

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LUGO**



**ESTUDIOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE
COMPLEJOS METÁLICOS CON BASES DE
SCHIFF COMPARTIMENTALES EN LA
OBTENCIÓN DE COMPUESTOS
POLINUCLEARES**

Noelia Ocampo Prado

Lugo, Julio 2008



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica

MATILDE FONDO BUSTO Y ANA MARÍA GARCÍA DEIBE,
PROFESORAS TITULARES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo que se recoge en la memoria titulada *Estudios sobre el comportamiento de complejos metálicos con bases de Schiff compartimentales en la obtención de compuestos polinucleares* fue realizado, bajo nuestra dirección, por Doña Noelia Ocampo Prado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y que autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor en Química por parte de la interesada.

Lugo, a 3 de julio de 2008.

Fdo: Matilde Fondo Busto

Ana María García Deibe

Noelia Ocampo Prado

A mis padres

CONTENIDOS

CAPÍTULO 1

Introducción	1
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	4
1.2.1 Definición y clasificación	4
1.2.2 El auto-ensamblaje	4
1.2.2.1 El auto-ensamblaje metal-ligando	6
1.3 LIGANDOS	10
1.3.1 Ligandos compartimentales	11
1.3.1.1 Bases de Schiff como ligandos compartimentales	13
1.4 ABSORCIÓN DE CO₂	15
1.4.1 Aspectos generales	15
1.4.2 El CO ₂ como ligando	16
1.4.2.1 Reacciones de inserción en enlaces M-O	17
1.5 MAGNETISMO	20
1.5.1 Materiales moleculares magnéticos	21
1.5.1.1 Imanes de base molecular	22
1.5.1.2 Imanes unimoleculares	24
1.6 BIBLIOGRAFÍA	28

CAPÍTULO 2

Objetivos	37
------------------	----

CAPÍTULO 3

Síntesis y caracterización de los ligandos	39
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS POTENCIALMENTE DINUCLEANTES: H₃L¹, H₃L³, H₃L⁵ y H₃L⁷	40
3.1.1 Síntesis de los ligandos potencialmente dinucleantes	40
3.1.2 Caracterización de los ligandos	41

3.1.2.1 Estudios en estado sólido	41
3.1.2.2 Estudios en disolución	44
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO POTENCIALMENTE TRINUCLEANTE H₄L¹⁰	47
3.2.1 Síntesis	47
3.2.2 Caracterización de H ₄ L ¹⁰	47
3.2.2.1 Estudios en estado sólido	47
3.2.2.2 Estudios en disolución	48
3.3 EXPERIMENTAL	50
3.3.1 Métodos de caracterización	50
3.3.2 Síntesis	51
3.3.3 Difracción de RX	53
3.4 BIBLIOGRAFÍA	54

CAPÍTULO 4

Un acetato-complejo de zinc derivado de H₃L³ y su reactividad en medio básico	55
4.1 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE [Zn₂L³(OAc)]·H₂O	55
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	58
4.2.1 Estudios en estado sólido	58
4.2.2 Estudios en disolución	66
4.3 EXPERIMENTAL	70
4.3.1 Métodos de caracterización	70
4.3.2 Síntesis	71
4.3.3 Difracción de RX	73
4.4 BIBLIOGRAFÍA	76

CAPÍTULO 5

Acetato-complejos de cobalto derivados de H₃L¹ y H₃L³. Reactividad en medio básico	79
5.1 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE [Co₂L^λ(OAc)₂(OMe)]·mH₂O·nMeOH	79

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	80
5.2.1 Estudios en estado sólido	81
5.2.2 Estudios en disolución	86
5.3 EXPERIMENTAL	91
5.3.1 Métodos de caracterización	91
5.3.2 Síntesis	91
5.3.3 Difracción de RX	93
5.4 BIBLIOGRAFÍA	96

CAPÍTULO 6

Acetato-complejos de níquel derivados de H_3L^1 y H_3L^3. Reactividad en medio básico	97
--	----

6.1 ACETATO-COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE H_3L^1	97
6.1.1 Síntesis y reactividad	97
6.1.2 Caracterización de los compuestos	105
6.1.2.1 Estudios en estado sólido	106
6.1.2.2 Estudios en disolución	150
6.1.3 Experimental	152
6.1.3.1 Métodos de caracterización	152
6.1.3.2 Síntesis	152
6.1.3.3 Difracción de RX	155
6.1.3.4 Medidas magnéticas	156
6.2 UN ACETATO-COMPLEJO DE NÍQUEL DERIVADO DE H_3L^3	160
6.2.1 Síntesis y reactividad	160
6.2.2 Caracterización de los compuestos	162
6.2.2.1 Estudios en estado sólido	163
6.2.2.2 Estudios en disolución	180
6.2.3 Experimental	181
6.2.3.1 Métodos de caracterización	181
6.2.3.2 Síntesis	181
6.2.3.3 Difracción de RX	183
6.2.3.4 Medidas magnéticas	185

6.3 BIBLIOGRAFÍA	188
-------------------------	-----

CAPÍTULO 7

Un acetato-complejo de cobre derivado de H_3L^3 y su reactividad en medio básico	195
7.1 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE $[Cu_2L^3(OAc)] \cdot 3,5H_2O$	195
7.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	197
7.2.1 Estudios en estado sólido	198
7.2.2 Estudios en disolución	215
7.3 EXPERIMENTAL	216
7.3.1 Métodos de caracterización	216
7.3.2 Síntesis	216
7.3.3 Difracción de RX	218
7.3.4 Medidas magnéticas	219
7.4 BIBLIOGRAFÍA	221

CAPÍTULO 8

Carboxilato-complejos metálicos derivados de H_3L^1 y H_3L^3	225
8.1 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE ZINC DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3	226
8.1.1 Síntesis	226
8.1.1.1 Síntesis de acetilacetonato-complejos de zinc	226
8.1.1.2 Síntesis de carboxilato-complejos de zinc	227
8.1.2 Caracterización de los compuestos	229
8.1.2.1 Estudios en estado sólido	229
8.1.2.2 Estudios en disolución	240
8.1.3 Experimental	247
8.1.3.1 Métodos de caracterización	247
8.1.3.2 Síntesis	247
8.1.3.3 Difracción de RX	254
8.2 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE COBALTO DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3	257
8.2.1 Síntesis	257

8.2.2 Caracterización de los compuestos	259
8.2.2.1 Estudios en estado sólido	259
8.2.2.2 Estudios en disolución	269
8.2.3 Experimental	270
8.2.3.1 Métodos de caracterización	270
8.2.3.2 Síntesis	270
8.2.3.3 Difracción de RX	272
8.2.3.4 Medidas magnéticas	273
8.3 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE NIQUEL DERIVADOS DE H₃L¹ Y H₃L³	275
8.3.1 Síntesis	275
8.3.2 Caracterización de los compuestos	276
8.3.2.1 Estudios en estado sólido	276
8.3.2.2 Estudios en disolución	289
8.3.3 Experimental	290
8.3.3.1 Métodos de caracterización	290
8.3.3.2 Síntesis	290
8.3.3.3 Difracción de RX	292
8.3.3.4 Medidas magnéticas	293
8.4 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE COBRE DERIVADOS DE H₃L¹ Y H₃L³	295
8.4.1 Síntesis	295
8.4.2 Caracterización de los compuestos	296
8.4.2.1 Estudios en estado sólido	296
8.4.2.2 Estudios en disolución	310
8.4.3 Experimental	311
8.4.3.1 Métodos de caracterización	311
8.4.3.2 Síntesis	311
8.4.3.3 Difracción de RX	313
8.4.3.4 Medidas magnéticas	313
8.5 BIBLIOGRAFÍA	315

CAPÍTULO 9

Complejos de zinc derivados de H_3L^5 , H_3L^7 , H_6L^8 y H_3L^9 319

9.1 SÍNTESIS	320
9.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	324
9.2.1 Estudios en estado sólido	324
9.2.2 Estudios en disolución	331
9.3 EXPERIMENTAL	335
9.3.1 Métodos de caracterización	335
9.3.2 Síntesis	335
9.3.3 Difracción de RX	338
9.4 BIBLIOGRAFÍA	340

CAPÍTULO 10

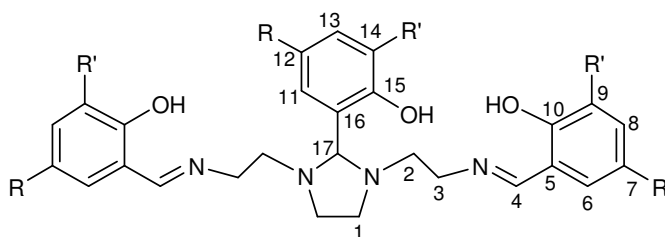
Acetato-complejos trinucleares derivados de H_4L^{10} . Reactividad en medio básico 343

10.1 SÍNTESIS	344
10.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	345
10.2.1 Estudios en estado sólido	345
10.2.2 Estudios en disolución	357
10.3 EXPERIMENTAL	360
10.3.1 Métodos de caracterización	360
10.3.2 Síntesis	360
10.3.3 Difracción de RX	362
10.3.3.4 Medidas magnéticas	363
10.4 BIBLIOGRAFÍA	365

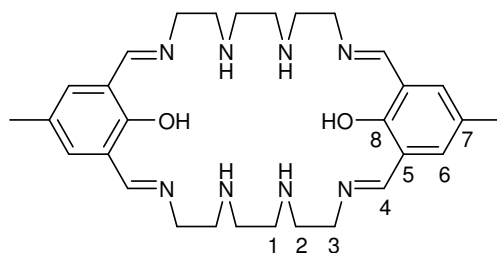
CAPÍTULO 11

Conclusiones	367
---------------------	-----

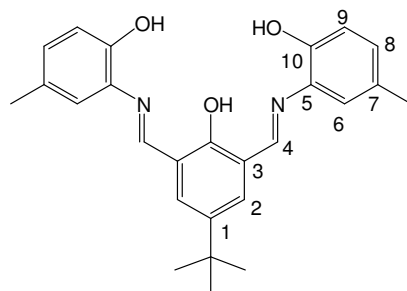
LIGANDOS (ENUMERACIÓN PARA RMN)



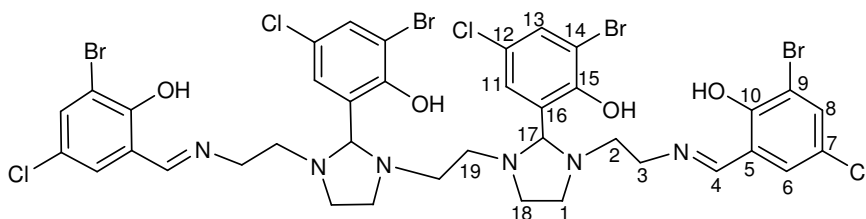
Sustituyentes	Ligando
R = R' = H	H ₃ L ¹
R = Br; R' = H	H ₃ L ³
R = CH ₃ ; R' = CHO	H ₃ L ⁵
R = Bu ^t ; R' = CHO	H ₃ L ⁷



H₆L⁸



H₃L⁹



H₄L¹⁰

COMPLEJOS

- 1 [Zn₂L³(OAc)]
- 2 [{Zn₂L³(H₂O)}(μ-CO₃){Zn₂L³}]
- 3 [Zn₂L³(HCOO)]
- 4 [Zn₂L³(OMe)]
- 5 [Co₂^{III}L¹(OAc)₂(OMe)]
- 6 [Co₂^{III}L³(OAc)₂(OMe)]
- 7 [Co₂^{III}L³(OMe)₃]
- 8 [{Ni₂L¹(OAc)(H₂O)₂}{Ni₂L¹(OAc)(HOAc)(H₂O)}]
- 9 [Ni₂L¹(o-O-C₆H₄-CHO)(H₂O)]
- 10 [{Ni₃L¹(OAc)(OH)(H₂O)(MeOH)₂}(μ-CO₃){Ni₂L¹(MeOH)₂}]
- 11 [Ni₃L¹(OAc)₂(OH)(H₂O)(MeOH)₂]

