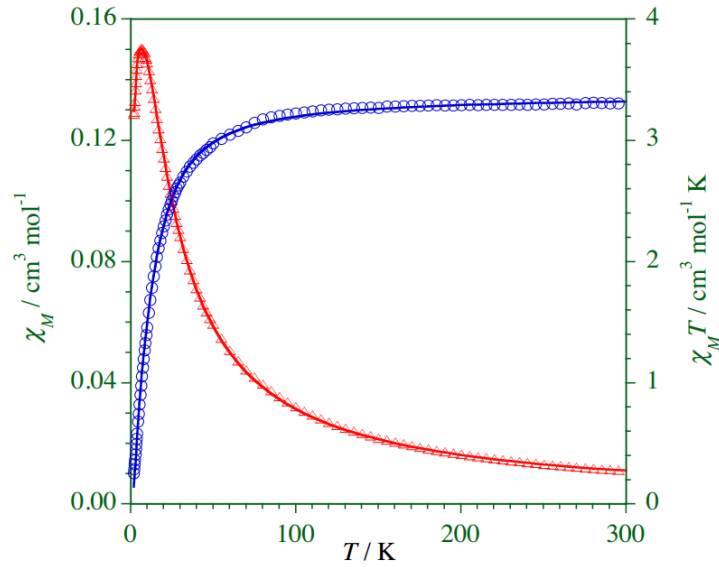


Figura III.5. Propiedades magnéticas del compuesto **13**. χ_M (Δ), $\chi_M T$ (\circ). El mejor ajuste del modelo de la ecuación (1) se representa con una línea continua.

A temperatura ambiente, $\chi_M T$ vale $3.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el cual concuerda con el valor calculado para dos átomos de renio(IV) ($S = 3/2$) desacoplados, considerando un factor de Landé (g) igual a 1.8-1.9. A medida que desciende la temperatura, la curva de $\chi_M T$ se mantiene constante hasta los 80 K, donde desciende de forma brusca. Este descenso puede ser causado el ZFS del Re(IV) y por la presencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas. La curva de susceptibilidad $\chi_M T$ en función de la temperatura, exhibe un máximo en 6 K, indicando la presencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas. Para el análisis de este comportamiento magnético se plantea el siguiente Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{D} \left(\hat{S}_{zRe1}^2 + \hat{S}_{zRe2}^2 - \frac{5}{2} \right) + g_{\parallel} \beta H_z (\hat{S}_{zRe1} + \hat{S}_{zRe2}) \\ & + g_{\perp} \beta (\hat{H}_x \hat{S}_{xRe1} + \hat{H}_x \hat{S}_{xRe2} + \hat{H}_y \hat{S}_{yRe1} + \hat{H}_y \hat{S}_{yRe2}) - J (\hat{S}_{Re1} \hat{S}_{Re2}) \end{aligned}$$

Ecuación (1).

Este modelo considera el ZFS de dos iones Re(IV) (primer término, ver figura III.1), la interacción de estos con el campo magnético (segundo y tercer término) y que estos dos iones Re(IV) de aniones vecinos interactúan por vía Re-Br \cdots Br-Re (Br \cdots Br = 3,732 Å) Br $_1 \cdots$ Br $_1^i$ (figura III.4). El cuarto término de la ecuación mide esta interacción a través parámetro J . Las propiedades magnéticas se lograron reproducir considerando $g = 1.90$ (1), D

= 13.4 (2) cm^{-1} y $J = -1.45$ (3) cm^{-1} , donde se asume que el parámetro $g = g_{\perp} = g_{\parallel}$.

En las curvas de magnetizaciones medidas a temperaturas entre 2 y 5 K (Figura III.6) se observa un punto de corte de las isotermas en un campo de unos 4.3 T, el cual se podría explicar por la presencia de interacciones intermoleculares. Este valor corresponde a unos 3.4 cm^{-1} en energía ($g\mu_{\beta}H$), lo cual parece indicar un valor de J en el orden del calculado a partir de la curva $\chi_{\text{M}}T$.

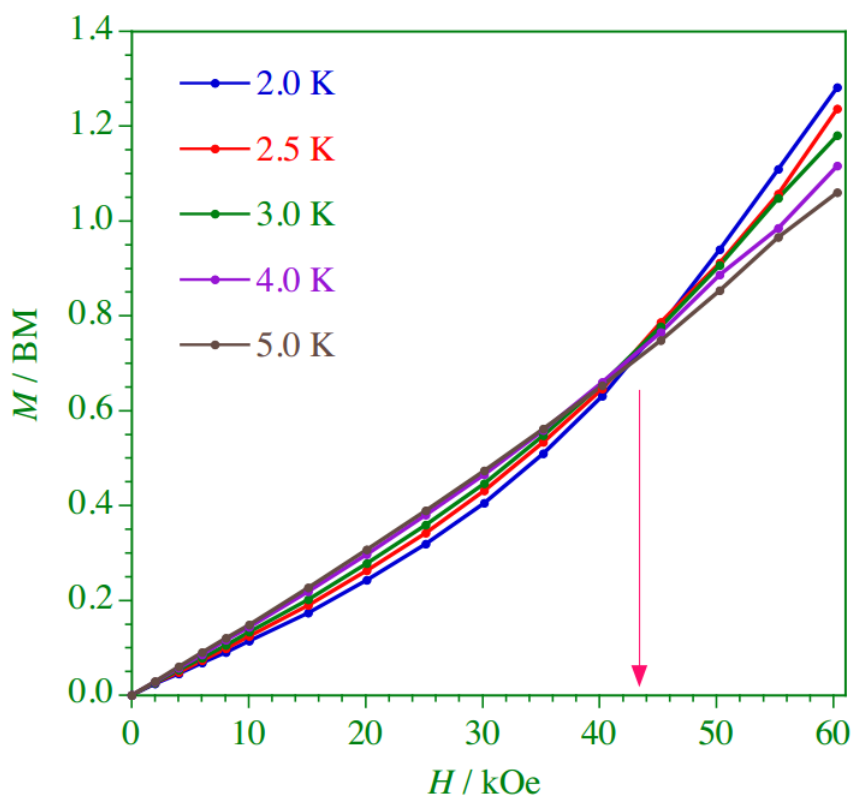


Figura III.6. Curva de magnetización en función del campo para el compuesto **13**.

III. 2.2 *Compuestos heterometálicos monodimensionales Re(IV)/Dy(III) y Re(IV)/Sm(III)*

III.2.2.1 *Síntesis* *de*
 $(NBu_4)_9\{Ln_3(H_2O)_2[ReBr_5(pydc)]_3[ReBr_5(Hpydc)]_4[ReBr_5(H_2pydc)]\} \cdot 7H_2O$, $Ln = Dy$ (**14**) y Sm (**15**).

Por evaporación lenta a temperatura ambiente de soluciones metanol/acetoneitrilo (1:1, v/v) conteniendo el compuesto **13**, $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ y NEt_3 se obtienen cristales naranjas en forma de cubos cuyos AE corresponden a las fórmulas $(NBu_4)_9\{Ln_3(H_2O)_2[ReBr_5(pydc)]_3[ReBr_5(Hpydc)]_4[ReBr_5(H_2pydc)]\} \cdot 7H_2O$, siendo $Ln = Dy$ (**14**) y Sm (**15**). Ambos compuestos presentan idéntico IR y los resultados de EDXS están de acuerdo con la relación Re/Ln presentada en los compuestos.

III.2.2.2 *Caracterización estructural*

Polímeros de coordinación heterobimetálicos de samario y disprosio
 $(NBu_4)_9\{Dy_3(H_2O)_2[ReBr_5(pydc)]_3[ReBr_5(Hpydc)]_4[ReBr_5(H_2pydc)]\} \cdot 7H_2O$ (**14**) y
 $(NBu_4)_9\{Sm_3(H_2O)_2[ReBr_5(pydc)]_3[ReBr_5(Hpydc)]_4[ReBr_5(H_2pydc)]\} \cdot 7H_2O$ (**15**).

El compuesto **14** cristaliza en un sistema triclinico, grupo espacial P-1. La resolución estructural del compuesto **15** no es buena, pero a pesar que hay varias posiciones atómicas que no se pudieron asignar, sugiere isoestructuralidad con el compuesto **14**. A continuación se describirá la estructura cristalina del compuesto **14**.

La estructura cristalina del compuesto **14** consiste en complejos aniónicos extendidos monodimensionalmente conteniendo Re(IV) y Dy(III), además la red contiene los cationes NBu_4^+ que neutralizan la carga total y moléculas de agua de cristalización. La unidad asimétrica de la cadena aniónica contiene tres disprosios(III) (Dy1-Dy3) y ocho iones de renio(IV) (Re1-Re8). En la figura III.7 y III.8 se muestra la estructura de la cadena y un esquema de ésta, respectivamente, y en la tabla III.3 se presentan algunas distancias y ángulos para el compuesto **14**.

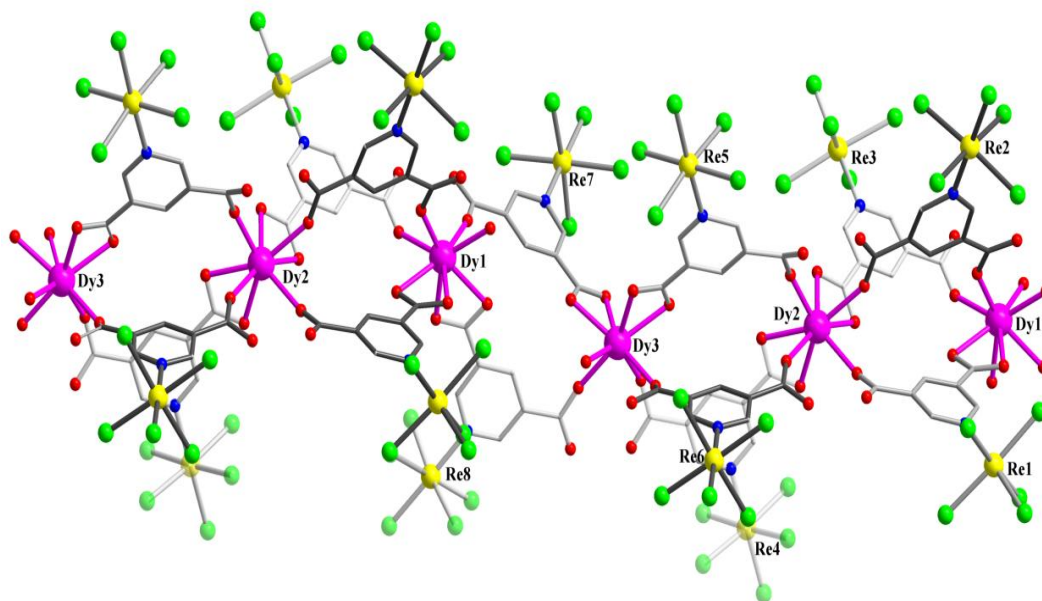


Figura III.7. Vista en perspectiva de un fragmento de la cadena del compuesto **14**.
 Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

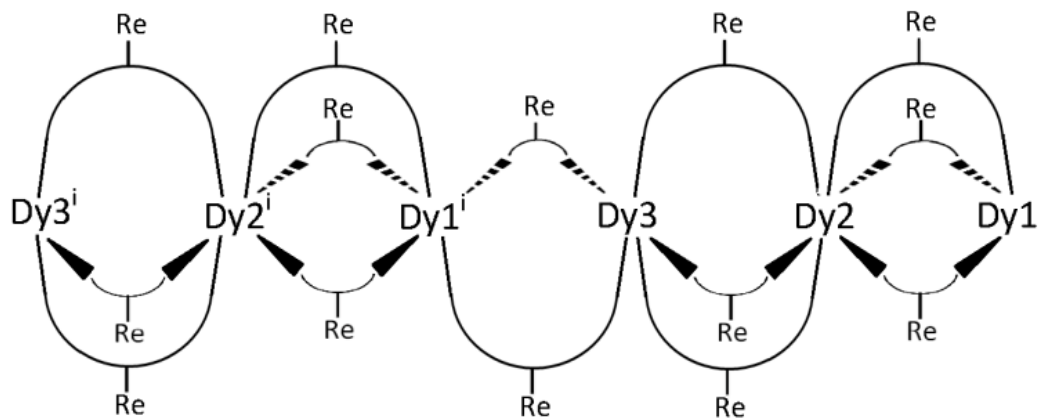


Figura III.8. Diagrama de la estructura de la cadena del compuesto **14**.

Etiqueta	Distancia (Å)	Etiqueta	Distancia (Å)
Dy1—O1	2.41 (1)	Re2—Br6	2.488 (2)
Dy1—O2	2.42 (2)	Re2—Br7	2.477 (3)
Dy1—O4	2.28 (1)	Re2—Br8	2.530 (4)
Dy1—O5	2.32 (2)	Re2—Br9	2.489 (3)
Dy1—O6	2.33 (2)	Re2—Br10	2.458 (3)
Dy1—O31	2.44 (1)	Re3—Br11	2.496 (3)
Dy1—O32	2.41 (2)	Re3—B12	2.454 (3)
Dy1—O33	2.33 (2)	Re3—Br13	2.490 (3)
Dy2—O9	2.30 (1)	Re3—Br14	2.469 (3)
Dy2—O10	2.42 (2)	Re3—Br15	2.460 (3)
Dy2—O12	2.40 (1)	Re4—Br16	2.462 (3)
Dy2—O13	2.38 (1)	Re4—B17	2.497 (3)
Dy2—O14	2.36 (2)	Re4—Br18	2.514 (3)
Dy2—O15	2.42 (2)	Re4—Br19	2.496 (3)
Dy2—O16	2.26 (2)	Re4—Br20	2.465 (3)
Dy2—O18	2.42 (2)	Re5—Br21	2.483 (3)
Dy3—O21	2.30 (1)	Re5—B22	2.479 (3)
Dy3—O22	2.33 (2)	Re5—Br23	2.467 (2)
Dy3—O24	2.41 (2)	Re5—Br24	2.493 (3)
Dy3—O25	2.35 (2)	Re5—Br25	2.474 (2)
Dy3—O26	2.46 (1)	Re6—Br26	2.491 (2)
Dy3—O27	2.32 (2)	Re6—B27	2.495 (3)
Dy3—O28	2.23 (2)	Re6—Br28	2.502 (2)
Dy3—O29	2.28 (2)	Re6—Br29	2.516 (3)
Re1—N1	2.19 (2)	Re6—Br30	2.458 (3)
Re2—N2	2.17 (2)	Re7—Br31	2.488 (3)
Re3—N3	2.18 (2)	Re7—Br32	2.491 (2)
Re4—N4	2.20 (2)	Re7—Br33	2.497 (3)
Re5—N5	2.17 (2)	Re7—Br34	2.459 (2)
Re6—N6	2.20 (2)	Re7—Br35	2.501 (2)
Re7—N7	2.18 (2)	Re8—Br36	2.455 (4)
Re8—N8	2.16 (3)	Re8—Br37	2.515 (5)
Re1—Br1	2.489 (2)	Re8—Br38	2.513 (5)
Re1—Br2	2.492 (2)	Re8—Br39	2.492 (4)
Re1—Br3	2.495 (3)	Re8—Br40	2.462 (3)
Re1—Br4	2.506 (2)	Dy1...Dy2	8.060 (1)
Re1—Br5	2.459 (3)	Dy2...Dy3	8.005 (2)

Tabla III.3. Principales distancias y ángulos del compuesto **14**.

El par Dy₁/Dy₂ está conectado por 3 unidades del ligando mononuclear de renio, una unidad del tipo [ReBr₅(Hpydc)]²⁻ y dos unidades del tipo [ReBr₅(pydc)]³⁻. El par Dy₂/Dy₃ es también conectado por 3 unidades del ligando mononuclear de renio, siendo diferentes entre sí, [ReBr₅(H₂pydc)]⁻, [ReBr₅(Hpydc)]²⁻, [ReBr₅(pydc)]³⁻. El par Dy₃/Dy₁ⁱ es conectado por dos unidades del precursor de renio, [ReBr₅(Hpydc)]²⁻ (i=x+1, y, z). Por lo tanto,

el sistema aniónico del compuesto **14** puede ser descrito como un arreglo lineal extendido de iones disprosio(III), alrededor del cual se disponen los iones Re(IV) conectados a los iones Dy(III) a través de los ligandos $(H_n\text{pydc})^{2-n-}$, los cuales dan soporte y estabilidad a la cadena, la cual se extiende a lo largo del eje *a* (Figura III.9).

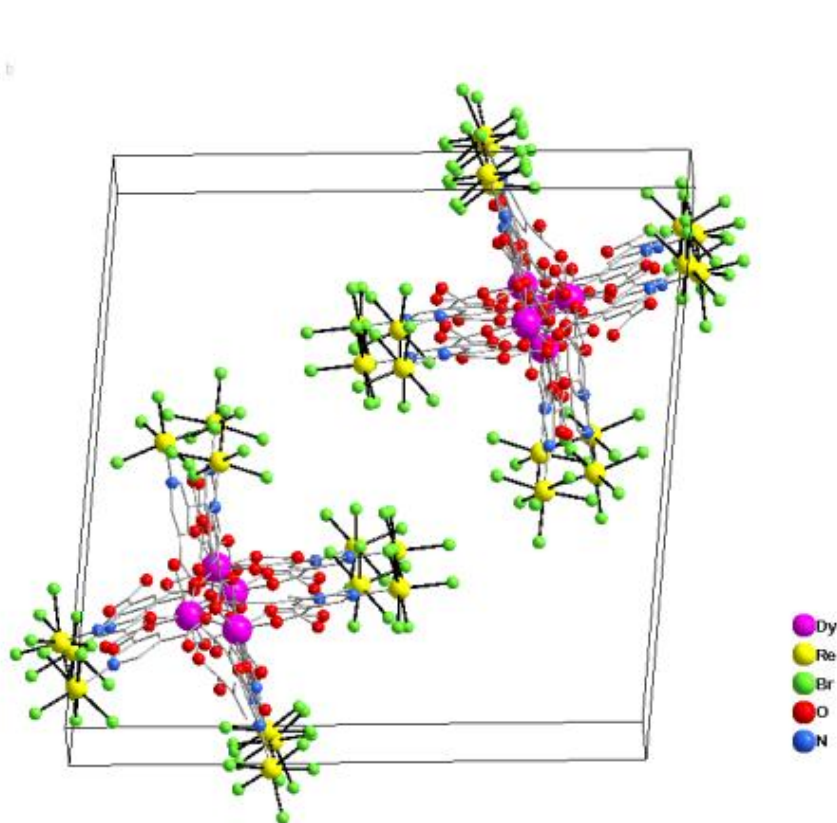


Figura III.9. Vista en perspectiva del empaquetamiento de las cadenas aniónicas del compuesto **14** en el plano *cb*.

La presencia de tres iones disprosio(III) y las diferentes formas protonadas en las ocho unidades del ligando mononuclear $[\text{ReBr}_5(\text{H}_n\text{pydc})]^{3-n-}$, lleva a una carga total negativa en la cadena la cual es neutralizada por nueve contraiones NBu_4^+ .

La coordinación de los iones Re(IV) es similar a la que presenta en el compuesto **13**, mientras que los iones de disprosio(III) son octacoordinados en un entorno distorsionado de geometría antiprisma de base cuadrada. Los iones de disprosio(III), Dy_1 y Dy_3 , están coordinados a tres carboxilatos monodentados, a dos carboxilatos bidentados y una molécula de agua. Por otro lado, el entorno de coordinación del ion Dy_2 se encuentra definido por cuatro carboxilatos monodentados y dos carboxilatos bidentados. El

promedio de distancia de enlace entre Dy—O_{carboxilato} es de 2,365 (15) Å, mientras que para Dy—O_w es de 2,275 (18) Å. Los carboxilatos bidentados que unen Dy₁ con Dy₂ y Dy₂ con Dy₃ se encuentran en una configuración *cis*.

Luego de un análisis minucioso de las distancias de enlace C—O de los ligandos puente, se llegó a la conclusión que algunos grupos carboxílicos aún permanecen protonados, y en esos casos, la coordinación al ion disprosio(III) se da a través del grupo carbonilo C=O. A su vez, se observa que los grupos carboxílicos establecen enlaces de hidrógeno intramoleculares (Tabla III.4). Este tipo de interacciones suceden entre un grupo carboxílico y el átomo de oxígeno del grupo carboxílico contiguo que se encuentra coordinando al mismo ion de disprosio(III) (Dy₁, Dy₂ y Dy₃), en una configuración “*face to face*”. También se observan enlaces de hidrógeno entre un grupo carboxílico y el átomo de oxígeno de la molécula de agua de coordinación (Dy₁ y Dy₃) (Figura III.10).

<i>Compuesto</i>	<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
14	O34—H34···O7 ⁱⁱ	0.82	1.63	2.42(3)	162
	O17—H17C···O11	0.82	1.71	2.47(3)	154
	O23—H23···O28	0.82	1.85	2.59(3)	149
	O19—H19···O8	0.82	1.65	2.42(2)	155
	O3—H3A···O5	0.82	1.87	2.62(2)	152
	O30—H30···O20	0.82	1.67	2.48(2)	172

Tabla III.4. Parámetros geométricos asociados a los enlaces de hidrógeno para el compuesto **14**. Códigos de simetría: ii = *x*+1, *y*, *z*.

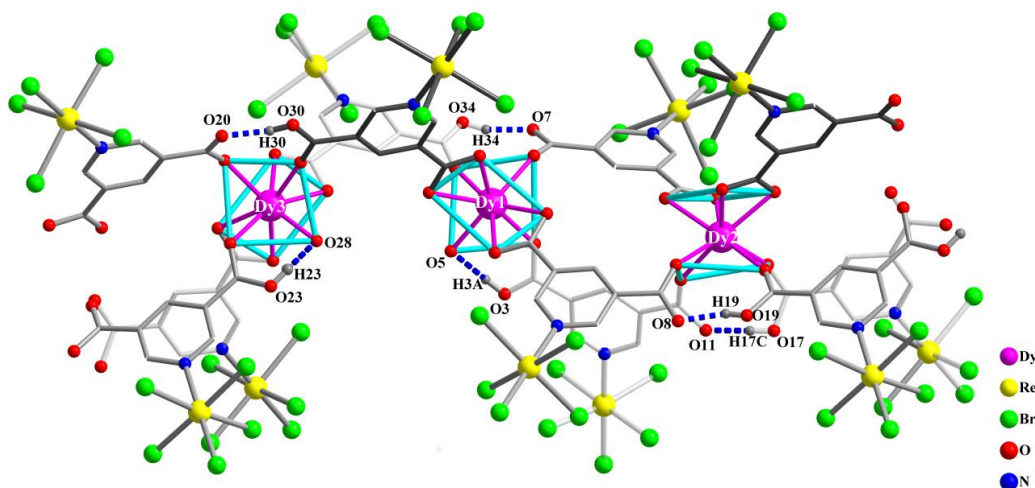


Figura III.10. Vista de un fragmento de cadena exhibiendo los enlaces de hidrógeno y los entornos distorsionados de los átomos de disprosio(III) de geometría antiprismática cuadrada.

En lo que respecta a las distancias entre los átomos dentro de una misma cadena, se puede decir que la menor distancia de enlace entre renio-disprosio se encuentran en el rango de 7,947(2) Å a 9,119(2) Å, mientras que para los iones de Dy(III) las distancias para los pares Dy_1-Dy_2 , Dy_2-Dy_3 y $Dy_3-Dy_1^i$ son 8,060 (1) Å, 8,004(1) Å y 7,704 (2) Å ($i = x+1, y, z$) respectivamente.

El empaquetamiento cristalino muestra una red de enlaces de hidrógeno establecidos entre moléculas de agua de cristalización, grupos carboxilatos y ligandos bromo que estabiliza la estructura. Los cationes NBu_4^+ llevan a una separación entre dos cadenas adyacentes, donde la menor distancia entre ellas es 6,793(6) Å que se da entre Br8 (en Re2) \cdots Br22ⁱⁱ (en Re5ⁱⁱ), siendo $ii = -x, -y, -z$ (Figura III.11).

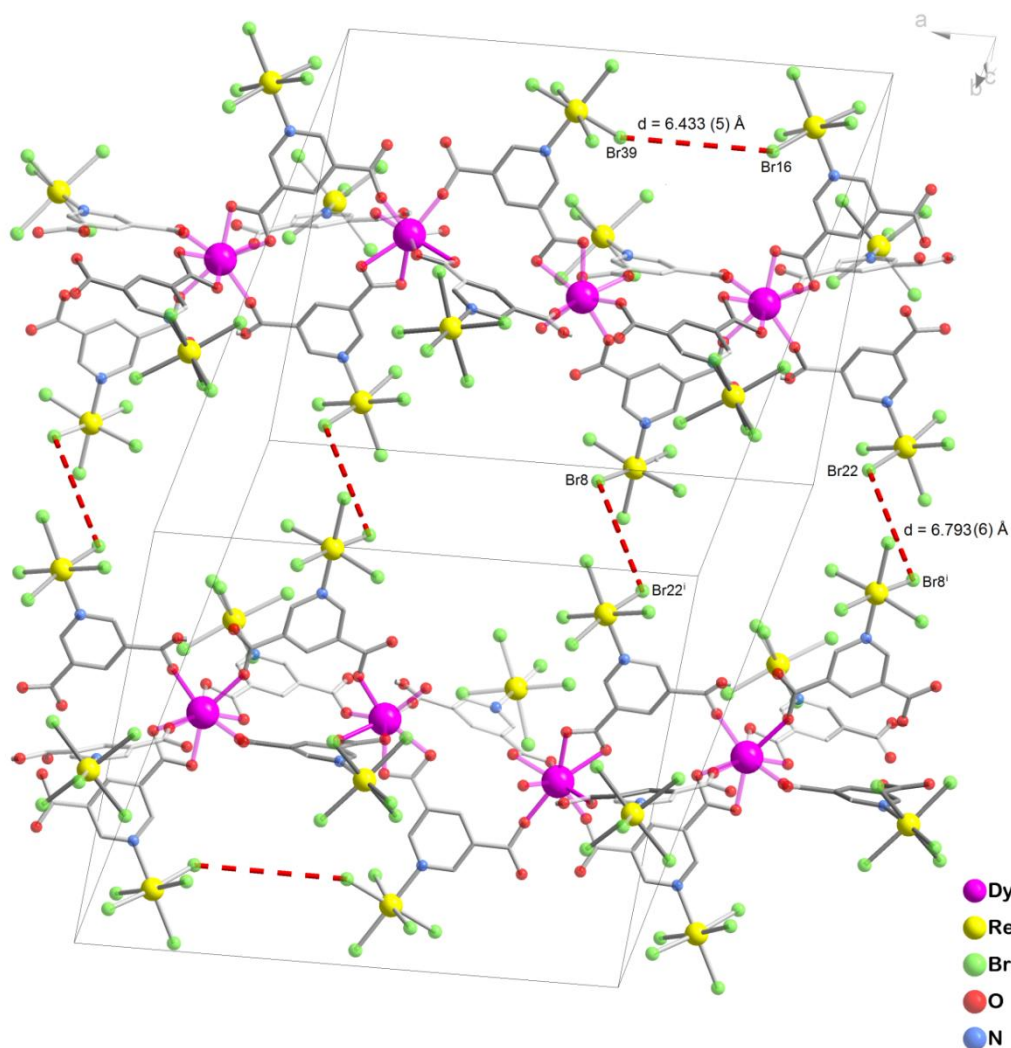
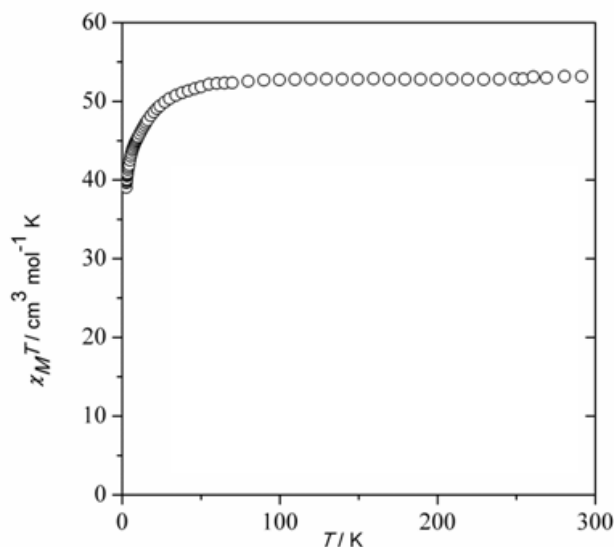


Figura III.11. Vista del empaquetamiento cristalino de **14**. La menor distancia entre las cadenas a través de los bromos se encuentra señalizada por una línea punteada en color rojo.

III.2.2.3 Propiedades magnéticas

En la figura III.12 se muestra la variación de $\chi_{\text{M}}T$ con la temperatura para la unidad $[\text{Re(IV)}_8]/[\text{Dy(III)}_3]$. El valor de $\chi_{\text{M}}T$ a 300 K es de $53.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el cual es apenas menor al valor calculado para 8 iones de renio(IV) ($S_{\text{Re}} = 3/2$, $g \cong 1.8$, $\chi_{\text{M}}T_{\text{Re},300\text{K}} \cong 1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) y 3 iones de disprosio(III) (${}^6\text{H}_{15/2}$ con estado fundamental $g = 4/3$, $\chi_{\text{M}}T_{\text{Dy},300\text{K}} \cong 14.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) magnéticamente asilados ($\chi_{\text{M}}T_{2,300\text{K}} \cong 54.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; $14.17 \times 3 + 1.5 \times 8$). Una vez que se enfría el sistema, $\chi_{\text{M}}T$ se mantiene constante hasta 80 K, y luego decrece hasta alcanzar un valor de $39.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a una temperatura de 1.9 K.

Figura III.12. Dependencia térmica de $\chi_M T$ para el compuesto **14**.

El descenso de la curva $\chi_M T$ vs T a bajas temperaturas puede deberse a diferentes factores como: 1) el desdoblamiento a campo cero del renio; 2) el cambio en la ocupación de los subniveles m_j del Dy(III) el cual presenta acoplamiento espín-órbita de primer orden, 3) interacciones magnéticas entre los iones paramagnéticos. Resulta muy difícil analizar los datos experimentales a través de un modelo teórico que considere todos los parámetros involucrados en la respuesta magnética del compuesto **14**, que a su vez tendría que incluir la complicada dependencia térmica de la población de niveles en el Dy(III). Por esta razón sólo se hará un análisis de carácter cualitativo a partir de las características de las curvas magnéticas. El valor esperado de $\chi_M T$ a bajas temperaturas es $38.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el cual concuerda con lo esperado para los ocho iones renio(IV) aislados a bajas temperaturas (el valor calculado es de $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$)¹⁹ y los tres Dy(III) (en compuestos mononucleares, el valor de $\chi_M T$ a 2 K está en el entorno de $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$)³⁶. Este valor es cercano al obtenido experimentalmente de $39.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K para el compuesto **14**. La pequeña diferencia entre el valor calculado y obtenido, sumado al hecho de que el valor calculado es muy aproximado, no permite especular acerca de la presencia de interacciones magnéticas entre los iones Re(IV) y Dy(III). El carácter difuso de los orbitales $5d$ del renio llevaría a pensar que la interacción Re-Dy debería ser la mayor de todas las posibles, a pesar de que la vía de interacción es larga (Re-PhCO-Dy). Se puede descartar la presencia de las otras posibles

interacciones ya que en el caso de las Re...Re la mínima distancia observada es de 6.433(5) Å para Br39...Br16 (ver figura III.11) la cual es muy larga como para permitir la interacción, mientras que no es de esperar interacciones Dy...Dy, pues éstas son en general débiles (debido al carácter interno de los orbitales *f*) y en este caso particular adicionalmente serían transmitidas a través de una vía OC(CCC)CO de larga distancia.

La magnetización reducida a bajas temperaturas (Figura III.13) presenta un incremento pronunciado a medida que se aumenta el campo hasta los 10 kOe para luego aumentar suavemente hasta alcanzar valores de 33 $N\mu_B$ (2 K), 32 $N\mu_B$ (4 K) y 31 $N\mu_B$ (8 K) a 90 kOe. Estos valores son menores a los de saturación (10 $N\mu_B$ por cada Dy(III) y 1.6–1.8 $N\mu_B$ por cada Re(IV)). Otra característica a resaltar es que las curvas a diferentes temperaturas no se superponen, que junto con los bajos valores alcanzados de magnetización a campos altos, muestran la presencia de anisotropía magnética y/o la existencia de estados excitados de baja energía que se pueden poblar a medida que se aumenta el campo aunque la temperatura es muy baja.