- 12 $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]$
- 13 $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{OAc})(\text{MeOH})_2]$
- 14 $[\{\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{MeOH})_2\}(\mu\text{-CO}_3)\{\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{MeOH})\}]$
- 15 $[\{\text{Ni}_3\text{L}^1(\text{OAc})(\text{OH})\}_2\text{Cl}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 16 $[\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]$
- 17 $[\text{Ni}_2\text{L}^3(o\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})(\text{H}_2\text{O})]$
- 18 $[\{\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{MeOH})\}_2(\text{CO}_3)]$
- 19 $[\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 20 $[\{\text{Ni}_3\text{L}^3(\text{OAc})(\text{OH})\}_2\text{Cl}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 21 $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OAc})_2]$
- 22 $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})_2]$
- 23 $[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OMe})]$
- 24 $[\text{Zn}_2\text{L}^1(\text{acac})]$
- 25 $[\text{Zn}_2\text{L}^3(\text{acac})]$
- 26 $[\text{Zn}_2\text{L}^1(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})]$
- 27 $[\text{Zn}_2\text{L}^3(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})]$
- 28 $[\text{Zn}_2\text{L}^1(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]$
- 29 $[\text{Zn}_2\text{L}^3(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]$
- 30 $[(\text{Zn}_2\text{L}^1)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]$
- 31 $[(\text{Zn}_2\text{L}^3)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]$
- 32 $[(\text{Zn}_2\text{L}^1)_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)]$
- 33 $[(\text{Zn}_2\text{L}^3)_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)]$
- 34 $[(\text{Zn}_2\text{L}^1)_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2)]$
- 35 $[(\text{Zn}_2\text{L}^3)_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2)]$
- 36 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^1(\text{acac})(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]$
 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^1(\text{acac})(\text{OH})]$
- 37 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^3(\text{acac})(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]$
 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^3(\text{acac})(\text{OH})]$
- 38 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^1(\text{acac})(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2\text{H})]$
 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^1(\text{acac})(\text{OH})]$
- 39 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^3(\text{acac})(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2\text{H})]$
 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^3(\text{acac})(\text{OH})]$
- 40 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^1(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{MeOH})]$
- 41 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{L}^3(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$
- 42 $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{acac})(\text{MeOH})]$
- 43 $[\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{acac})(\text{MeOH})]$
- 44 $[\text{Ni}_2\text{HL}^1(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$
- 45 $[\text{Ni}_2\text{HL}^3(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$
- 46 $[\text{Ni}_2\text{HL}^1(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$
- 47 $[\text{Ni}_2\text{HL}^3(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$
- 48 $[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]$
- 49 $[(\text{Cu}_2\text{L}^3)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]$
- 50 $[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2\text{Cu}(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)_2]$
- 51 $[(\text{Cu}_2\text{L}^3)_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)]$
- 52 $[\text{Zn}_2\text{L}^5(\text{OAc})]$
- 53 $[\text{Zn}_2\text{L}^7(\text{OAc})]$
- 54 $[\{\text{Zn}_4\text{H}_4\text{L}^8(\text{OAc})_4\}\{\text{Zn}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})\}(\text{OAc})]$
- 55 $[\text{Zn}_2\text{L}^9(\text{OAc})(\text{HOAc})]$
- 56 $[\text{Zn}_3\text{L}^{10}(\text{OAc})_2]$
- 57 $[\text{Ni}_3\text{L}^{10}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$
- 58 $[\text{Cu}_3\text{L}^{10}(\text{OAc})_2]$
- 59 $[\text{Cu}_3\text{L}^{10}(\text{OMe})_2]$
- 60 $[\text{Zn}_3\text{L}^{10}(3\text{-Br-5-Cl-Sal})_2]$
- 61 $[\text{Ni}_3\text{L}^{10}(3\text{-Br-5-Cl-Sal})_2]$

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El trabajo que se presenta se enmarca en el campo de la Química de Coordinación, incluyendo aspectos que incumben a dos áreas tan interesantes como la Química Supramolecular y el Magnetismo Molecular. Esta última se implica actualmente de forma muy activa en la búsqueda de nuevos materiales magnéticos,¹⁻² entre los que la obtención de imanes unimoleculares ocupa un lugar preferente.

Dentro del campo de la Química Supramolecular, el diseño racional y la síntesis de polímeros de coordinación ha sido objeto de creciente atención en los últimos años. Ello es debido, no sólo a las sorprendentes topologías encontradas, sino también a la amplia variedad de interesantes propiedades físicas que pueden mostrar este tipo de compuestos. Así, desde que Robson³ presentó en 1990 el pionero enfoque de “nodo y espaciador”, éste fue ampliamente empleado para sintetizar polímeros con varias dimensiones y topologías de red. Este enfoque pretende el crecimiento de compuestos polinucleares partiendo de unidades de baja nuclearidad (nodo) y ligandos puente (espaciador).

Dentro de los ligandos puente, los policarboxilatos se encuentran entre los más frecuentes. De hecho, la unión de bloques mononucleares a través de ligandos dicarboxilato ha sido el objeto de numerosos estudios,⁴ y se ha establecido que la rigidez

1.1 Antecedentes

en la cadena carbonada del ligando fomenta los modos de coordinación puente, dado que ésta hace que la quelatación sea geoméricamente imposible. Sin embargo, el uso de complejos dinucleares como nodos, especialmente aquellos derivados de ligandos compartimentales,⁵ aún es un campo poco explorado.

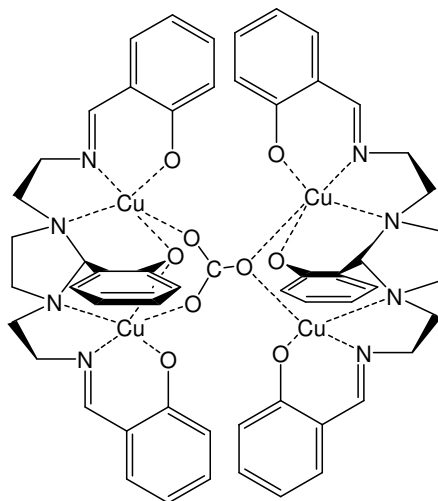
El empleo de bloques en la obtención de complejos de mayor nuclearidad presenta la ventaja de que se pueden codificar las propiedades de las unidades moleculares básicas, lo que podría suponer un gran avance a la hora de intentar predecir las propiedades magnéticas de una macromolécula. De esta forma, partiendo de ladrillos moleculares con unas propiedades magnéticas determinadas, se podría tratar de conectarlos mediante ligandos puente, cuidadosamente seleccionados, de forma que se maximizaran las interacciones magnéticas entre los ladrillos. Pudiera llegarse así a generar compuestos con magnetización permanente e histéresis magnética, características principales de un imán.

Para que esta búsqueda sea fructífera, parece necesaria una síntesis dirigida, que programe convenientemente el crecimiento de los ladrillos iniciales, de forma que no sólo sería deseable que los precursores o bloques iniciales tuviesen un estado fundamental de espín lo más alto posible, sino que también la elección de conectores conllevara el acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos. Sin embargo, ésta no es una cuestión simple. Es bien sabido que el antiferromagnetismo es una propiedad controlable, cosa que no ocurre con el ferromagnetismo, ya que no se conocen suficientemente los mecanismos íntimos que gobiernan el acoplamiento ferromagnético.

El grupo de investigación dentro del cual se ha llevado a cabo este trabajo, cuenta con lo que pudiera calificarse como una amplia experiencia en el diseño y síntesis de bases de Schiff,⁶⁻⁷ muchas de las cuales se han mostrado como efectivos ligandos polinucleantes para la obtención de complejos metálicos con variadas arquitecturas moleculares.⁷ En los últimos años, hemos centrado buena parte de nuestro esfuerzo investigador en un tipo de ligando compartimental dinucleante, que parece favorecer el acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos alojados en sus compartimentos, independientemente de la presencia y naturaleza de puentes exógenos.⁸⁻¹⁰

Dado el interés de este hallazgo, el compuesto $[(Cu_2L^1)_2CO_3]$,¹⁰ representado en el Esquema 1.1, se sometió a un análisis teórico mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), demostrándose que el acoplamiento ferromagnético entre los dos centros metálicos coordinados por la base de Schiff se ve favorecido por la presencia de un puente endógeno *NCN* imidazolidínico (Esquema 1.1). En nuestro conocimiento, éste es el primer

ligando polinucleante compartimental que presenta esta característica, permitiendo así obtener compuestos dinucleares con un estado fundamental de espín predefinido, un punto de partida ventajoso para los propósitos anteriormente indicados.



Esquema 1.1. Representación de la estructura de $[(Cu_2L^1)_2CO_3]$.¹⁰

Otro aspecto de interés para este trabajo se basa en que el grupo de investigación ha obtenido compuestos tetranucleares, resultado de la unión de dos complejos dinucleares a través de un ligando carbonato, fruto de la fijación de CO_2 atmosférico.¹⁰⁻¹¹ Además, el complejo $[(Cu_2L^1)_2CO_3]$ ¹⁰ presenta un estado fundamental de espín que es suma de los estados fundamentales de los bloques dinucleares que lo conforman.

Por todo lo comentado, y basándonos en estos indicios, este trabajo se encaminará hacia la obtención de compuestos derivados de bases de Schiff compartimentales semejantes a la presente en $[(Cu_2L^1)_2CO_3]$. La síntesis de estos complejos tiene un doble objetivo:

1. Por un lado, analizar su potencial capacidad para absorber dióxido de carbono del aire, emulando así la actividad de la anhidrasa carbónica.
2. Por otro lado, partiendo de complejos de baja nuclearidad que presenten comportamiento ferromagnético y un estado fundamental de espín predefinido, se pretende su utilización a modo de ladrillos moleculares, de forma que haciendo uso de conectores que puedan favorecer la interacción ferromagnética, no sólo aumenten la nuclearidad, sino que el espín de la nueva molécula se

incremento como resultado de la suma de los espines individuales de los precursores, en un intento de búsqueda de imanes moleculares.

A la vista de todo lo mencionado, en las siguientes páginas se pretende hacer una pequeña introducción de los distintos conceptos que puedan concernir a los complejos descritos en la presente memoria.

1.2 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

1.2.1 Definición y clasificación

El término Química Supramolecular fue introducido por Jean Marie Lehn en 1978,¹² de la que dijo: “...más allá de la química molecular, basada en el enlace covalente, se encuentra el campo de la química supramolecular, el objetivo de la cual es llegar a controlar el enlace intermolecular.”^{12c}

Actualmente, el concepto es más completo y amplio, y se refiere a la organización de entidades de gran complejidad, que resultan de la asociación de dos o más especies químicas por interacciones no puramente covalentes. Éstas incluyen típicas interacciones intermoleculares como enlaces de hidrógeno, interacciones π , efecto hidrofóbico, fuerzas de dispersión, interacciones electrostáticas,... junto con otras más fuertes como el enlace covalente coordinado. En esta organización hay implicados dos principios fundamentales: reconocimiento molecular y auto-ensamblaje. Este último resultará de interés particular para este trabajo.

1.2.2 El auto-ensamblaje

El concepto de auto-ensamblaje se puede definir como la asociación espontánea de entidades pequeñas, en condiciones de equilibrio, para la formación de agregados estables y perfectamente estructurados.¹³ Estos procesos de auto-ensamblaje están indisolublemente unidos a la idea del reconocimiento molecular: el reconocimiento entre las unidades conduce y dirige la construcción de la supramolécula.

La formación de un gran número de estructuras biológicas se basa en procesos de auto-ensamblaje molecular. De ahí que la comprensión de los fenómenos naturales y de las interacciones no covalentes asociadas que tienen lugar, se haya aplicado a la síntesis química de nanoestructuras.