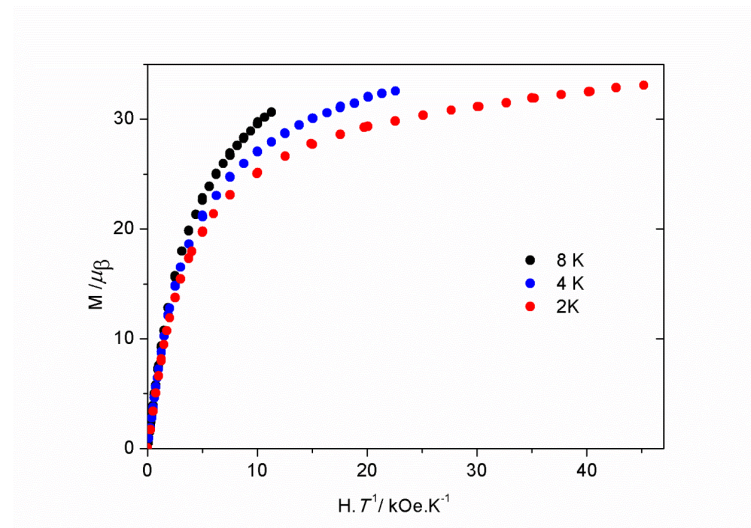


Figura III.13. Magnetización reducida del compuesto **14** en función del campo para diferentes temperaturas.

Las medidas de susceptibilidad AC en ausencia de campo magnético no muestran dependencia con la frecuencia (Figura III.14), sin embargo cuando se aplica un campo estático de 1 kOe se puede observar que las curvas de la señal fuera de fase difieren para cada frecuencia a bajas temperaturas (Figura III.15).

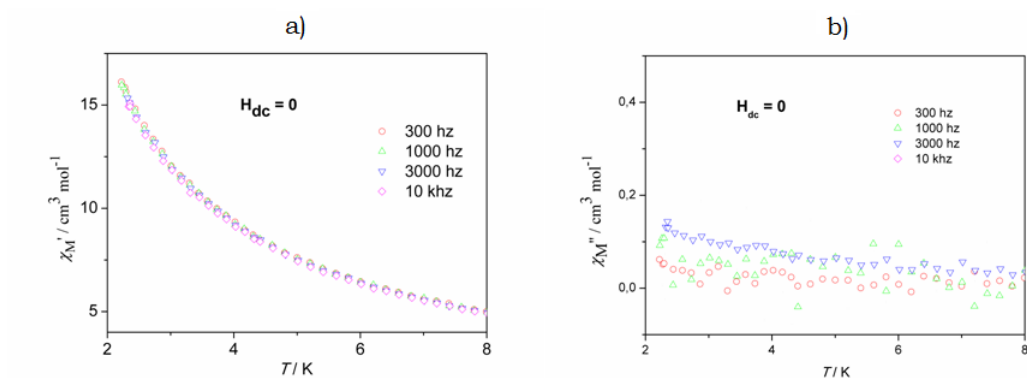


Figura III.14. Medidas de susceptibilidad AC del compuesto **14** para diferentes frecuencias y en ausencia de un campo estático. a) señal en fase (χ_M'). b) señal fuera de fase (χ_M'').

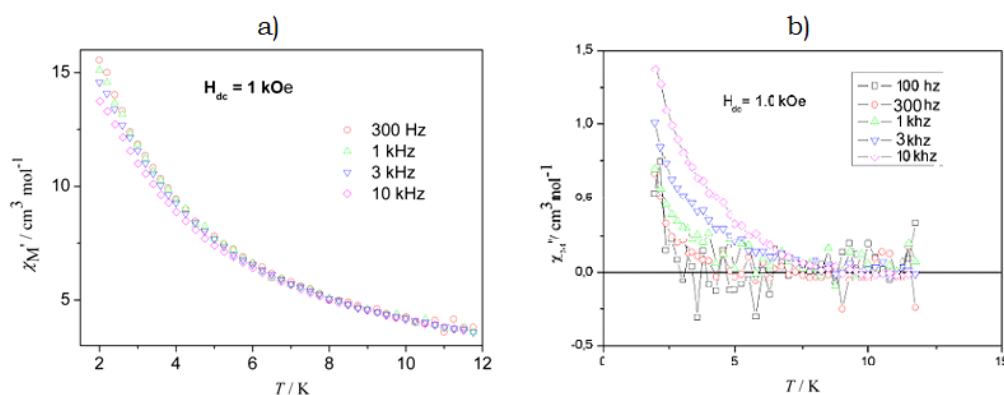


Figura III.15. Medidas de susceptibilidad AC del compuesto **14** para diferentes frecuencias y en presencia de un campo estático de 1 kOe. a) señal en fase (χ_M'). b) señal fuera de fase (χ_M'').

No se aprecian máximos en las curvas AC los que se asumen por debajo de 2 K. La presencia de una leve relajación magnética se puede asociar al Dy(III) ya que el compuesto mononuclear de renio **13** no presenta dependencia con la frecuencia de las señales AC, y por otra parte, no parece haber interacciones magnéticas que lleven a un comportamiento como cadena imán. Este tipo de comportamiento, referido en inglés como *Single Ion Magnets* (SIM), donde la relajación lenta tiene origen en un único ion que puede estar formando un compuesto mononuclear o polinuclear, ya ha sido observado en otras cadenas de Dy.³⁷

III. 2.3 Compuesto tipo cadena Re/Pr

III.2.3.1 Síntesis de $(\text{NBu}_4)_3\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2[(\text{ReBr}_5(\text{pydc}))_2]\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**)

A partir del uso del compuesto **13** como ligando frente a la sal de cloruro de praseodimio PrCl_3 , en las mismas condiciones que para la síntesis del compuesto **14** y **15**, se obtuvo un resultado diferente a los observados anteriormente con disprosio y samario. El compuesto **16** cristaliza en forma de cubos de color anaranjado tras dejar en reposo a temperatura ambiente durante 30 días. Su estructura cristalina fue obtenida mediante difracción de rayos X.

II.2.3.2 Caracterización estructural

El compuesto **16** cristaliza en un sistema monoclinico, con grupo espacial $C 2/c$. La estructura cristalina consiste en complejos aniónicos extendidos monodimensionales conteniendo Re(IV) y Pr(III), cationes NBu_4^+ que neutralizan la carga total y moléculas de agua de cristalización. La unidad asimétrica de la cadena aniónica contiene un praseodimio(III) y dos renios(IV). La estructura de la cadena se presenta en la figura III.16, mientras que en tabla III.5 se listan las principales distancias y ángulos.

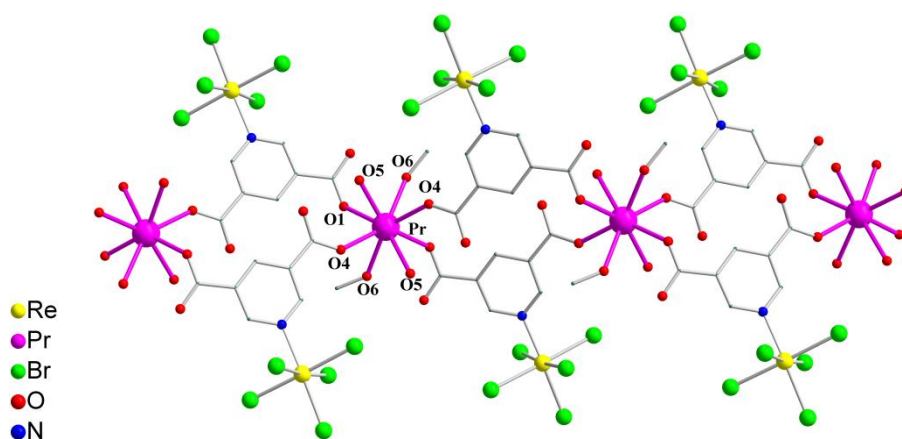


Figura III.16. Estructura de la cadena aniónica del compuesto **16**. Se omiten los átomos de hidrógeno.

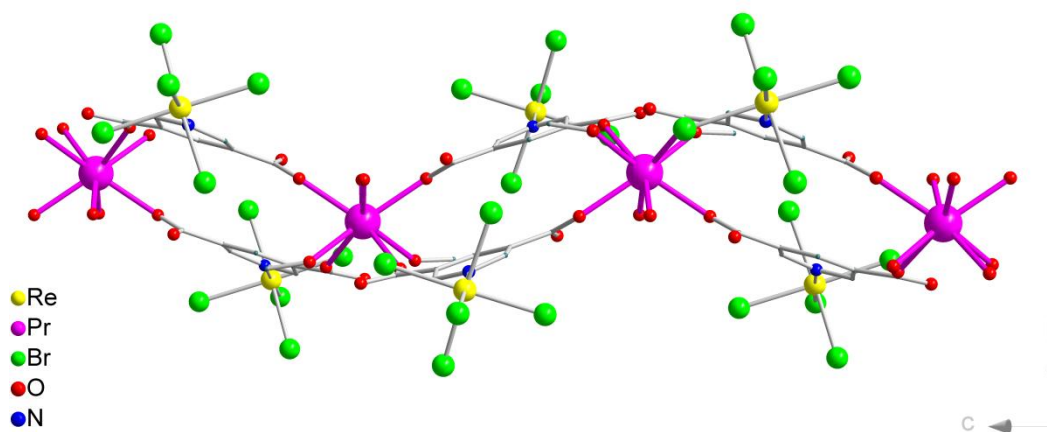


Figura III.17. Vista desde el eje *a* del mismo tramo de la cadena de la figura III.16. Se omiten los átomos de hidrógeno.

Etiqueta	Distancia (Å)
Pr1—O1	2.443(8)
Pr1—O5	2.513(8)
Pr1—O6	2.514(9)
Re1—N1	2.191(8)
Re1—Br2	2.476(11)
Re1—Br4	2.4832(12)
Re1—Br3	2.4905(11)
Re1—Br5	2.4980(11)
Re1—Br1	2.5051(11)
Pr1...Pr1'	9.766

Tabla III.5. Principales distancias y ángulos del compuesto **16**.

Cada átomo de praseodimio se encuentra conectado por cuatro unidades $[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]^{3-}$. El sistema se puede describir como un arreglo lineal extendido central de iones praseodimio(III), mientras que exteriormente se disponen los iones renio(IV), cada uno conectado a dos Pr(III) a través de los ligandos $[\text{pydc}]^{2-}$, los cuales dan soporte y estabilidad a la cadena, la cual se extiende a lo largo del eje *c*.

La coordinación de los iones renio(IV) es similar a la que presentan en el compuesto **13**, mientras que los iones de praseodimio(III) son octacoordinados en un entorno distorsionado de geometría antiprismática de base cuadrada. Cada ion de praseodimio(III) se encuentra coordinado a

cuatro carboxilatos monodentados, dos moléculas de agua y a dos moléculas de metanol. El promedio de distancias de enlace entre Pr—O_{carboxilato} es de 2.427 Å, mientras que para Pr—O_w es de 2.513 Å y Pr—O_{Met} es de 2.514 Å.

En lo que respecta a las distancias de separación entre Pr...Re conectados a través de los ligandos [pydc]²⁻ son de 7.557 Å y 8.738 Å. Por otra parte, la mínima distancia entre dos iones praseodimio(III) es de 9.77 Å.

El empaquetamiento cristalino presenta una red de enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua de cristalización, grupos carboxilatos y ligandos bromo. Los cationes NBu⁴⁺ llevan a una separación entre dos cadenas adyacentes, donde la menor distancia entre ellas es 6.3 Å.

Las figuras III.17 y III.18 muestran el empaquetamiento de las cadenas en la estructura cristalina del compuesto **16**.

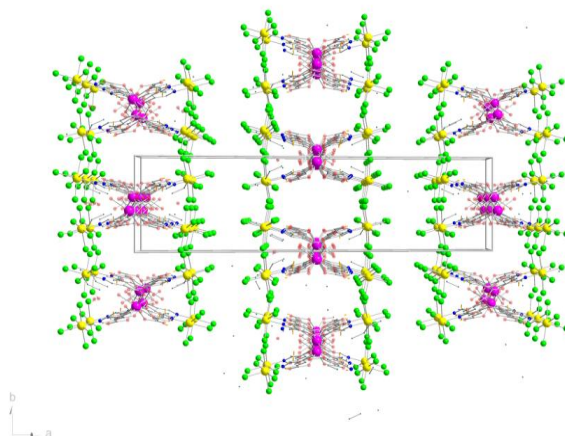


Figura III.17. Vista en perspectiva del empaquetamiento de las cadenas aniónicas del compuesto **16** en el plano *ab*. No se muestran cationes NBu₄⁺, moléculas de agua de cristalización ni átomos de hidrógeno

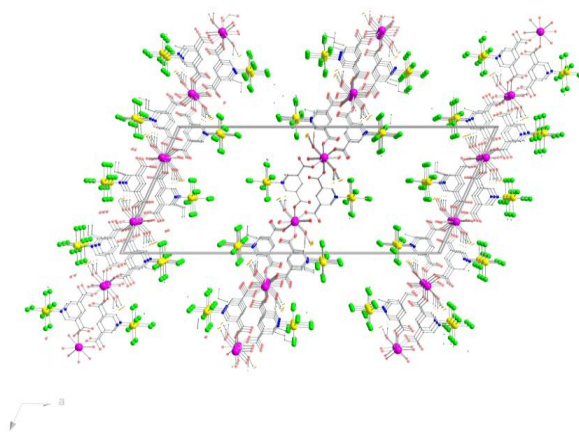


Figura III.18. Vista en perspectiva del empaquetamiento de las cadenas aniónicas del compuesto **16** en el plano *ac*. No se muestran cationes NBu_4^+ , moléculas de agua de cristalización ni átomos de hidrógeno.

III. 2.4 Compuesto trimetálico tipo cadena a partir de renio(IV)/Dy(III)/Ni(II)/base de Schiff

Los ligandos compartimentales derivados de bases de Schiff han permitido el desarrollo de un capítulo especial dentro de la síntesis de compuestos heterobimetálicos $3d/4f$,³⁸ pues tienen dos potenciales sitios de coordinación que pueden ser selectivamente ocupados por un ion lantánidos y un ion $3d$. Algunos de estos compuestos presentan interés en diversas áreas como catálisis, bioinorgánica o magnetismo molecular.³⁹⁻⁴⁴

Estas especies dimetálicas pueden ser usadas como precursores en la síntesis de especies de mayor nuclearidad o extendidas mediante el uso de unidades que pueden funcionar como puente. Si como unidad puente se usa un metal-ligando entonces se pueden obtener especies trimetálicas de forma controlada.^{15,45-50}

A continuación se presentan los resultados obtenidos relativos a la síntesis de sistemas $3d/5d/4f$ a partir del uso del compuesto **13** como ligando de unión frente a compuestos bimetálicos $3d/4f$ con bases de Schiff.

III.2.4.1 Síntesis de $[\{ReBr_5(pydc)_8\}\{NiDy(3-MeOsaltn)(MeOH)(ac)(hfac)_2\}_8]$ (**17**)

La base de Schiff (3-MeOsalpn)²⁻[(N,N'-propilenbis(3-methoxisalicilideneiminato)), se utiliza como ligando compartimental para preparar un compuesto dinuclear Ni(II)/Dy(II) por una vía que involucra dos etapas. En una primera etapa se sintetiza el compuesto $[Ni(3-MeOsalpn)(H_2O)_2]$ en el cual el ion Ni(II) ocupa la cavidad de coordinación interna del ligando (3-MeOsalpn)²⁻ quedando disponible la cavidad de coordinación externa. En una segunda etapa el compuesto $[Ni(3-MeOsaltn)(H_2O)_2]$ reacciona con $[Dy(CH_3CO_2)(Hhfac)(hfac)_2(H_2O)(MeOH)]$ en solución metanol/acetonitrilo a temperatura ambiente (Figura III.19). El producto de esta reacción (probablemente $[Ni(3-MeOsaltn)(MeOH)(ac)Dy(hfac)_2]$ ⁵¹) no se aísla de la solución y se le agrega el metal-ligando $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)]$ produciéndose un sólido amarillo el cual se separa, se redisuelve en DMF y se deja en reposo, lo cual conduce a la cristalización de agujas de color amarillo del compuesto **17**.

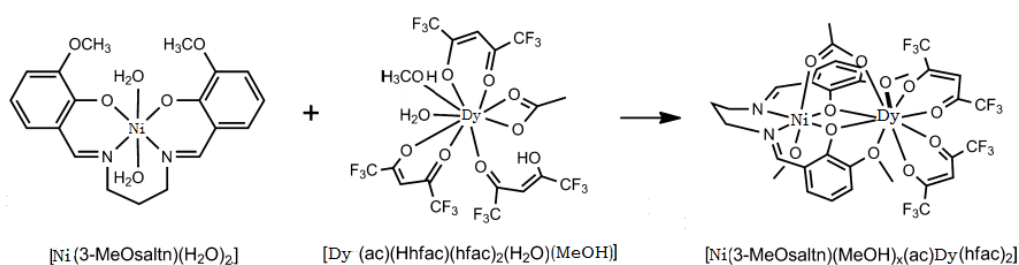


Figura III.19. Esquema de reacción para síntesis del compuesto dinuclear $[Ni(3-MeOsaltn)(MeOH)(ac)Dy(hfac)_2]$. Figura adaptada de la referencia.⁵¹

II.2.4.2 Caracterización estructural

El compuesto **17** cristaliza en el grupo espacial I2/a del sistema monoclinico. La estructura consiste en un sistema unidimensional heteronuclear de níquel(II), renio(IV) y disprosio(III). El arreglo en cadena de este sistema consiste en unidades dinucleares Ni-Dy coordinados por el ligando compartimental (3-MeOsalpn)²⁻ las cuales se encuentran unidas por el metal-ligando $[ReBr_5(pydc)]^{3-}$. El ion Ni(II) posee una geometría octaédrica distorsionada y se encuentra coordinado por los átomos de nitrógeno del grupo imina (N1 y N2). La esfera de coordinación es completada por 4 átomos de oxígeno, siendo dos de ellos procedentes de un grupo fenoxo, que

a su vez coordinan en forma de puente al ion disprosio(III) (O1 y O2), una molécula de agua (O8w) y un átomo de oxígeno (O9) perteneciente al grupo carboxilato del metal-ligando $[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]^{3-}$ (Figura III.20).

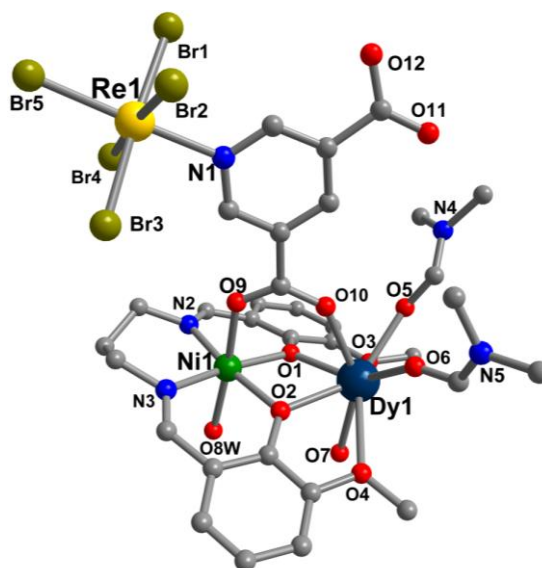


Figura III.20. Unidad asimétrica del compuesto **17**. Se omiten átomos de hidrógeno.

El átomo Dy1 está coordinado a ocho átomos de oxígeno en una geometría prismática de base cuadrada. Además de los átomos compartidos, O1 y O2, existe un enlace tipo $\mu_{1,2}$ del carboxilato que pertenece al metal-ligando $[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]^{3-}$ que contribuye a la formación del dímero Ni-Dy. La esfera de coordinación es completada por los átomos O5 y O6 pertenecientes a dos moléculas de DMF, una molécula de agua (O7) y por dos grupos metoxo (O3 y O4) del ligando $(3\text{-MeOsalpn})^{2-}$.

Cada metal-ligando $[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]^{3-}$ está coordinado de forma simultánea a dos dinucleares Ni/Dy a través de dos grupos carboxilato, uno de estos carboxilatos coordina en forma bidentada en modo *syn-syn* al Ni(II) y al Dy(III) de una de las unidades dinucleares por posiciones apicales al plano formado por el core NiO_2Dy . El otro carboxilato coordina en forma monodentada al ion Dy(III) de otra unidad dinuclear. De esta forma la cadena que se extiende en dirección del eje *b* (Figura III.21). Los iones renio(IV) presentan la misma coordinación que en el compuesto **13**.

La distancia Ni/Dy en el dímero es de 3.4 Å, mientras que las menores distancias intramoleculares entre Ni/Re y entre Dy/Re son 7.3 y 8.9 Å respectivamente.

Se puede apreciar la existencia de moléculas de cristalización de DMF localizadas entre las cadenas en canales formados a lo largo del eje *b*. Por otra parte, se pueden reconocer enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de las moléculas de DMF de cristalización con los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua que se encuentran coordinadas al Dy y a Ni. Este tipo de interacción contribuye a la estabilización del retículo cristalino. Se encontró que las menores distancias entre los iones pertenecientes a las cadenas adyacentes son de 11.3, 10.0, 11.8, 8.8 y 9.6 Å para Re...Re, Re...Dy, Re...Ni, Ni...Ni e Ni...Dy, respectivamente.

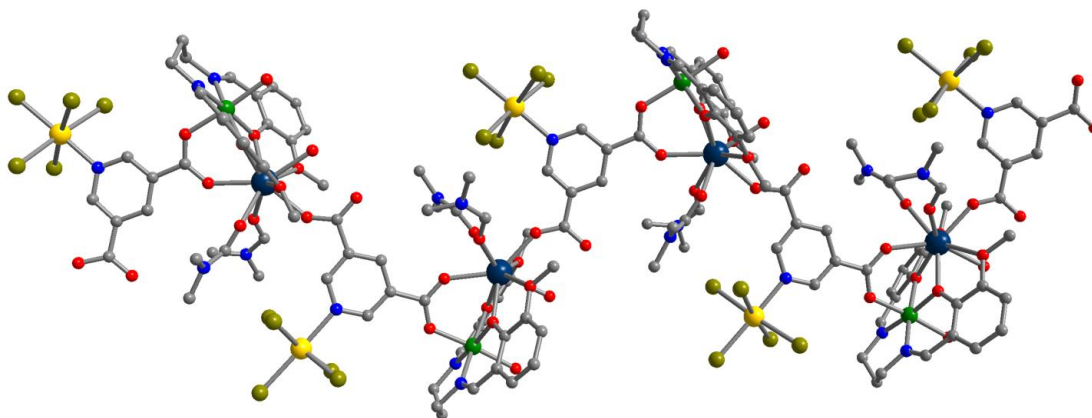


Figura III.21. Vista en perspectiva de un fragmento de la cadena del compuesto **17**. Los átomos de hidrógeno en los anillos de piridina han sido omitidos para mayor claridad.

III. 2.5 Compuesto tetranuclear Re_2Ni_2

En los últimos años ha habido un creciente interés en la síntesis de clúster de spin. Un amplia familia de compuestos polinucleares ha sido sintetizada utilizando metales *3d* y $(py)_2CO$. La diversidad estructural de esta familia de compuestos y en algunos casos la exhibición del fenómeno de relajación lenta, hizo que la química de la combinación *3d*/ $(py)_2CO$ incentivase el desarrollo de nuevos materiales magnéticos moleculares.

En búsqueda de nuevas estrategias de síntesis de compuestos heteropolinucleares, es que se utilizó un ligando orgánico de renio^{IV} en el ya conocido sistema *3d*/ $(py)_2CO$. En compuestos de geometría octaédrica, el renio^{IV} tiene un estado fundamental $S = 3/2$ con una anisotropía alta, lo que lo hace muy interesante en la síntesis de materiales magnéticos moleculares.

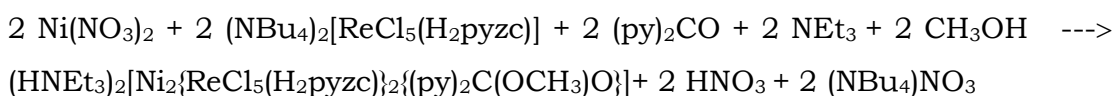
Basándose en la habilidad ya conocida del ácido 2-pirazincarboxílico (H₂pyzc) de mediar interacciones magnéticas ente centros metálicos, es que se sintetiza el complejo mononuclear de renio(IV), (NBu₄)[ReCl₅(Hpyzc)].

En el presente trabajo se presenta la síntesis del compuesto (HNEt₃)₂[Ni₂{ReCl₅(Hpyzc)}₂{(py)₂COOCH₃}₂] a partir del sistema Ni(II)/(py)₂CO con el ligando auxiliar (NBu₄)[ReCl₅(Hpyzc)].

III.2.5.1 Síntesis del compuesto tetranuclear (HNEt₃)₂[Ni₂{ReCl₅(Hpyzc)}₂{(py)₂C(OCH₃)O}₂] (**18**)

Síntesis de (HNEt₃)₂[Ni₂{ReCl₅(H₂pyzc)}₂{(py)₂C(OCH₃)O}₂]

El compuesto heterobimetálico se sintetizó utilizando la sal de tetrabutilamonio del mononuclear de renio (NBu₄)[ReCl₅(H₂pyzc)], y el ligando (py)₂CO frente a la sal de nitrato de níquel(II) hexahidratada, a temperatura ambiente en una mezcla de 2-propanol/acetronitrilo (1:1, v/v), según ecuación 2.



Ecuación (2)

El compuesto obtenido cristalizó al cabo de 7 días y su estructura cristalina fue resuelta mediante difracción de rayos X.

El espectro infrarrojo del complejo exhibe una banda de intensidad media en 312 cm⁻¹, la cual es asignada a ν(Re-Cl). La absorción en esa región es característica en compuestos de Re(IV) que presentan ligandos cloruros. Se observan bandas entre 1600-1396 cm⁻¹, donde las mismas pueden ser asignadas a frecuencias de estiramiento de grupos C=C y C=N de los anillos piridínicos. La banda en 1599 cm⁻¹ de intensidad fuerte es atribuida a la deformación vibracional del anillo piridínico del ligando {(py)₂C(OCH₃)O}⁻. Por otro lado, se observaron bandas en el rango de 3000-3100 cm⁻¹, las cuales se asignan a la frecuencia de estiramiento del grupo C-H del anillo piridínico.

La banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ligando $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}^-$ exhibe una absorción en 1051 cm^{-1} . Por otro lado, se observan las bandas características de la pirazina en 1646 cm^{-1} donde se la asigna a la frecuencia de estiramiento de $\nu(\text{C}=\text{O})$, mientras que para $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ se encuentran en 1409 cm^{-1} . Esto nos indica que el grupo carboxílico se encuentra coordinado al metal $3d$ en forma bidentada, ya que la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ se desplaza hacia frecuencias menores y la banda asociada a $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ se desplaza hacia frecuencias mayores.

Los resultados del microanálisis por EDXS presentan una relación $\text{Re}:\text{Ni} = 1:1$.

Se intentó repetir el procedimiento seguido para la síntesis del compuesto **18** usando otros iones metálicos $3d$ como $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$ en la búsqueda de especies análogas con estos iones, pero no se tuvo éxito. Se intentaron ensayar otras condiciones de síntesis con el objetivo de obtener especies heterobimetálicas $\text{Re}(\text{IV})/\text{M}(\text{II})$ pero tampoco se tuvo éxito. Sin embargo se debe destacar que como parte de este trabajo realizado, en particular en el estudio del sistema $\text{Re}(\text{IV})/\text{M}(\text{II})/(\text{py})_2\text{CO}$, se obtuvieron dos compuestos mononucleares de $\text{Re}(\text{IV})$, $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{OR})\text{O}]\}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ y C_3H_7). En estos compuestos el Re presenta un estado fundamental $S = 0$, por lo cual no presentan interés desde el punto de vista magnético, razón por la cual estos resultados no se incluyen en el cuerpo de esta tesis. Se puede ver una copia del artículo publicado conteniendo estos resultados⁵² en el Apéndice A4.

II.2.5.2 Caracterización estructural

El compuesto **18** cristaliza en un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $\text{C} 1 2/c$. La estructura cristalina de **18** consiste en una unidad tetranuclear aniónica conteniendo dos iones $\text{Ni}(\text{II})$ y dos iones $\text{Re}(\text{IV})$ y cationes HNEt_3^+ .

La unidad aniónica tetranuclear (Figura III.22) está formada por un *core* Ni_2O_2 al cual se unen dos metal-ligandos $[\text{ReCl}_5(\text{pyzc})]^{2-}$, cada uno de estos conectado a uno de los $\text{Ni}(\text{II})$ a través del nitrógeno no coordinado al renio y del oxígeno del carboxilato.

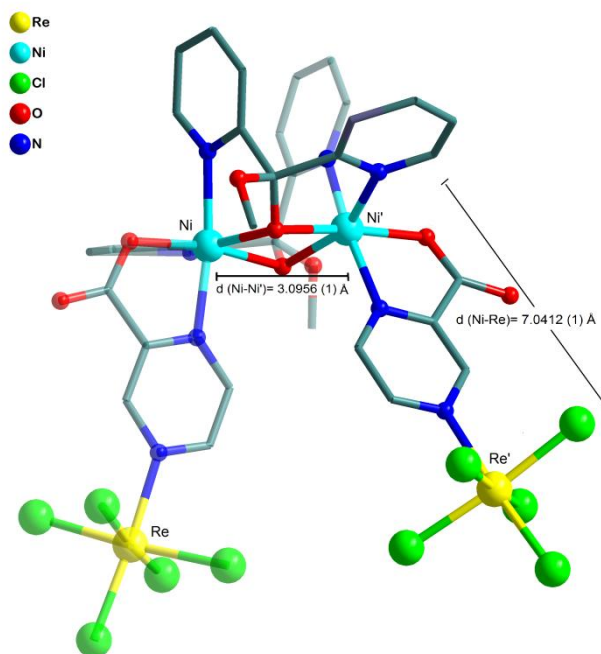


Figura III.22. Compuesto $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Ni}_2\{\text{ReCl}_5(\text{H}_2\text{pyzc})\}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_2]$.

Cada ion de níquel se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado, donde cada uno de ellos está coordinado, por un lado, por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno provenientes de dos ligandos $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}^-$ diferentes (ambos ligandos resultan del ataque del solvente sobre el carbonilo del $(\text{py})_2\text{CO}$), completando su coordinación con un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno provenientes del metal-ligando $[\text{ReCl}_5(\text{pyzc})]^{2-}$. El renio conserva una coordinación similar al que presenta en el precursor $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{H}_2\text{pyzc})]$.

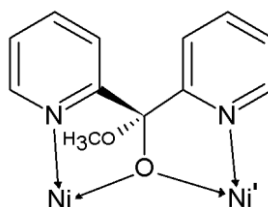
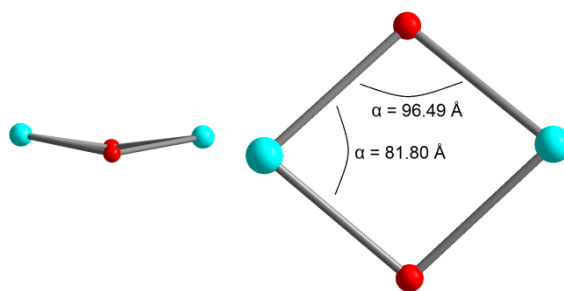
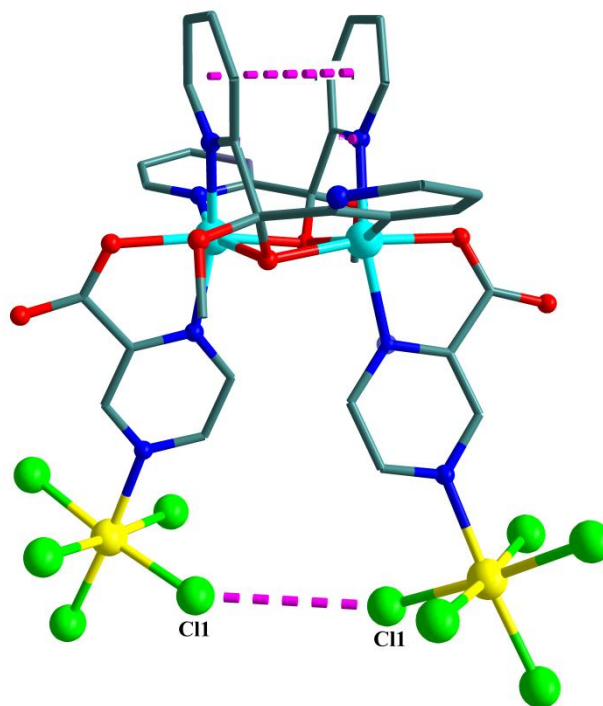


Figura III.23. Modo de coordinación del ligando $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}$ en **18**.