Los procesos de auto-ensamblaje, junto con otros relacionados como los de auto-organización (auto-ensamblaje organizado, a través del diseño de sistemas programados que se organicen mediante la manipulación de características de reconocimiento molecular) o de auto-réplica, han abierto nuevas perspectivas en la Química de Materiales, cuyas características se basan en la información molecular. Por lo tanto, el control de esta información a nivel molecular, unido al deseo de diseñar y crear sistemas supramoleculares programados con funciones concretas y específicas, está conduciendo al desarrollo de sistemas químicos con la posibilidad de actuar como máquinas moleculares o supramoleculares.

La ruta sintética supramolecular es pues una vía de obtención de compuestos con arquitecturas moleculares complejas, a partir de sencillas subunidades bien definidas, lo que permite codificar las propiedades de una molécula o material, tal como ocurre en muchos sistemas biológicos. Así, el paso de moléculas (unidades de base) a supramoléculas oligomoleculares induce un aumento de complejidad,¹⁴ que da lugar a la formación espontánea de una serie de especies nuevas y fascinantes, tales como cubos,¹⁵ cuadrados,¹⁶ helicatos lineales y circulares,¹⁷ cajas,¹⁸ rejillas,¹⁹ catenanos,²⁰ rotaxanos,²¹ cápsulas,^{18b,22} etc.

Actualmente, los materiales supramoleculares híbridos orgánicos/inorgánicos se construyen básicamente sobre dos filosofías principales:

1. En la primera de ellas, se hace uso de enlaces covalentes dativos. Así, en general, los complejos de metales de transición pueden ser ensamblados en polígonos, poliedros o en polímeros de coordinación mediante el uso de enlaces covalentes coordinados. Frecuentemente, en esta primera aproximación se utilizan ladrillos moleculares que se pueden unir a través de ligandos puente, extendiendo así la unidad básica en el espacio. En esta ruta programada, el ladrillo básico se repite, generando habitualmente supramoléculas simétricas.²³⁻³⁰ Dentro de esta estrategia, tampoco se debe despreciar el número y variedad de arquitecturas moleculares obtenidas mediante lo que se ha dado

en llamar auto-ensamblaje por serendipia,³¹ que ha llevado a la obtención de complejos polinucleares de fascinantes estructuras y sorprendentes propiedades.

2. La segunda ruta hace uso deliberado de fuerzas intermoleculares más débiles para organizar los complejos metálicos en una gran variedad de arquitecturas supramoleculares.^{23,32-37} Evidentemente, el uso de fuerzas intermoleculares débiles implica el diseño de ligandos orgánicos que puedan provocar dichas interacciones en una dirección concreta.

En términos de Química de Coordinación, el adecuado diseño de ligandos y la elección juiciosa de centros metálicos pueden conducir a la formación de arquitecturas auto-ensambladas, algunas en la dimensión de los nanómetros.

1.2.2.1 El auto-ensamblaje metal-ligando

Los enlaces de coordinación son interacciones más fuertes y dirigibles que los enlaces hidrógeno o las fuerzas de van der Waals. Por lo tanto, el enlace covalente coordinado permite obtener más fácilmente estructuras auto-ensambladas predecibles y que sean estables, comparadas con las basadas en interacciones más débiles, de modo que el conocimiento de los principios básicos de la Química de Coordinación es fundamental para el desarrollo de supramoléculas basadas en las interacciones metal-ligando (también llamadas metalo-supramoléculas).

Los iones de metales de transición de los últimos grupos y los de los grupos principales son los más utilizados en la construcción de compuestos de coordinación auto-ensamblados, caracterizándose por:

- i) número de coordinación variable
- ii) poseer geometrías bien definidas, dependientes del tamaño, carga y estructura electrónica, y predecibles, lo que facilita la unión con el ligando en una disposición determinada
- iii) diferente afinidad por un tipo u otro de ligando
- iv) propiedades específicas de tipo electrónico, magnético, etc, que condicionan las posibles propiedades del producto final.

Por su parte, los ligandos utilizados deben poseer diversos átomos dadores que posibiliten el reconocimiento y la unión a los centros metálicos. La labilidad es crítica para

el auto-ensamblaje, puesto que la formación reversible de enlaces permite que el sistema alcance la formación del producto termodinámicamente más estable. Ésto, combinado con el conocimiento de las propiedades físicas del ión metálico, permite obtener estructuras con la funcionalidad deseada. Así, por ejemplo, los iones metálicos pueden ser elegidos por sus propiedades electrónicas, pues mientras que los iones diamagnéticos facilitan la caracterización de los productos obtenidos por RMN, los iones paramagnéticos pueden llevar a la obtención de compuestos con propiedades magnéticas únicas.

Sin embargo, más allá de la esteoquímica del ión metálico y de sus propiedades, el diseño programado de ligandos polidentados potencialmente polinucleantes, puede determinar la estructura de la supramolécula. Así, la flexibilidad del ligando puede predefinir la nuclearidad del compuesto, lo queda perfectamente ilustrado por los complejos representados en la Figura 1.1.³⁸⁻³⁹ La única diferencia entre ambos ligandos es la adición de un grupo metileno en cada brazo del segundo ligando, respecto del primero, lo que lleva a que en este caso se obtengan especies mononucleares, mientras que con el ligando más rígido se obtienen complejos tetranucleares.

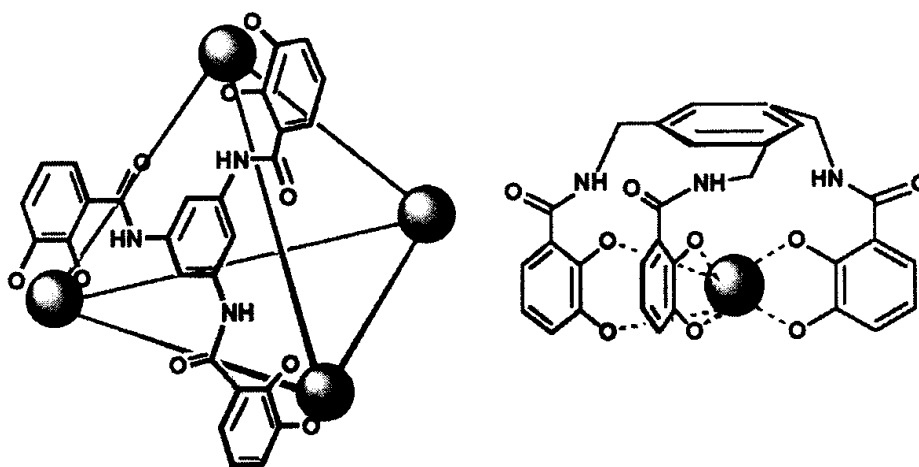


Figura 1.1. Estructura rígida M_4L_4 tetraédrica frente a compuesto mononuclear por mera flexibilización del ligando inicial.

El diseño del ligando también puede permitir obtener complejos con diferentes geometrías. La construcción de metalaciclos o complejos con estructuras cerradas 2D ó 3D que contienen metales de transición, requiere la elección de subunidades (aceptor y donador) cuyos centros reactivos formen ángulos adecuados para que se establezcan enlaces. La utilización de esta estrategia requiere el uso de complejos en los que algunas

posiciones de coordinación se encuentren bloqueadas por ligandos quelato, de forma que el número y la posición de los centros reactivos esté bajo control.

Las subunidades se pueden clasificar en dos tipos, en función del ángulo entre centros reactivos: unidades lineales, cuyos centros reactivos se encuentran formando entre sí un ángulo de 180° , y subunidades angulares, en las que los ángulos entre los mencionados centros son menores de 180° . El auto-ensamblaje entre estas unidades da lugar a especies cuya estructura depende únicamente de la simetría y del número de centros reactivos de cada una de ellas.

Así, por ejemplo, la obtención de un triángulo precisa de la combinación de tres subunidades lineales y tres angulares con un ángulo de 60° , mientras que la formación de un cuadrado puede llevarse a cabo, bien a partir de cuatro unidades lineales y cuatro angulares con ángulos de 90° , o por combinación de cuatro unidades angulares de 90° . Otras combinaciones permiten la síntesis de otros polígonos, tal como se puede observar en la Figura 1.2.

	60°	90°	109.5°	120°	180°
60°					
90°					
109.5°					
120°					
180°					

Figura 1.2. Formación de polígonos moleculares cíclicos mediante combinaciones sistemáticas de bloques constructivos que poseen ángulos predeterminados.

Un claro ejemplo que ilustra este modo de construcción se puede ver en la Figura 1.3: la reacción entre el complejo plano-cuadrado de paladio $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$, que posee dos posiciones lábiles situadas a 90° , y el ligando lineal 4,4'-bipiridina, cuyos átomos

dadores se sitúan a 180° , permitió a Fujita *et al.*⁴⁰ la obtención, con rendimiento cuantitativo, del primer cuadrado molecular sintetizado. Posteriormente, y gracias a la utilización de una amplia gama de ligandos y complejos de coordinación, muchos autores han utilizado la misma estrategia en la obtención de un buen número de metalaciclos.

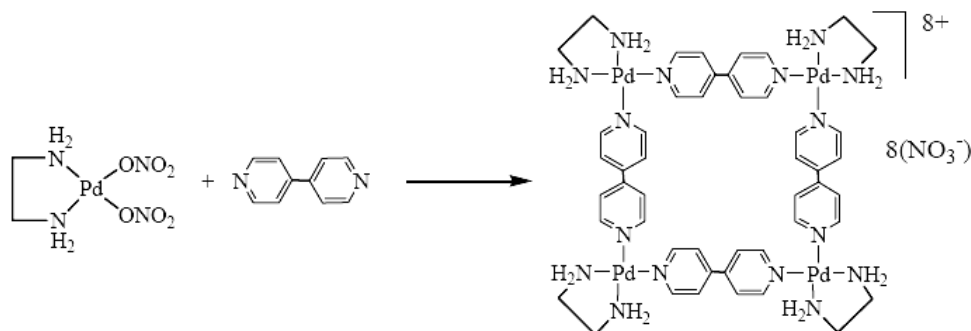


Figura 1.3. Primer cuadrado molecular sintetizado por Fujita.⁴⁰

Por su parte, el diseño de poliedros tridimensionales resulta más complejo, ya que implica, además de la interacción de un número mayor de subunidades, que algunas de ellas posean al menos tres centros reactivos. Así, por ejemplo, la preparación de un cubo se puede llevar a cabo a partir de doce unidades lineales con ocho subunidades tridentadas con ángulos de 90° (Figura 1.4).

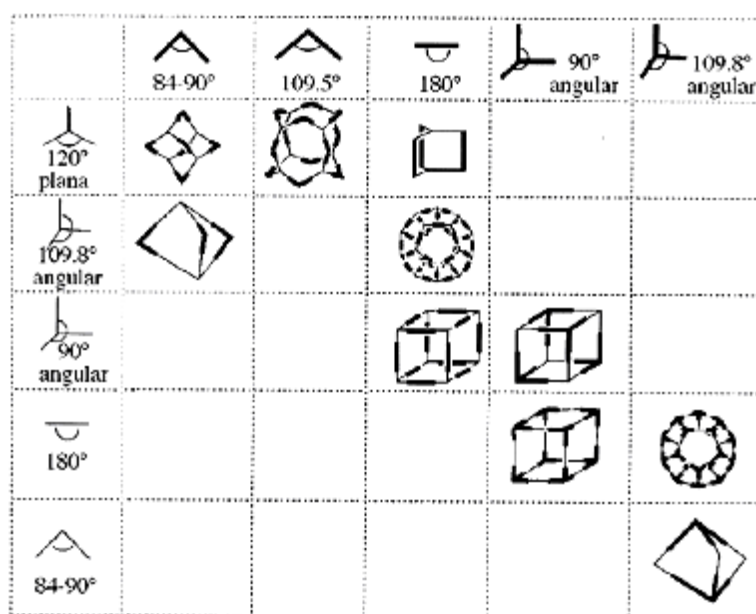


Figura 1.4. Formación de poliedros moleculares mediante combinaciones sistemáticas de bloques constructivos que poseen ángulos predeterminados.