El *core* Ni_2O_2 se caracteriza por ángulos NiONi' y ONiO , con valores de $96,49 (3)^\circ$ y $81,80 (4)^\circ$ respectivamente, (Figura III.24), mientras que el ángulo de torsión NiOONi' es $158,9 (4)^\circ$. La distancia $\text{Ni}\cdots\text{Ni}'$ es de $3,0956 (3) \text{ \AA}$ mientras que la distancia $\text{Ni}\cdots\text{Re}$ es de $7,0412 (1) \text{ \AA}$.

Esquema III.24. Esquema del core Ni_2O_2

Dentro de la unidad tetranuclear se observa una interacción π - π entre los anillos de piridina del ligando $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}$ (3,613(5) Å), mientras que la menor distancia entre los átomos de cloro pertenecientes a dos unidades ReCl_5 diferentes es 3,9838 (9) Å ($\text{Cl1}\cdots\text{Cl1}'$) (Figura III.25).

Figura III.25. Estructura de la unidad tetranuclear del compuesto **18**.

En el empaquetamiento se encuentran distancias $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ intermoleculares de 3,8507(3) Å ($\text{Cl5}\cdots\text{Cl2}^{\text{ii}}$, $\text{ii} = x, 1-y, 0,5+z$) que forman un arreglo monodimensional a lo largo del eje c (Figura III.26).

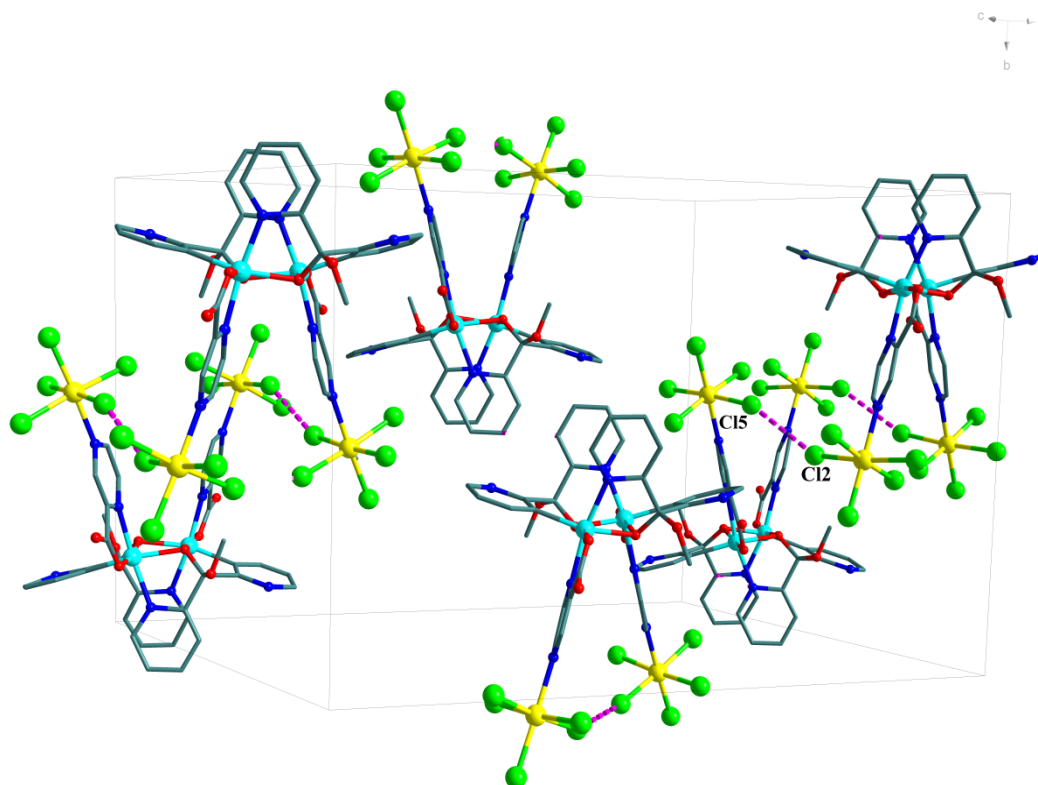


Figura III.26. a) Empaquetamiento cristalino del compuesto **18** visto a lo largo del eje c b) detalle del empaquetamiento en el que se muestra el arreglo monodimensional de interacciones intermoleculares Cl...Cl.

III.2.5.3 Propiedades Magnéticas

La respuesta magnética del compuesto **18** se presenta en la figura III.27 en la forma de $\chi_M T$ versus T. A temperatura ambiente el valor de $\chi_M T$ es $6.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ el cual es levemente superior al esperado para dos Re(IV) ($1.6 - 1.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ cada uno) y dos Ni(II) ($1 - 1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ cada uno). La curva se mantiene con un valor constante cuando desciende la temperatura hasta los 150 K, para luego aumentar hasta presentar un máximo a los 12 K con un valor de $7.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, para luego descender hasta $3,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

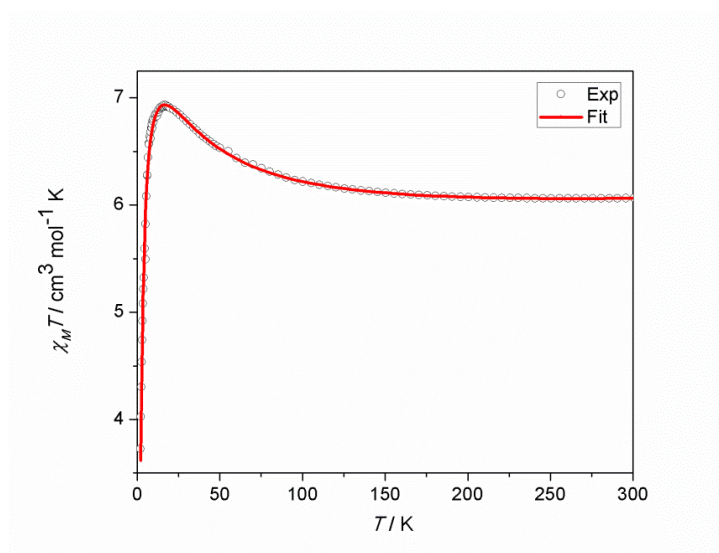


Figura III.27. Curva $\chi_M T$ versus T para el compuesto **18**. (o): Datos experimentales.
(—): Modelo teórico (ver texto).

Este comportamiento indica la presencia de interacciones ferromagnéticas dominantes, mientras que el descenso $\chi_M T$ puede ser debido a los ZFS de ambos iones y/o la presencia interacciones intermoleculares. En base a esto se plantea el Hamiltoniano de la ecuación (3) para analizar el comportamiento magnético del compuesto **18**.

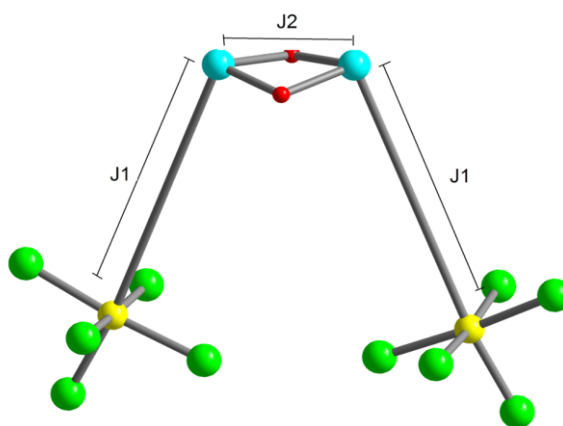


Figura III.28. Esquema de interacciones en el compuesto **18**.

$$H = H_{\text{intercambio}} + H_{\text{ZFS}} + H_{\text{Zeeman}}$$

Ecuación (3)

$$H_{ZFS} = D_{Re} [S_{zRe1}^2 + S_{zRe1'}^2 - 5/2] + D_{Ni} [S_{zNi1}^2 + S_{zNi1'}^2 - 4/3]$$

$$H_{Intercambio} = -J_1(S_{Re1}S_{Ni1} + S_{Re1'}S_{Ni1'}) - J_2(S_{Ni1}S_{Ni2})$$

$$\begin{aligned} H_{Zeeman} = & g_{ReII} \beta H_z (S_{zRe1} + S_{zRe1'}) + g_{NiII} \beta H_z (S_{zNi1} + S_{zNi1'}) + \\ & g_{Re\perp} \beta (H_x S_{xRe1} + H_x S_{xRe1'} + H_y S_{yRe1} + H_y S_{yRe1'}) + \\ & g_{Ni\perp} \beta (H_x S_{xNi1} + H_x S_{xNi1'} + H_y S_{yNi1} + H_y S_{yNi1'}) \end{aligned}$$

En este Hamiltoniano se presentan tres contribuciones: la interacción de los iones con el campo (H_{Zeeman}), la anisotropía de los portadores de espín (H_{ZFS}) y las interacciones magnéticas entre estos, según el esquema planteado en la figura III.28.

Adicionalmente se consideró la presencia de interacciones magnéticas intermoleculares entre los iones Re(IV) de unidades tetranucleares vecinas transmitidas por los contactos Cl...Cl, mediante la aproximación del campo medio a través del parámetro zJ (ecuación 4):

$$\chi = \frac{\chi_{Re2Ni2}}{1 - \frac{2zJ_3}{N\beta^2 g^2} \chi_{Re2Ni2}}$$

Ecuación (4).

En orden de disminuir la sobreparametrización y considerando la correlación existente entre los diferentes parámetros se consideró $g_{Re\parallel} = g_{Re\perp} = g_{Re} = 1,85$ (valor presentado por el Re(IV) en el complejo precursor $(NBu_4)[ReCl_5(Hpyzc)]$), $g_{Ni\parallel} = g_{Ni\perp} = g_{Ni}$ y $D_{Re} > D_{Ni} = 0,35$. En estas condiciones el conjunto de parámetros $g_{Re} = 1,85$, $g_{Ni} = 2,2$, $|D_{Re}| = 12,8 \text{ cm}^{-1}$, $D_{Ni} = 0$, $J_1 = 6,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2,8 \text{ cm}^{-1}$ y $zJ_3 = -0,028 \text{ cm}^{-1}$ reproducen la curva experimental con un buen ajuste. El valor de D_{Re} es del orden pero un poco mayor al encontrado en el compuesto precursor $(NBu_4)[ReCl_5(H_2pyzc)]$, pero se debe tener en cuenta que como se asumió $D_{Ni} = 0$, D_{Re} puede contener algo de información del desdoblamiento a campo cero del níquel. Por otra parte el valor de J_2 positivo está de acuerdo con la correlación encontrada con el ángulo NiONi (ver Sección II), mientras que el valor de $zJ < 0$ responde a la presencia de interacciones intermoleculares de tipo antiferromagnéticas transmitidas por vía Re-Cl...Cl-Re.

III.3 Sección Experimental

II.3.1. Condiciones generales de síntesis

Las síntesis fueron realizadas utilizando solventes y reactivos sin previa purificación. El precursor K_2ReBr_6 fue preparado como lo reporta Charles L. Rulfs y Robert J. Meyeren en ⁵³. Este compuesto fue transformado en la sal de tetrabutilamonio, $(NBu_4)_2[ReBr_5]$ mediante el agregado de una cantidad estequiométrica de NBu_4Br en una solución acuosa de HBr (0.1 M) a temperatura ambiente.

II.3.2. Procedimiento para la síntesis del compuesto $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)] \cdot 2-PrOH$ (**13**)

El compuesto **13** se obtiene al calentar (60-70 °C) una mezcla de $(NBu_4)_2[ReBr_6]$ (0.07 mmol) y ácido 3,5-piridinedicarboxílico (H_2pydc , 1.4 mmol) en 52 mL de 2-propanol/acetona (2:1, v/v). Se agitó por 3 horas hasta que la solución toma color anaranjado intenso. La solución obtenida se dejó reposar a temperatura ambiente en un recipiente tapado. Al cabo de 24 horas, se obtuvieron cristales con forma de agujas de color anaranjado. Se los lavó con 2-propanol (2 x 5 mL) y se dejó secar al aire. Rendimiento = 65%. AE calculado para **13** ($C_{26}H_{49}Br_5N_2O_5Re$): C: 29.52; H: 4.63; N 2.65%. Experimental: C: 29.85; H: 4.65; N: 2.30%. IR (v/cm^{-1} , KBr): 3095 (w), 2964 (m), 2904 (w), 2865 (m), 1731(s), 1706(s), 1470 (m), 1420 (w); 1304 (m); 1238 (m); 1119 (m); 942 (w) y 782 (w).

II.3.3. Procedimiento para la síntesis de los compuestos $(NBu_4)_9\{M_3(H_2O)_2[ReBr_5(pydc)]_3[ReBr_5(Hpydc)]_4[ReBr_5(H_2pydc)]\} \cdot 7H_2O$, M= Dy (**14**), Sm (**15**).

Se disuelve el compuesto **13** $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)]$ (0.35 mmol) y la cantidad equimolar de la sal correspondiente $MCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.35 mmol) en 10 mL de una mezcla de etanol-acetonitrilo (1:1, v/v). La solución anaranjada obtenida se agita por 10 minutos. Luego se adiciona 34 μL de trietilamina 99.5% (w/v), donde no se observa cambio de color. La mezcla se agita por 60 minutos adicionales para luego filtrarla. Se deja en reposo en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. Al cabo de 30 días se obtienen

monocristales con forma de cubo y color anaranjado. Rendimiento: 30% (**14**); 27% (**15**). AE calculado para **14** ($C_{200}H_{363}Br_{40}Dy_3N_{17}O_{41}Re_8$): C: 27.15; H: 4.21; N%: 2.69. Experimental: C: 27.00; H: 4.15; N: 2.70%. AE calculado para **15** ($C_{200}H_{363}Br_{40}Sm_3N_{17}O_{41}Re_8$): C: 27.30; H: 4.16; N: 2.71%. Experimental: C: 27.34; H: 4.11; N%: 2.73. IR (ν/cm^{-1} , KBr) para **14** y **15**: 3098 (w), 2959 (s), 2931 (m), 2872 (s), 16268 (s), 1570 (m), 1466 (m), 1363 (s), 1244 (w), 1124 (m); 1035 (m); 1015 (m); 880; 771 (m); 722 (m) y 432 (m).

II.3.4. Procedimiento para la síntesis del compuesto $(NBu_4)_3[Pr\{(ReBr_5(pydc)_2(H_2O)_2(MeOH)_2)\} \cdot H_2O$ (**16**)

Se disuelve el compuesto **13** $NBu_4[ReBr_5(H_2pydc)]$ (0.35 mmol) y la cantidad equimolar de $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.35 mmol) en 10 mL de una mezcla de metanol-acetonitrilo (1:1, v/v). La solución anaranjada obtenida se agita por 10 minutos. Luego se adiciona 34 μ L de trietilamina 99.5% (w/v), donde no se observa cambio de color. La mezcla se agita por 60 minutos adicionales para luego filtrarla. Se deja en reposo en un recipiente cerrado a temperatura ambiente. Al cabo de 45 días se obtienen monocristales con forma de cubo y color anaranjado. Rendimiento: 23%. AE calculado para **16**. C: 16.51; H: 1.94; N: 1.96%. Experimental: C: 16.70; H: 1.97; N: 2.00%. IR (ν/cm^{-1} , KBr) para **16**.

II.3.4 Procedimiento para la síntesis del compuesto $\{[ReBr_5(H_2pydc)]_8\} \cdot [NiDy(3-MeOsaltN)-(MeOH)(ac)(hfac)_2]_8$ (**17**)

La base de Schiff 3-MeOsalp n^{2-} $[(N,N'$ -propilenbis(3-methoxisalicilideneiminato), se prepara por condensación de o-vainilina (2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) con 1,3-propanediamina.⁴⁶ Los compuestos $Ni(3-MeOsalpN)(H_2O)_2$ y $Dy(ac)(Hhfac)(hfac)_2(H_2O)(MeOH)$ se preparan por procedimientos ya reportados.⁵⁴

El compuesto **17** fue obtenido luego de mezclar $[Ni(3-MeOsalpN)(H_2O)_2]$ (0.02 mmol) y $Dy(ac)(Hhfac)(hfac)_2(H_2O)(MeOH)$ (0.02 mmol) en 20 mL de una mezcla metanol:tricloroacético (1:1 v/v). Luego de 30 minutos de agitación continua, se agrega una solución metanólica de $(NBu_4)[ReBr_5(H_2pydc)]$ (0.01 mmol) desprotonada con 5 μ L de trietilamina 99.5% (w/v). Después de 5 minutos se observó la formación de un precipitado amarillo, el cual se filtró y se solubilizó con el mínimo volumen

de DMF. Se dejó en reposo a temperatura ambiente. Al cabo de una semana se obtuvieron cristales con forma de aguja y de color amarillo. Rendimiento: 19%. AE calculado para **17** ($O_{136}N_{76}C_{364}H_{452}Dy_8Re_8Br_{40}Ni_8$): C: 30.11; H: 3.14; N: 7.33%. Experimental: Sin datos. IR (v/cm^{-1} , KBr) para **17**: 2924 (w), 1644 (s), 1434 (m), 1382 (s), 1294 (m), 1223 (s), 1088 (m), 952 (w), 852 (w), 723 (m) 677 (m) y 631 (w).

II.3.5 Procedimiento para la síntesis del compuesto $(HNEt_3)_2[Ni_2\{ReCl_5(pyzc)\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2]$ (**18**)

El compuesto $(NBu_4)[ReCl_5(Hpyzc)]$ se sintetizó según procedimiento previamente reportado.³⁵

Se disuelve la sal de $Ni(NO_3)_2$ (0.25mmol), $(NBu_4)[ReCl_5(Hpyzc)]$ (0.125mmol) y el $(py)_2CO$ (0.25mmol) en 10 mL de una mezcla metanol-acetonitrilo (1:1). La solución de color amarillo se agita por 10 minutos, sin sufrir alteraciones en el color. La solución se filtra y se trasvasa a un tubo. Se difunden lentamente una solución de trietilamina (9 μ L, 99,5%, w/v) en 10 mL de isopropanol. Se obtienen monocristales en la interfase luego de 7 días. Rendimiento: 11%. AE calculado para **18** ($Re_2Ni_2Cl_{10}C_{46}N_{10}O_8H_{60}$): C: 32.00; N: 8.12; H: 3,48%. Experimental: C: 32,20; N: 8,05; H: 3,50%. IR (v/cm^{-1} , KBr) para **18**: 1646 (s), 1599 (s), 1468 (w), 1375 (m), 1262 (w), 1229 (w), 1067 (m), 1051 (m), 791 (m), 686 (w), 504 (w), 312 (s).

III.4 Referencias

- (1) Vaz, M. G. F.; Cassaro, R. A. A.; Akpinar, H.; Schlueter, J. A.; Lahti, P. M.; Novak, M. A. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20* (18), 5460–5467.
- (2) Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 1986–1995.
- (3) Shah, S. J.; Ramsey, C. M.; Heroux, K. J.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Barco, E. del; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (14), 6245–6253.
- (4) Milios, C. J.; Gass, I. A.; Vinslava, A.; Budd, L.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (16), 6215–6217.
- (5) Rigamonti, L.; Piccioli, M.; Malavolti, L.; Poggini, L.; Mannini, M.; Totti, F.; Cortigiani, B.; Magnani, A.; Sessoli, R.; Cornia, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 5897–5905.
- (6) Yang, E.-C.; Wernsdorfer, W.; Zakharov, L. N.; Karaki, Y.; Yamaguchi, A.;

- Isidro, R. M.; Lu, G.-D.; Wilson, S. A.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (2), 529–546.
- (7) Zaleski, C. M.; Depperman, E. C.; Kampf, J. W.; Kirk, M. L.; Pecoraro, V. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (25), 10022–10024.
- (8) Gonidec, M.; Krivokapic, I.; Vidal-Gancedo, J.; Davies, E. S.; McMaster, J.; Gorun, S. M.; Veciana, J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (8), 4464–4471.
- (9) Huang, W.; Le Roy, J. J.; Khan, S. I.; Ungur, L.; Murugesu, M.; Diaconescu, P. L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2374–2382.
- (10) Feng, P. L.; Beedle, C. C.; Wernsdorfer, W.; Koo, C.; Nakano, M.; Hill, S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (20), 8126–8128.
- (11) Feng, X.; Zhou, W.; Li, Y.; Ke, H.; Tang, J.; Clérac, R.; Wang, Y.; Su, Z.; Wang, E. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (5), 2722–2724.
- (12) Mondal, K. C.; Kostakis, G. E.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (22), 11604–11611.
- (13) Wang, X.-Y.; Avendaño, C.; Dunbar, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3213–3238.
- (14) Sieklucka, B.; Podgajny, R.; Przychodzeń, P.; Korzeniak, T. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (21–22), 2203–2221.
- (15) Przychodzeń, P.; Korzeniak, T.; Podgajny, R.; Sieklucka, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (17–18), 2234–2260.
- (16) Sieklucka, B.; Podgajny, R.; Pinkowicz, D.; Nowicka, B.; Korzeniak, T.; Balanda, M.; Wasitowski, T.; Pelka, R.; Makarewicz, M.; Czaplá, M.; Rams, M.; Gawel, B.; Lasocha, W. *CrystEngComm* **2009**, *11* (10), 2032–2039.
- (17) Song, Y.; Zhang, P.; Ren, X.-M.; Shen, X.-F.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (11), 3708–3709.
- (18) Mironov, V. S.; Chibotaru, L. F.; Ceulemans, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (32), 9750–9760.
- (19) Chiozzzone, R.; González, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (21), 4745–4752.
- (20) Chiozzzone, R.; González, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Armentano, D.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4242.
- (21) Chiozzzone, R.; González, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Armentano, D.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1064–1069.
- (22) Cuevas, A.; Kremer, C.; Hummert, M.; Schumann, H.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Dalton Trans.* **2007**, No. 3, 342–350.
- (23) Gonza, R.; Acosta, A.; Kremer, C.; Armentano, D.; Munno, G. De; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J. **2012**, No. Iv.
- (24) Martinez-Lillo, J.; Armentano, D.; Marino, N.; Arizaga, L.; Chiozzzone, R.; Gonzalez, R.; Kremer, C.; Cano, J.; Faus, J. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 34, 4585–4594.

- (25) Freedman, D. E.; Jenkins, D. M.; Iavarone, A. T.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (10), 2884–2885.
- (26) Harris, T. D.; Bennett, M. V; Clérac, R.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (11), 3980–3988.
- (27) Martínez-Lillo, J.; Kong, J.; Barros, W. P.; Faus, J.; Julve, M.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (44), 5840–5842.
- (28) Martínez-Lillo, J.; Armentano, D.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (44), 14218–14219.
- (29) Martínez-Lillo, J.; Mastropietro, T. F.; Lhotel, E.; Paulsen, C.; Cano, J.; De Munno, G.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Nellutla, S.; Krzystek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13737–13748.
- (30) Pedersen, K. S.; Sigríst, M.; Sørensen, M. A.; Barra, A.-L.; Weyhermüller, T.; Piligkos, S.; Thuesen, C. A.; Vinum, M. G.; Mutka, H.; Weihe, H.; Clérac, R.; Bendix, J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (5), 1351–1354.
- (31) González, R.; Chiozzzone, R.; Kremer, C.; De Munno, G.; Nicolò, F.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (8), 2512–2518.
- (32) Martínez-Lillo, J.; Cañadillas-Delgado, L.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9242–9244.
- (33) Martínez-Lillo, J.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290* (1), 215–237.
- (34) Arizaga, L.; González, R.; Chiozzzone, R.; Kremer, C.; Cerdá, M. F.; Armentano, D.; Munno, G. De; Lloret, F.; Faus, J. *Polyhedron* **2008**, *27* (2), 552–558.
- (35) Arizaga, L.; González, R.; Armentano, D.; De Munno, G.; Novak, M. A.; Lloret, F.; Julve, M.; Kremer, C.; Chiozzzone, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (12), 1835–1845.
- (36) Ishikawa, N. *Polyhedron* **2007**, *26* (9–11), 2147–2153.
- (37) Jia, L.; Chen, Q.; Meng, Y.-S.; Sun, H.-L.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (45), 6052–6055.
- (38) Andruh, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3025–3042.
- (39) Zanello, P.; Tamburini, S.; Vigato, P. A.; Mazzocchin, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *77*, 165–273.
- (40) Atkins, A. J.; Black, D.; Blake, A. J.; Marin-Becerra, A.; Parsons, S.; Ruiz-Ramirez, L.; Schroder, M. *Chem. Commun.* **1996**, No. 4, 457–464.
- (41) Vigato, P. A.; Tamburini, S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (17–20), 1717–2128.
- (42) Vigato, P. A.; Tamburini, S.; Bertolo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (11–12), 1311–1492.
- (43) Gavrilova, A. L.; Bosnich, B. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 349–384.
- (44) Robson, R. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 38, 5113–5131.

- (45) Sutter, J.-P.; Dhers, S.; Costes, J.-P.; Duhayon, C. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11* (10), 1200–1206.
- (46) Pasatoiu, T. D.; Ghirri, A.; Madalan, A. M.; Affronte, M.; Andruh, M. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (24), 9136–9142.
- (47) Alexandru, M.-G.; Visinescu, D.; Madalan, A. M.; Lloret, F.; Julve, M.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (9), 4906–4908.
- (48) Gheorghe, R.; Madalan, A. M.; Costes, J.-P.; Wernsdorfer, W.; Andruh, M. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (20), 4734–4736.
- (49) Gao, T.; Yan, P.-F.; Li, G.-M.; Zhang, J.-W.; Sun, W.-B.; Suda, M.; Einaga, Y. *Solid State Sci.* **2010**, *12* (4), 597–604.
- (50) Sun, W.-B.; Yan, P.-F.; Li, G.-M.; Zhang, J.-W.; Gao, T.; Suda, M.; Einaga, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13* (1), 171–174.
- (51) Towatari, M.; Nishi, K.; Fujinami, T.; Matsumoto, N.; Sunatsuki, Y.; Kojima, M.; Mochida, N.; Ishida, T.; Re, N.; Mrozinski, J. **2013**, *9* (6).
- (52) Pejo, C.; Pardo, H.; Mombrú, A.; Cerdá, M. F.; Gancheff, J. S.; Chiozzzone, R.; González, R. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *376* (1), 105–111.
- (53) Rulfs, C. L.; Meyer, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (17), 4505–4507.
- (54) Towatari, M.; Nishi, K.; Fujinami, T.; Matsumoto, N.; Sunatsuki, Y.; Kojima, M.; Mochida, N.; Ishida, T.; Re, N.; Mrozinski, J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 6160–6178.

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se han sintetizado y estudiado desde el punto de vista estructural y magnético 18 nuevos compuestos de coordinación. Los compuestos obtenidos se han agrupado en dos tipos de acuerdo a los iones metálicos contenidos. Los resultados de compuestos de iones $3d$ se han presentado en la Sección II, mientras que en la Sección III se presentaron compuestos conteniendo Re(IV). En cuanto a los compuestos que sólo contienen iones metálicos de la primera serie de transición se han obtenido especies tetranucleares con estructura tipo cubano y dicubano incompleto a partir del uso del ligando $(py)_2CO$ y un ligando auxiliar. El ligando $(py)_2CO$ ha resultado atacado por el solvente sobre su carbonilo y genera nuevos ligandos tipo gem-diol o hemiacetal cuyas especies desprotonadas son las que coordinan al ion $3d$. En el caso de usar benzoato como ligando auxiliar se obtuvieron los compuestos tipo cubano $[M_4\{(py)_2C(OH)O\}_4\{O_2CPh\}_4]\cdot 2H_2O$ ($M = Ni(\mathbf{1})$ y $Co(\mathbf{2})$). El análisis de sus propiedades magnéticas ha mostrado la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones $M(II)$ las cuales se estimaron a través del uso de modelos que además de incluir los parámetros de intercambio entre los iones consideran la anisotropía individual de estos.

Mediante el uso de picolinato como ligando auxiliar se obtuvieron complejos catiónicos de fórmula general $[M_4(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OR)O\}_2]^{2+}$ con estructura tipo dicubano incompleto con $M = Ni, Co$ y Mn . En el caso del compuesto **4** de $Ni(II)$ con contraion NO_3^- , $R = H$, producto del ataque del agua sobre $(py)_2CO$. En los otros dos compuestos de $Ni(II)$ obtenidos en este trabajo $R = CH_3$, siendo los contraiones nitrato (**3**) y tetrafenilborato (**5**). Estos dos compuestos presentan propiedades magnéticas similares con un estado fundamental $S_T = 0$, dado por la presencia de interacciones antiferromagnéticas dominantes. Los compuestos **6** ($M = Co$) y **7** ($M = Mn$) son isoestructurales con **5**. El compuesto de **6** de $Co(II)$ a diferencia del compuesto **5**, presenta interacciones ferromagnéticas dominantes que llevan a un estado fundamental $S_T = 6$. Las curvas de susceptibilidad AC parecen insinuar una

dependencia con la frecuencia que hace pensar en un fenómeno de relajación lenta que puede ocurrir por debajo de 2 K. Se debe destacar que no se han encontrado reportes de otros compuestos de Co(II) tipo dicubano incompleto que se comporten como SMM. En este sentido sería de interés continuar los trabajos con este sistema en diferentes vías. Una de ellas consiste en intentar medidas magnéticas a ultrabajas temperaturas para verificar si el fenómeno de relajación lenta presenta un mayor desarrollo a temperaturas por debajo de los 2 K. Por otra parte el uso de otros ligandos quelatos NO en lugar de picolinato, así como de otros solventes que ataquen al grupo carbonilo de $(py)_2CO$, pueden llevar a modificaciones en ángulos y distancias de coordinación de los iones Co(II), que aunque sean sutiles, pueden afectar el comportamiento magnético de los dicubanos.

En el sistema $pic^-(py)_2CO$ también se han obtenido compuestos heterometálicos $[M^A_xM^{B_{4-x}}(pic)_2\{(py)_2C(OH)O\}_2\{(py)_2C(OCH_3)O\}_2](BPh_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^A = Ni$, $M^B = Co$, Mn) (**8-11**). Estos compuestos bimetalicos son isoestructurales con los homometálicos anteriores y los valores de x dependen de la mezcla de partida de los iones Ni(II), Co(II) y Mn(II). Este sistema se comporta como una solución sólida y las propiedades magnéticas de estos compuestos dependen del contenido relativo de los metales. A medida que aumenta la cantidad de Ni(II) en los compuestos las curvas magnéticas se hacen más parecidas a la del compuesto **5**. El método de preparación de sistemas de solución sólida aparece entonces como una vía posible para poder regular de forma controlada las propiedades magnéticas en sistemas en que se pueda cambiar el contenido de metales.

También se exploró la síntesis de nuevas especies a partir del ligando $pyCOpyCOpy$, obteniéndose el compuesto trinuclear angular $[Ni_3\{pyC(OEt)(O)pyCOpy\}_2(O_2CPh)_2(EtOH)_2](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ (**12**) el cual presenta interacciones ferromagnéticas.

De acuerdo a los resultados de la Sección II, se observa que las estructuras obtenidas en el sistema $3d/(py)_2CO$ dependen del ligando auxiliar. Se debe tener presente que existen varios compuestos tetranucleares del sistema Ni(II)/acetato/ $(py)_2CO$ que presentan estructura tipo cubano pero ninguna de éstas es análoga a la del compuesto **1**, sin embargo, sí se ha reportado un compuesto con fórmula $[Ni_4\{(py)_2C(OH)O\}_4\{O_2CMe\}_4]$, análoga a la de la unidad tetranuclear de **1**, pero cuya estructura es de dicubano incompleto.¹ Esto da cuenta de que

varios factores contribuyen a que el producto de reacción en estos sistemas sea difícil de predecir, entre estos se encuentran además de los ligandos auxiliares, las condiciones de síntesis y la posibilidad de los ligandos derivados de polipiridilcetonas de presentar diferentes modos de coordinación.