1.3 Ligandos

Esta situación se ilustra en la Figura 1.5. En ella se puede ver cómo la reacción entre un complejo de rutenio, que posee tres posiciones lábiles, con la 4,4'-bipiridina, en presencia de triflato de plata, conduce a la formación de un cubo, con alto rendimiento.⁴¹

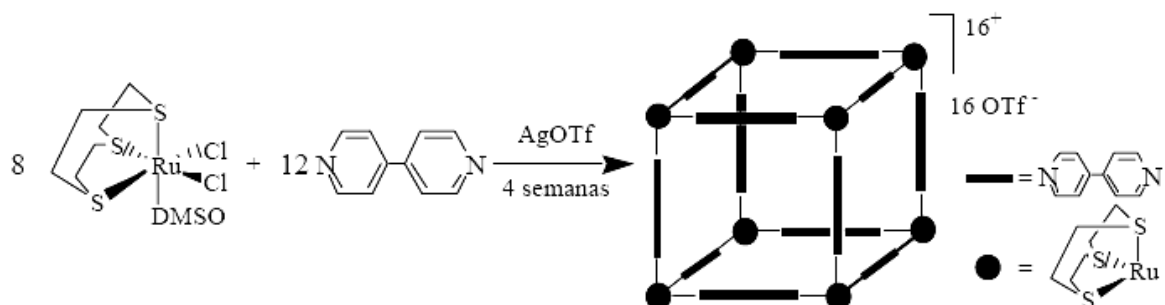


Figura 1.5. Síntesis de un cubo molecular mediante reacción de auto-ensamblaje.

Además de su atractivo desde un punto de vista estructural, las especies sintetizadas poseen características propias, entre las que destaca la existencia de cavidades de forma y tamaño definidos, que las hacen interesantes por sus potenciales aplicaciones, como la encapsulación de huéspedes, el transporte o almacenamiento de especies a escala nanométrica, la posibilidad de actuar como sensores electroquímicos u ópticos, o la actividad catalítica, entre otras.

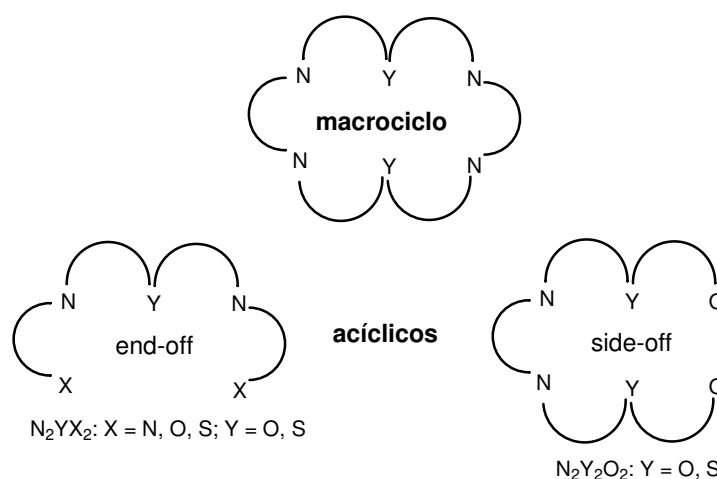
1.3 LIGANDOS

Dado que el auto-ensamblaje de compuestos de coordinación depende críticamente, tal como se mencionó, de las propiedades de ligando e ión metálico, a continuación se hará un breve resumen de las principales características del tipo de ligandos empleados en este trabajo. Dichos ligandos son todos ellos bases de Schiff, que se caracterizan por presentar dos o más cavidades en las que pueden alojar átomos metálicos, pudiendo considerarse compartimentales.

1.3.1 Ligandos compartimentales

Desde que Richard Robson⁴² desarrolló por primera vez, en 1970, ligandos dinucleantes, el número y tipo de tales ligandos sintetizados se ha incrementado notablemente. Este interés creciente es debido, en gran medida, a su papel en la comprensión de procesos moleculares que ocurren en bioquímica, ciencia de materiales, catálisis, encapsulación, activación, fenómenos de transporte y separación, hidrometalurgia, etc.

El término *ligando compartimental* fue introducido para indicar que un ligando dinucleante contiene dos cavidades de coordinación adyacentes, pudiendo distinguirse dos clases generales: macrocíclicos y acíclicos. Estos últimos pueden a su vez subdividirse en ligandos de tipo “end-off” y “side-off”, representados en el Esquema 1.2. Los primeros sólo tienen un átomo dador que actúa como puente endógeno y así tienen un sitio disponible para un puente exógeno entre los metales, mientras que el segundo grupo proporciona dos puentes endógenos y presenta compartimentos de coordinación adyacentes y distintos.⁴³ Si los brazos del ligando están constituidos de diferentes átomos dadores se obtiene un ligando asimétrico. Tanto los ligandos compartimentales acíclicos como macrocíclicos han dado lugar a numerosos complejos metálicos, de los que se han realizado diversas revisiones.⁴⁴⁻⁴⁵



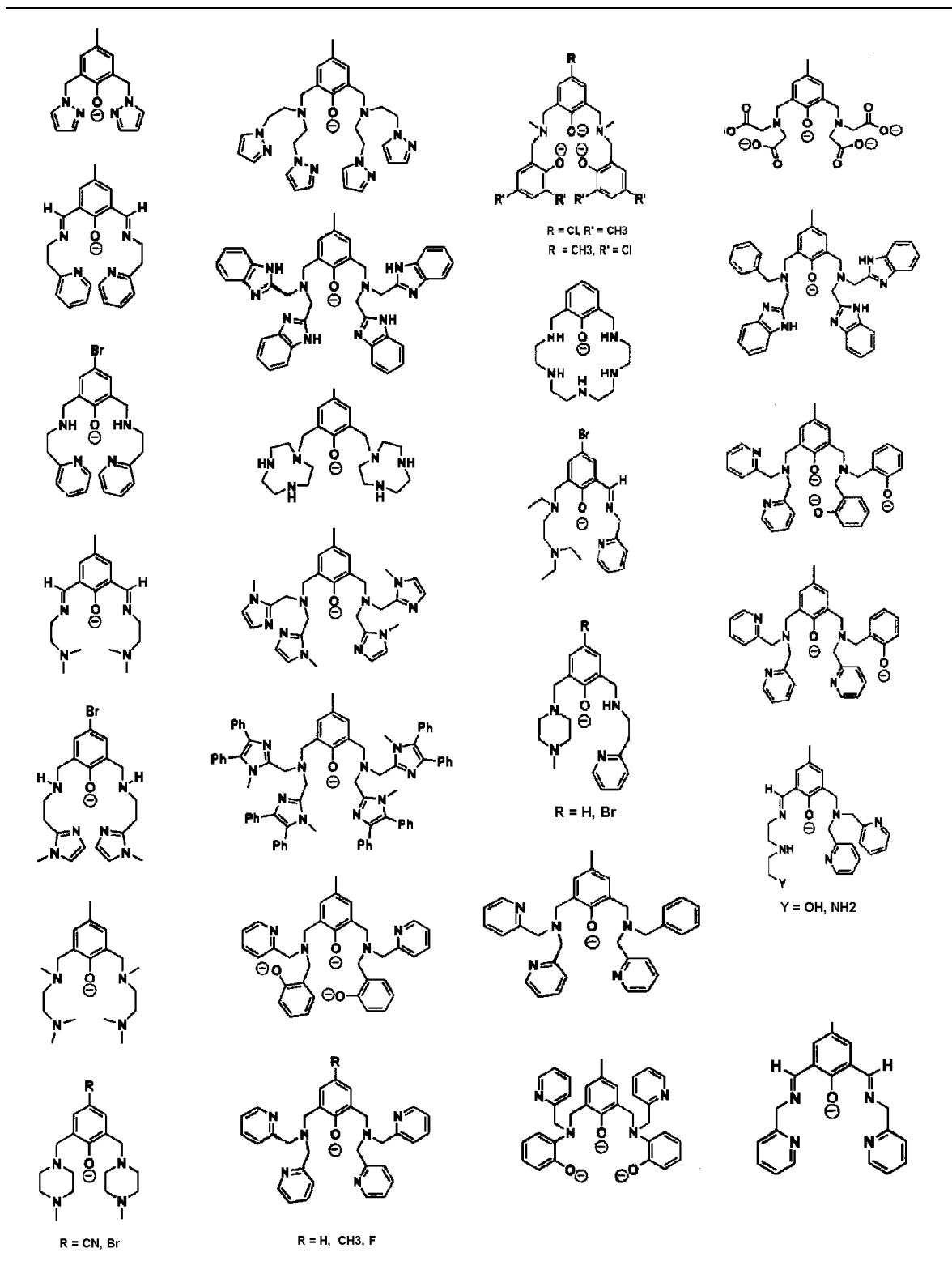
Esquema 1.2. Tipos de ligandos compartimentales.

Dentro de los ligandos compartimentales, quizás los más estudiados sean aquellos que introducen un grupo fenolato como puente, probablemente debido a la facilidad para

1.3 Ligandos

incorporar sustituyentes en la posición *orto* del anillo aromático. La Tabla 1.1^{44c} muestra una serie representativa de estos ligandos compartimentales acíclicos.

Tabla 1.1. Selección de ligandos compartimentales acíclicos con puente fenolato.



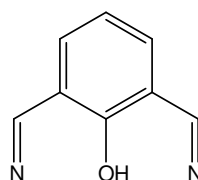
Aquellos ligandos con más de un átomo dador en los brazos forman complejos dinucleares, en los que participa una única molécula de ligando y, generalmente, contienen puentes exógenos. La separación metal...metal es aproximadamente de 3,0 Å cuando hay un puente externo de un sólo átomo. Las separaciones mayores se observan cuando los puentes externos son de dos o más átomos.

1.3.1.1 Bases de Schiff como ligandos compartimentales

Las bases de Schiff son compuestos que contienen el grupo imino o azometino (-C=N-), originado por la condensación de un grupo carbonilo (aldehído o cetona) con una amina primaria, o directamente con amoníaco. La denominación de bases de Schiff se debe al primer investigador que utilizó este tipo de derivados orgánicos,⁴⁶ los cuales han continuado siendo empleados asiduamente hasta hoy en día.

Un subgrupo de progresiva importancia dentro de las bases de Schiff son las bases compartimentales -definidas anteriormente- y cuyo campo de investigación ha recibido atención creciente en los últimos años.⁴⁵ Así, se han sintetizado una gran variedad de ligandos planos macrocíclicos y acíclicos, para averiguar el papel de los distintos átomos dadores, su posición relativa, el número y tamaño de los anillos quelato formados, y la flexibilidad y la forma de la esfera de coordinación en la unión selectiva de especies cargadas o neutras.

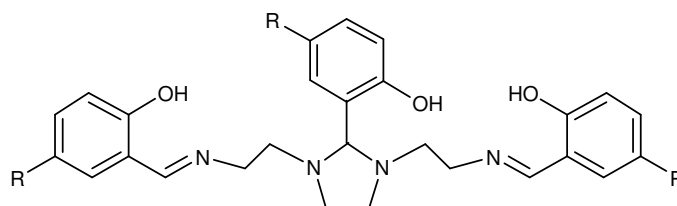
La mayoría de estos ligandos son derivados del 2,4-diformilfenol,⁴⁵ y contienen el fragmento que se muestra en el Esquema 1.3. Sin embargo, los ligandos empleados en este trabajo no contienen dicho fragmento, y además, la mayor parte de ellos cuentan con la particularidad de que presentan cierta similitud con ligandos trípode, ya que se puede considerar que poseen tres brazos, con la salvedad de que éstos no parten de un átomo central, como es más habitual en los ligandos abiertos podales.