La síntesis de los compuestos presentados en la Sección III se llevó adelante usando complejos mononucleares de renio(IV) como ligandos hacia iones metálicos $4f$ y $3d$. Se sintetizó el nuevo compuesto $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\cdot 2\text{-PrOH}$ (**13**). El ligando H_2pydc se encuentra coordinado al renio a través del nitrógeno piridínico, dejando disponibles los carboxilatos para coordinar hacia otros metales. El comportamiento magnético del compuesto **13** está influido por la presencia de interacciones intermoleculares transmitidas por contactos $\text{Re-Br}\cdots\text{Br-Re}$ y un importante desdoblamiento a campo cero del ion Re(IV) , originado en el efecto conjunto de las distorsiones de la geometría octaédrica y del acoplamiento espín órbita de segundo orden. A partir del uso del compuesto **13** como precursor hacia iones lantánidos se obtuvieron los compuestos $(\text{NBu}_4)_9\{\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReBr}_5(\text{pydc})]_3[\text{ReBr}_5(\text{Hpydc})]_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, con $\text{M} = \text{Dy}$ (**14**) y Sm (**15**), y $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2[\text{ReBr}_5(\text{pydc})][\text{ReBr}_5(\text{Hpydc})]\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**16**) que presentan estructuras en cadena. El derivado de Dy(III) presenta dependencia de la frecuencia en la señal AC a baja temperatura, lo que sugiere un comportamiento de lenta relajación de la magnetización, que dada la ausencia de interacciones entre los portadores de espín, el origen de este fenómeno se debe asociar al Dy(III) , comportamiento tipo *Single Ion Magnet*. El compuesto **13** también ha sido efectivo para la preparación de especies heterotrimetálicas $5d/4f/3d$, llevando a la síntesis del compuesto $\{\text{ReBr}_5(\text{pydc})\}\{\text{NiDy}(3\text{-MeOsalpn})\}$ (**17**) el cual también presenta una estructura en cadenas. Se debe destacar que al comienzo de esta tesis sólo existía reportado un compuesto heterobimetálico de Re(IV) con Gd(III) por lo cual los compuestos **14**, **15**, y **16** son los primeros sintetizados conteniendo los pares Re(IV)/Dy(III) , Re(IV)/Sm(III) y Re(IV)/Pr(III) , mientras que el compuesto **17** es la primera especie trimetálica sintetizada conteniendo Re(IV) , un ion $4f$ y un ion $3d$. Estos resultados muestran que el compuesto **13** es un valioso precursor para la síntesis de nuevas especies $5d/4f$ e $5d/4f/3d$.

Adicionalmente se ha obtenido y estudiado el compuesto tetranuclear $\{\text{ReCl}_5(\text{pyzc})\}_2\{\text{Ni}([\text{(py)}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}]_2)\}$ (**18**) a partir del uso del precursor $[\text{ReCl}_5(\text{pyzc})]^{2-}$, el ligando $(\text{py})_2\text{CO}$ y Ni(II). En este compuesto tetranuclear los dos átomos de níquel están unidos por dos ligandos $[(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}]^-$ y a su vez cada níquel está coordinado a un complejo de Re(IV) observándose interacciones ferromagnéticas entre ambos iones Ni(II) y entre renio y níquel. Esta estrategia de síntesis, en la que se ha usado el complejo de Re(IV) como ligando auxiliar en el sistema Ni(II)/ $(\text{py})_2\text{CO}$, se presenta como una interesante plataforma para el desarrollo de nuevos materiales magnéticos moleculares Re(IV)/ $3d/(\text{py})_2\text{CO}$.

En base a los resultados encontrados y a lo anteriormente discutido, en esta tesis se ha contribuido al estudio y comprensión de propiedades magnéticas de nuevos compuestos de coordinación y al desarrollo de nuevas estrategias de síntesis para estos sistemas.

Referencias

- (1) Efthymiou, C. G.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Boča, R.; Korabic, M.; Mrozinski, J.; Perlepes, S. P.; Bakalbassis, E. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006 (11), 2236–2252.

Anexo A1: Datos cristalográficos

Tabla A1: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (1)

Fórmula molecular	C72 H56 N8 Ni4 O22
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1620.08
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I 42d
Dimensiones de la celda unidad	a = 14.1720(2) Å b = 14.172(8) Å c = 37.9004(8) Å α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	7612.1(3)
Z	4
Densidad (calculada)	1.414 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	1.05 mm ⁻¹
F(000)	3328
Rango de θ	5.03 a 25.03°.
Rango de índices	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -42 ≤ l ≤ 45
N° de reflexiones	40698
Reflexiones independientes	3340 [R(int) = 0.0923]°
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restraints / parámetros	3340 / 0 / 233
GOF en F ²	1.17
R1, wR2 [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0967
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0472, wR2 = 0.102
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min}	0.46 y -0.23 (e.Å ⁻³)

Tabla A2: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (2)

Fórmula molecular	C72 H56 Co4 N8 O20
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1589.01
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I 42d
Dimensiones de la celda unidad	a = 14.3220(10) Å b = 14.3220(10) Å c = 38.3000(10) Å α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	7856.1(8) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.343 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.090 mm ⁻¹
F(000)	3247
Rango de θ	3.22 a 29.58°.
Rango de índices	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 15, -51 ≤ l ≤ 51
N° de reflexiones	38356
Reflexiones independientes	5181 [R(int) = 0.0580]°
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restraints / parametros	5181 / 0 / 232
GOF en F ²	0.973
R1, wR2 [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0852
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0884
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min}	0.530 y -0.254 e.Å ⁻³

Tabla A3: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (3)

Fórmula molecular	C58 H42 N12 Ni4 O18
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1429.80
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71069 Å
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.160(5) Å b = 19.480(5) Å c = 12.859(5) Å α = 90.000(5)° β = 108.452(5)° γ = 90.000(5)°
Volumen (Å ³)	2889.4(18)
Z	2
Densidad (calculada)	1.643 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	1.370 mm ⁻¹
F(000)	1460
Rango de θ	4.734 to 29.180°.
Rango de índices	-16 \leq h \leq 15, -25 \leq k \leq 24, -15 \leq l \leq 15
N° de reflexiones	24902
Reflexiones independientes	6508 [R(int) = 0.0617]
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restraints / parametros	6508 / 0 / 415
GOF en F ²	1.065
R1, wR2 [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0923
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0919, wR2 = 0.1054
$\Delta \rho_{\max}$, $\Delta \rho_{\min}$	0.706 and -0.563 e.Å ⁻³

Tabla A4: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (4)

Fórmula molecular	C60 H58 N14 Ni4 O22
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1591.68
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.895(1) Å b = 12.451(2) Å c = 13.684(7) Å α = 68.640(5)° β = 64.708(5)° γ = 66.473(6)°
Volumen (Å ³)	1633.67(3) Å ³
Z	1
Densidad (calculada)	1.588 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	1.224 mm ⁻¹
F(000)	804
Rango de θ	4.214 to 27.497°
Rango de índices	-15 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17
N° de reflexiones	20753
Reflexiones independientes	7425 [R(int) = 0.0374]
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂
Datos / restraints / parámetros	7425 / 0 / 463
GOF en F2	1.053
R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0782
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.0872
$\Delta \rho_{\max}$, $\Delta \rho_{\min}$	0.474 and -0.516 e.Å ⁻³

Tabla A5: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (5)

Fórmula molecular	C106 H88 B2 N10 Ni4 O16
Masa molecular (g mol ⁻¹)	2014.32
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.912(3) Å b = 23.839(5) Å c = 16.471(3) Å α = 90°. β = 103.34(3)°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	4933.1(17) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.356 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.822 mm ⁻¹
F(000)	2088
Rango de θ	5.02 to 26.37°.
Rango de índices	-16 ≤ h ≤ 16, -29 ≤ k ≤ 29, -20 ≤ l ≤ 20
Nº de reflexiones	72828
Reflexiones independientes	10001 [R(int) = 0.0751]°
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restraints / parametros	10001 / 0 / 630
GOF en F2	1.037
R1, wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1247
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0880, wR2 = 0.1471
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0.615 and -0.398 e.Å ⁻³

Tabla A6: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (6)

Fórmula molecular	C53 H44 B Co2 N5 O9
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1023.60
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.969 Å b = 24.034 Å c = 16.697 Å α = 90°. β = 103.00°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	5071.1 Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.341 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.714 mm ⁻¹
F(000)	2112
Rango de θ	5.005 to 26.371°.
Rango de índices	-14 ≤ h ≤ 16, -28 ≤ k ≤ 30, -20 ≤ l ≤ 20
N° de reflexiones	51733
Reflexiones independientes	10277 [R(int) = 0.0649]°
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂
Datos / restraints / parametros	10277 / 0 / 635
GOF en F2	1.036
R1, wR2 [I > 2 σ(I)]	R1 = 0.0565, wR2 = 0.1311
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.1083, wR2 = 0.1532
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min}	1.137 and -0.529 e.Å ⁻³

Tabla A7: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (7)

Fórmula molecular	C106 H104 B2 Mn4 N10 O21
Masa molecular (g mol ⁻¹)	2095.37
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 13.2464(4) Å b = 23.9541(5) Å c = 16.4882(4) Å α = 90°. β = 105.266(3)°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	5047.2(2) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.379 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.565 mm ⁻¹
F(000)	2176
Rango de θ	1.537 to 24.985°.
Rango de índices	-15<=h<=15, -28<=k<=27, -19<=l<=15
N° de reflexiones	32609
Reflexiones independientes	8822 [R(int) = 0.1850]°
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂
Datos / restraints / parametros	8822 / 0 / 641
GOF en F2	1.051
R1, wR2 [I>2 σ(I)]	R1 = 0.0875, wR2 = 0.2414
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.1411, wR2 = 0.3040
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min}	1.114 and -1.166 e.Å ⁻³

Tabla A8: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (12)

Fórmula molecular	C56 H46 N6 Ni3 O12 O21
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1456.11
Temperatura (K)	120 K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.6155(4) Å b = 13.8326(4) Å c = 20.8393(7) Å α = 92.735° β = 104.967(2)° γ = 111.898°
Volumen (Å ³)	3217.35 (18) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.503 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	1.033 mm ⁻¹
F(000)	2176
Rango de θ	1.537 to 24.985°
Rango de índices	-15 ≤ h ≤ 15, -28 ≤ k ≤ 27, -19 ≤ l ≤ 15
N° de reflexiones	19671
Reflexiones independientes	8822 [R(int) = 0.1850]°
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados on F ₂
restraints / parametros	23 / 857
GOF en F2	1.035
R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0540
R1, wR2 (todos)	wR2 = 0.1602
$\Delta \rho_{\max}$, $\Delta \rho_{\min}$	2.791 y -1.182 e.Å ⁻³

Tabla A9: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (13)

Fórmula molecular	C ₂₆ H ₄₉ Br ₅ N ₂ O ₅ Re
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1056.70
Sistema Cristalino	Triclinic
Grupo Espacial	P-1
Tipo de radiación	MoK α
Temperatura (K)	120
<i>a</i> /Å	11.0324(14)
<i>b</i> /Å	12.3858(9)
<i>c</i> /Å	14.2701(13)
α /°	75.085(7)
β /°	79.992(9)
γ /°	84.153(8)
Volumen de celda/Å ³	1852.2(3)
Z	2
ρ_{calcd} /g cm ⁻³	1.892
Coefficiente de absorción, mm ⁻¹	8.71
Nº de reflexiones	12532
Reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	6551
$\rho_{\text{av}} \gamma_0 \delta \epsilon \theta \epsilon / \equiv$	1.9-25.0
	h = -13→9
	k = -14→14
Rango de Índices	l = -16→16
R_{int}	0.075
Final R_1 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.115
Final $wR(F^2)$ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.334
Final R_1	0.144
Final $wR(F^2)$	0.295
GOF en F2	1.16

Tabla A10: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (14)

Fórmula molecular	$C_{200}H_{363}Br_{40}Dy_3N_{24}O_{41}Re_8$
Masa molecular (g mol ⁻¹)	8840.46
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo Espacial	P-1
Tipo de radiación	MoK α
Temperatura (K)	120
$a/\text{\AA}$	22.9639(4)
$b/\text{\AA}$	26.8859(4)
$c/\text{\AA}$	26.9362(5)
α/\equiv	82.545(1)
β/\equiv	81.95(2)
γ/\equiv	79.128(1)
Volumen de celda/ \AA^3	16079.51(5)
Z	2
$\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1.755
Coefficiente de absorción, mm ⁻¹	8.71
Nº de reflexiones	178874
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	56796
$P_{\text{av}} \delta \epsilon \theta \epsilon/\equiv$	1.7-25.0
	h = -26→27
	k = -32→31
Rango de Índices	l = -32→32
R_{int}	0.087
Final R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.105
Final $wR(F^2)$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.315
Final R_1	0.169
Final $wR(F^2)$	0.260
GOF en F ²	1.07

Tabla A11: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (16)

Fórmula molecular	C128 H180 Br50 N13 O62 Pr4 Re10
Masa molecular (g mol ⁻¹)	9313.96
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 44.110(3) Å b = 10.6837(6) Å c = 19.2942(13) Å α = 90°. β = 114.415(8)°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	8279.5(10) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	7.470 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	41.184 mm ⁻¹
F(000)	17076
Rango de θ	1.972 to 25.026°.
Rango de índices	-34<=h<=52, -12<=k<=8, -22<=l<=19
Nº de reflexiones	16037
Reflexiones independientes	7315 [R(int) = 0.0500]
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂
Datos / restraints / parámetros	7315 / 31 / 416
GOF en F2	1.110
R1, wR2 [I>2 σ(I)]	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1182
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1310
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min}	1.468 and -1.662 e.Å ⁻³

Tabla A12: Parámetros referentes a la recolección de datos y refinamiento del compuesto (17)

Fórmula molecular	C36.40 H45.20 Br4 Dy0.80 N7.60 Ni0.80 O13.60 Re0.80
Masa molecular (g mol ⁻¹)	1452.37
Temperatura (K)	293(2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	I 2/a
Dimensiones de la celda unidad	a = 24.0604(7) Å b = 19.2072(3) Å c = 28.2722(6) Å α = 90°. β = 105.060(3)°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	12616.8(5) Å ³
Z	10
Densidad (calculada)	1.912 Mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	6.618 mm ⁻¹
F(000)	7008
Rango de θ	1.854 a 29.6°.
Rango de índices	(-)33<=h<=33 -26<=k<=26 -38<=l<=39
N° de reflexiones	193575
Reflexiones independientes	16913 [R(int) = 0.0727]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ₂
Datos / restraints / parametros	16913 / 0 / 683
GOF en F ₂	1.082
R1, wR2 [I>2 σ(I)]	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1056
R1, wR2 (todos)	R1 = 0.0837, wR2 = 0.1264
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min}	3.603 y -2.372 e.Å ⁻³

Anexo A2: Técnicas utilizadas

Técnicas de caracterización

- Análisis elemental de elementos livianos

Los porcentajes de elementos químicos carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN) fueron determinados utilizando el espectrómetro Analizador Elemental Thermo Flash 2000, de Facultad de Química, Udelar.

- Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción en la región del infrarrojo fueron obtenidos utilizando los espectrómetros: Bomen M-102 (Facultad de Química, Udelar) y Spectrum One (Instituto de Química, UFF). Los mismos se encuentran representados por transmitancia (%) en función del número de onda (cm^{-1}).

- Difracción de rayos X de monocristal

Las estructuras cristalinas fueron determinadas en: 1) Laboratorio Multidisciplinario de Cristalografía (LABCRI) de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando el Difractómetro Oxford Gemini A Ultra con monocromador de grafito e irradiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.717073 \text{ \AA}$). Recolección, integración y reducción de datos se realizan con el programa CrysAlisPRO. Resolución y refinamiento de estructuras se realiza con los programas SHELXS, SHELXL Y SIR2004 utilizando la plataforma WinGx;

2) Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física de la Universidad Federal Fluminense (UFF) utilizando un Difractómetro Bruker KAPPA CCD con monocromador de grafito e irradiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.717073 \text{ \AA}$). Los parámetros finales de celda unidad se obtienen mediante el programa DIRAX y la integración de las reflexiones se lleva a cabo en el programa EVALCCD. La corrección por absorción utilizando las reflexiones

equivalentes fue llevada a cabo en el programa SADABS. La resolución y el refinamiento de la estructura fueron realizadas con los programas SHELXS, SHELXL Y SIR2004 utilizando la plataforma WinGx;

3) Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Bordeaux, utilizando el Difractómetro Bruker APEX II con un monocromador de grafito e irradiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.717073 \text{ \AA}$). La colección, integración y reducción de los datos se realizan con el programa Denzo y Scalepack (Kappa CCD) y programas (APEX) de BRUKER SUITS. La resolución y el refinamiento de la estructura fueron realizadas con los programa, SHELX97 Y SIR97 utilizando la plataforma WinGx;

4) Laboratorio del Departamento de Química y Tecnología Química de la Universidad de Calabria, utilizando el Difractómetro Bruker-Nonius APEX II CCD area con un monocromador de grafito e irradiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.717073 \text{ \AA}$). La recolección, integración y reducción se realiza con los programas SAINT y SADABS. La resolución estructural e lleva a cabo con el programa SHELXS y el refinamiento estructural con SHELXL-2013.

Las figuras de las estructuras cristalinas fueron preparadas en los programas gráficos Mercury y Diamond para Windows.

Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas fueron realizadas en: 1) magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Cryogenics SX-600 del Laboratorio de Bajas Temperaturas del Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro (LBT-UFRJ); 2) Quantum Design SQUID de la Universidad de Valencia. Las medidas de susceptibilidad magnética fueron llevadas a cabo en un rango de temperatura de 2-300 K bajo campos de 1000 Oe, midiéndose también a campos más bajos (20- 250 Oe) entre 2K y 30k para asegurar condiciones de no saturación. En el caso del compuestos **6** se midió a 10kOe y 250kOe. Todas las medidas presentadas se encuentran corregidas por el diamagnetismo de los átomos a través de las constantes de Pascal.

Las medidas de susceptibilidad AC se realizaron en un sistema Quatum Design PPMS modelo 6000 con la opción de ACMS. Las medidas de AC se realizan a bajas temperaturas con campos oscilando entre 5 y 10 Oe a frecuencias que van entre los 10Hz y 10KHz. Las medidas de AC permiten analizar la susceptibilidad dinámica mediante la aplicación de un campo magnético oscilante. La susceptibilidad dinámica es una cantidad compleja con una componente real (dispersión) y una imaginaria (absorción) que dependen de la frecuencia angular ($\omega = 2\pi\nu$) del campo magnético oscilante, $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$. La componente real, χ' , está en fase con el campo AC, mientras que la componente imaginaria, χ'' , se encuentra fuera de fase.

Ajuste de datos magnéticos

El ajuste de datos magnéticos fue realizado en el programa MagProp, disponible en la plataforma DAVE.¹

Microanálisis por sonda EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

El microanálisis por sonda EDXS (Vantage-Noran) montada en microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 Low Vacuum se realiza en Facultad de Ciencias, UdelaR.

Referencias

R.T. Azuah, L.R. Kneller, Y. Qiu, P.L.W. Tregenna-Piggott, C.M. Brown, J.R.D. Copley, R.M. Dimeo, J. Res. Natl. Inst. Stan. Technol. 2009, 114, 341.

Anexo A3: Aspectos básicos de magnetismo

El resultado obtenido de una medida magnética de una muestra es el momento magnético. Para muestras macroscópicas se utiliza el término magnetización, \vec{M} , que está definida como la sumatoria de todos los momentos magnéticos dividido por el volumen. De acuerdo al signo que tome la magnetización, las sustancias se clasifican en diamagnéticas o paramagnéticas. Estos son los dos comportamientos magnéticos fundamentales de la materia.

Cuando en el sistema no existe dirección preferencial de la magnetización (sistema isotrópico), la respuesta del sistema frente a un campo magnético H , está dada por la susceptibilidad magnética, χ :

$$\chi = \frac{dM}{dH}$$

La susceptibilidad magnética molar total de una muestra se encuentra definida por la contribución paramagnética (χ_p) y diamagnética del sistema (χ_d).

El diamagnetismo es una propiedad intrínseca a toda la materia y surge de la interacción del campo magnético con capas electrónicas completas en los átomos que constituyen al material. Los valores de χ_D son relativamente bajos, del orden de $-(1-100) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; son independientes de la intensidad del campo y generalmente también de la temperatura.

El paramagnetismo es una consecuencia de la interacción del campo magnético aplicado a una sustancia con los momentos angulares (de espín y orbital) de los electrones desapareados de los átomos que la componen. Es por esto que es una característica de muchos compuestos de coordinación de metales de transición. La magnetización en un compuesto paramagnético es de signo positivo. La susceptibilidad paramagnética (χ_p) presenta valores de $(1-100) \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, o sea unas cien veces mayor que la susceptibilidad diamagnética.

De forma contraria a lo que ocurre con la susceptibilidad diamagnética, la susceptibilidad paramagnética molar depende de la temperatura según la Ley de Curie.

$$\chi_p = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3k_B T} S(S+1) = \frac{C}{T}$$

Se define N , μ_B y k_B como el número de Avogadro, magnetón de Bohr y constante de Boltzmann respectivamente. Para un compuesto paramagnético, el producto $\chi_p T$ es constante e igual a la llamada constante de Curie. Esta ley es válida para los casos donde el sistema no se encuentre saturado. La magnetización de un material paramagnético en función del campo magnético externo se encuentra descrita por la función de Brillouin.

$$\vec{M} = N\mu_B g S B(\gamma)$$

$$B(\gamma) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left[\frac{\gamma(2S+1)}{2S}\right] - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{\gamma}{2S}\right)$$

$$\gamma = g\mu_B SH/k_B T$$

Existen muchas situaciones en que la ley de Curie no se cumple estrictamente. Una de las causas de esas desviaciones es la presencia de niveles de energía cuya población cambie apreciablemente en el intervalo de temperatura de medida, o que H sea comparable o mayor que kT . También puede ocurrir que se presenten interacciones magnéticas entre iones paramagnéticos, lo que puede ser otro factor que provoque desviaciones.

Como aproximación más simple, el comportamiento observado a campos pequeños puede representarse por medio de una modificación a la ley de Curie, que se conoce como *ley de Curie-Weiss*

$$\chi = C/(T-\theta)$$

El término de corrección θ tiene unidades de temperatura. Para θ negativo, existe presencia de un comportamiento antiferromagnético, mientras que para valores positivos el comportamiento es ferromagnético.

En algunos sistemas, la distancia entre los sitios portadores de momento magnético de spin permite la sobreposición de los orbitales magnéticos con la simetría adecuada, llevando a una interacción entre los mismos. Existen dos tipos de interacción ferromagnéticas y/o antiferromagnéticas. En la interacción ferromagnética los momentos magnéticos de espín se encuentran alineados de forma paralela, mientras que en la interacción antiferromagnética se observan los momentos magnéticos de espín ordenados de forma antiparalela. Adicionalmente, si estos momentos magnéticos de spin presentan módulos diferentes, se puede observar un momento resultante.

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

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

Contribución espín-orbita

El momento magnético de un sistema presenta un componente orbital (\vec{L}) y un componente de espín (\vec{S}). Se define mediante la siguiente ecuación:

$$H_{S-O} = \Lambda(L,S) (\vec{L}) \cdot (\vec{S})$$

Donde Λ es la constante de acoplamiento de spin-orbita (10^2 a 10^4 K). El acoplamiento de espín-orbita se desdobra en multipletes caracterizados por el número cuántico J .

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$$

$$\vec{\mu} = -g_j \mu_b \vec{J}$$

$$\vec{g}_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Magnitudes de las interacciones magnéticas

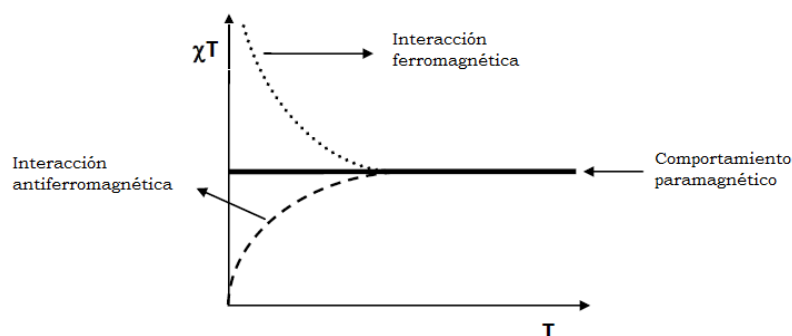
La interacción magnética entre dos espines electrónicos \vec{S}_1 y \vec{S}_2 , ocurre cuando las funciones de onda son superpuestas. Se describe el acoplamiento utilizando el siguiente hamiltoniano:

$$H = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Cuando se obtiene un J negativo representa una interacción antiferromagnética, mientras que para un J positivo la interacción es ferromagnética. En el caso de que J es igual a 0 indica que no ocurre interacción magnética.

Curva del producto de χT en función de la temperatura

La representación del producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura en función de la temperatura permite identificar fácilmente la naturaleza de las interacciones predominantes en el compuesto. En el siguiente gráfico genérico se representa una comparación entre los compuestos que presentan interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas en relación al comportamiento paramagnético.



Perfiles de las curvas χT versus T en muestras con diferentes tipos de interacciones magnéticas. Figura adaptada de la Tesis de Doctorado del Dr. Guedes.

Magnetic Properties

Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Novel Heterobimetallic Rhenium(IV)–Dysprosium(III) Chain

Carolina Pejo,^[a] Guilherme P. Guedes,^[b] Miguel A. Novak,^[c] Nivaldo L. Speziali,^[d] Raúl Chiozzone,^[a] Miguel Julve,^[e] Francesc Lloret,^[e] Maria G. F. Vaz,^[f] and Ricardo González^{*[a]}

Abstract: The use of the mononuclear rhenium(IV) precursor $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]^-$ ($\text{H}_2\text{pydc} = 3,5\text{-pyridinedicarboxylic acid}$) as a metalloligand towards dysprosium(III) afforded the first heterobimetallic $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ complex. Crystal structures and static and dynamic magnetic properties of both rhenium-containing species are reported herein. The 5d–4f compound shows an extended 1D structure and the AC magnetic measurements reveal frequency dependence at low temperature suggesting slow relaxation of the magnetization.

Slow magnetic relaxation phenomena observed in discrete complexes (single molecule magnets, SMMs) as well as in chain compounds (single chain magnets, SCMs) have lately attracted much attention in the scientific community.^[1] The interest in the study of the unusual quantum physics involved in this phenomena^[2] and the potential technological use of these systems as high density storage devices^[3] or qubits for quantum computing^[4] have stimulated the synthesis of a large number of new magnetic systems. The study of a wide variety of spin topologies is a key step for the comprehension and control of the magnetic anisotropy, on which the slow relaxation de-

pends. The simpler approach to accomplish a highly anisotropic polynuclear compound is to choose the appropriate paramagnetic metal ions. Most of the compounds exhibiting SMM or SCM behavior contain 3d ions such as Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} and Ni^{II} .^[5] Trivalent lanthanide cations such as Dy^{III} , Tb^{III} and Ho^{III} have also been studied in homometallic compounds and in 3d–4f mixed systems.^[6] Although magnetic studies on 4d–4f or 5d–4f compounds are comparatively scarce, the interesting results obtained employing the heavier transition metal ions as spin carriers have stimulated their use as building blocks to prepare complex magnetic heterometallic architectures.^[7] The rich coordination chemistry of the second and third transition series elements is the suitable platform for in-depth exploration of this 4d/5d strategy in molecular magnetism which may contribute to a full understanding of anisotropy and interaction mechanisms. This strategy requires the design and synthesis of appropriated new 4d/5d metal-containing building blocks, which play a substantial role in the crystal engineering process to follow, in order to obtain new heterometallic species.

In this respect, rhenium(IV) is an interesting choice among the potential candidates of the heavier transition elements. Re^{IV} is a 5d³ ion, with three unpaired electrons in the most common six-coordinate environment. The high value of the spin-orbit coupling constant (λ ca. 1000 cm⁻¹ in the free ion) accounts for the magnetic anisotropy in the $S=3/2$ ground spin state. Additionally, the greater diffuseness of its magnetic orbitals causes a large degree of spin delocalization on the peripheral ligands that leads to a strengthening of the magnetic interactions.^[8] All of these features have been described in mono- and polynuclear Re^{IV} -based species, some of them show magnetic ordering, SMM and SCM behavior.^[9–13]

Recently, the first $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-4f}$ mixed compound was reported, with the isotropic Gd^{III} ion as the lanthanide element.^[14] As far as we know, no other rhenium(IV)-lanthanide compounds have been reported. So, the idea to assemble this 5d ion with lanthanide cations possessing large single-ion anisotropy appears especially attractive as a way to achieve highly anisotropic molecules.

In this context, we explored the chemistry of rhenium(IV) and dysprosium(III). Bearing in mind the Re^{IV} ability to interact with the pyridinic nitrogen atoms on one hand and the coordination preference of the lanthanide cations for the carboxylate oxygen atoms at the other, we have prepared the new rhenium(IV) building block $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})]\cdot 2\text{-PrOH}$ (**1**) [$\text{H}_2\text{pydc} = 3,5\text{-pyridinedicarboxylic acid}$] and subsequently used it as

[a] C. Pejo, Dr. R. Chiozzone, Dr. R. González
Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Química
Universidad de la República, Av. General Flores 2124
Montevideo (Uruguay)
E-mail: rgonzale@fq.edu.uy

[b] Dr. G. P. Guedes
Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
23890-000 Seropédica, Rio de Janeiro (Brazil)

[c] Prof. M. A. Novak
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
21941-972 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brazil)

[d] Dr. N. L. Speziali
Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais
31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais (Brazil)

[e] Prof. M. Julve, Prof. F. Lloret
Departamento de Química Inorgánica/Instituto de Ciencia Molecular
Facultat de Química de la Universitat de València
Dr. Moliner 50. València (Spain)

[f] Dr. M. G. F. Vaz
Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense
24020-141 Niterói, Rio de Janeiro (Brazil)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201500168>.

a metalloligand towards the Dy^{III} cation to afford the first heterobimetallic Re^{IV}-Dy^{III} compound (NBu₄)₉[Dy₃(H₂O)₂-[ReBr₅(pydc)]₃[ReBr₅(Hpydc)]₄[ReBr₅(H₂pydc)]]·7H₂O (**2**). Herein we report the synthesis, the crystal structure and the magnetic properties of **1** and **2**.

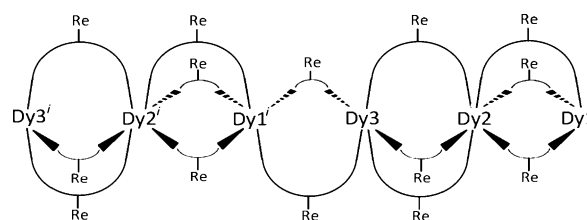
Compound **1** was obtained by direct reaction between (NBu₄)₂[ReBr₆] and an excess of H₂pydc in a 2-PrOH/Me₂CO mixed solvent (see the Supporting Information). The crystal structure of **1** consists of discrete [ReBr₅(H₂pydc)]⁻ complex anions, NBu₄⁺ cations and 2-PrOH crystallization molecules.

Each rhenium(IV) ion is coordinated to the H₂pydc ligand through the pyridinic nitrogen atom and its coordination sphere is filled by five bromide ions in a distorted octahedral environment. The Re–N [2.322(13) Å] and Re–Br [average value 2.4892(18) Å] bond lengths (see the Supporting Information, Table S2) agree with those previously reported for related rhenium(IV) compounds.^[15] The regular alternating Br···Br contacts [3.732(2) Å for Br1···Br1ⁱ; *i* = -*x*, -*y*, -*z*] and O–H···O type hydrogen bonds between the carboxylic groups of H₂pydc ligands (Figure 1 and Table S3 in the Supporting Information) lead to a supramolecular chain growing along the crystallographic *c* axis. As the carboxylic groups of H₂pydc are not involved in the coordination to the rhenium atom, compound **1** has a strong potential as a tecton in crystal engineering and molecular magnetism, as will be shown below.

The reaction of **1** and DyCl₃·6H₂O in the presence of NEt₃ in MeCN/EtOH mixed solvent afforded compound **2**. The X-ray diffraction studies show that **2** consists of anionic chains of formula {Dy₃(H₂O)₂[ReBr₅(pydc)]₃[ReBr₅(Hpydc)]₄[ReBr₅(H₂pydc)]⁹⁻ (Figure 2 and Scheme 1), NBu₄⁺ cations and crystallization water molecules.

Three dysprosium(III) (Dy1–Dy3) and eight rhenium(IV) (Re1–Re8) crystallographically independent cations occur in **2**. The Dy1–Dy2 pair is connected by three Re-containing metalloligands (one [ReBr₅(Hpydc)]²⁻ and two [ReBr₅(pydc)]³⁻ units), the Dy2–Dy3 pair is also connected by three [ReBr₅(H_{*n*}pydc)]^{(3-*n*)-} but each one with a different protonation (*n* = 0, 1 and 2), while the Dy3–Dy1^{*i*} pair is bridged by two [ReBr₅(Hpydc)]²⁻

units (*i* = *x* + 1, *y*, *z*). Therefore, the anionic system in **2** can be described as a central extended linear motif of Dy^{III} ions with the rhenium metalloligands peripherally disposed and providing the support to the whole chain arrangement, which runs parallel to the crystallographic *a* axis. The presence of three Dy^{III} ions and the differences in the degree of protonation of the eight [ReBr₅(H_{*n*}pydc)]^{(3-*n*)-} moieties lead to an overall negative charge of the chain, which is finally balanced by nine NBu₄⁺ counterions. It is very important to highlight that compound **2** is the first example of a Re^{IV}-4f chain.



Scheme 1. Idealized structure of the complex anionic chain in **2**.

All the dysprosium(III) ions are eight-coordinate in a distorted square antiprism surrounding, while the rhenium(IV) ions keep a distorted octahedral geometry similar to that found in **1**. The Dy1 and Dy3 environments are built by three monodentate and two didentate H_{*n*}pydc^{(2-*n*)-} ligands and one water molecule, while that of Dy2 is defined by four monodentate and two didentated H_{*n*}pydc^{(2-*n*)-} ligands. The average Dy–O_{carboxylate} and Dy–O_w lengths are 2.365(15) and 2.275(18) Å, respectively. The didentate H_{*n*}pydc^{(2-*n*)-} ligands linked to Dy1, Dy2 and Dy3 ions are in a *cis* configuration. Careful analysis of the C–O bond lengths in the bridging ligands confirmed that some of the carboxylate groups remain protonated and, in these cases, the coordination to dysprosium metal ions takes place through the carbonyl group (C=O). The carboxylic groups are involved in intramolecular hydrogen bonding with an oxygen atom from a neighboring carboxylate group coordinated to the

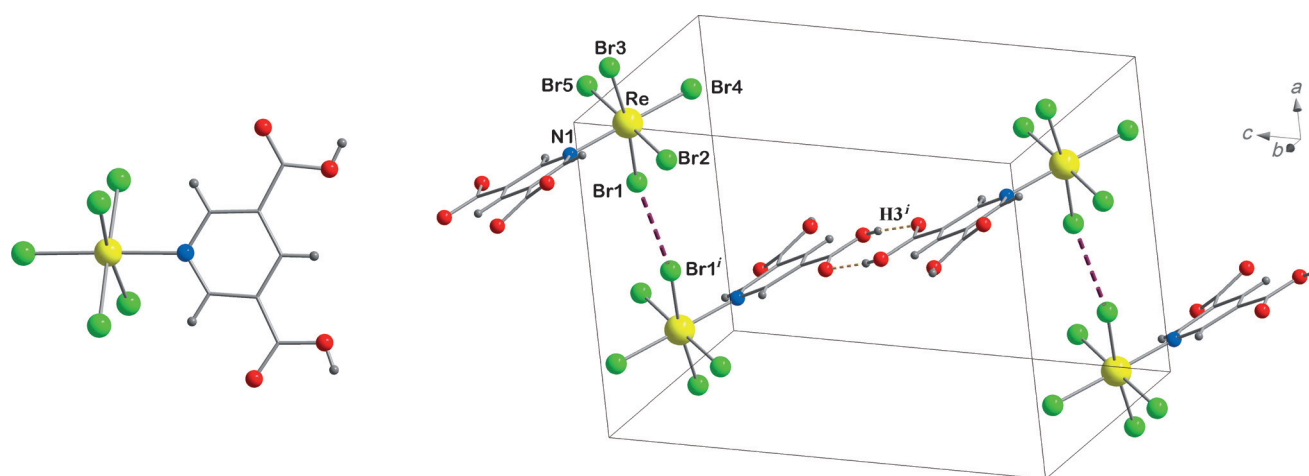


Figure 1. Perspective drawing of the structure of the [ReBr₅(H₂pydc)]⁻ anion of **1** (left); crystal packing of **1** (right). The anions are grouped by pairs through hydrogen bonds (dotted lines). The magnetically relevant shortest Br···Br contacts are shown as dashed lines. The organic cations and the solvent molecules were omitted for the sake of clarity.

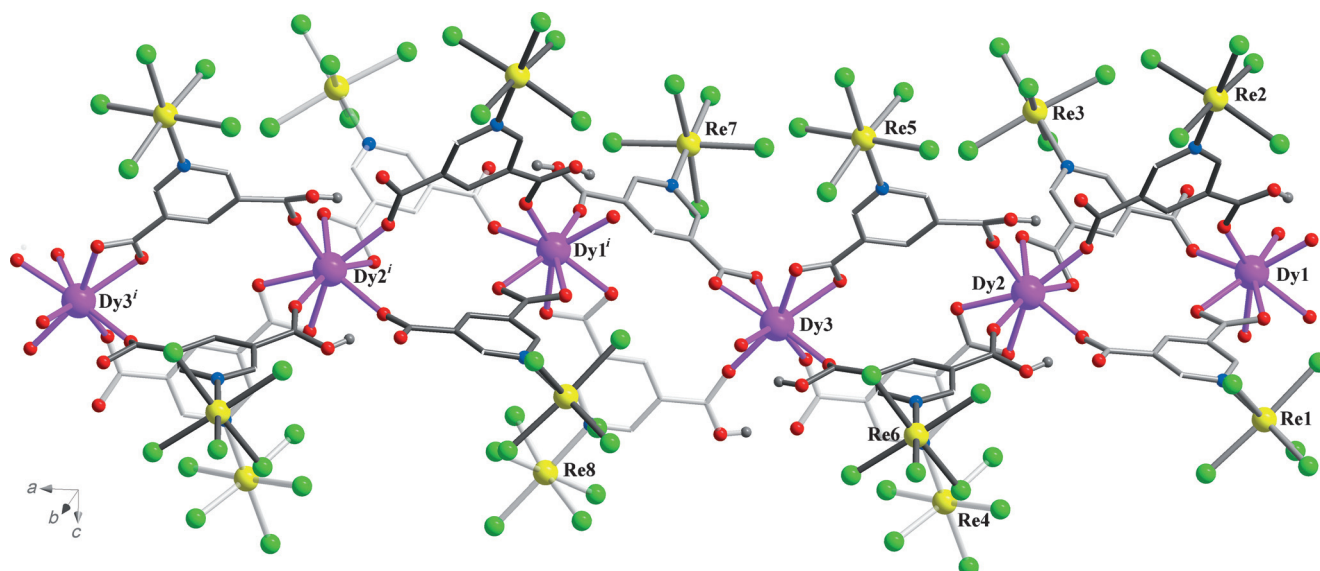


Figure 2. Perspective view of a fragment of the anionic chain $[\text{Dy}_3\{\text{ReBr}_5(\text{pydc})\}_3\{\text{ReBr}_5(\text{Hpydc})\}_4\{\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pydc})\}]^{3-}$ of **2**. The hydrogen atoms on pyridine rings have been omitted for the sake of clarity. See Table S2 in the Supporting Information for selected bond lengths and angles.

same metal ion (Dy1, Dy2 and Dy3) in a face-to-face configuration or with the coordinated water molecule (on Dy1 and Dy3; see Figure S1 and Table S3 in the Supporting Information for lengths and angles). The intrachain Dy1...Dy2, Dy2...Dy3 and Dy3...Dy1ⁱ lengths are 8.060(1), 8.004(1) and 7.704(1) Å ($i = x + 1, y, z$), respectively, whereas the shortest intrachain rhenium-dysprosium separations cover the range 7.947(2) to 9.119(2) Å. The crystal packing is further stabilized by a network of hydrogen bonds involving the crystallization water molecules, carboxylate oxygen atoms and bromo ligands. The NBu_4^+ bulky cations ensure the separation between adjacent chains, the shortest interchain distance being 6.793(6) Å [Br8(on Re2)...Br22ⁱⁱ(on Re5ⁱⁱ); $ii = -x, -y, -z$; see Figure S2 in the Supporting Information].

The magnetic properties of compound **1** under the form of χ_M and $\chi_M T$ versus T per two Re^{IV} ions are shown in Figure 3. At room temperature, $\chi_M T$ is $3.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value which is as expected for a pair of magnetically non-interacting Re^{IV} ions ($S = 3/2$, $g \approx 1.8$ – 1.9). Upon cooling, the $\chi_M T$ curve remains nearly constant until 80 K, then quickly decreases and it almost vanishes at lower temperatures. The susceptibility curve (χ vs. T) exhibit maxima at 6 K. These last features reveal the presence of intermolecular antiferromagnetic interactions in compound **1**. With these considerations in mind, the experimental magnetic data were analyzed through the theoretical expression for the magnetic susceptibility derived from the following Hamiltonian:

$$H = D[S_{z\text{Re}1}^2 + S_{z\text{Re}2}^2 - 5/2] + g_{\parallel}\beta H_z(S_{z\text{Re}1} + S_{z\text{Re}2}) + g_{\perp}\beta(H_x S_{x\text{Re}1} + H_x S_{x\text{Re}2} + H_y S_{y\text{Re}1} + H_y S_{y\text{Re}2}) - J(S_{\text{Re}1} S_{\text{Re}2}) \quad (1)$$

This model considers that adjacent anions interact through the magnetically relevant shortest intermolecular Br1...Br1ⁱ contacts (Figure 1), affording dinuclear motifs. J is the magnetic coupling, while $2D$ is the zero field splitting parameter (energy

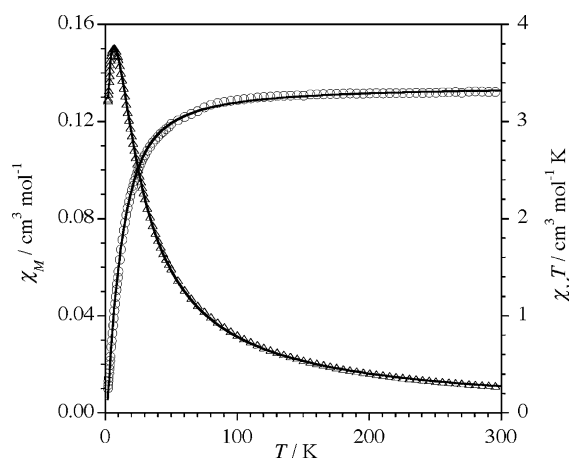


Figure 3. Magnetic properties of **1** under the form of χ_M (Δ) and $\chi_M T$ (\circ). χ_M is the molar magnetic susceptibility per two Re^{IV} ions: (Δ , \circ) experimental; (solid lines) best-fit curves through the Hamiltonian of Equation (1).

gap between the $\pm 3/2$ and $\pm 1/2$ Kramers doublets), both factors being responsible for the decrease in $\chi_M T$ at low temperatures. The $^4A_{2g}$ ground term receives second-order orbital contributions by mixture with excited states, which determine $g < 2$ and (together with structural distortions) the anisotropy manifested by D . The magnetic properties are well reproduced considering $g = 1.90(1)$, $D = 13.4(2) \text{ cm}^{-1}$ and $J = -1.45(3) \text{ cm}^{-1}$ ($g = g_{\perp} = g_{\parallel}$ was assumed in order to avoid over-parametrization).

The magnetic properties of **2** under the form of $\chi_M T$ versus T plot (χ_M is the magnetic susceptibility per $[\text{Re}^{\text{IV}}]_8[\text{Dy}^{\text{III}}]_3$ unit) are shown in Figure 4. The $\chi_M T$ at 300 K is $53.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value which is slightly lower than that expected for eight rhenium(IV) ($S_{\text{Re}} = 3/2$, $g \approx 1.8$, $\chi_M T_{\text{Re},300\text{K}} \approx 1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) and three dysprosium(III) ($^6H_{15/2}$ ground state with $g_J = 4/3$, $\chi_M T_{\text{Dy},300\text{K}}$

$\approx 14.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) magnetically isolated ions ($\chi_M T_{2,300\text{K}}$ ca. $54.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K} = 14.17 \times 3 + 1.5 \times 8$). Upon cooling, $\chi_M T$ remains practically constant down to 80 K and then decreases at lower temperatures to reach a value of $39.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 1.9 K.

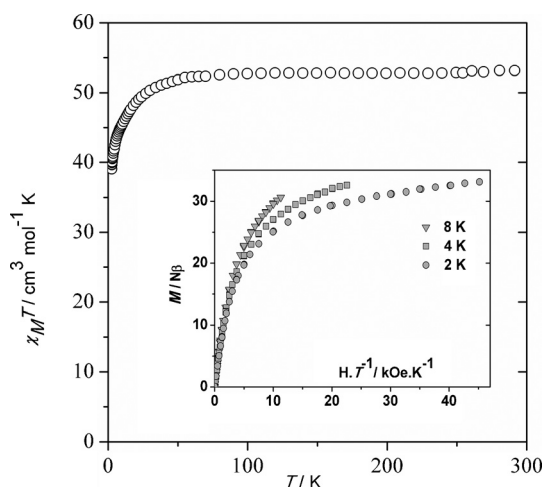


Figure 4. Thermal dependence of $\chi_M T$ for **2**. Inset: reduced magnetization for **2** at 8, 4 and 2 K.

Several factors may contribute to the decrease of the $\chi_M T$ values for low temperatures: 1) ZFS of Re^{IV} , 2) thermal depopulation of crystal field split sublevels m_j on the orbitally degenerated Dy^{III} , and 3) magnetic interactions between spin carriers. The number of parameters that should be included in a model that considers all these factors in the chain topology of **2**, and particularly, the complicated thermal dependence of the electronic population in the lanthanide ion, prevent a meaningful fitting of the magnetic data through a theoretical model.

On the other hand, the expected value for $\chi_M T$ at low temperatures, according to the molecular composition and in absence of magnetic interactions, is $38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (for a magnetically isolated Re^{IV} ion at low temperature a value of ca. $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ can be predicted,^[8] and in the case of Dy^{III} ions in isolated mononuclear compounds a $\chi_M T$ value of about $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ is obtained^[16]). This value is very close to the experimental $39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2.0 K measured for **2**. The small difference between the calculated and experimental values and the approximate character of the former, prevent speculation about the presence of the expected weak magnetic interactions between Re^{IV} and Dy^{III} ions, transmitted through the extended pyridine dicarboxylate ligand. Taking into account the participation of the diffuse 5d orbitals, this interaction should be the greatest in the complex, while the other kind of possible interactions can be disregarded. In contrast with other Re^{IV} compounds in which intermolecular interactions are fundamental to account for the magnetic properties,^[13,15] the large separation between bromide ligands of neighboring rhenium(IV) centers in **2** excludes the possibility of any significant magnetic interactions between them mediated by $\text{Br}\cdots\text{Br}$ contacts (the shortest distance is $6.433(5) \text{ \AA}$ for $\text{Br}39\cdots\text{Br}16$, see Fig-

ure S2 in the Supporting Information). The magnetic interactions involving lanthanide ions are in general quite small due to the internal distribution of f electrons. In this sense no appreciable magnetic interactions between the Dy^{III} of **2** connected through the extended $\text{OC}(\text{CCC})\text{CO}$ pathway should be expected.

The reduced magnetization at low temperatures (inset of Figure 4) has a rapid increase with increasing field below 10 kOe and then follows a steady increase up to $33 \text{ N}\beta$ (2 K), $32 \text{ N}\beta$ (4 K) and $31 \text{ N}\beta$ (8 K) at 90 kOe. These values, lower than those of saturation [$10 \text{ N}\beta$ per each Dy^{III} and $1.6\text{--}1.8 \text{ N}\beta$ per each Re^{IV}], together with the fact that reduced magnetizations are not superposed, reveal the presence of magnetic anisotropy and/or the existence of low lying excited states that might be populated with increasing field in spite of the low temperatures.

AC susceptibility measurements showed no frequency dependence in the absence of applied magnetic field (Figures S3 and S4 in the Supporting Information), but experiments conducted with 1 kOe static field showed incipient frequency-dependent out-of-phase AC signals at the lowest temperatures (Figure 5 and Figure S5 in the Supporting Information). Given the lack of intra- and interchain magnetic interactions, this apparent slow magnetic relaxation is most likely due to the Dy^{III} ions which would present single-ion magnet behavior.

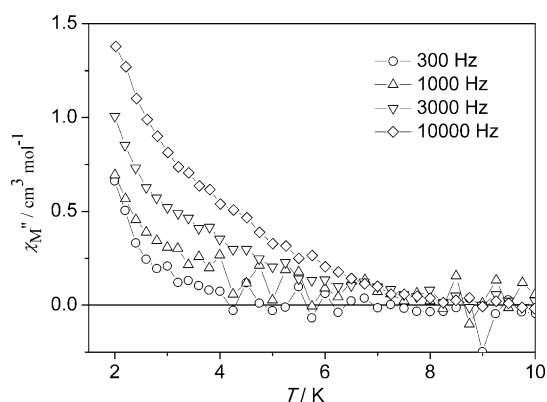


Figure 5. Frequency dependence of the out-of phase susceptibility (χ_M'') of **2** measured under 1 kOe dc magnetic field.

In summary, the first heterometallic $\text{Re}^{\text{IV}}\text{--Dy}^{\text{III}}$ compound was obtained by the use of the novel rhenium(IV) complex $[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{L})]^-$ as metalloligand towards Dy^{III} ions. The resulting 5d–4f compound exhibit an anionic chain arrangement of Re^{IV} and Dy^{III} , the interchain interactions being precluded by the presence of the bulky NBu_4^+ cations. The magnetic properties of compound **2** suggest slow magnetic relaxation and the existence of anisotropy as it was expected based on the constitutive spin carriers. Further work is in progress to prepare parent chain $\text{Re}^{\text{IV}}\text{--Ln}^{\text{III}}$ complexes by the same synthetic route, as well as other $\text{Re}^{\text{IV}}\text{--}4\text{f}$ and $\text{Re}^{\text{IV}}\text{--}3\text{d}$ architectures for the exploitation of the bridging coordination abilities of compound **1** which is a promising tool for crystal engineering.

Experimental Section

Synthesis, crystallographic data and plots (1 and 2) and AC magnetic behavior for **2** are provided in the Supporting Information. CCDC 1025298 (1) and 1025299 (2) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgements

Financial support from CSIC (Uruguay, Project I + D 812), Ministerio Español de Economía y Competitividad (Project CTQ2013-44844P), and Brazilian agencies CAPES, FAPERJ, and CNPq are gratefully acknowledged. C.P. thanks ANII (Uruguay) for a scholarship.

Keywords: chain compounds · crystal structure · dysprosium · magnetic properties · rhenium

- [1] Special themed issue: *Molecule-Based Magnets* (guest editors: J. S. Miller, D. Gatteschi), *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3053–3368.
- [2] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, in *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [3] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, *284*, 133–135.
- [4] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- [5] a) G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bonding (Berlin)* **2006**, *122*, 1–67; b) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1986–1995; c) M. G. F. Vaz, R. A. A. Cas-saro, H. Akpınar, J. A. Schlueter, P. M. Lahti, M. A. Novak, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5460–5467.
- [6] a) F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278–3288; b) P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728–1763; c) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341; d) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085; e) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148; f) L. B. L. Escobar, G. P. Guedes, S. Soriano, N. L. Speziali, A. K. Jordão, A. C. Cunha, V. F. Ferreira, C. Maxim, M. A. Novak, M. Andruh, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7508–7517; g) G. P. Guedes, S. Soriano, L. A. Mercante, N. L. Speziali, M. A. Novak, M. Andruh, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8309–8311.
- [7] X.-Y. Wang, C. Avendaño, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3213–3238.
- [8] R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4745–4752.
- [9] T. D. Harris, M. V. Bennett, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3980–3988.
- [10] a) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14218–14219; b) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3027–3038.
- [11] T. Harris, C. Coulon, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 123–130.
- [12] J. Martínez-Lillo, T. Mastropietro, E. Lhotel, C. Paulsen, J. Cano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, S. Nellutla, J. Krzystek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13737–13748.
- [13] a) R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicoló, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2512–2518; b) R. González, A. Acosta, R. Chiozzone, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5737–5747.
- [14] J. Martínez-Lillo, L. Cañadillas-Delgado, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9242–9244.
- [15] a) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, J. Cano, J. Faus, *Dalton Trans.* **2008**, 4585–4594; b) L. Arizaga, R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Faus, *Polyhedron* **2008**, *27*, 552–558; c) A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Dalton Trans.* **2007**, 342–350; d) R. Chiozzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2194–2200; e) R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3013–3019; f) R. González, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3995–4002.
- [16] N. Ishikawa, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2147–2153.

Received: January 14, 2015

Published online on April 27, 2015



Synthesis, structural and magnetic characterizations of new complexes of di-2,6-(2-pyridylcarbonyl)pyridine (pyCOpyCOpy) ligand

Sergiu Calancea^{a,b}, Dalice Piñero^{a,b,c,d}, David Poirot^{a,b}, Corine Mathonière^{a,b,*}, Patrick Rosa^{a,b,*}, Rodolphe Clérac^{c,d}, Carolina Pejo^e, Raúl Chiozzone^e, Francesc Lloret^f, Ricardo González^{e,*}

^a CNRS, ICMCB, UPR 9048, F-33608 Pessac, France

^b Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

^c CNRS, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

^d Univ. Bordeaux, CRPP, UPR 8641, F-33600 Pessac, France

^e Facultad de Química, Universidad de República, General Flores 2124, Montevideo UY-11800, Uruguay

^f Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universitat de València, Paterna, Valencia 46980, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 March 2013

Accepted 13 May 2013

Available online 22 May 2013

We wish to dedicate this paper to Professor George Christou on the occasion of his 60th birthday in appreciation of his work on coordination chemistry and molecular magnetism.

Keywords:

Coordination compounds

Crystal structures

Magnetic properties

Metal-assisted solvent addition

ABSTRACT

Using the di-2,6-(2-pyridylcarbonyl)pyridine ligand (L1) as starting framework, five new mononuclear complexes were obtained: [Cu(L1)(MeCN)(ClO₄)₂] (1) [Co(L1)(MeCN)(Br)₂]·MeCN (2), [Fe(L1)₂](BF₄)₂·MeOH·H₂O (3), [Cr(L2a)Cl₂]·2MeOH (where HL2a is (6-(hydroxyl(methoxy)(pyridin-2-yl)methyl)pyridin-2-yl)(pyridin-2-yl)methanone) (4) and one trinuclear [Ni^{II}₃] complex, [Ni₃(L2b)₂(Bz)₂(EtOH)₂](ClO₄)₂·2EtOH (where HL2b is (6-(hydroxyl(ethoxy)(pyridin-2-yl)methyl)pyridin-2-yl)(pyridin-2-yl)methanone; Bz = benzoato) (5). Their structural and magnetic characterizations are herein reported. All the metal ions show octahedral coordination geometry, which is slightly unusual for the L1-based Cu(II) complex 1. Formation of complexes 4 and 5 is accompanied by the metal-assisted solvent addition to one carbonyl group of the L1 ligand with methanol or ethanol leading to the deprotonated mono-hemiacetals L2a and L2b ligands respectively. The trinuclear [Ni^{II}₃] compound 5 shows two different bridging units: two L2b units and two benzoato (Bz) ligands. 5 represents the smallest polynuclear compound in the known {Ni^{II}(L1-based)}_n (n = 5, 6) series. The magnetic properties of the five complexes have been investigated. While compounds 1–4 show the expected magnetic behavior for mononuclear species, 5 exhibits intramolecular ferromagnetic interactions between the Ni^{II} (S = 1) ions stabilizing an S_T = 3 ground state. © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

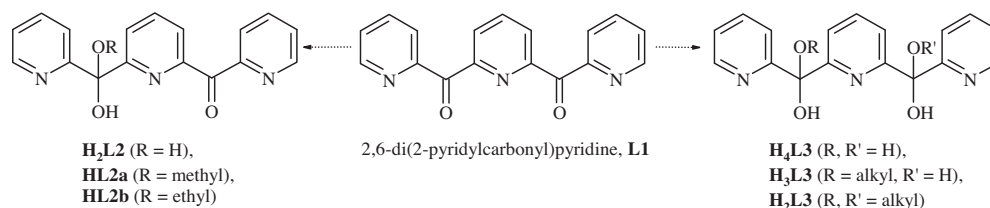
Molecule-based magnetic materials composed by single or several metal ions surrounded by ligands have long captured the interest of coordination chemists due to their interesting properties. The number of such molecules is continuously increasing giving rise to a new generation of magnetic materials [1]. One interest of these molecular materials is the possibility to control the final architectures ranging from extended networks to finite molecules by the use of organic ligands. Actually the structural organizations of coordination complexes are largely dictated by the coordination ability of organic ligands that leads to different electronic structures and particular spin topologies of metal centers. Therefore polydentate ligands are often exploited to create finite molecules, some behaving as magnets at the molecular level, the so-called single molecule magnets (SMM), [2] and others exhibiting switchable

electronic properties based on the spin crossover (SCO) phenomenon [3]. With this consideration in mind, the di-2,6-(2-pyridylcarbonyl)pyridine (L1, scheme 1) has several interesting features. First it is a very versatile molecule considering its coordination behavior. In aprotic and anhydrous solvents, L1 may react as either a purely nitrogen-based tridentate ligand or as a bidentate N,O ligand (scheme 2) [4,5]. This characteristic can be used for the preparation of SCO Fe(II) complexes with only N-donor ligands, but also for the preparation of heteroleptic building blocks. In protic (alcohols) or non-anhydrous solvents, metal-assisted solvent addition to the L1 carbonyl moieties may occur and yield different forms depending on the nature of the solvent (scheme 1): mono-gem-diol (HL2) mono-hemiacetal (HL2a and HL2b), bis-gem-diol (H₄L3), mono-hemiacetal-gem-diol (H₃L3) and bis-hemiacetal (H₂L3) molecules. The partial or complete deprotonation of these different forms may consequently affect the number of donor atoms and then the polydentate capacity of the ligand (scheme 2).

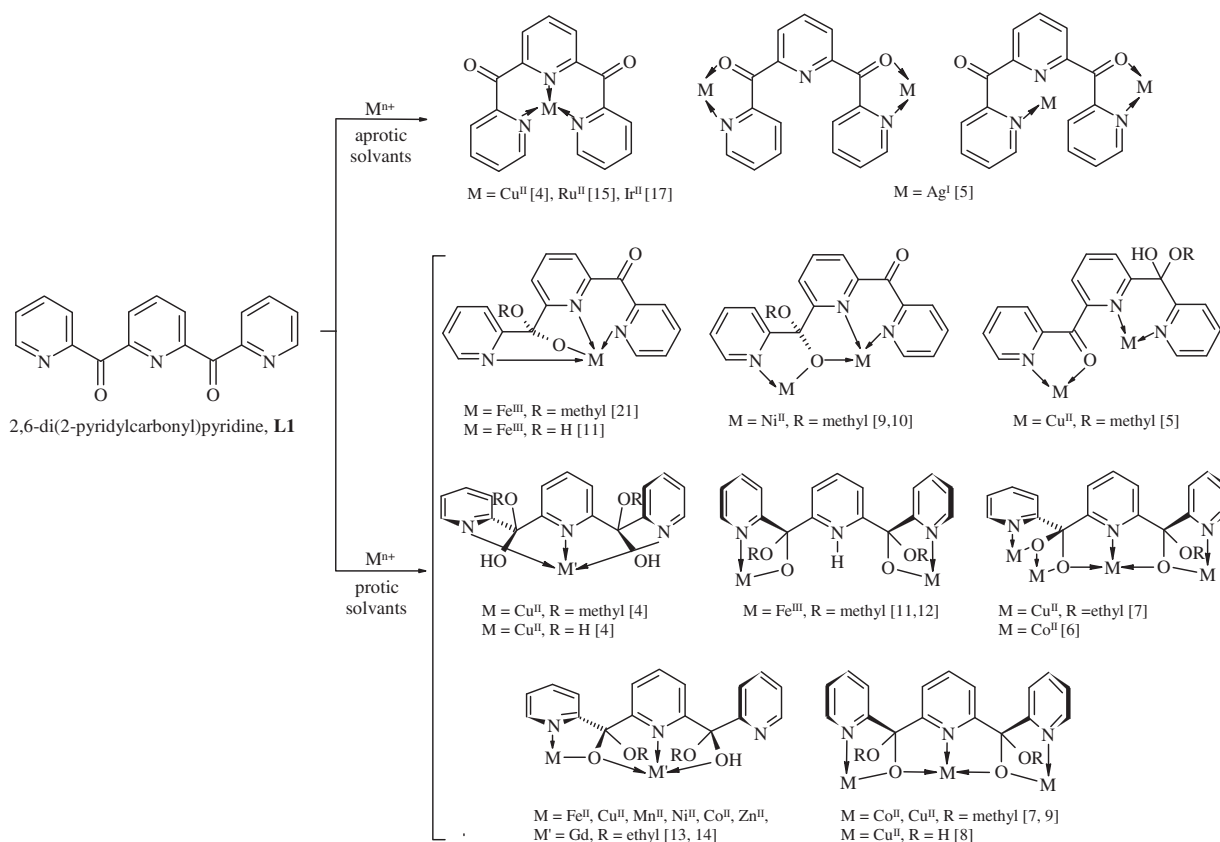
Due to this multi-coordination functionality, several homo- and heterometallic compounds have been reported with interesting magnetic properties using 3d and 4f metal ions with this L1 ligand

* Corresponding authors at: CNRS, ICMCB, F-33608 Pessac Cedex, France. Tel.: +33 5 40 00 26 82.

E-mail address: mathon@icmcb-bordeaux.cnrs.fr (C. Mathonière).



Scheme 1. The different forms of the ligand L1 generated by solvent additions to the carbonyl groups.



Scheme 2. Selected examples of coordination modes of L1 ligand and its different L2 and L3 forms generated in situ, with corresponding references.

and other bridging ligands such as acetate, azide, and carbonate [6–13]. One example is a polynuclear compound $\text{Co}^{\text{II}}_{20}$ which shows SMM behavior [6]; other M^{II} compounds of different nuclearities (e.g. $[\text{Cu}^{\text{II}}_4]$, $[\text{Co}^{\text{II}}_4]$ [7], $[\text{Cu}^{\text{II}}_5]$ [8], $[\text{Cu}^{\text{II}}_4]$, $[\text{Co}^{\text{II}}_4]$, $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ [9], $[\text{Ni}^{\text{II}}_5]$ [10]) present intramolecular anti- or ferromagnetic interactions. Concerning M^{III} compounds, only two Fe^{III}_2 complexes with intramolecular antiferromagnetic coupling have been reported [11,12]. In the heterobimetallic $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}]$ compounds series, intramolecular ferromagnetic ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}$, Cu) and antiferromagnetic ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Ni , Co) interactions were also observed [13,14].

In this work we extend the coordination chemistry of this ligand system with 3d metal ions with the objective of studying its ability to form new mononuclear building blocks, potentially SCO complexes, and also new polynuclear compounds. Therein, we report the synthesis, the structural and magnetic characterizations of four mononuclear complexes $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{MeCN})(\text{ClO}_4)_2]$ (**1**), $[\text{Co}(\text{L1})(\text{MeCN})(\text{Br})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**2**·MeCN), $[\text{Fe}(\text{L1})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**·MeOH·H₂O), $[\text{Cr}(\text{L2a})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**4**·2MeOH) (where HL2a is (6-(hydroxyl(methoxy)(pyridin-2-yl)methyl)pyridin-2-yl)(pyridin-2-yl)methanone), and one polynuclear compound $[\text{Ni}_3(\text{L2b})_2(\text{Bz})_2$

(EtOH)]₂(ClO₄)₂·2EtOH (**5**·2EtOH) (where HL2b is (6-(hydroxyl(ethoxy)(pyridin-2-yl)methyl)pyridin-2-yl)(pyridin-2-yl)methanone, Bz is benzoate). The $[\text{Ni}^{\text{II}}_3]$ compound (**5**) exhibits ferromagnetic interactions, which are discussed in correlation with its molecular crystal structure.

2. Experimental

The L1 ligand was synthesized according to the literature [15]. All the reagents used for the syntheses were purchased from commercial sources and directly handled without further purification. Complexes **2** and **4** were synthesized under Argon using Schlenk techniques. Acetonitrile, methanol and diethyl ether solvents were reagent grade and were deoxygenated with Argon gas before each synthesis.