Esquema 1.3.

1.3 Ligandos

Algunos de los ligandos dinucleantes acíclicos aquí utilizados (H_3L^1 y H_3L^3 en Esquema 1.4), y otros ligandos relacionados, han sido sintetizados previamente. De hecho, las primeras alusiones al ligando H_3L^1 datan de mediados del siglo XX,⁴⁷ y el ligando H_3L^3 fue descrito en el año 1995.⁴⁸ A pesar del temprano inicio del estudio de la química de coordinación de este tipo de bases, el número de publicaciones en este campo es aún relativamente limitado.



Esquema 1.4. Representación de los ligandos H_3L^1 ($R = H$) y H_3L^3 ($R = Br$).

Así, los complejos de metales de transición y de zinc con H_3L^1 y H_3L^3 , o ligandos similares, eran más bien escasos con anterioridad al inicio de este trabajo. De hecho, el metal más empleado en la química de coordinación con estas bases había sido el hierro,⁴⁹⁻⁵⁰ cuyo estudio se ha retomado recientemente.⁵¹ Aparte de los mencionados complejos de hierro, y los propios de este grupo de investigación,⁸⁻¹¹ con este tipo de ligandos únicamente se había descrito un complejo con vanadio,⁵² un complejo heteronuclear de cobre y zinc,⁵³ y algún compuesto de manganeso con una caracterización estructural incompleta.⁵⁴ También se habían preparado y caracterizado estructuralmente algunos compuestos con metales de los grupos principales (B o Al)⁵⁵ y, sobre todo, con lantano y lantánidos.^{48,56-57} Todos estos trabajos parecen indicar que cuando el ligando se enfrenta a lantano o a iones de metales de transición interna, se forman, en general, compuestos de estequiometría M_2L_2 , con estructura de tipo sándwich, situación que se ilustra en la Figura 1.6 con un derivado de samario. Los demás compuestos poseen estequiometría M_2LX_n ($X =$ ligando externo monoaniónico, $n = 1$ ó 3 en función del estado de oxidación del metal), excepto para $[(M_2L^1)_2(CO_3)]$ ($M = Cu, Zn$).¹⁰⁻¹¹ Estos dos compuestos tetranucleares son estructuralmente muy semejantes, y la disposición que adoptan es la que se muestra en el Esquema 1.1 para el derivado de cobre. Independientemente de la estequiometría y/o estructura de los compuestos, en todos los casos descritos los ligandos actúan como trianiónicos.

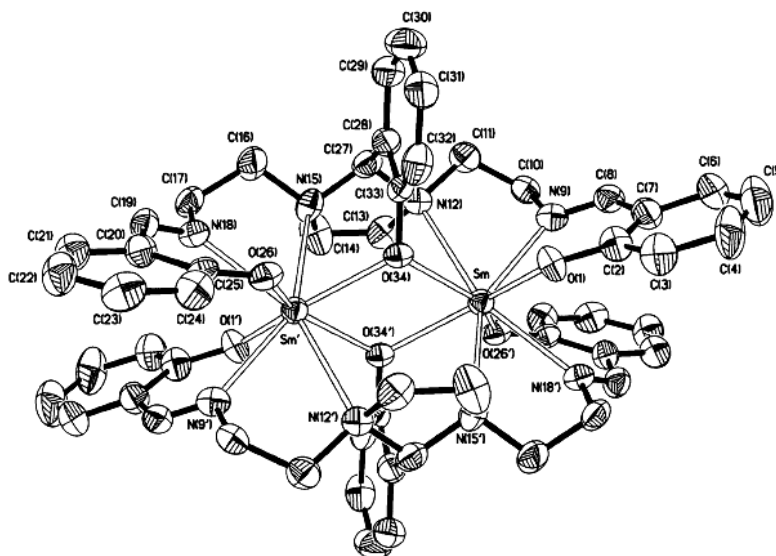


Figura 1.6. Representación ORTEP de $[\text{SmL}^1]_2$, mostrando la disposición tipo sándwich.⁵⁷

1.4 ABSORCIÓN DE CO_2

1.4.1 Aspectos generales

El CO_2 juega un papel muy importante en numerosos procesos biológicos, en reacciones medioambientales y en procesos industriales. Además, es uno de los principales gases de efecto invernadero, y su incontrolado aumento de concentración en los últimos años le hace partícipe del calentamiento global del planeta.⁵⁸

Por lo tanto, parte de la solución a la contaminación por CO_2 sería reducir las emisiones o recuperar el CO_2 que se produce en los procesos de obtención de energía, para almacenarlo posteriormente. Una alternativa sería usarlo como fuente reutilizable, es decir, como fuente de carbono para obtener productos químicos, ya que es una materia prima abundante, no tóxica y barata. Esto presentaría además la ventaja de incrementar las limitadas fuentes naturales de carbono existentes (carbón, petróleo y gas natural).

La propia naturaleza ha demostrado que el CO_2 puede ser utilizado como una eficiente fuente de carbono, ya que es eficazmente convertido a carbohidratos en el proceso de fotosíntesis. Aún así, a pesar de su disponibilidad y probada eficacia como reservorio de carbono, el CO_2 se puede considerar como infrautilizado en procesos químicos. De hecho, hasta 2003 únicamente unas 110 Mt/año de dióxido de carbono eran utilizadas en la

industria química.⁵⁹ De este modo, la mayor parte del CO₂ que se emplea a nivel industrial se usa en la obtención de urea, carbonatos inorgánicos y pigmentos, o bien como aditivo del monóxido de carbono en la síntesis de metanol. La obtención de otros productos químicos, tales como ácido salicílico y carbonato de propileno, consumen una menor cuota del CO₂ recuperado.

Esta baja utilización del CO₂ a nivel industrial se debe, sólo en parte, a factores termodinámicos, pues el dióxido de carbono se considera normalmente como una molécula prácticamente inerte. Sin embargo, esto no se corresponde completamente con la realidad. Los principales factores relacionados con la inercia del CO₂ son cinéticos: las reacciones con dióxido de carbono frecuentemente presentan una alta energía de activación. Vencer esta barrera cinética hace que la mayoría de los procesos de conversión de CO₂ en productos de valor añadido no sean rentables desde un punto de vista industrial.

Actualmente se están estudiando diversas vías de activación de CO₂ (bioconversión,⁶⁰ reducción fotoquímica⁶¹ o electroquímica,⁶² coordinación a metales de transición,⁶³⁻⁶⁴ etc...), con el fin de hacer económicamente factibles muchas otras transformaciones que químicamente son posibles.⁶⁵ Sin embargo, todas tienen un punto común: la activación del dióxido de carbono por medio de su coordinación a un complejo metálico. Dicha coordinación disminuye la energía de activación requerida en reacciones posteriores en las que la molécula de CO₂ se halle implicada, haciendo así posible su conversión, con reactivos adecuados, en productos útiles.

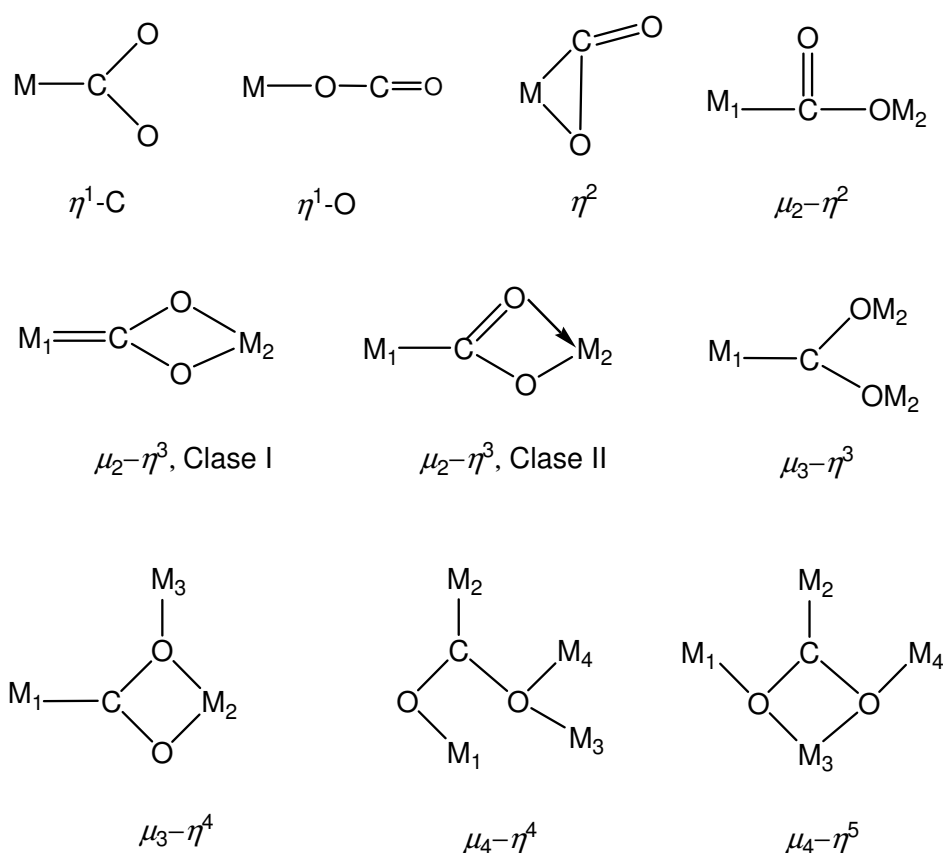
Dada la relevancia y conveniencia del uso de CO₂ como potencial materia prima, parece oportuno introducir algunos aspectos sobre su química de coordinación, así como sobre su inserción en enlaces M-O para generar carbonatos, tal como ocurre en algunos compuestos preparados por este grupo de investigación,¹⁰⁻¹¹ una actividad que se pretende estudiar para una buena parte de los complejos metálicos que se presentan en esta memoria.

1.4.2 El CO₂ como ligando

La posibilidad de usar el CO₂ como fuente de carbono ha aunado esfuerzos de varios científicos durante los últimos años, a fin de obtener un conocimiento más amplio de su química de coordinación.⁶³⁻⁶⁴ Así, desde el descubrimiento del primer compuesto de

un metal de transición con dióxido de carbono como ligando,⁶⁶ se han preparado muchos complejos derivados de CO₂, y algunas revisiones⁶³⁻⁶⁴ y trabajos recientes⁶⁷⁻⁶⁸ muestran que este ligando presenta una gran variedad de modos de coordinación.

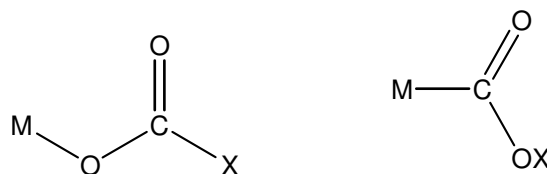
De hecho, la versatilidad de este ligando hace que pueda coordinarse de formas muy diversas a uno, dos, tres e incluso cuatro centros metálicos (Esquema 1.5). La nomenclatura para estos compuestos incluye un descriptor muy simple que indica el tipo de enlace: μ_n , que hace referencia al número de metales enlazados, y η^n , que se refiere al número de enlaces formados por cada molécula de CO₂.^{63f,64}



Esquema 1.5. Diferentes modos de coordinación del CO₂.