Caution! We did not encounter any problems during our studies; nevertheless, the perchlorate salts compounds are potentially explosive and should be handled with care.

2.1. Synthesis

[Cu(L1)(MeCN)(ClO₄)₂] (**1**): 40 mg (0.14 mmol) of L1 and 49 mg (0.14 mmol) of Cu(ClO₄)₂·5H₂O were mixed in 10 mL of acetonitrile during 20 min, after which a dark blue solution was obtained. Dark blue crystals were obtained after a few days by diethylether vapor diffusion in the solution. Yield: 60%. Anal. Calc. for C₁₉H₁₄Cl₂CuN₄O₁₀ (**1**): C, 38.50; H, 2.38; N, 9.45. Found: C, 38.14; H, 2.53; N, 9.33%. FT-IR (wavenumbers in cm⁻¹): 2293w [ν(C≡N)_{MeCN}], 1690s [ν(C=O)_{L1}], 1599m, 1444w, [ν(C=C) and ν(C=N)_{py}], 1333m, 1314w, 1301m, 1246m, 1107s, 1096s [δ(C-H)_{py}], 755s, 697m, 712s, 621s [π(C-H)_{py}].

[Co(L1)(MeCN)(Br)₂·MeCN] (**2-MeCN**): 23 mg (0.14 mmol) of CoBr₂ were added under vigorous stirring to an acetonitrile solution (10 mL) containing 40 mg (0.14 mmol) of L1, yielding a brown-red solution after 30 min. Brown single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained after a few days by diethylether vapor diffusion. Yield: 50%. Anal. Calc. for C₁₇H₁₃Br₂CoN₃O₃ (**2-CH₃CN + H₂O**): C, 38.81; H, 2.49; N, 7.99. Found: C, 38.26; H, 2.49; N, 7.72%. FT-IR (wavenumbers in cm⁻¹): 3070w [ν(C-H)_{py}], 2261w [ν(C≡N)_{MeCN}], 1680s [ν(C=O)_{L1}], 1591s, 1475w, 1434m [ν(C=C) and ν(C=N)_{py}], 1323s, 1298s, 1237m, 1162m, 1096m, [δ(C-H)_{py}], 754s, 695m, 667s [π(C-H)_{py}].

[Fe(L1)₂](BF₄)₂·MeOH (**3-MeOH**): 59 mg (0.175 mmol) of Fe(BF₄)₂·6H₂O were added to an 15 mL acetonitrile solution containing 100 mg (0.35 mmol) of L1 giving a dark-blue solution. After stirring for 30 min, 5 mL of methanol were added. Dark-blue crystals were obtained by slow evaporation of the solution in a few days. Yield: 60%. Anal. Calc. for C₃₄H₂₆B₂F₈FeN₆O₆ (**3 + 2H₂O**): C, 48.38; H, 3.10; N, 9.96. Found: C, 48.66; H, 3.09; N, 10.08%. FT-IR (wavenumbers in cm⁻¹): 3563w [ν(OH)_{MeOH}], 3103w [ν(C-H)_{py}],

1687s [ν(C=O)_{L1}], 1597m, 1562w, 1471w, 1457w, 1435w, 1407m [ν(C=C) and ν(C=N)_{py}], 1327m, 1311w, 1291m, 1243m, 1198w, 1166m [δ(C-H)_{py}], 1056s [ν(B-F)_{BF4}], 784 m, 758s [π(C-H)_{py}].

[Cr(L2a)Cl₂·2MeOH] (**4-2MeOH**): To 50 mg (0.1 mmol) of L1 in 10 mL of methanol were added 27 mg (0.1 mmol) of CrCl₃·6H₂O. The resulting dark-green solution was stirred during 30–40 min. Slow evaporation of the solution gave dark-green crystals after a few days. Yield: 50%. Anal. Calc. for C₁₈H₂₈Cl₂CrN₃O₁₀ (**4 + 7H₂O**): C, 37.97; H, 4.96; N, 7.38. Found: C, 38.25; H, 4.44; N, 7.72%. FT-IR (wavenumbers in cm⁻¹): 3072br.w [ν(C-H)_{py}], 1685m [ν(C=O)_{L2a}], 1592s, 1524w, 1454m, [ν(C=C) and ν(C=N)_{py}], 1321w, 1296w, 1230m, 1174w [δ(C-H)_{py}], 1027m [ν(C-O)_{COMe}], 756s, 668s [π(C-H)_{py}].

[Ni₃(L2b)₂(Bz)₂(EtOH)₂](ClO₄)₂·2EtOH (**5-2EtOH**): 250 mg (0.5 mmol) of L1 were added to a 5 mL ethanol solution containing Ni(ClO₄)₂·6H₂O (0.25 mmol) and NaBz (0.25 mmol). The resulting light brown solution was heated at 50 °C for 20 min. The obtained solution was treated by further addition of Ni(ClO₄)₂ (1.75 mmol) and NaBz (0.75 mmol) in ethanol (5 mL), and heated for other 20 min. After cooling, the deep green solution was filtered off and layered with Et₂O–Hexane (20 mL, 1:1 v/v). Well shaped, X-ray quality green crystals of the product were obtained after 24 h, which were filtered off, washed with ethanol and left to dry on the bench. Yield: 40%. Anal. Calc. for C₅₆H₆₀Cl₂N₆Ni₃O₂₃ (**5 + 3H₂O**): C, 46.97; H, 4.22; N, 5.87. Found: C, 46.99; H, 3.34; N, 6.62. FT-IR (wavenumbers in cm⁻¹): 3448br.m [ν(OH)_{EtOH}], 3000 m, [ν(C-H)_{py}], 2971m, 2931w, 2888w [ν_{as}(C-H)_{ethylene}], 1675s [ν(C=O)_{L2b}], 1600s, 1563s, 1400w, 1477m, 1395s, [ν(C=C) and ν(C=N)_{py}], 1278w, 1230w [δ(C-H)_{py}], 1091s, [ν(Cl-O)_{ClO4}], 1027s [ν(C-O)_{COEt}], 756 m, 726 m, 680 m [π(C-H)_{py}]. A molar ratio Ni:Cl = 3:2 was found for **5** by means of energy-dispersive X-ray

Table 1
Crystallographic data of complexes **1–5**.

Complex	1	2-CH₃CN	3-MeOH	4-2MeOH	5-2EtOH
Formula	C ₁₉ H ₁₄ Cl ₂ CuN ₄ O ₁₀	C ₁₉ H ₁₄ Br ₂ CoN ₄ O ₂ ·C ₂ H ₃ N	C ₃₄ H ₂₆ FeN ₆ O ₆ ·2(BF ₄) ₂ ·CH ₄ OH	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ CrN ₃ O ₁₀ ·2(CH ₄ OH)	C ₅₆ H ₆₀ N ₆ Ni ₃ O ₁₂ ·2(ClO ₄) ₂ ·C ₂ H ₆ O, C ₂ O
FW (g mol ⁻¹)	592.78	590.15	840.09	507.31	1456.11
Crystal color	blue	brown–red	blue	green	green
Crystal size (mm)	0.2 × 0.2 × 0.1	0.2 × 0.14 × 0.1	0.3 × 0.2 × 0.1	0.2 × 0.2 × 0.1	0.35 × 0.28 × 0.06
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁	P2 ₁ /c	Pccn	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
T (K)	100	120	120	100	120
a (Å)	7.4788(8)	14.2718(5)	18.2074(2)	18.2294(2)	8.5615(6)
b (Å)	14.00882(15)	11.0151(4)	18.9498(2)	19.0781(3)	11.123(1)
c (Å)	10.3351(9)	14.7379(7)	20.4999(1)	20.6566(2)	11.993(1)
α (°)	90	90	90	90	103.039(4)
β (°)	92.976(7)	110.012(2)	90	90	91.669(5)
γ (°)	90	90	90	90	91.909(5)
V (Å ³)	1087.47(19)	2176.98(15)	7073.01(11)	7184.00(2)	1111.1(2)
Z	2	4	8	8	2
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.810	1.801	1.578	1.553	1.516
μ (mm ⁻¹)	1.318	4.488	0.522	0.514	0.792
Total reflections	4312	5185	8087	8243	4935
Absorption correction	scalepack	scalepack	scalepack	scalepack	scalepack
T _{min} , T _{max}	0.779, 0.880	0.467, 0.662	0.859, 0.950	0.861, 0.858, 0.925	0.915, 1.0
Unique reflections (I > 2σ(I))	3431	3793	6985	6062	3374
Completeness (θ = 27.48°, %)	97.7	99.8	99.8	99.9	98.5
R _{int}	0.0529	0.0401	0.009	0.0171	0.0716
Refined parameter/restraints	326/1	282/0	517/0	506/0	285/0
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0563	0.0346	0.0499	0.0587	0.0554
wR ₂ (all data)	0.1426	0.0723	0.147	0.1873	0.1713
Goodness-of-fit (GOF) on F ²	0.994	1.006	1.029	1.047	1.048
Residual density, max/min (e Å ⁻³)	1.109/–0.553	0.436/–0.756	1.74/–0.897	1.233/–0.796	0.897/–0.571
Flack parameter	0.00(2)	–	–	–	–

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ where $P = [\max(F_o^2 \text{ or } 0) + 2(F_c^2)]/3$. [c] Goodness of fit: $GOF = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, where n is the number of reflections and p is the number of parameters.

spectroscopy (EDS) measurements performed on a Jeol 5900 scanning electron microscope (SEM) equipped with a Vantage Noran EDS microprobe.

2.2. Crystal structure determination

Data set collections were performed on a Nonius Kappa CCD diffractometer for complexes **1–4**, and on a Bruker APEX II diffractometer for complex **5**, operating at 50 kV and 30 mA using graphite monochromated molybdenum radiation [$\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$]. Data collection and reduction were performed using Denzo and Scalepack (Kappa CCD) and BRUKER SUIT (APEX II) programs. The structures were solved by direct methods using the package WINGX [18] (SIR97 [19]/SHELX97 [20]) and refined by F^2 full-matrix refinement. Crystal data and structure refinement details are reported in Table 1. Hydrogen atoms were located by difference maps then refined using a riding model. For complex **5**, positions of hydroxyl hydrogens of the coordinated ethanol molecules were verified on Fourier density difference maps, the hydroxyl was then refined as a rigid block.

2.3. Physical measurements

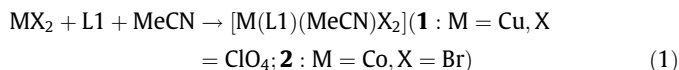
CHN elemental analysis was performed on a ThermoFisher FlashEA 1112. Infrared spectra were recorded in the range 4000–400 cm^{-1} on a Nicolet FT-IR 6700 spectrometer. Polycrystalline samples of **1–5** (13.31 mg, 11.70, 14.13, 21.08 and 8.27 mg for **1–5**, respectively) were placed in small 30 μm -thick polyethylene bags ($3 \times 0.5 \text{ cm}$). Magnetic properties were then measured on a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer in the 1.8–300 K temperature range and with a magnetic field between 0 and 7 T. Experimental data were corrected for sample container and diamagnetic contributions of the samples using experimentally determined values. It is worth noting that for the five compounds no out-of-phase ac susceptibility has been detected above 1.8 K.

3. Results and discussion

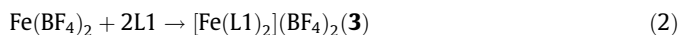
3.1. Synthesis and structural characterization

3.1.1. Synthesis

Reaction in anhydrous acetonitrile with equimolar amounts of transition metal salts MX_2 ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, $\text{X} = \text{Br}$) and the L1 ligand yields the corresponding mononuclear complexes **1** and **2** (*vide supra*), as summarized by Eq. (1). In both cases, the ligand keeps its two carbonyl functions (see Section 3.1.2).

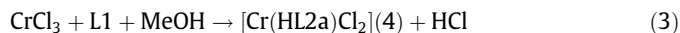


Synthesis of **3** is performed in acetonitrile likewise with 2 equiv. of the ligand, as summarized by Eq. (2). Adding methanol to the reaction mixture induces the crystallization of the complex. Similar complexes with Ru(II) and Ir(III) were previously reported as obtained through indirect methods starting from the complexation of the methylene-bridged ligand 2,6-bis(2-picolinyl)pyridine to the metal, followed by oxidation [16,17].

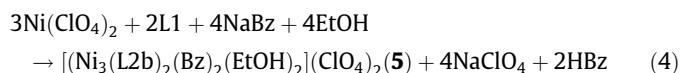


As reported in various examples [4,5,13], reactions of transition metal salts and the L1 ligand in protic solvents may lead to acetalisation of L1. Indeed, reaction at room temperature between chromium chloride and L1 in 1:1 stoichiometry in methanol leads to complex **4** as summarized by Eq. (3). Metal-assisted methanol addition occurs on one of the carbonyl groups to yield deprotonated ligand L2a (see Section 3.1.2). It is worth noting that a similar chemical process occurs in the synthesis of mononuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL2a})\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) complexes [11].

CrCl₃ + L1 + MeOH → [Cr(HL2a)Cl₂](4) + HCl (3)



Synthesis of **5** is performed by heating an ethanolic solution containing 1 equiv. of L1 and 2 equiv. of sodium benzoate (acting as both base and additional bridging ligand) with an excess of $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ as summarized by Eq. (4).



As in the previous case, acetalisation of L1 is observed, with addition of ethanol on only one carbonyl group, leading to the deprotonated mono-hemiacetal L2b ligand (scheme 1). The same coordination mode of this ligand was previously reported for $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ and $[\text{Ni}^{\text{II}}_5]$ compounds containing as additional bridging ligands azide/carbonate [9] and azide/acetate [10] moieties.

IR spectra of complexes **1–5** show bands in the 1600–1396 cm^{-1} range that can be assigned to the $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching vibrations of pyridyl rings. The corresponding (C–H) pyridyl stretching vibrations are also observed in the 3000–3100 cm^{-1} range. The C–H bond of the pyridyl rings (in-plane (δ) deformations and out-of-plane (π) vibrations) are observed in the 1330–1096 cm^{-1} and 784–621 cm^{-1} ranges respectively. The carbonyl group absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ in L1 (complexes **1–3**) or mono-hemiacetals L2 ligands (complexes **4, 5**) is observed in the 1690–1675 cm^{-1} region. Additional bands are observed at 1027 cm^{-1} for complexes **4** and **5** that can be assigned to the hemiacetal $\nu(\text{C}-\text{O}(\text{OR}))$ ($\text{R} = \text{methyl}$, (**4**); ethyl (**5**)) stretching.

3.1.2. Complexes crystal structure description

Compounds **1** and **2** are mononuclear Cu(II) and Co(II) complexes, respectively. As they present similar coordination environments around the metal ions, they are described together. Both complexes crystallize in monoclinic symmetry, space groups, $P2_1$ and $P2_1/c$ respectively. Asymmetric units comprise only one complex molecule, together with one crystallization acetonitrile solvent molecule for complex **2**. Coordination spheres around the metal centers show elongated octahedra formed by one L1 ligand and one molecule of acetonitrile in equatorial positions and two anions in axial positions, perchlorate for complex **1** and bromide for complex **2** (Fig. 1). Concerning complex **1** it is worth mentioning that few mononuclear Cu(II) complexes containing the L1 ligand or one of its bis-gem-diol and bis-hemiacetal forms have been reported [4]. In these compounds the copper ions are penta- and tetra-coordinated with trigonal-bipyramidal (N_3Cl_2 , N_3O_2) and square-planar (N_3Cl , N_3O) coordination geometries respectively, while in complex **1** the copper ion is hexacoordinated with octahedral (N_4O_2) coordination geometry (Fig. 1).

In complexes **1** and **2** as in the previously reported complexes [4,5,16,17], the L1 ligand twists around the metal atom. Dihedral angles between lateral and central pyridine rings are about 46.0(2)° and 44.5(2)° for complex **1** and 43.63(8)° and 48.20(8)° for complex **2**. This twist results in a helicoidal configuration of the complex, where the inclination of the central pyridine ring relative to the equatorial plane defines the chirality of the molecule. While the unit cell for complex **2** in the centrosymmetric $P2_1/c$ space group shows both right-handed Δ and left-handed Λ configurations, the structure of complex **1** was solved in the non-centrosymmetric $P2_1$ space group as the right-handed Δ configuration, as supported by a Flack parameter of 0.00(2).

The coordinated molecule of acetonitrile in complex **2** lies almost in the equatorial plane, as defined by the metal ion and the three pyridine ring nitrogen atoms, with the methyle carbon atom

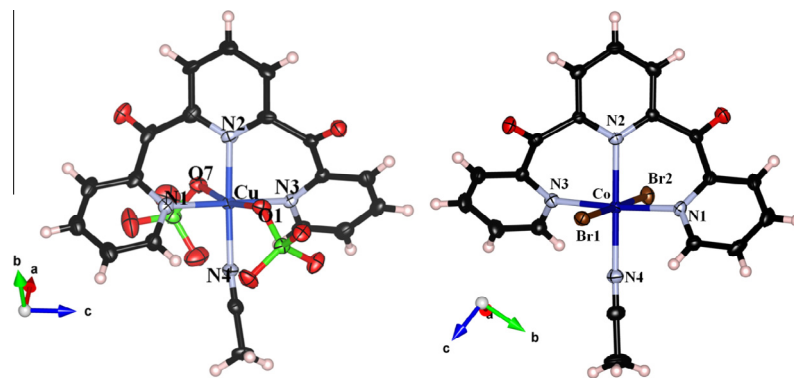


Fig. 1. ORTEP-type view of the cationic complexes **1** (left) and **2** (right) showing the octahedral coordination sphere (N_4X_2 , $X = O$ for **1**, Br for **2**) of the metal ions in the crystal structures at 120 K. The anisotropic displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Dark blue: Co, Cu; black, C; blue, N; red, O; brown, Br; pink, H. (Color online.)

Table 2
Selected bond distances (Å) and angles ($^\circ$) of complexes **1–4**.

1		2-CH₃CN		3-MeOH (120 K)		4-2MeOH	
Cu(1)–N(1)	2.016(5)	Co(1)–N(1)	2.129(2)	Fe(1)–N(1)	1.959(2)	Cr(1)–N(1)	2.068(3)
Cu(1)–N(2)	2.001(6)	Co(1)–N(2)	2.122(2)	Fe(1)–N(2)	1.984(2)	Cr(1)–N(2)	2.102(3)
Cu(1)–N(3)	2.007(5)	Co(1)–N(3)	2.103(2)	Fe(1)–N(5)	1.984(2)	Cr(1)–N(3)	2.112(3)
Cu(1)–N(4)	2.011(6)	Co(1)–N(4)	2.126(2)	Fe(2)–N(3)	1.955(2)	Cr(1)–O(1)	1.941(3)
Cu(1)–O(1)	2.430(4)	Co(1)–Br(1)	2.5981(5)	Fe(2)–N(4)	1.985(2)	Cr(1)–Cl(1)	2.298(1)
Cu(1)–O(7)	2.452(5)	Co(1)–Br(2)	2.5721(5)	Fe(2)–N(6)	1.987(2)	Cr(1)–Cl(2)	2.306(1)
N(1)–Cu(1)–N(2)	90.0(2)	N(1)–Co(1)–N(2)	92.48(9)	N(1)–Fe(1)–N(2)	89.89(7)	N(1)–Cr(1)–N(2)	85.5(1)
N(1)–Cu(1)–N(4)	90.6(2)	N(1)–Co(1)–Br(1)	91.58(9)	N(1)–Fe(1)–N(2)	89.92(7)	N(1)–Cr(1)–N(2)	86.3(1)
N(1)–Cu(1)–O(1)	92.2(2)	N(1)–Co(1)–Br(2)	88.19(6)	N(1)–Fe(1)–N(5)	89.97(8)	N(1)–Cr(1)–O(1)	79.8(1)
N(1)–Cu(1)–O(7)	89.9(2)	N(1)–Co(1)–N(4)	91.58(9)	N(1)–Fe(1)–N(5)	90.22(8)	N(1)–Cr(1)–Cl(2)	88.44(8)
N(2)–Cu(1)–N(3)	90.7(2)	N(2)–Co(1)–N(3)	87.92(9)	N(2)–Fe(1)–N(5)	88.78(7)	N(2)–Cr(1)–N(3)	94.3(1)
N(2)–Cu(1)–O(1)	84.8(2)	N(2)–Co(1)–Br(1)	88.79(6)	N(2)–Fe(1)–N(2)	91.93(7)	N(2)–Cr(1)–O(1)	78.9(1)
N(2)–Cu(1)–O(7)	85.2(2)	N(2)–Co(1)–Br(2)	89.55(6)	N(5)–Fe(1)–N(5)	90.51(8)	N(2)–Cr(1)–Cl(1)	91.14(9)
N(3)–Cu(1)–N(4)	88.8(2)	N(3)–Co(1)–N(4)	88.04(8)	N(3)–Fe(2)–N(4)	89.33(8)	O(1)–Cr(1)–Cl(1)	96.88(9)
N(3)–Cu(1)–O(1)	89.1(2)	N(3)–Co(1)–Br(1)	89.29(6)	N(3)–Fe(2)–N(4)	90.86(8)	O(1)–Cr(1)–Cl(2)	97.09(9)
N(3)–Cu(1)–O(7)	88.9(2)	N(3)–Co(1)–Br(2)	90.95(6)	N(3)–Fe(2)–N(6)	90.02(8)	N(3)–Cr(1)–Cl(1)	96.70(8)
N(4)–Cu(1)–O(1)	91.0(2)	N(4)–Co(1)–Br(1)	89.97(6)	N(3)–Fe(2)–N(6)	89.79(8)	N(3)–Cr(1)–Cl(2)	88.22(8)
N(4)–Cu(1)–O(7)	98.9(2)	N(4)–Co(1)–Br(2)	91.71(6)	N(4)–Fe(2)–N(4)	88.27(8)	Cl(1)–Cr(1)–Cl(2)	94.76(4)
O(1)–Cu(1)–O(7)	169.8(1)	N(1)–Co(1)–N(3)	179.05(9)	N(4)–Fe(2)–N(6)	91.67(8)	N(1)–Cr(1)–Cl(1)	175.65(9)
N(1)–Cu(1)–N(3)	178.5(2)	N(2)–Co(1)–N(4)	175.79(8)	N(6)–Fe(2)–N(6)	88.41(8)	N(2)–Cr(1)–Cl(2)	173.26(9)
N(2)–Cu(1)–N(4)	175.8(2)	Br(1)–Co(1)–Br(2)	178.31(2)			N(3)–Cr(1)–O(1)	164.9(1)

the farthest at 0.344(3) Å, and the linear MeCN moiety at an angle of 6.9(1) $^\circ$ with the plane. In complex **1** the MeCN deviates from the equatorial plane, making with it an angle of 21.4(2) $^\circ$, the coordinating nitrogen being at 0.149(5) Å from the plane but the methyl carbon atom at 1.092(7) Å. In complex **2**, the average Cu–N bond distances are shorter than in the previously reported compounds with a value of 2.009(4) Å [4] (Table 2) while the average M–N bond distance for complex **2** is 2.120(1) Å, that is a typical value for the high spin cobalt ion in its divalent state. In both complexes, the average bond distances M–X (OCIO₃, Br) are much longer than the M–N bond lengths: 2.441(3) Å for complex **1** and 2.5851(4) Å for complex **2**. Concerning the crystal packing of the complexes, views along the *c* axis for complex **1** and along the *b* axis for complex **2** show edge-to-face π – π interactions between the central and one lateral pyridine rings with center-to-center distances of 5.2472(5) and 5.1229(2) Å respectively (Fig. S1). This contrasts with previously reported Cu(II) complexes [4] where interactions between complexes are achieved by face-to-face π – π stacking.

The two previous examples show that the L1 ligand accommodates a regular octahedral geometry when coordinating through its three nitrogen atoms. This observation led us to study its coordination chemistry with the Fe(II) ion and the possibility to form SCO complexes. This phenomenon is well known for the Fe^{II}N₆

coordination sphere [3]. Thus two equivalents of the L1 ligand was reacted with one equivalent of Fe(II) ion and complex **3** was obtained. Data collected at 120 K shows that complex **3** crystallizes in the orthorhombic space group *Pccn*. The asymmetric unit shows two half-complex molecules, with the iron atoms lying on special positions on 2 symmetry axes, together with two tetrafluoroborate anions and one crystallization methanol molecule in general positions. The iron coordination sphere (N_6) is thus formed by two symmetrical L1 ligands in a perpendicular arrangement, leading to a regular octahedron (Fig. 2). The two coordinated ligands are in their carbonyl forms. Similar complexes with Ru(II) and Ir(III) metals were reported [16,17]. The central pyridine rings of the L1 ligands are almost perfectly perpendicular to the 2 symmetry axis, with angles between the planes of the central ring and its image of 10.89(8) and 7.95(7) $^\circ$ respectively. Angles between external pyridine rings are 83.78(8) $^\circ$ and 87.65(8) $^\circ$ respectively. The presence of two tetrafluoroborate anions is in agreement with the Fe ion in its +II oxidation state. The average Fe–N bond distance at 120 K is 1.976(1) Å for both complexes (Table 2), a typical value for a Fe(II) ion in its low spin (LS) configuration [3]. X-ray diffraction data on complex **3** have been also collected at 250 K. The structure was solved in the same space group *Pccn*. Only slight

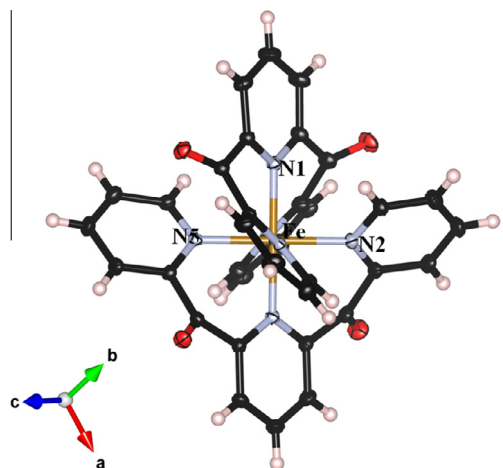


Fig. 2. ORTEP-type view of one cationic complex in **3** at 120 K. The anisotropic displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Yellow, Fe; black, C; blue, N; red, O; pink, H. (Color online.)

variations of cell parameters (<1%) and volume (+1.6%), accounted for by thermal expansion, were observed between 120 and 250 K (Table 1). Change from low-spin to high-spin Fe(II) is concomitant with an increase of Fe–N bond distances from ca. 2 to ca. 2.2 Å, and a change of the Fe octahedron volume of about 25% [21]. This volume variation results in unit cell volume variations about 5–10%, clearly distinguishable from simple thermal expansion. This effect is clearly not observed in complex **3** in the studied temperature range (120–250 K). The spin state of the complex is further confirmed by the average Fe–N bond length at 250 K, at 1.978(1) and 1.977(1) Å, which remain typical of low-spin Fe(II)_{N₆} units. Therefore, the two L1 ligands induce a relative strong field environment for the Fe(II) ion, very likely because of the good electronic delocalization allowed by the carbonyl moieties. The L1 ligand may thus be compared with the archetypal terpyridine ligand, which is known to yield low-spin Fe(II) complexes [22]. Concerning the crystal packing of the complexes, they are well separated by anions and methanol molecules minimizing the inter-complex interactions. It can be noted that the L1 ligands twist helicoidally around the Fe(II) cation, forming thus Δ and Λ helicoidal configurations, both present in the *Pccn* centrosymmetric structure.

We also investigated the coordination chemistry of the L1 ligand in protic solvents. The neutral complex **4** is representing a new example of a mono-acetalisation of the L1 ligand. It was obtained by reaction of ligand L1 with CrCl₃ in methanol. X-ray data collected at 100 K allowed to solve the structure in the triclinic space group *P* $\bar{1}$. The asymmetric unit is composed of one molecule of complex co-crystallized with two methanol molecules. The chromium ion is hexacoordinated with a tetradentate L2a ligand and two chloride ligands (Fig. 3), confirming thus a trivalent oxidation state for chromium. The ligand L2a is in a $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ coordination mode, obtained by three bonds between the chromium center and the pyridine nitrogens and one bond between the chromium center and the acetal moiety. As in the case of previously reported Fe(III) complexes [11], the Cr–O (1.941(3) Å) bond is shorter than the Cr–N and Cr–Cl bonds (Table 2). The crystal packing shows the formation of pairs composed of complexes in anti-parallel positions, which are stabilized by face-to-face (4.1126(3) and 4.9991(3) Å) and edge-to-face π – π stacking interactions between aromatic rings (3.595(5) Å) (Fig. S2a). The pairs are then connected by face-to-face π – π interactions, which are stronger along *b* (3.6744(3) Å) than along *c* (3.8332(3) Å) (Fig. S2b).

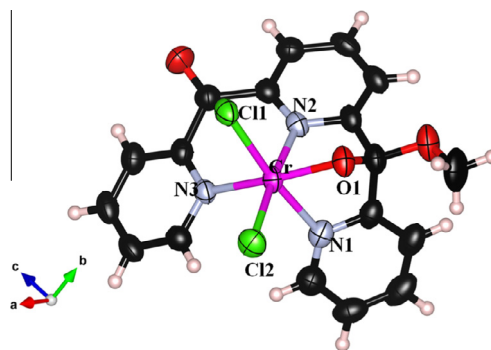


Fig. 3. ORTEP-type view of the cationic complex **4** showing the octahedral coordination sphere (N₃OCl₂) around the Cr atom in the crystal structure at 120 K. The anisotropic displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Purple, Cr; black, C; blue, N; red, O; green, Cl; pink, H. (Color online.)

Finally, the synthesis of polynuclear compounds starting from the L1 ligand, was further investigated with another bridging ligand, benzoate, in ethanol. A new polynuclear [Ni₃] complex **5** was isolated. It crystallizes in the monoclinic *P*1 space group. The asymmetric unit consists of a trinuclear nickel complex, with one perchlorate anion in general position, and two disordered perchlorate anions close to inversion centers with half-occupancies, plus two co-crystallized ethanol molecules. The trinuclear complex is made of three Ni atoms bridged by two L2b units, i.e. L1 in its deprotonated carboxyl-hemiacetal form (Scheme 1), and by two benzoate anions. Two ethanol molecules, for which the actual presence of the hydroxyl protons was checked, complete the coordination spheres of the two terminal Ni atoms of the complex (Fig. 4a). The L2b ligands are bridging in $\mu_2:\kappa\text{O}-\kappa^3\text{N}$ mode and the benzoate ligands are in *syn-syn-anti* $\mu_2:\kappa\text{O}-\kappa\text{O}$ coordination fashion (Scheme 3). With thus two perchlorate anions, two deprotonated L2b and two benzoate ligands per complex, **5** is ascertained to be a trinuclear dicationic Ni(II) complex.

The Ni(II) ions are in a bent arrangement with an angle Ni(1)–Ni(2)–Ni(3) of 106.61(1)° that induces close non-bonding distances Ni(1)–Ni(2) and Ni(2)–Ni(3) of 3.0633(4) and 3.0437(4) Å, respectively. All the nickel centers are hexacoordinated in distorted octahedral coordination geometries (Fig. 4b). The coordination spheres of the Ni ions are N₂O₄ environments. In the case of Ni(1) and Ni(3) they consist of two nitrogen atoms (N1, N2 and N5, N6 respectively) and one alkoxy oxygen atom (O2 and O5 respectively) from the L2b ligand, two oxygen atoms (O7, O9 and O8, O10 respectively) from the benzoate ligands and one oxygen atom (O11 and O12 respectively) from the terminal ethanol ligands. The central Ni(2) ion has a very slightly different coordination sphere with two nitrogen atoms (N3, N4) and two bridging alkoxy oxygen atoms (O2, O5) provided by both L2b ligands. Two additional oxygen atoms (O7, O10) are from both benzoate ligands. The Ni(2)–X (X = N, O) bonds distances range from 2.0 to 2.1 Å. In the case of Ni(1) and Ni(3) one of the Ni–O bonds is longer than the others at 2.200(2) and 2.150(2) Å (Table 3). Bond lengths around the Ni ions agree with all the nickel ions in a divalent state as already concluded from the charge balance (*vide supra*).

The connectivity between the Ni(II) ions shows two types of bridges. The first type consists of a triple bridge made of a double alkoxy O-bridge (one oxygen from L2b and the second oxygen from one benzoate ligand) and a *syn-syn* carboxylato CO₂-bridge (from the second benzoate ligand) between the central Ni(II) ion and each external Ni(II) ion. The second type of bridge is realized by the two benzoate ligands acting as *syn-anti* carboxylato CO₂-bridges between the external Ni ions (scheme 3 and Fig 4b).

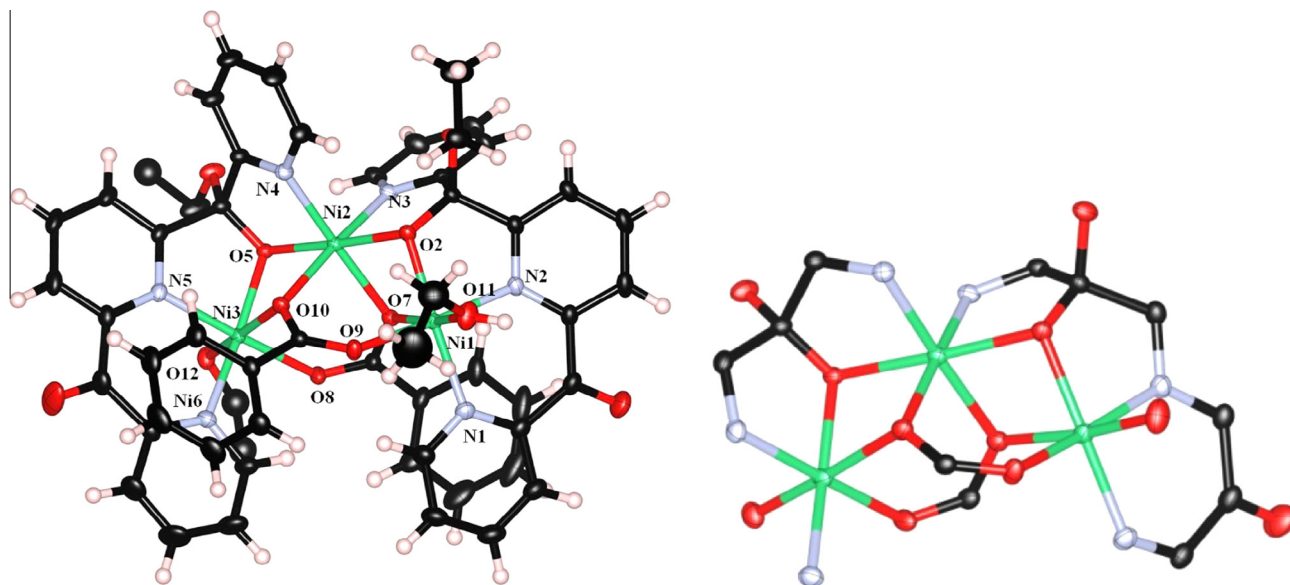
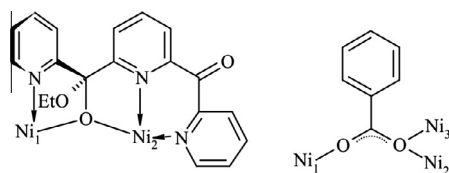


Fig. 4. (a) ORTEP-type view of the cationic complex as found in the crystal structure of **5** at 120 K. The anisotropic displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Green, Ni; black, C; blue, N; red, O; pink, H. (b) Representation of the octahedral coordination (N_2O_4) spheres of the Ni atoms. (Color online.)



Scheme 3. Coordination mode of the L2b and benzoate ligands in **5**.

Table 3
Selected bond distances (Å) and angles for complex **5**.

Ni(1)–O(11)	2.085(2)	Ni(2)–O(2)	2.050(1)
Ni(1)–O(9)	2.053(2)	Ni(2)–N(4)	2.036(3)
Ni(1)–O(7)	2.150(2)	Ni(2)–N(3)	2.025(2)
Ni(1)–O(2)	2.016(2)	Ni(3)–O(12)	2.083(2)
Ni(1)–N(2)	2.033(2)	Ni(3)–O(10)	2.200(2)
Ni(1)–N(1)	2.079(3)	Ni(3)–O(8)	2.051(2)
Ni(2)–O(10)	2.061(2)	Ni(3)–O(5)	2.006(2)
Ni(2)–O(7)	2.093(2)	Ni(3)–N(6)	2.087(2)
Ni(2)–O(5)	2.047(1)	Ni(3)–N(5)	2.031(2)
N(2)–Ni(1)–O(11)	85.97(9)	O(7)–Ni(2)–N(3)	86.42(8)
N(1)–Ni(1)–N(2)	92.32(9)	O(2)–Ni(2)–N(3)	81.77(8)
O(7)–Ni(1)–N(2)	96.97(8)	N(4)–Ni(2)–N(3)	93.93(9)
O(2)–Ni(1)–N(2)	82.91(8)	O(5)–Ni(2)–N(3)	95.16(8)
O(7)–Ni(1)–O(2)	78.50(7)	O(7)–Ni(2)–N(4)	176.89(8)
O(2)–Ni(1)–O(11)	94.78(8)	O(2)–Ni(2)–O(5)	176.80(7)
N(1)–Ni(1)–O(11)	91.64(9)	O(10)–Ni(2)–N(3)	172.68(8)
O(7)–Ni(1)–N(1)	95.42(8)	O(8)–Ni(3)–O(10)	91.93(8)
N(1)–Ni(1)–O(9)	92.21(8)	O(10)–Ni(3)–N(5)	91.94(8)
O(9)–Ni(1)–O(7)	91.10(8)	O(12)–Ni(3)–N(5)	91.19(8)
O(9)–Ni(1)–O(2)	93.54(8)	O(12)–Ni(3)–O(8)	84.43(8)
O(9)–Ni(1)–O(11)	85.37(9)	O(8)–Ni(3)–O(5)	93.74(8)
O(9)–Ni(1)–N(2)	170.34(8)	O(10)–Ni(3)–O(5)	78.54(7)
O(11)–Ni(1)–O(7)	172.22(8)	O(12)–Ni(3)–O(5)	95.33(7)
N(1)–Ni(1)–O(2)	171.71(8)	N(5)–Ni(3)–O(5)	82.39(8)
O(2)–Ni(2)–N(4)	97.88(8)	O(10)–Ni(3)–N(6)	95.59(8)
O(7)–Ni(2)–O(2)	79.11(7)	O(8)–Ni(3)–N(6)	91.58(9)
O(7)–Ni(2)–O(5)	101.68(7)	N(6)–Ni(3)–O(12)	90.87(9)
O(5)–Ni(2)–N(4)	81.37(8)	N(6)–Ni(3)–N(5)	92.76(9)
O(2)–Ni(2)–O(10)	102.21(7)	N(6)–Ni(3)–O(5)	172.20(8)
O(7)–Ni(2)–O(10)	88.31(7)	O(8)–Ni(3)–N(5)	173.88(9)
O(10)–Ni(2)–O(5)	80.94(7)	O(12)–Ni(3)–O(10)	172.68(8)
O(10)–Ni(2)–N(4)	91.61(8)		

The average Ni–O–Ni bond angles in Ni1–Ni2 and Ni2–Ni3 pairs are $95.10(5)^\circ$ and $94.23(5)^\circ$ respectively.

When looking at the crystal packing, complex **5** present intra- and intermolecular π – π stacking interactions. We can distinguish two types of intramolecular π – π interactions, *face-to-face* type, between one benzoate and one pyridine rings with distances of 3.618 and 3.792 Å, and *edge-to-face (T-shaped)* type, between the pyridine rings of the ligand connected by hemiacetal carbon atoms, that have center-to-center distances of 4.625, 4.622 and 4.762 Å (Fig. 5 left). The anti-parallel cationic units along *b* axis establish face-to-face (3.993 Å) and edge-to-face (4.739 Å) intermolecular π – π interactions in zigzag fashion (Fig. 5 right). These weak interactions give the shortest Ni...Ni separation between complexes at 9.576 Å.

3.2. Magnetic properties

The magnetic properties of **1–5** were studied as the thermal dependence between 1.8 and 270 K of the χT products (where χ is the molar magnetic susceptibility defined by M/H , M being the magnetization and H the external magnetic field fixed at 1 kOe) and as the field dependence of M at 1.8 K. These data are shown on Fig. 6.

For **1**, the χT product remains nearly constant [ca. $0.42 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$] in the 1.8–270 K range. This value is higher than the expected value [$0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$] for a complex which contains isolated $S = 1/2$ ions with $g = 2$, suggesting that orbital contributions to the magnetic moment are present and leading to a g value of 2.12(1), a value that is in good agreement with those reported for other Cu(II) complexes. Consistent with this assumption, the M versus H curve measured at 1.8 K can be fitted with an $S = 1/2$ Brillouin function with $g = 2.12$. The χT product for **2** at 270 K is equal to $3.47 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, significantly higher than the value predicted for uncorrelated $S = 3/2$ ions [$1.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ with $g = 2$]. The χT product decreases then monotonously when temperature is lowered, to reach at 1.8 K the value of $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. This behavior is expected due to the orbital contributions of high-spin Co(II) ions in octahedral environments [23]. Compound **3** shows a paramagnetic susceptibility close to 0 in all the temperature range as expected for a low spin Fe(II) ion. This diamagnetic behavior is in perfect agreement with the X-ray structures showing a

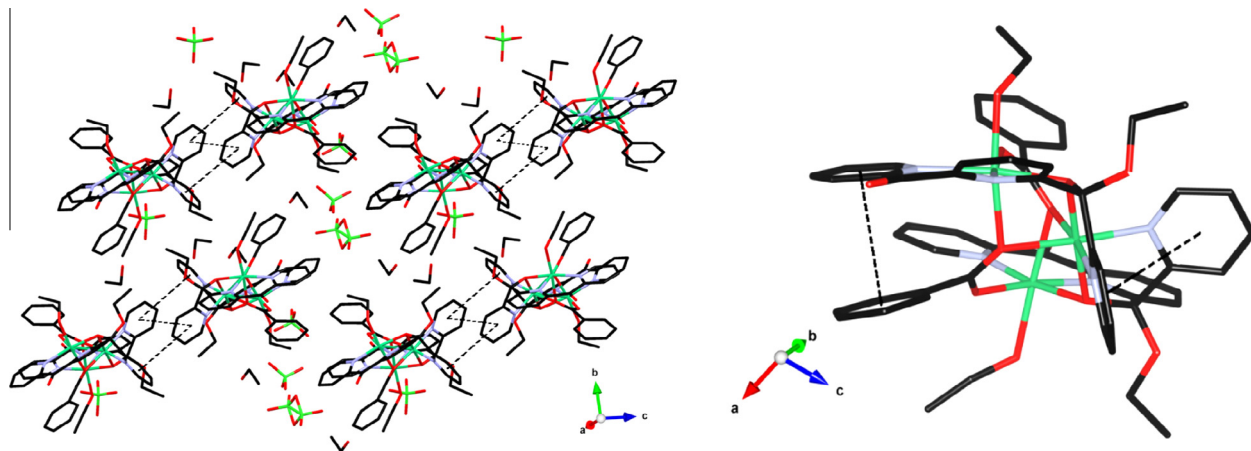


Fig. 5. (left) π - π Stacking intermolecular interactions between trinuclear units in **5** as seen along the b axis. (right) π - π stacking intramolecular interactions in **5**. Intra- and intermolecular contacts are materialized by black dashed lines.

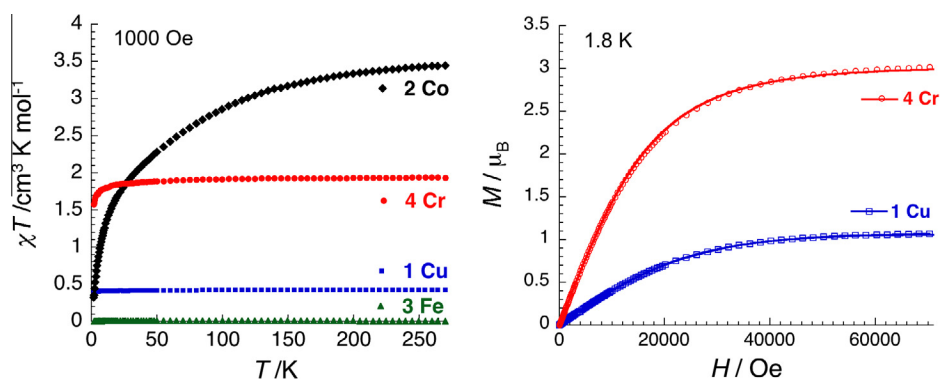


Fig. 6. (left) Thermal dependence of the χT products (χ being the molar magnetic susceptibility defined by M/H) measured at 1000 Oe in **1** (■), **2** (◆), **3** (▲), **4** (●). (right) Field dependence of the magnetizations at 1.8 K for **1** (□) and **4** (○) (dots: experimental points and lines: fits using Brillouin functions, see text).

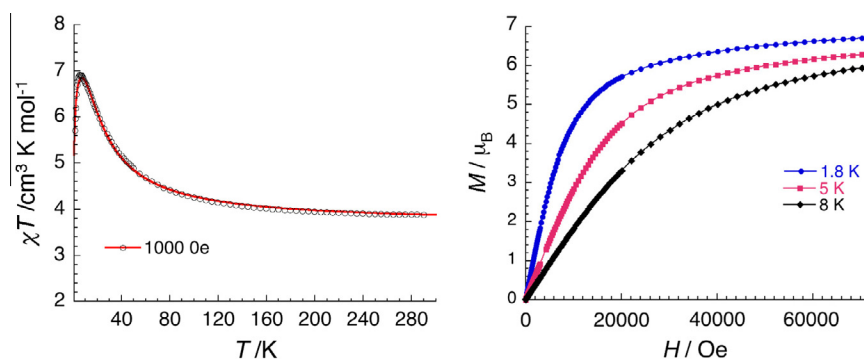


Fig. 7. (left) Thermal dependence of the χT product (χ being the molar magnetic susceptibility defined by M/H) measured at 1000 Oe in **5** (dots: experimental points and lines: fit using the model explained in the text). (right) Field dependence of the magnetizations at 1.8 K (●), 5 K (■) and 8 K (◆) for **5**.

diamagnetic configuration for the Fe(II) ion at 120 K and 250 K. The χT product of **4** is $1.94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 270 K, close to the expected value of $1.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for an isotropic $S = 3/2$ spin. The fit of the magnetization is also consistent with a Brillouin function for a $S = 3/2$ spin with a g value of 2.02.

The static magnetic properties of **5** were also investigated over the temperature range of 1.8–270 K, and are shown in Fig. 7 as the thermal dependence of the χT product. At room temperature, the χT product ($3.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) is slightly higher than the expected

value [$3.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$] for three non-interacting Ni^{II} ($S = 1$ with $g \approx 2.2$). As the temperature is lowered, the χT product gradually increases until 6 K, where a maximum value of $6.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ is attained. At lower temperatures, the χT value decreases towards a minimum of $5.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 1.8 K. The lack of a minimum in the χT versus T curve is suggestive of dominating ferromagnetic interactions between the Ni^{II} ions in **5**. Moreover, additional evidence for ferromagnetic exchange interactions being dominant within **5** is found in the saturation magnetization data. A value of

~6.70 μ_B under an applied 70 kOe magnetic field at 1.8 K confirms that **5** adopts an $S_T = 3$ ground state (Fig. 7).

Using the structure of **5** as a guide, the molar magnetic susceptibility χ_{Ni_3} was derived using an isotropic Heisenberg Hamiltonian, $\hat{H} = -2J S_{Ni_2} \cdot (S_{Ni_1} + S_{Ni_3}) - 2J' S_{Ni_1} \cdot S_{Ni_3}$, in which one exchange constant (J) between the central Ni^{II} and the two external Ni^{II} ions and one exchange constant (J') between the two external Ni^{II} ions were considered (Eq. (5)). Additional intermolecular Ni^{II} ··· Ni interactions were not considered as part of the model given that ca. 10 Å separates the Ni^{II} ions. However to fit properly the data below 6 K, intercomplex interactions (through the exchange constant zJ'') were considered in the frame of the mean-field approximation (Eq. (6)):

$$\chi_{Ni_3} T = \frac{N\mu_B^2}{4k_B} g^2 \frac{84 + 30e^{-\frac{6J}{k_B T}} + 6e^{-\frac{10J'}{k_B T}} + 30e^{-\frac{2J-4J'}{k_B T}} + 6e^{-\frac{6J-4J'}{k_B T}} + 6e^{-\frac{4J-6J'}{k_B T}}}{7 + 5e^{-\frac{6J}{k_B T}} + 3e^{-\frac{10J'}{k_B T}} + 5e^{-\frac{2J-4J'}{k_B T}} + 3e^{-\frac{6J-4J'}{k_B T}} + e^{-\frac{8J-4J'}{k_B T}} + 3e^{-\frac{4J-6J'}{k_B T}}} \quad (5)$$

$$\chi = \frac{\chi_{Ni_3}}{1 - \frac{2zJ''}{N\mu_B^2 g^2} \chi_{Ni_3}} \quad (6)$$

Initial fits to reproduce the χT versus T data via Eqs. (5) and (6) in the 1.8–270 K temperature range were carried out by considering only J and zJ'' (J' was then fixed to 0 in Eq. (5)). But no reasonable solution was able to reproduce the experimental data. Then considering J , J' and zJ'' , the best fit of the χT versus T data for **5** affords the red line in Fig. 7 with $g = 2.21(1)$, $J/k_B = 8.3(2)$ K, $J'/k_B = 1.7(3)$ K and $zJ''/k_B = -0.05(2)$ K. The positive values of exchange couplings J and J' through the alkoxo and carboxylato bridges confirms that ferromagnetic interactions are operative between the Ni^{II} centers. We note that the magnitude of the exchange coupling (J) within **5** is comparable to those seen in other [Ni^{II}]_n polynuclear compounds [9,10]. The negative value of zJ'' suggests that weak antiferromagnetic interactions between {Ni₃} complexes are present in the compound. Nevertheless it is worth mentioning that these intermolecular interactions are certainly overestimated by our magnetic model as their estimation also contains phenomenologically the effects of the magnetic anisotropy brought by the Ni(II) ions. Therefore we tried an alternative model to estimate the single ion Ni(II) magnetic anisotropy parameter, D_{Ni} , considering the following Hamiltonian

$$\hat{H} = -2JS_{Ni_2} \cdot (S_{Ni_1} + S_{Ni_3}) - 2J'S_{Ni_1} \cdot S_{Ni_3} + D_{Ni}(S_{z,Ni_1}^2 + S_{z,Ni_2}^2 + S_{z,Ni_3}^2)$$

The χT versus T plot was correctly reproduced using the MAGPACK program [24] with the same exchange interactions found above with Eq. (5) ($J/k_B = 8.3$ K and $J'/k_B = 1.7$ K) with D_{Ni}/k_B values of ± 8 K. But these values were not able to reproduce the M versus H curves between 1.8 and 8 K giving lower saturation values (6.33 μ_B compared to the experimental 6.70 μ_B values). Moreover, it was not possible to fit the M versus H curves considering a zero D_{Ni}/k_B value. To summarize these magnetization simulations, we failed to reproduce the experimental data with only magnetic anisotropy or only weak inter-complex interactions. This indicates that both phenomena are present in **5**. The magnetic anisotropy and weak inter-complex interactions have the same effects on the magnetic properties, and are in the same range of magnitude for **5**. This situation precludes their correct estimation in **5**. It is worth mentioning that no out-of-phase signal can be evidenced by ac susceptibility measurements down to 1.8 K (Fig. S3), contrary to the other related polynuclear Ni(II) complexes [10]. This supports that in **5** the magnetic anisotropy is not big enough to induce slow magnetization relaxation.

Nevertheless the exchange interactions inside the [Ni₃] complex are well estimated, and we can discuss further magneto-structural

correlations. The sign and magnitude of the two exchange couplings can be rationalized from the well known magneto-structural correlations established for double oxo-bridged [25] and carboxylato-bridged [26] Ni(II) dinuclear motifs. The moderate value of the ferromagnetic interaction (J) may be explained by the geometry of the triple bridges in Ni1–Ni2 and Ni2–Ni3 pairs. The double alkoxo bridges show average Ni–O–Ni bond angles of 95.10(5)° and 94.23(5)° respectively, values corresponding to ferromagnetic couplings [26]. Moreover, the *syn-syn* coordination mode of the carboxylato bridge leads to a weak antiferromagnetic interaction that decreases the overall magnitude of the ferromagnetic exchange of the triple bridges. These considerations are in good agreement with the moderate found value of $J/k_B = +8.3$ K. The weaker ferromagnetic interaction (J') is in agreement with the *syn-anti* carboxylato bridge, that is a well-known coordination mode that provides a poor overlap between the magnetic orbitals [26].

4. Conclusions

In this work, we reported three new mononuclear complexes of Cu^{II}, Co^{II}, Fe^{II} metal ions obtained in acetonitrile with the di-2,6-(2-pyridylcarbonyl)pyridine L1 ligand acting as a tridentate N-donor ligand. Using the same ligand with the Cr^{III} cation in methanol, acetalisation of one of the carbonyl functions occurs and the ligand becomes a tetradentate O₃-donor ligand. The Cu, Co and Cr compounds have in their coordination spheres labile groups that can be easily substituted, and open the way for further coordination chemistry. Their use as building blocks for polynuclear compounds is currently under investigation in our groups. The Fe^{II} compound is fully saturated with two di-2,6-(2-pyridylcarbonyl)pyridine ligands. This fully conjugated ligand insures then that a low spin configuration for the Fe^{II} ion is stable even at room temperature, preventing the observation of spin crossover. The use of a protic solvent that would lead to acetalisation of the ligand and the subsequent decrease of the conjugation and then the ligand field strength around the iron center, is under investigation to obtain spin crossover complexes. Furthermore functionalisation of the pyridine rings will be also considered to decrease the ligand field strength. Finally, the reaction of Ni^{II} with the same ligand in ethanol in the presence of benzoate, acting as an ancillary bridging ligand and as a base, leads to a new trinuclear compound [Ni₃^{II}]. This trinuclear complex shows intramolecular ferromagnetic interactions in agreement with the bridging geometry and the well-known magneto-structural correlations of Ni(II) oxo-bridged species.

Acknowledgements

We thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France), the university of Bordeaux, the Conseil Régional d'Aquitaine, the GIS Advanced Material in Aquitaine (COMET Project), the European Commission and the Erasmus Mundus External Cooperation Window for the PhD fellowship of S. C., the Institut Universitaire de France (IUF), the ANR (NT09_469563) and the CSIC (Uruguay, Programa de Apoyo a Grupos de Investigación) for their financial support. CP is indebted to Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII, Uruguay) for a scholarship.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 928579–928583 contain the supplementary crystallographic data for complexes **1–5**, respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Cen-

tre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.021>.

References

- [1] Themed issue Molecule-based magnets. *Chem. Soc. Rev.* (2011) (6), 3053–3368.
- [2] K.R. Dunbar, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12055. and literature therein.
- [3] M.A. Halcrow (Ed.), *Spin Crossover Materials*, J. Wiley & Sons, 2013.
- [4] X.-D. Chen, T.C.W. Mak, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1107.
- [5] X.-D. Chen, T.C.W. Mak, *J. Mol. Struct.* 748 (2005) 183.
- [6] A.K. Boudalis, C.P. Raptopoulou, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, J.-P. Tuchagues, A. Terzis, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 432.
- [7] A.K. Boudalis, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, B. Abarca, R. Ballesteros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 3796.
- [8] A.K. Boudalis, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, Y. Sanakis, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, *Dalton Trans.* (2007) 3582.
- [9] A.N. Georgopoulou, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, R. Ballesteros, B. Abarca, A.K. Boudalis, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3167.
- [10] A.K. Boudalis, M. Pissas, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, B. Abarca, R. Ballesteros, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10674.
- [11] X.-D. Chen, M. Du, F. He, X.-M. Chen, T.C.W. Mak, *Polyhedron* 24 (2005) 1047.
- [12] A.N. Georgopoulou, Y. Sanakis, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, A.K. Boudalis, *Polyhedron* 28 (2009) 3251.
- [13] A.N. Georgopoulou, R. Adam, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, R. Ballesteros, B. Abarca, A.K. Boudalis, *Dalton Trans.* 39 (2010) 5020.
- [14] A.N. Georgopoulou, R. Adam, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, R. Ballesteros, B. Abarca, A.K. Boudalis, *Dalton Trans.* 40 (2011) 8199.
- [15] C.R. Goldsmith, T. Daniel, P. Stack, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6054.
- [16] F. Schramm, V. Meded, H. Fliegl, K. Fink, O. Fuhr, Z. Qu, W. Klopffer, S. Finn, T.E. Keyes, M. Ruben, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5677.
- [17] F. Schramm, M. Ruben, M. Meded, F. Evers, Dyes based on bis-terpyridine metal complex compounds. 2010–10-14. Appl: 20100401. Int. Cl: C09B57/10;H01L51/50. PCT WO2010115848.
- [18] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.
- [19] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.C. Moliterni, G. Polidori, R.J. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115.
- [20] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112.
- [21] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 97.
- [22] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gülich, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 3699.
- [23] (a) B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley VCH, New York, (USA), 2000, pp. 228–263; (b) R. Boča, *Theoretical foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, Lausanne, (Switzerland), 1999, Chapters 5 and 9.
- [24] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 985.
- [25] (a) M.A. Halcrow, J.S. Sun, J.C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4167; (b) J.M. Clemente-Juan, B. Chansou, B. Donnadieu, J.P. Tuchages, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5515; (c) P. Mukherjee, M.G.B. Drew, C.J. Gomez-Garcia, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5848.
- [26] (a) Y. Rodriguez-Martín, C. Ruiz-Perez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 159; (b) Y. Rodriguez-Martín, M. Hernandez-Molina, F.S. Delgado, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm* 4 (2002) 522; (c) Y. Rodriguez-Martín, M. Hernandez-Molina, F.S. Delgado, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm* 4 (4) (2002) 440; (d) F.S. Delgado, J. Sanchiz, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 26 (2002) 1624; (e) J. Sanchiz, Y. Rodriguez-Martín, C. Ruiz-Perez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* 42 (2003) 5938.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Re(V) complexes formed by metal-assisted solvolysis of di-(2-pyridyl)ketone: Synthesis, X-ray studies, redox behavior and DFT calculations

C. Pejo^a, H. Pardo^b, A. Mombrú^b, M.F. Cerdá^c, J.S. Gancheff^a, R. Chiozzone^a, R. González^{a,*}

^a Cátedra de Química Inorgánica, Departamento "Estrella Campos", Universidad de la República, Av. Gral. Flores 2124, CC 1157, 11800 Montevideo, Uruguay

^b Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. Gral. Flores 2124, CC 1157, 11800 Montevideo, Uruguay

^c Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Iguá 4225, Montevideo, Uruguay

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 January 2011

Received in revised form 23 May 2011

Accepted 2 June 2011

Available online xxxx

Keywords:

Re(V) complexes

Di-2-pyridylketone

Crystal structures

Electrochemistry

DFT and TDDFT calculations

ABSTRACT

The complexes $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$, ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ (**1**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (**2**)) were obtained from the metal-assisted alcoholysis reaction of di-2-pyridylketone. Their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. The structures of **1** and **2** consist of neutral mononuclear molecules containing the $[\text{ReO}]^{3+}$ core. In both compounds the Re(V) central ion is also bonded to an oxygen and both nitrogens from the organic ligand and two chlorides in a distorted octahedral environment. Cyclic voltammograms in CH_3CN solutions showed two main redox responses, both of them involving one electron transfer. Comparative theoretical studies on equilibrium geometries and electronic properties were conducted in the framework of the density functional theory (DFT).

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The study of the coordination chemistry of rhenium has drawn growing interest in the last 20 years. The potential of using the nuclear properties of ^{186}Re (medium energy β -particle emitter, 90 h half-life) and ^{188}Re (a higher energy β -particle emitter with 17 h half-life) to treat cancerous tumors has long been recognized [1]. Furthermore, the potential applications offered by rhenium complexes due to their reactivity and their photophysical properties have also encouraged the developing of rhenium chemistry [2].

The wide coordination chemistry of rhenium comprises several easily accessible oxidation states ranging from +1 to +7. Among them, +5 oxidation state shows very stable compounds characterized by the presence of stable oxido cores $[\text{ReO}]^{3+}$ and $[\text{O}=\text{Re}=\text{O}]^+$ [3,4], where the bonding with a hard base lowers the high positive formal charge of the metal ion. The coordination sphere can be completed by soft bases like amines [5]. This is the case of di-2-pyridylketone ($(\text{py})_2\text{CO}$) which has two pyridinic nitrogens that allow this molecule to act as a didentate N,N' -chelate agent. $(\text{py})_2\text{CO}$ has an additional potential coordinating carbonyl oxygen, this ligand being then able to bind to metals in a N,O -coordination fashion [6]. However, $(\text{py})_2\text{CO}$ can undergo solvent nucleophilic addition on the carbonyl group in the presence of metals. When the reaction medium is water the resulting ligand is the gem-diol $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$. The corresponding hemiacetal $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})(\text{OR})$ is generally obtained

in alcohols (ROH). The deprotonated forms of these molecules are very flexible mononegative tridentate N,O,N' -chelating agents that offer multiple coordination possibilities, both as terminal and bridging modes. The versatility of solvolyzed $(\text{py})_2\text{CO}$ ligands has led to the obtaining of a large number of compounds with different nuclearities and structure topologies [7–9].

In spite of the copious information regarding the coordination chemistry of $(\text{py})_2\text{CO}$ -based ligands, the one involving rhenium metal is scarce [10]. Hence, in the context of the aforementioned considerations and as part of our interest on contributing to increment basic knowledge on chemical and physical properties of rhenium compounds [11,12], we investigated the behavior of $(\text{py})_2\text{CO}$ towards a Re(IV) compound, namely, $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{DMF})]$ ($\text{DMF} = N,N'$ -dimethylformamide).

Herein, we report the syntheses of the new compounds $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$, ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ (**1**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (**2**)) afforded by metal-assisted solvolysis of $(\text{py})_2\text{CO}$. Crystal structure and redox behavior of these Re(V) compounds containing the $[\text{ReO}]^{3+}$ core are also presented. Comparative theoretical studies on equilibrium geometries and electronic properties were conducted in the framework of the density functional theory (DFT).

2. Experimental

2.1. Materials and methods

$(\text{NBu}_4)[\text{ReCl}_5(\text{DMF})]$ was prepared following the literature procedure [13]. All the other chemicals and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification.

* Corresponding author. Tel.: +598 2924 9739; fax: +598 2924 1906.

E-mail address: rgonzalez@fq.edu.uy (R. González).

Elemental analyses were performed on a Carlo Erba EA1108 analyzer. IR spectra were recorded on a BOMEN MB 102 FT-IR spectrophotometer as KBr pellets. UV–Vis spectra were measured on a Shimadzu UV-1603 spectrophotometer in the range (200–800) nm in DMF.

The voltammetric profiles of 1 mM solutions of the Re complexes were obtained in acetonitrile with tetraethylammonium perchlorate 0.04 M as supporting electrolyte. Polycrystalline-Au (pc-Au) disc (3 mm diameter) and Pt sheet were used as working and counter electrode respectively, while Ag/AgNO₃ 0.1 M in the supporting electrolyte ($E^\circ = 0.60$ V vs. NHE) was employed as reference. All potentials in the text are referred to NHE. Analytical-grade reagents were employed to prepare all solutions. In order to detect, isolate or identify both components of each redox couple, two electrochemical routines were applied, namely: (i) cyclic voltammetric experiments run at potential scan rates ν varying within the range 0.005–0.1 V s⁻¹, from a cathodic switching potential $E_{sc} = -0.15$ V to an anodic switching potential, $E_{sa} = +1.35$ V (or from 0.52 to 0.99 V, see [Supplementary materials](#)); (ii) repetitive triangular potential scans starting from constant E_{sc} and gradually increasing E_{sa} . In all cases, stable voltammetric profiles were achieved after 5 cycles.