1.4.2.1 Reacciones de inserción en enlaces M-O

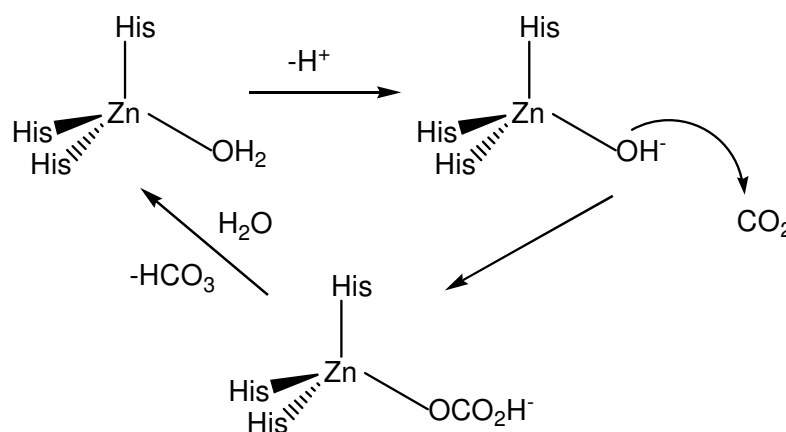
El CO₂ puede dar lugar a muy variadas reacciones de inserción en enlaces M-X (X = C, H, O, N, Si, P, Metal), que conducen a dos posibles productos de reacción: M-O-C(O)X y M-C(O)OX (Esquema 1.6), siendo la reacción más general la que lleva a la formación de un nuevo enlace C-X.



Esquema 1.6. Posibles productos de reacción en la inserción de CO₂ en un enlace M-X.

Dentro de los diversos tipos de inserción, nos centraremos en la correspondiente a enlaces M-OR, donde si R es un grupo orgánico se forman alquil- o arilcarbonato-complejos, mientras si R = H se forman hidrógenocarbonato-complejos.

La fijación de CO₂ por parte de hidroxio-complejos metálicos es de especial relevancia para comprender y tratar de mimetizar la absorción de CO₂ por algunas enzimas. Por ello, en los últimos años se ha estudiado este tipo de inserción en numerosos complejos de zinc y otros metales de transición, que generalmente se emplean como modelos de la anhidrasa carbónica.^{63f,65b,69-70} Esta enzima contiene un único átomo de zinc, y cataliza eficientemente la conversión de CO₂ acuoso a bicarbonato. Desde la primera propuesta de mecanismo de acción de esta metaloenzima, hace casi 40 años,⁷¹ se han llevado a cabo numerosos estudios, en un intento de comprender su modo de funcionamiento. Actualmente, con los datos de que se dispone, existe un gran consenso sobre el mecanismo de fijación del CO₂ por parte de la anhidrasa carbónica, que, a grandes rasgos, parece funcionar del modo expuesto en el Esquema 1.7.^{65a-b,72}



Esquema 1.7.

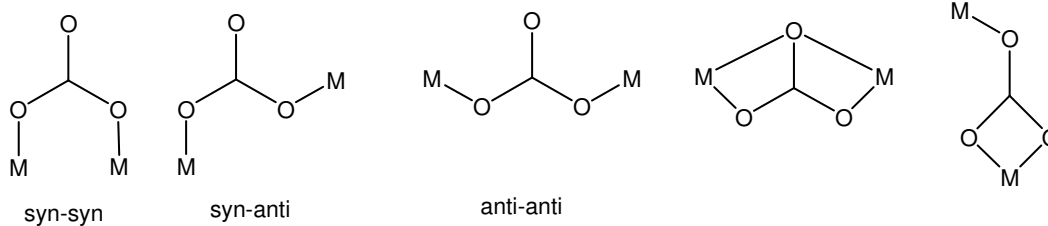
Así, el ión Zn^{+2} se halla unido a tres residuos de histidina de la proteína y a una molécula de agua, con una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada. Dicha molécula de agua forma enlaces hidrógeno con otras moléculas de agua, lo que facilita su desprotonación a pH fisiológico para formar un hidroxilo-complejo. El ligando hidroxilo de este intermedio tiene carácter lo suficientemente nucleófilo como para producir un ataque sobre el átomo de carbono electrófilo del CO_2 , produciéndose de este modo una reacción de inserción en el enlace Zn-OH. Dicha reacción da lugar a la formación de un hidrógenocarbonato-complejo y, posteriormente, el desplazamiento del ligando hidrógenocarbonato por una molécula de agua regenera la metaloenzima original.

Los intentos de mimetizar y comprender la acción de la anhidrasa carbónica han generado una gran cantidad de química de coordinación de compuestos mononucleares como modelos, y el estudio de su actividad ha llevado a incrementar notablemente el número de hidrógenocarbonato- o carbonato-complejos descritos en la literatura. Pero la fijación de CO_2 no está restringida al zinc como metal ni a nuclearidad uno. Así, se ha demostrado que complejos de manganeso,⁷³ hierro,⁷³ cobalto,⁷³⁻⁷⁴ níquel,^{73,75} cobre,^{73,76} cadmio,⁷⁷ plomo-cromo,⁷⁸ molibdeno,⁷⁹ platino,⁸⁰ e incluso lantano⁸¹ pueden absorber dióxido de carbono del aire para producir hidrógenocarbonato- o carbonato-complejos.

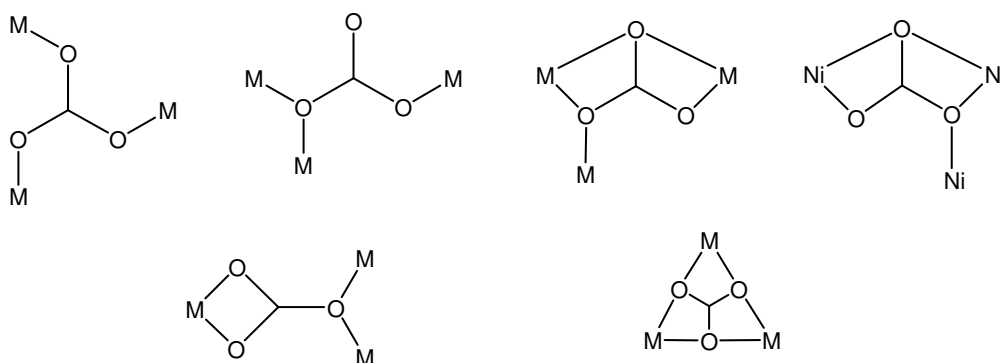
Además, la reacción del CO_2 con complejos metálicos ha generado carbonato-complejos de muy diversa nuclearidad. De esta manera, además de compuestos mononucleares, se han descrito compuestos en los que el carbonato actúa como puente μ_2 , μ_3 (bastante comunes) o incluso μ_4 ^{10-11,76e,h,k,79-80,82-83} ó μ_6 .^{75f} En todos los casos, la reacción de fijación y transformación del CO_2 parece transcurrir a través de un hidroxilo-intermediario, tal como ocurre en la anhidrasa carbónica, puesto que, en general, es necesaria la presencia de una base en el medio de reacción. Sin embargo, en muchas ocasiones no ha sido posible aislar dicho intermedio.

En cualquier caso, la absorción de dióxido de carbono por parte de complejos metálicos ha contribuido de modo significativo a alcanzar un mayor conocimiento sobre la química de coordinación del ligando carbonato, de modo que, este anión presenta un mínimo de catorce modos de coordinación puente distintos, que se muestran en el Esquema 1.8.

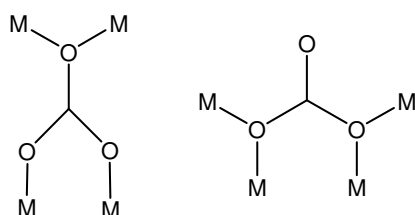
μ_2



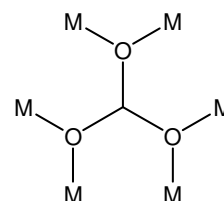
μ_3



μ_4



μ_6



Esquema 1.8. Modos de coordinación puente del ligando carbonato.

1.5 MAGNETISMO

Los materiales que presentan propiedades magnéticas singulares han despertado siempre especial interés en el mundo científico. En particular, el campo de los materiales moleculares magnéticos ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas.¹⁻² La ventaja de los materiales moleculares es que se pueden caracterizar, estructural y magnéticamente, con bastante facilidad y en muchos casos se pueden prever, e incluso a veces modular, las propiedades magnéticas.

El estudio de las interacciones magnéticas en compuestos polinucleares de metales de transición ha crecido gracias al desarrollo de técnicas experimentales para la síntesis y caracterización de estos compuestos, así como a la formulación de nuevas teorías para la interpretación de los resultados obtenidos. El conocimiento de los factores que gobiernan las propiedades magnéticas en complejos polinucleares presenta un alto interés, tanto desde el punto de vista del mero conocimiento en este campo de la ciencia, como por su posible aplicación al diseño de nuevos materiales moleculares con novedosas propiedades, o simplemente para contribuir a comprender mejor la estructura y propiedades de los centros activos en metaloproteínas, en las que es frecuente la presencia de centros paramagnéticos con interacción magnética.

Las bases de esta área del saber se fundamentan en las primeras etapas del desarrollo de la Química Cuántica, que permitió el cálculo de los estados energéticos microscópicos y la determinación de la estructura electrónica de complejos con dos o más iones metálicos acoplados. Bleaney y Bowers en su trabajo “Anomalous magnetism of the copper acetate” del año 1952,⁸⁴ estudiaron las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica) del acetato de cobre(II), llegando a postular la estructura dinuclear del complejo, que fue confirmada más tarde. Dicho trabajo se puede considerar como la piedra angular que permitió iniciar una nueva etapa en el magnetismo, centrada principalmente en el estudio de compuestos moleculares, en la que la meta ha consistido fundamentalmente en la comprensión de las propiedades magnéticas resultantes del acoplamiento de dos o más iones metálicos.

Los resultados de esta etapa se han traducido en una mejor comprensión del lenguaje magnético, y en un más amplio conocimiento de las relaciones entre las propiedades magnéticas y los parámetros estructurales.

1.5.1 Materiales moleculares magnéticos

El control de la interacción de canje magnético entre iones paramagnéticos y de la estructura molecular del material final, han permitido preparar con éxito una gran variedad de materiales magnéticos moleculares con propiedades típicas de los imanes clásicos. La mayoría de ellos consisten en sistemas extendidos de iones paramagnéticos unidos por

ligandos puente que permiten la interacción de canje, generando ferri-, ferroimanes o débil ferromagnetismo.

A pesar del gran volumen de resultados en este campo, resulta de gran interés la búsqueda de nuevos ligandos que puedan utilizarse como bloques precursores en la construcción de materiales magnéticos moleculares, con nuevas características estructurales y propiedades.

El conjunto de estos materiales magnéticos moleculares se puede dividir en dos grandes grupos:

- a) *Imanes de base molecular*: son aquellos materiales que se han sintetizado a partir de moléculas sencillas que, coordinadas a iones metálicos, han dado lugar a estructuras moleculares con diferentes grados de dimensionalidad, desde uno hasta tres. La dimensionalidad de esta red puede ser debida a la interacción de las unidades moleculares reconocibles a través de enlace covalente dativo o iónico, o estar construida a base de fuerzas intermoleculares tales como enlace hidrógeno, interacciones π - π y/o interacciones dipolo-dipolo (red supramolecular). Estos materiales presentan histéresis magnética de tipo cooperativo, como los imanes clásicos.
- b) *Imanes unimoleculares*: son moléculas discretas polinucleares (0 D) en las que los fenómenos magnéticos se producen única, y exclusivamente, en el interior de cada una de las moléculas y no por interacciones de largo alcance. Por ello, es condición necesaria que las moléculas estén magnéticamente aisladas unas respecto de otras.

1.5.1.1 Imanes de base molecular

Si un material, al aplicarle un campo magnético externo H , presenta un valor determinado de momento magnético μ , y este momento magnético no desaparece al dejar de aplicar el campo, se dice que el material presenta memoria magnética, y en este caso se llama imán.

Los parámetros que caracterizan un imán son tres: 1) la magnetización remanente (M_{rem}), que indica cuál es el valor de la magnetización residual del compuesto una vez magnetizada la muestra y retirado el campo magnético externo; 2) el campo coercitivo (H_c), que es el campo externo, de signo contrario al inicialmente suministrado para

magnetizar la muestra, que se tendrá que aplicar para reducir a 0 el valor de la magnetización de la muestra; 3) la temperatura crítica o de Curie (T_c), que es la temperatura por encima de la cual el imán deja de comportarse como tal y pierde la memoria magnética.

A partir de la década de los 60, y con la publicación por parte de H. Wickman *et al*⁸⁵ del primer ferroimán, con una temperatura crítica de 2,46 K, el campo del Magnetismo dejó de pertenecer exclusivamente al mundo del Estado Sólido y de los sólidos convencionales, estudiados como materiales formados por redes tridimensionales de cationes metálicos con aniones y redes metálicas.

La implantación y desarrollo de la Química de la Coordinación en este campo, permitió, mediante nuevos modelos de síntesis, la preparación de nuevos materiales de carácter molecular que presentaban, en algunos casos, interesantes propiedades magnéticas. Dentro de ellos, merecen especial mención los recientemente descubiertos imanes cadena o SCMs⁸⁶ (Single Molecular Chains), así llamados por analogía con los imanes unimoleculares.⁸⁷ Entre los primeros ejemplos de este tipo de imanes se encuentra un compuesto derivado de una base de Schiff, que es el que se muestra en la Figura 1.7.^{87a}

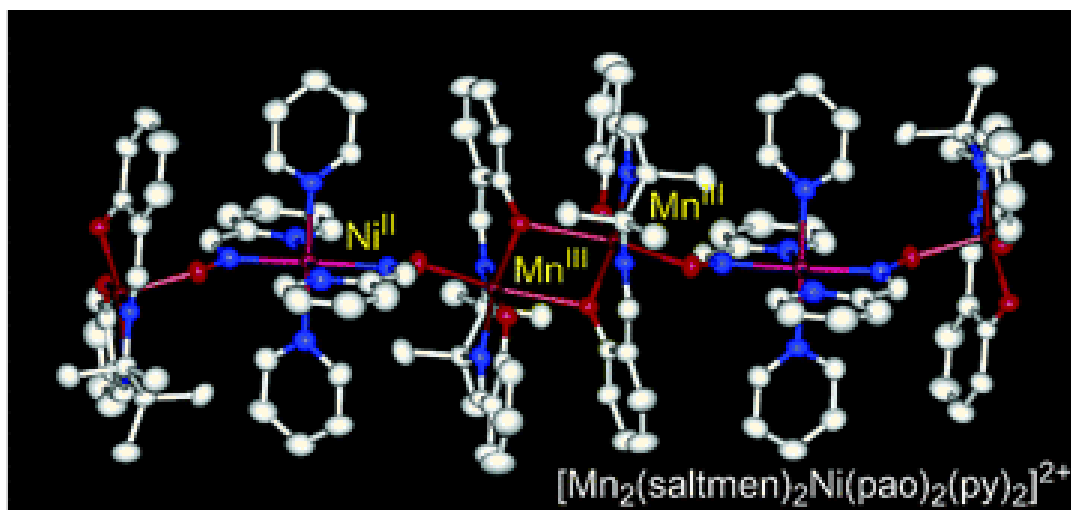


Figura 1.7. Representación del catión $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2]^{2+}$ en $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2$, uno de los primeros SCMs.^{87a} saltm²⁻ = N,N'-(1,1,2,2-tetrametiletileno)bis(salicideniminato), pao⁻ : piridín-2-aldoximato.

Las principales ventajas que presentan los imanes de base molecular con respecto a los imanes convencionales, obtenidos por métodos cerámicos o metalúrgicos, se podrían, en general, resumir en las siguientes:^{1d}

1.5 Magnetismo

- las condiciones de preparación de los mismos son muy suaves (temperatura ambiente, o próximas a ésta, y presión atmosférica o ligeramente superior), lo que simplifica a nivel instrumental la obtención de los productos y permite incluir moléculas orgánicas, debido a estas condiciones de trabajo poco drásticas.
- presentan alta solubilidad en los disolventes más comunes, lo que facilita su manipulación y la obtención de materiales cristalinos y homogéneos de composición perfectamente conocida.
- el momento magnético de estos compuestos está localizado principalmente en el interior de las moléculas, de forma que la modificación de las propiedades de estos sólidos dependerá básicamente de la intervención a nivel molecular, más que de las características de la red cristalina tridimensional. Esta intervención se basa simplemente en una modificación de la naturaleza, o del modo de coordinación de los ligandos puente y/o terminales.

Por otra parte, el principal inconveniente que presentan los materiales moleculares es que siempre se trata de materiales magnéticos con campos coercitivos bajos, a diferencia de los obtenidos por el método cerámico, que a menudo presentan campos coercitivos mucho más elevados.

1.5.1.2 Imanes unimoleculares

Uno de los objetivos más perseguidos actualmente en el campo del Magnetismo Molecular es la preparación de los llamados imanes unimoleculares o SMMs^{2b} (Single Molecular Magnets). Estos compuestos presentan la ventaja de que su comportamiento magnético depende únicamente de la molécula polinuclear, y por tanto, es allí donde se encuentra el único centro de almacenaje de la información magnética del material. Ello permite, al menos teóricamente, asegurar las propiedades como imán incluso en disolución. Para que un compuesto se pueda comportar como SMM es necesario que se cumplan unas determinadas condiciones:^{1g}

- la molécula ha de presentar un término fundamental con un valor de espín S elevado, que permita pensar en la posibilidad de retener un momento magnético significativo en ausencia de campo magnético externo.

- es necesario que la molécula presente anisotropía magnética para que el desdoblamiento a campo nulo (ZFS) pueda destruir la degeneración energética de los diferentes estados $\pm m_s$ del término fundamental. Es imprescindible que el parámetro D , del desdoblamiento a campo nulo, tenga un valor negativo, ya que es la única manera de que sean los estados de mayor valor de m_s los estados fundamentales.
- la energía de activación (E_a) para poder pasar del estado $+m_s$ al $-m_s$ dependerá del desdoblamiento a campo nulo del ión y del valor m_s del estado fundamental, de acuerdo con la fórmula:

$$E_a = DS^2$$

Por tanto, cuanto mayor sea el valor de espín (S) de la molécula, y el valor absoluto del parámetro de desdoblamiento a campo nulo D , mayor será también la energía de activación para la inversión de la magnetización de la molécula, y por tanto más difícil será la relajación térmica de su magnetización inicial inducida.

- las interacciones intermoleculares han de ser despreciables para evitar la aparición de ordenamientos tridimensionales que enmascaren las propiedades aisladas de las moléculas, y para minimizar, simultáneamente, los procesos de relajación magnética a través de la red 3D.
- el valor de la constante de interacción magnética J entre los centros paramagnéticos de la molécula debe ser lo mayor posible, para separar bien el término fundamental del excitado. La T_c del material depende de esta constante.

Hasta la actualidad se han estudiado diversos ejemplos de clusters que cumplen todos estos requisitos, entre los que cabría destacar los derivados de manganeso, por ser, sin duda, los más comunes. Así, entre ellos podemos citar aquellos que contienen cores: $\{\text{Mn84}\}$ (Figura 1.8),⁸⁸ que destaca por su alta nuclearidad; $\{\text{Mn16}\}$;⁸⁹ $\{\text{Mn12}\}$, que sigue presentado la mayor temperatura de bloqueo;⁹⁰ $\{\text{Mn19}\}$, que, en nuestro conocimiento, es el imán unimolecular que presenta un mayor estado fundamental de espín ($S = 83/2$);⁹¹ $\{\text{Mn6}\}$;⁹² $\{\text{Mn5}\}$;⁹³ $\{\text{Mn4}\}$;⁹⁴ $\{\text{Mn3}\}$;⁹⁵ $\{\text{Mn2}\}$,⁹⁶ que destacan por ser los imanes de menor nuclearidad y porque el primero de ellos en ser preparado, $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$,^{96a} posee una base de Schiff como ligando.

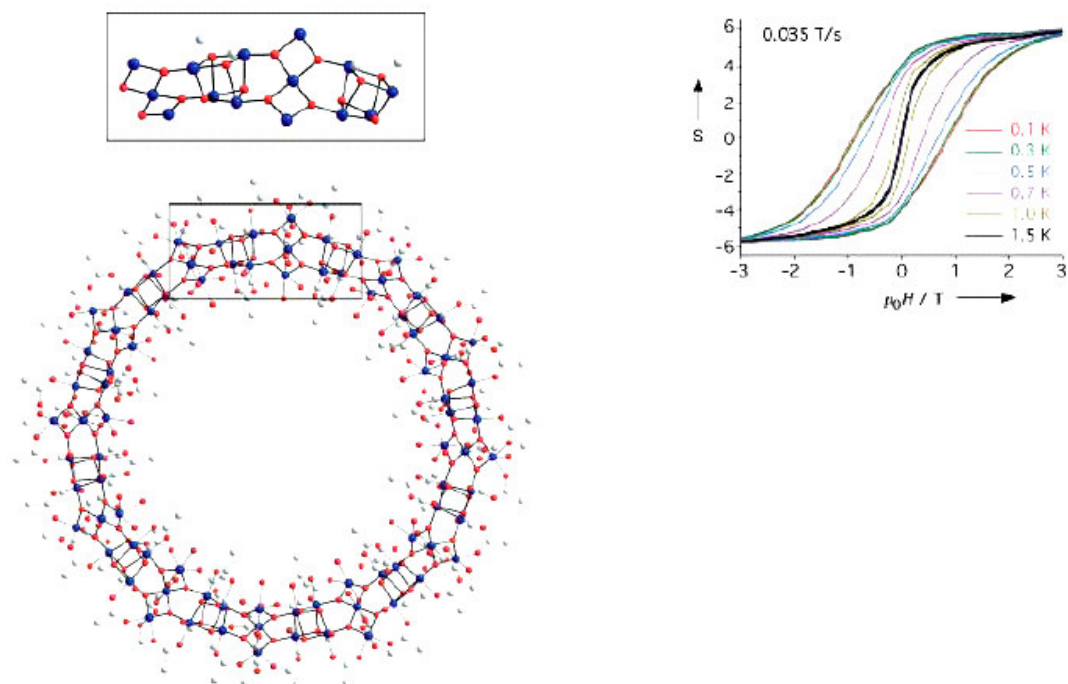


Figura 1.8. SMM gigante formado por 84 manganesos.

También se conocen imanes unimoleculares de hierro con núcleos desde $\{\text{Fe}4\}$ ⁹⁷ hasta $\{\text{Fe}19\}$;⁹⁸ o de níquel, con núcleos desde $\{\text{Ni}4\}$ ⁹⁹ hasta $\{\text{Ni}21\}$.¹⁰⁰ Además, se conocen algunos SMMs aislados de cobalto¹⁰¹ o vanadio,¹⁰² así como de algunos sistemas heterometálicos, entre los que los más recientes resultan de combinaciones de elementos $3d$ y $4d$,¹⁰³ $3d$ y $5d$,¹⁰⁴ y $3d$ y $4f$.¹⁰⁵

Por lo tanto, se puede observar que, desde que Gatteschi *et al.* describieron, en la década de los 90, el primer imán unimolecular (Figura 1.9),^{90a,b} la comunidad científica ha realizado grandes esfuerzos para tratar de obtener nuevos ejemplos de este tipo de compuestos, y así comprender qué factores rigen su comportamiento magnético.

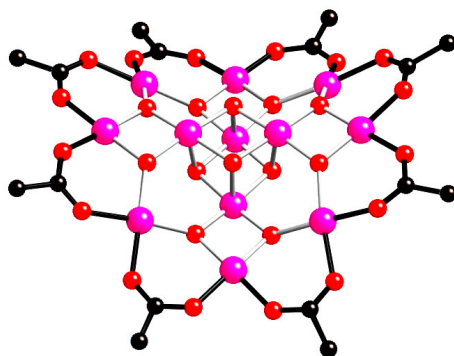


Figura 1.9. Primer SMM $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($S=10$).