2.2. Synthesis of the compounds {ReOCl₂[(py)₂C(O)(OR)]} (R = Et (**1**), Pr (**2**))

A mixture of (NBu₄)[ReCl₅(DMF)] (37 mg, 0.054 mmol) and (py)₂CO (10 mg, 0.054 mmol) in ROH (5 mL) was heated under reflux for 2 days. The final green solution was allowed to stand undisturbed at ambient temperature. Blue crystals suitable for X-ray studies were obtained after few hours. The crystals were collected by filtration, washed with ROH and Et₂O. Yield: 50%. *Anal. Calc.* for C₁₃H₁₅N₂O₃Cl₂Re (**1**): C, 30.96; H, 2.98; N, 5.56. *Found*: C, 31.18; H, 2.57; N, 5.39%. *Anal. Calc.* for C₁₄H₁₇N₂O₃Cl₂Re (**2**): C, 32.55; H, 2.91; N, 5.42. *Found*: C, 32.79; H, 3.31; N, 5.39%. Selected IR data (KBr; $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) for **1/2** respectively: 1603/1607 (m) (py), 1279/1277 (s) (C–O), 965/959 (s) (Re=O). UV–Vis (DMF) [λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)] for **1/2** respectively: 267 (6647)/267 (7807), 320(sh) (2003)/320(sh) (3134), 347 (2327)/347 (3726), 385(sh) (2091)/385(sh) (3368), 606 (128)/622 (180).

2.3. X-ray diffraction studies

The X-ray diffraction data for **1** was collected at 293(2) K with an RIGAKU AFC-7S four-circle diffractometer [14] using graphite monochromatized Mo K α radiation ($\lambda = 0.71069$ Å) in the $\theta/2\theta$ scan mode. Data collection of **2** was performed at 200(2) K in a Bruker P4 diffractometer, equipped with graphite monochromatic Mo K α radiation operating in a ω scan mode. In the case of **1**, absorption and intensity decay corrections were applied due to a significant crystal damaging during data collection. Both structures were solved by direct methods locating most of the non-hydrogen atoms using SHELXS [15]. Fourier recycling and least-squares refinement were used for model completion by means of the SHELXL [15] routine included in the WinGX suite [16]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were set in calculated positions and refined riding with isotropic thermal parameters related to the equivalent isotropic thermal parameter of the parent atom. Crystal data, collection procedures and refinement results are summarized in Table 1.

2.4. Computational details

All computational studies have been performed at the density functional level of theory (DFT). The geometry of the complexes was optimized starting from crystallographic data. It has been

reported that PBE1PBE [17] in combination with the so-called STMIDI basis set (see below in text) has showed to adequately describe geometries of rhenium (V) complexes [18]. Therefore, we decided to conduct optimizations with PBE1PBE/STMIDI in studying geometries at the minimum and electronic properties, for all complexes included in this work. The valence electrons for non-metal atoms in STMIDI were treated with MIDI! [19], those for the metal being described by a basis set (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g] [20]. The core electrons were replaced by Stuttgart effective core pseudopotentials [20,21]. The electronic UV–Vis spectra were studied in the framework of the time-dependent DFT (TD-DFT) method by means of B3LYP [22] in combination with LANL2DZ [23]. For the metallic atom, the core electrons (60) were treated through the pseudopotential approximations (ECP) as included in the LANL2DZ basis set. LANL2DZ and STMIDI take scalar relativistic effects into account, especially important when systems with heavy atoms are studied [24]. The nature of the stationary point was verified through a vibrational analysis (no imaginary frequencies). 50 vertical singlet–singlet spin-allowed transitions in the gas phase and in a DMF [25] solution have been calculated with TD-DFT. The effect of the solvent was described by the conductor-like polarizable continuum model (C-PCM) [26], which is a valid model to take the effects of the solvent into account as long as specific interactions between the solute and the solvent are not of significant importance. Electronic UV–Vis spectra were simulated by means of the GAUSSSUM software [27] taking all calculated transitions into account. Natural population analysis (NPA) calculations were performed with the NBO code [28] included in the program package GAUSSIAN 03, Rev. D.02 [29], which has been used for all theoretical studies reported in this work.

3. Results and discussion

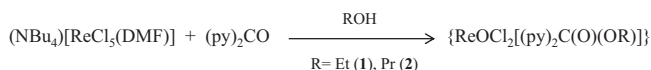
3.1. Synthesis and IR spectroscopy

The reaction of (N-Bu₄)[ReCl₅(DMF)] with (py)₂CO under aerobic conditions afforded the new neutral compounds {ReOCl₂[(py)₂]

Table 1
Crystallographic data and structure refinement for **1** and **2**.

Crystal data	1	2
Formula	Re C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₃	Re C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₃
Formula weight	502.36	516.38
Crystal system	monoclinic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ /c	Pbca
<i>a</i> (Å)	12.556(3)	14.286(3)
<i>b</i> (Å)	16.4538(17)	14.964(2)
<i>c</i> (Å)	14.674(2)	15.384(3)
α (°)	90	85.22(3)
β (°)	93.275(15)	86.73(3)
γ (°)	90	65.83(3)
<i>V</i> (Å ³)	3026.7(9)	3288.7(10)
<i>Z</i>	4	8
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	2.205	2.086
μ (Mo K α) (mm)	8.392	7.727
<i>F</i> (0 0 0)	1904	1968
Crystal size (mm)	0.40 × 0.20 × 0.20	0.40 × 0.20 × 0.16
<i>Data collection</i>		
<i>T</i> (K)	293(2)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
θ min–max (°)	2.04–26.26	2.65–25.13
Dataset	–1:15; –1:20; –18:18	–17:14; –16:17; –18:18
Tot., Uniq., (<i>R</i> _{int})	7482, 6115, 0.0377	11 916, 2899, 0.0615
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4042	
<i>Refinement</i>		
<i>N</i> _{ref} , <i>N</i> _{par}	6115, 379	2899, 199
<i>R</i> , <i>wR</i> ² , <i>S</i>	0.0416, 0.1216, 1.048	0.0601, 0.1710, 1.45

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0461P)^2 + 3.4901P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$



Scheme 1. Synthesis of the rhenium (V) compounds **1** and **2**.

C(O)(OR)]} where R = Et (**1**) and Pr (**2**) (see Scheme 1). Reaction time was varied in order to get the best yield of **1** and **2**. Several processes are involved for the final obtaining of the products, namely, substitution of chloride and DMF ligands by $(\text{py})_2\text{CO}$ and its solvolysis reaction, the change in the oxidation state of metal centre and the formation of the coordinated oxido group probably favoured by the presence of little amounts of oxygen and water in the solvent.

When the reaction is conducted in EtOH the well documented nucleophilic attack on $(\text{py})_2\text{CO}$ by the solvent afforded the anionic chelating agent $[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]^-$ in **1**. When the reaction proceeds in 1-propanol the new $[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OPr})]^-$ ligand is obtained in compound **2** (see IR considerations and structure section).

Both compounds show a strong band in the IR spectra peaked at 966 (**1**) and 959 (**2**) cm^{-1} , these values falling in the range normally observed for the stretching frequency of the $\text{Re}=\text{O}$ bond in six-coordinated monooxido Re(V) complexes [12]. The absence of a band at about 1680 cm^{-1} attributable to $\nu(\text{C}=\text{O})$ is in line with a nucleophilic addition on the ketone group of $(\text{py})_2\text{CO}$ by the solvent.

3.2. Crystal structure description

The crystal structures of compounds **1** and **2** are made up of discrete monomeric neutral units. Perspective drawings, showing the atom numbering schemes are depicted in Figs. 1 and S1, while most significant values of bond distances and angles are presented in Table 2 and S1. Two crystallographic non-equivalent $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$ molecules define the asymmetric unit for structure **1**, while there is only one crystallographically independent Re site in **2**.

In both compounds, rhenium(V) is coordinated to an oxido ligand, two chloride and one $[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]^-$. This ligand acts in a fac-tridentate fashion bonding the metal through the pyridine-nitrogens and the alkoxo-oxygen. The coordination environment around the rhenium atoms shows a distorted octahedron due to the geometric restrictions imposed by the organic ligand. This distortion from an ideal geometry results in a non-linear O(1)–Re–O(2)/O(4)–Re–O(5) angle of 156°/157° (**1**) and 158° (**2**). In all molecules the metal was found displaced from the mean plane of

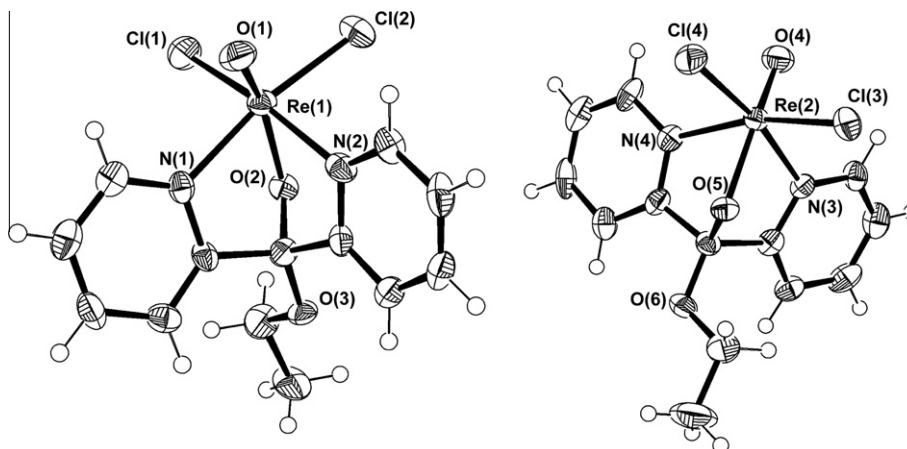


Fig. 1. Molecular structure of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$ showing selected atom numbering. Thermal ellipsoids are plotted at 30% probability level scheme.

Table 2

Selected geometric parameter of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$; experimental and as obtained by employing PBE1PBE/STMIID (T = 298 K). ^a (distances in Å; angles in °)

	Experimental	Calculated
Bond		
Re(1)–Cl(1)/Re(2)–Cl(3)	2.351(2)/2.334(2)	2.294
Re(1)–Cl(2)/Re(2)–Cl(4)	2.351(2)/2.342(2)	2.294
Re(1)–O(1)/Re(2)–O(4)	1.692(6)/1.683(6)	1.677
Re(1)–O(2)/Re(2)–O(5)	1.976(5)/1.987(5)	1.972
Re(1)–N(1)/Re(2)–N(3)	2.166(6)/2.158(6)	2.146
Re(1)–N(2)/Re(2)–N(4)	2.129(8)/2.131(7)	2.141
Angles		
Cl(1)–Re(1)–Cl(2)/Cl(3)–Re(2)–Cl(4)	89.05(9)/89.76(8)	91.2
O(1)–Re(1)–O(2)/O(4)–Re(2)–O(5)	156.41(3)/156.95(3)	154.5
N(1)–Re(1)–N(2)/N(3)–Re(2)–N(4)	85.09(3)/84.65(2)	85.6
N(1)–Re(1)–O(1)/N(3)–Re(2)–O(4)	87.19(3)/87.17(3)	87.7
N(2)–Re(1)–O(2)/N(4)–Re(2)–O(5)	74.71(2)/74.08(2)	74.0

^a For atom assignment, see Fig. 1.

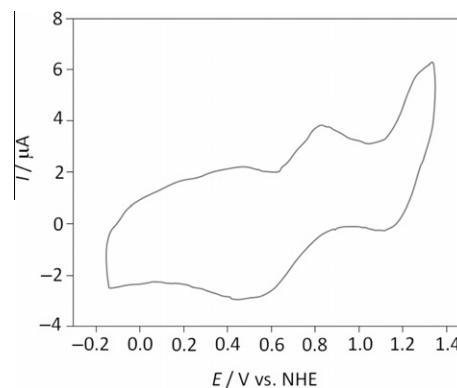


Fig. 2. Voltammetric profile on Au-pc of 1 mM solution of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$ (taken as example) in the supporting electrolyte. Potential runs ($\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$; T = 25 °C) from $E_{\text{sc}} = -0.15 \text{ V}$ to $E_{\text{sa}} = +1.35 \text{ V}$.

Cl(1)Cl(2)N(1)N(2)/Cl(3)Cl(4)N(3)N(4) by about 0.23 Å towards the oxido ligand (O1 or O4). The Re–O bond lengths of 1.683/1.692 Å in **1** and 1.678 Å in **2**, typical for ReO^{3+} -containing complexes, are a clear indication of the presence of a $\text{Re}=\text{O}$ bond [30]. It is worth noticing that the dihedral angle O(2)–C–O(3)–R/O(5)–C–O(6)–R remains practically unaffected by changes in R, being of -51° for R = Et and 52° for R = Pr.

Table 3
Atomic charges from the NPA analysis for $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Et}, \text{Pr}$) in a closed-shell d^2 configuration (singlet) by using PBE1PBE/STMIID ($T = 298 \text{ K}$).^a

Atom	$\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$	$\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$	$\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OPr})]\}$
Re	+1.151	+1.154	+1.154
O1	-0.451	-0.460	-0.460
O2	-0.663	-0.652	-0.652
Cl1	-0.326	-0.328	-0.328
Cl2	-0.326	-0.330	-0.330
N1	-0.424	-0.422	-0.422
N2	-0.424	-0.421	-0.421

^a For atom assignment see Figs. 1 and 2.

The structure of **1** displays almost parallel orientation of the pyridine rings (for further details, see Fig. S2), suggesting the presence of weak π – π interactions.

3.3. Cyclic voltammetric studies

Compounds **1** and **2** show very similar voltammetric profiles (Fig. 2 and S3) with two well-defined one-electron non-reversible redox couples. The complexes exhibit an electron transfer controlled process at a formal potential of $E^\circ = +0.76 \text{ V}$ (**1**) and of $E^\circ = +0.75 \text{ V}$ (**2**). The presence of Re(V) in the title complexes and the one-electron oxidation by the first potential cycling allows us to ascribe these couples to the Re(V)/Re(VI) redox pair. The second redox couple peaked at $E^\circ = +1.02 \text{ V}$ (**1**) and $E^\circ = +1.17 \text{ V}$ (**2**) could be assigned to the Re(VI)/Re(VII) pair.

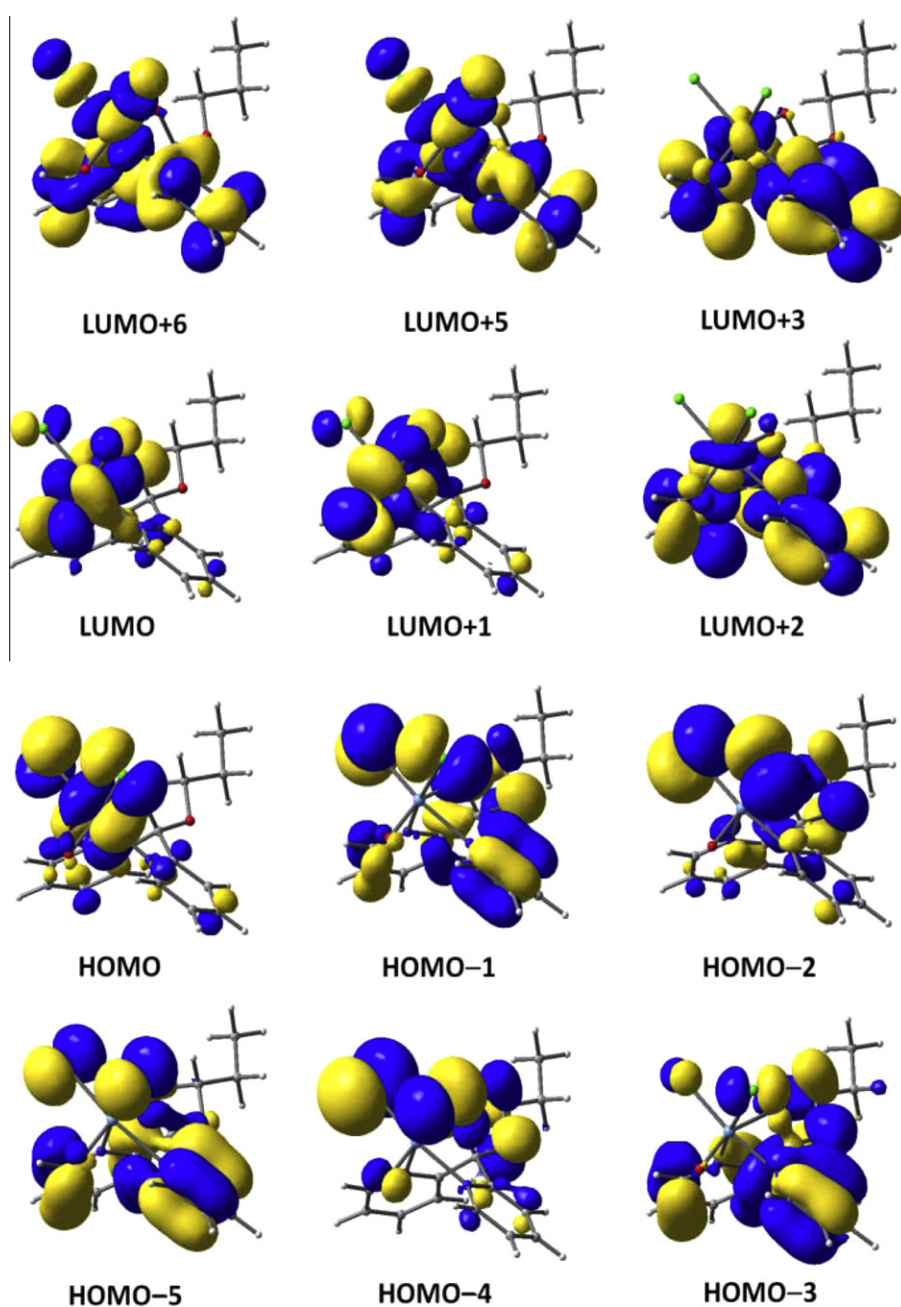


Fig. 3. Contours of selected HOMO- and LUMO-derivatives of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OPr})]\}$ as obtained by employing B3LYP/LANL2DZ.

The non-reversibility of these couples is deduced from the following facts: current peak ratios (i_{pc}/i_{pa}) are smaller than 1, the peak value differences ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$), are of 0.1 V (1) and higher than 0.1 V (2), and the symmetry coefficient α differs from 0.5 (see Supporting material).

3.4. Geometry optimization, electronic structure and NPA analysis

With the aim to throughout understand the effect of the substituent R (H, Et or Pr) on electronic properties and absorptive features on the complexes included in this work, $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$ was also theoretically investigated. All optimizations starting from the crystallographic determined molecular structure lead to a minimum as stationary point, in which the rhenium ion resides in a distorted octahedral environment. The general trends observed in the crystallographic data are well reproduced in the calculations. Calculated bond lengths and angles are in good agreement with the values obtained from the X-ray diffraction studies. Selected optimized parameters are presented in Tables 2, S1 and S2.

Table 3 contains the NPA results of the Natural Population Analysis (NPA). The calculated charge on rhenium is considerable lower than the formal charge of +5 as a result of significant electronic density donation from the donor atoms. While the metal ion supports a charge of +1.15, the non-metals end with a charge in the range -0.33 to -0.66 , the charge donation from the oxido ligand being the most important one.

3.5. Molecular orbital description

The analysis of MOs is important for the gaining insight into the chemical bonding between the metal atom and the ligands, and for the further understanding of the optical properties. It has been reported that the calculated transition energies show a strong correlation with the DFT functional [31]. The B3LYP/LANL2DZ methodology has proven to be adequate in studying spectral properties of rhenium complexes [18,32]. Therefore we decided to study electronic UV–Vis spectrum by employing B3LYP/LANL2DZ.

The electronic configuration of rhenium in $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$ (R = H, Et, Pr) is formally $5d^2$. As can be seen in Fig. 3 both electrons in $[\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]]$ (taken as example) reside in a MO with an important contribution of the d_{xy} orbital, to give a singlet ground state. The situation does not differ for the one observed for the other complexes included in this work (Figs. S4 and S5). Beneath this MO are located HOMO-derivatives, which are 100% ligand in composition. The low-energy LUMOs resulted combination of rhenium-based MOs with orbital mainly centered on the halides and the aromatic fragments. These observations agree with the one reported for $\{\text{ReOBr}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$ by Machura et al. [10b].

It is interesting to highlight that the features displayed by the MOs depicted in Figs. 3, S4 and S5 seems not to show significant dependence on the nature of R. Indeed, all important MOs for the understanding of the optical properties (see Section 3.6) are mainly localized on the $(\text{py})_2\text{CO}$ -fragment of the ligand. The contribution coming from the R substituents is in all cases negligible.

3.6. Electronic spectra

The electronic absorption spectra of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$ and $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$ simulated in the presence of the solvent by employing the TD-B3LYP/LANL2DZ method are presented in Fig. 4 in which the experimental one is also included. The one simulated in DMF for $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$ is included in the supporting information (see Fig. S6).

Calculated spin-allowed singlet–singlet excitations for all complexes in DMF are presented in Tables 4, S3 and S4. For all

transitions, only orbital contributions larger than 10% were considered. No significant shifts were detected in going from the gas phase to the solvent.

For all complexes included in this work, the general features of their spectra in DMF are well reproduced by the simulated one. A weak absorption band at the low-energy part of the spectrum is calculated around 795 nm. The charge is transferred from the HOMO to the LUMO. Their contours show an important degree of charge delocalization among rhenium and the halides ligands. This observation allows the assignment of this transition to be metal–ligand-to-metal–ligand charge transfer (MLMLCT). The degree of $d-d$ character involved in the HOMO \rightarrow LUMO excitation is in line with the low molar absorption coefficient (ϵ) experimentally observed.

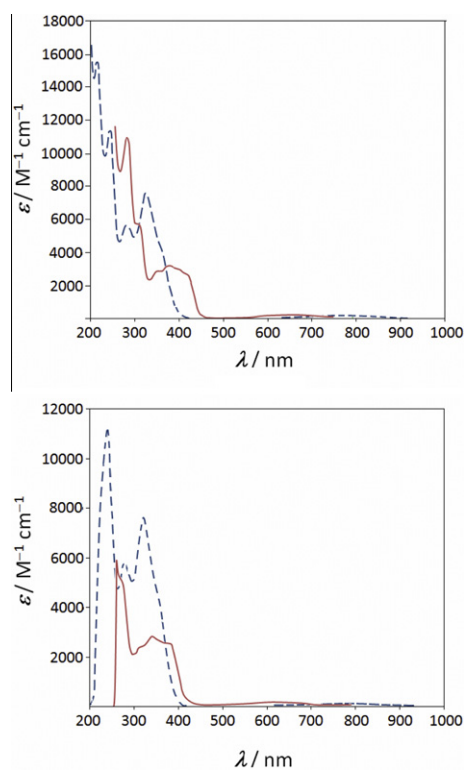


Fig. 4. Experimental (red, solid line) and calculated (blue, broken line) electronic absorption spectra of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$ (top) and of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OPr})]\}$ (bottom) in a DMF solution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 4

Electronic transitions of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$ calculated in DMF by employing TD-B3LYP/LANL2DZ.

Most important excitations ^a	λ (nm)	f	$\lambda_{\text{exp.}}$ (nm) ^{b,c}
H \rightarrow L	803.2	0.0014	not reported
H-2 \rightarrow L, H-1 \rightarrow L, H \rightarrow L+2	350.0	0.0251	384
H-2 \rightarrow L+1, H \rightarrow L+3	324.1	0.0351	349
H-3 \rightarrow L+1, H-2 \rightarrow L+1, H-1 \rightarrow L+1, H \rightarrow L+3	322.9	0.0287	
H-3 \rightarrow L	319.4	0.0267	321
H-6 \rightarrow L+1	284.2	0.0269	273
H-4 \rightarrow L+1	282.1	0.0242	
H-3 \rightarrow L+2, H-2 \rightarrow L+2	239.3	0.0685	not reported
H-1 \rightarrow L+4	220.6	0.0398	

^a H = HOMO, L = LUMO.

^b Taken from Ref. [10c].

^c The results reported in Ref. [10d] for a DMSO solution are (λ in nm; (ϵ in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 635 (500), 352 (5500), 260 (25 000), 218 (55 400).

In going to the blue region of the spectrum, intense transitions around 350 nm were calculated. For $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$, the excitations are originated in the HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, the LUMO, LUMO+1, LUMO+2, and LUMO+3 being the destination MOs. The results for $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$ show the charge density being displaced from the HOMO, HOMO-4, and HOMO-5, to the LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+5, and LUMO+6. Finally, excitations from the HOMO, HOMO-1, HOMO-4, and HOMO-5, to the LUMO, LUMO+1, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5, and LUMO+6 have been observed for $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OR})]\}$. All the HOMO-derivatives aforementioned display contour that are 100% ligand in composition. The destination LUMO-derivatives show an important degree of charge delocalization among the metallic center and the aromatic ligand. Therefore, a ligand-to-metal–ligand (LMLCT) character may be assumed for the band around 350 nm.

In the high-energy part of the spectrum very intense absorption bands were observed, the simulation for $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OPr})]\}$ accounting for a band with a shoulder. For $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OH})]\}$, excitations from the HOMO-1, HOMO-2, and HOMO-3 to the LUMO+2, and LUMO+4 have been calculated. The situation for $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OEt})]\}$ is slight different. A band peaked at 245 nm originated in excitations from the HOMO-derivatives aforementioned to the LUMO+2. A group of three excitations originate the band at about 215 nm. They show the density charge being transferred from the HOMO-3, HOMO-5, HOMO-7, and HOMO-9 to the LUMO+2, LUMO+3, and LUMO+4. In the case of $\{\text{ReOCl}_2[(\text{py})_2\text{C}(\text{O})(\text{OPr})]\}$, the excitation from the HOMO-1, HOMO-2, and HOMO-3 to the LUMO+2 is the main contribution in originating the band located at 246 nm. The foregoing results allow the origin of the band at the high-part of the spectrum for all complexes to be LMLCT.

4. Concluding remarks

In this work we report the syntheses and experimental and theoretical studies of complexes of Re(V) with $(\text{py})_2\text{CO}$ -based ligands. The experimental evidence accounts for dependence of the final product on the solvent. The crystallographic results show the metal center residing in a distorted octahedron due to the geometric restrictions imposed by the organic ligand. Cyclic voltammograms in CH_3CN solutions are featured by two main redox responses arising from Re(V)/Re(VI) and Re(VI)/Re(VII) couples.

Calculations of structure and electronic properties by DFT methods were conducted. The general trends of the crystallographic data are well reproduced by employing PBE1PBE in combination with MIDI1 and the Stuttgart energy consistent pseudopotentials. The B3LYP/LANL2DZ method has proven to be appropriated in reproducing the electronic UV–Vis spectra of all complexes included in this contribution. The solvent effects are successfully described, which enable the prediction of all absorption band experimentally observed. A LMLCT has been assigned for the band simulated at the lowest-energy part of the spectrum, while a LMCT has been considered for the ones observed in the high-energy region.

Acknowledgments

This work was supported by CSIC (Project 402) and PEDECIBA-Química (Uruguay). X-ray data collection (compound **2**) and partial structure refinement was carried out during the “2010 ACA Summer Course” (Indiana University of Pennsylvania, USA). C.P. is indebted to ACA for financial support to the attendance of the aforementioned course. J.S.G. thanks Prof. E. Hahn (Universität Münster, Germany) for the access to the computational resources.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 805177 and 805178 contain the supplementary crystallographic data for complexes **1** and **2**, respectively. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2011.06.010.

References

- [1] (a) S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, O. Ma, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1137; (b) W. Volkert, T. Hoffman, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2269; (c) C. Redshaw, X. Liu, S. Zhan, D.L. Hughes, H. Baillie-Johnson, M.R.J. Elsegood, S.H. Dale, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2698; (d) U. Choudhry, W.E.P. Greenland, W.A. Goddard, T.A.J. MacLennan, S.J. Teat, P.J. Blower, *Dalton Trans.* (2003) 311.
- [2] (a) U. Oetliker, C. Savoie, S. Stanislas, C. Reber, F. Connac, A.L. Beauchamp, F. Loiseau, M. Dartiguenave, *Chem. Commun.* (1998) 657. and references therein; (b) S. Dinga, M.G.B. Drew, R. Bhattacharyya, *Catal. Commun.* 10 (2009) 720; (c) P.M. Reis, P.J. Costa, C.C. Romão, J.A. Fernandes, M.J. Calhorda, B. Royo, *Dalton Trans.* (2008) 1727; (d) G. Du, P.E. Fanwick, M.M. Abu-Omar, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3184; (e) A. Sachse, N.C. Mösch-Zanetti, G. Lyashenko, J.W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. Dall-Antonia, A. Pal, R. Herbstlirmer, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7129; (f) B.D. Sherry, R.N. Loy, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4510; (g) M.M. Abu-Omar, S.I. Khan, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4979; (h) J.H. Espenson, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 329; (i) J.H. Espenson, *Adv. Inorg. Chem.* 54 (2003) 158.
- [3] U. Abram, in: J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, second ed. vol. 5, Elsevier, 2004, p. 271 (Chapter 5.3).
- [4] B. Johannsen, H. Spies, *Top. Curr. Chem.* 176 (1995) 77.
- [5] G. Rouschias, *Chem. Rev.* 74 (1974) 531.
- [6] (a) M. Toyama, M. Nakahara, N. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80 (2007) 937; (b) C. Godard, S.B. Duckett, S. Parsons, R.N. Perutz, *Chem. Commun.* (2003) 2332.
- [7] T. Stamatatos, C.G. Efthymiou, C. Stoumpos, S.P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3361.
- [8] A.J. Tasiopoulos, S.P. Perlepes, *Dalton Trans.* (2008) 5537.
- [9] (a) M.L. Tong, M. Monfort, J.M. Clemente Juan, X.-M. Chen, X.-H. Bu, M. Ohba, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* (2005) 233; (b) Y. Li, S. Xiang, T. Sheng, J. Zhang, S. Hu, R. Fu, X. Huang, X. Wu, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6577; B.F. Abrahams, T.A. Hudson, R. Robson, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7095.
- [10] G.R. Newkome, H.C.R. Taylor, F.R. Fronczek, V.K. Gupta, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1149; (b) B. Machura, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron* 28 (2009) 2821; (c) T.I.A. Gerber, H.J. Kemp, J.G.H. Du Perez, G. Bandoli, J. Coord. Chem. 28 (1993) 329; (d) G. Bandoli, A. Dolmella, T.I.A. Gerber, J.G.H. Du Perez, H.J. Kemp, *Inorg. Chim. Acta* 217 (1994) 141; (e) J. Grewe, A. Hagenbach, B. Stromburg, R. Alberto, E. Vazquez-Lopez, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 303.
- [11] (a) R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4745; (b) R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicoló, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2512; (c) R. Chiozzzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 2194; (d) R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, M.F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, J. Martínez-Lillo, J. Faus, *Dalton Trans.* (2007) 653; (e) L. Arizaga, R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, M.F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Faus, *Polyhedron* 27 (2008) 552; (f) R. González, N. Barboza, R. Chiozzzone, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2715; (g) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, J. Cano, J. Faus, *Dalton Trans.* (2008) 4585.
- [12] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* 325 (2001) 203.
- [13] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 3291.
- [14] Molecular Structure Corporation. MSC/AFC Diffractometer Control Software. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA, 1988.
- [15] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64 (2008) 112.
- [16] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837.
- [17] (a) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865; (b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158; (c) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [18] (a) J.S. Gancheff, R.Q. Albuquerque, A. Guerrero-Martínez, T. Pape, L. De Cola, F.E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 4043; (b) J.S. Gancheff, P.A. Denis, F.E. Hahn, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 941 (2010) 1.
- [19] R.E. Easton, D.J. Giesen, A. Welch, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Theor. Chim. Acta* 93 (1996) 281.

- [20] (a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 866;
(b) J.M.L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 3408;
(c) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 123.
- [21] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, M. Preuss, *Mol. Phys.* 80 (1993) 1431.
- [22] (a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1998) 3098;
(b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372;
(c) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [23] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [24] P. Pyykkö, *The Effect of Relativity in Atoms, Molecules and The Solid State*, Plenum, New York, 1990.
- [25] E.S. Böes, P.R. Livotto, H. Stassen, *Chem. Phys.* 331 (2006) 142.
- [26] (a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995;
(b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 669.
- [27] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 839.
- [28] (a) J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211;
(b) A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736;
(c) A.E. Reed, R.B. Weinstock, B. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735;
(d) A.E. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [29] GAUSSIAN 03, Rev. D2, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [30] J.M. Mayer, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3899.
- [31] (a) O. Gritsenko, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 655;
(b) A. Dreuw, M.J. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4007;
(c) M. Turki, C. Daniel, S. Zális, A. Vlcek Jr., J. van Slageren, D.J. Stufkens, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11431.
- [32] (a) B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, I. Gryca, *Polyhedron* 29 (2010) 2381;
(b) B. Machura, M. Wolff, J. Kusz, *Polyhedron* 29 (2010) 1619;
(c) B. Machura, J. Kusz, D. Tabak, R. Kruszynski, *Polyhedron* 28 (2009) 493.