De este modo, la cantidad de trabajo realizada en este campo ha sido ingente, empleando estrategias muy diversas para conseguir moléculas con un estado fundamental de espín alto, tanto en sistemas hetero- como homonucleares. No obstante, se debe resaltar que de estas moléculas de espín elevado, sólo un número limitado de ellas presentan comportamiento de SMM, y un ejemplo ilustrativo de ello es el compuesto $[\text{Mn}_9(\mu\text{-CN})_{30}\text{Mo}^{\text{V}}_6]$,^{2b} que presenta un estado fundamental de espín $S = 51/2$, aunque no exhibe comportamiento de imán unimolecular, pues para el funcionamiento como SMM se han de cumplir, además, otros requisitos.

De acuerdo con lo comentado, los SMMs pueden presentar acoplamiento ferri- o ferromagnético. Bien es cierto que la interacción ferromagnética llevaría más fácilmente a aislar compuestos de mayor $S_{\text{fundamental}}$, pero, como se ha mencionado previamente, el ferromagnetismo no es una propiedad controlable y, aún cuando se consigue provocarlo, algunos fenómenos, como la frustración de espín, pueden conducir a la disminución del espín total de la molécula.

Por lo tanto, el control del comportamiento ferromagnético sigue siendo un objetivo aún por alcanzar y la base de numerosos estudios en el campo del magnetismo molecular. Hasta el momento, el esfuerzo realizado en esta área ya ha dado importantes frutos, existiendo diversos estudios teórico-prácticos que intentan correlacionar el carácter ferro- o antiferromagnético de una especie con diversos parámetros estructurales, lo que ha permitido intentar dirigir la síntesis hacia compuestos con propiedades magnéticas predecibles.¹⁰⁶ Además, los trabajos de índole experimental han demostrado que algunos ligandos, entre los que cabe destacar el grupo azida, preferentemente coordinado como puente μ_2 monodentado, favorecen el acoplamiento ferromagnético.^{2q,106f,107} Aunque estos estudios han supuesto un gran avance en la búsqueda de nuevos materiales magnéticos, la realidad es que, salvo en contadas ocasiones, la obtención sistemática de compuestos ferromagnéticos es aún mayoritariamente fruto del azar. Esto se debe, fundamentalmente, a que las interacciones magnéticas mediadas por puentes entre iones metálicos son típicamente de naturaleza antiferromagnética, y aún existiendo vías que pueden provocar acoplamiento ferromagnético, como la ortogonalidad accidental, los factores que gobiernan los parámetros estructurales que las favorecen no resultan fácilmente modelables.

1.6 BIBLIOGRAFÍA

1. Algunos libros y series destacables sobre el tema: (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**. (b) O. Kahn, *Magnetism: A Supramolecular Function*. ed. NATO ASI Series C484, Kluwer Academic publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1996**. (c) E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi, J. S. Millar, *Molecular Magnetism: From the molecular Assemblies to the Device*, eds. NATO ASI Series E321, Kluwer Academic publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1996**. (d) M. M. Turnbull, T. Sugimoto, L. K. Thompson, *Molecule-Based Magnetic Materials. Theory, Techniques and Applications*, ACS Symposium Series, 644, **1996**. (e) *Molecular Based Magnets*, ed. J. S. Miller, A. J. Epstein, *MRS Bulletin*, 25, Noviembre, **2000**. (f) *Magnetism: Molecules to Materials I-V*, ed. J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**. (g) W. Linert, M. Verdaguer, *Molecular Magnets: Recent Highlights*, Springer-Verlag, Viena, **2003**.
2. Algunas revisiones recientes referentes a imanes moleculares: (a) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 1023. (b) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.*, **2000**, 25, 66. (c) S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 103. (d) D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, 7, 779. (e) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 325. (f) J. Mrozinski, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2534. (g) O. Waldmann, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2550. (h) R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2691. (i) E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2005**, 5141. (j) A. Cornia, A. F. Costantino, L. Zoppi, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Munnini, R. Sessoli, *Struc. Bond.*, **2006**, 122, 133. (k) G. Aromí, E. K. Brechin, *Struc. Bonding*, **2006**, 122, 1. (l) J. S. Miller, *Dalton Trans.*, **2006**, 2742. (m) S. Tanase, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2501. (n) H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2622. (o) J. Gómez-Segura, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.*, **2007**, 3699. (p) K. E. Vostrikova, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1409. (q) X.-Y. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.*, **2008**, 281.

3. R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1677.
4. Ver, por ejemplo: (a) J. Pasán, F. S. Delgado, Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchíz, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2153 y referencias. (b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334. (c) A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, S. J. Teat, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 813. (d) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1466. (e) B-H. Ye, M-L. Tong, X-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 545. (f) F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**, *8*, 507. (g) H-Y. Wang, S. Gao, L-H. Huo, S. W. Ng, J-G. Zhao, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 665.
5. M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2007**, 2565.
6. Veáanse, por ejemplo: (a) A. M. García-Deibe, A. Sousa, M. R. Bermejo, P. P. Mac Rory, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Helliwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 728. (b) N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, A. M. García Deibe, M. R. Bermejo, A. Sousa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1924. (c) M. R. Bermejo, A. M. García Deibe, J. Sanmartín, A. Sousa, N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 645. (d) C. E. Hulme, M. Watkinson, M. Haynes, R. G. Pritchard, C. A. McAuliffe, N. Jaiboon, B. Beagley, A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1805. (e) M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, O. L. Hoyos, A. Sousa, C. A. McAuliffe, W. Hussein, R. G. Pritchard, V. M. Novotorsev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2211. (f) O. L. Hoyos, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3122. (g) A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. Piro, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 47. (h) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, R. Pedrido, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1125.
7. Veáanse, por ejemplo: (a) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, O. Piro, E. E. Castellano, *Chem. Commun.*, **1999**, 1953. (b) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, A. L. Llamas-Saiz, *Chem. Commun.*, **2000**, 795. (c) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Mahia, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1863. (d) J. Sanmartín, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo,

1.6 Bibliografía

- F. Novio, D. Navarro, M. Fondo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3905. (e) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero, M. Vázquez, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *117*, 4254. (f) R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, I. García-Lema, G. Zaragoza, *Chem.-Eur. J.*, **2008**, *14*, 500.
8. M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3703.
 9. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. L. Llamas-Saiz, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, **2004**, 3503.
 10. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5011.
 11. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
 12. (a) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, *11*, 49. (b) J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 871. (c) J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, *27*, 89.
 13. D. S. Lawrence, T. J. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.
 14. G. M. Whitesides, R. F. Ismagilov, *Science*, **1999**, *284*, 89.
 15. Véanse, por ejemplo: (a) C. M. Drain, R. Fischer, E. G. Nolen, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.*, **1993**, 243. (b) C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2313. (c) R. W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bond.*, **2000**, *96*, 149. (d) R. Murugavel, S. Kuppaswamy, R. Boomishankar, A. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5536.
 16. Véanse, por ejemplo: (a) M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 611. (b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 502. (c) T. C. Stamatatos, A. G. Christou, C. M. Jones, B. J. O'Callaghan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9840.
 17. Véanse, por ejemplo: (a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2005. (b) D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Chem.-Eur. J.*, **2000**, *6*, 2103. (c) M. Albrecht, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, *248*, 105.
 18. Véanse, por ejemplo: (a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem.-Eur. J.*, **1999**, *5*, 102. (b) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 825.
 19. Véanse, por ejemplo: (a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1978. (b) L. N. Dawe, K. L. Thompson, *Angew.*

- Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7440.
20. Ver, por ejemplo: (a) D. Pasini, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Gazz. Chim. Ital.*, **1995**, *125*, 431. (b) B. A. Blight, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2835.
21. Véanse, por ejemplo: (a) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 930. (b) J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Chem.-Eur. J.*, **1998**, *4*, 136. (c) B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 358.
22. (a) M. M. Conn, J. Rebek, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1647. (b) P. D. Frischmann, M. J. MacLachlan, *Comment. Inorg. Chem.*, **2008**, *29*, 26.
23. G. F. Swiegers, *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, *1*, 747.
24. R. M. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, *7*, 327.
25. L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 476.
26. M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich, *Chem. Commun.*, **2005**, 157.
27. M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Wolfgang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6496.
28. C. R. K. Glasson, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 940.
29. S. J. Lee, L. Wenbin, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 521.
30. E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 842.
31. R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1.
32. A. Burini, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Comment. Inorg. Chem.*, **2003**, 253.
33. L. J. Childs, M. Pascu, A. J. Clarke, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, *10*, 4291.
34. G. S. Telfer, R. Kuroda, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, *11*, 57.
35. J. Lewinski, J. Zachara, I. Justyniak, M. Dranka, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1185.
36. W. Huang, H-B. Zhu, S-H. Gou, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 414.
37. R. Ganguly, B. Sreenivasulu, J. J. Vittal, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1027.
38. F. L. Weitzel, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2728.
39. D. L. Caulder, C. Brukner, R. E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Lery, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8923.
40. M. Fujita, J. Yakazi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645.
41. M. Janka, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4382.
42. R. Robson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1970**, *6*, 125.

1.6 Bibliografía

43. D. E. Fenton, S. E. Gayda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 2095.
44. (a) M. Suzuki, H. Furutachi, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200-202, 105. (b) M. H. Klingele, S. Broker, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 241, 119. (c) A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 349.
45. (a) D. E. Fenton, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 159. (b) S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 23. (c) P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1717. (d) P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1311. (e) P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, artículo online 4 Nov. 2007.
46. H. Schiff, *Ann. Suppl.*, **1864**, 3, 343.
47. (a) A. K. Mukherjee, *Science and Culture*, **1953**, 19, 107. (b) B. Das Sarma, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 4051.
48. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2164.
49. N. A. Bailey, E. D. Mckenzie, J. M. Worthington, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, 25, L137.
50. (a) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2444. (b) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2781.
51. (a) C. T. Zereyk, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch.*, **2005**, 60b, 940. (b) C. T. Zereyk, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch.*, **2005**, 60b, 727.
52. E. P. Copeland, I. A. Kahwa, J. T. Maque, G. L. McPherson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2849.
53. V. Mukhopadhyay, L. Govindasamy, K. Ravikumar, D. Vehmurugan, D. Ray, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 152.
54. U. Mukhopadhyay, L. R. Falvello, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2823.
55. P. Wei, D. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1427.
56. (a) T. Isobe, S. Kida, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1966**, 39, 2561. (b) T. Isobe, S. Kida, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, 40, 1862.
57. R. C. Howell, K. V. N. Spence, I. A. Kahwa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2727.
58. Ver, por ejemplo: Climate Change 2007: Synthesis Report. Summary for Policymakers, IPCC Plenary XXVII, Valencia, España, 12-17 November, **2007** y referencias. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spm.pdf.
59. M. Ricci en *Recovery and Utilization of Carbon Dioxide*, ed. M. Aresta, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2003**, pg. 395.
60. M. Alimahmoodi, C. N. Mulligan, *J. Air Waste Manage.*, **2008**, 58, 95.

61. E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 373.
62. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 594, 1.
63. Ver, por ejemplo: (a) K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 140, 37. (b) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 153, 257. (c) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 153, 155. (d) X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 181, 27. (e) D. Walter, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182, 67. (f) D. H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 335. (g) D. H. Gibson, *Compr. Coord. Chem. II*, **2004**, 1, 595.
64. M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.*, **2007**, 2975.
65. Ver, por ejemplo: (a) H. Sugimoto, S. Inoue, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, 1823. (b) S. J. Notni, U. Köhn, K. Wermann, E. Anders, *Dalton Trans*, **2006**, 4191. (c) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev*, **2007**, 107, 2388.
66. M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manaserro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 636.
67. I. Castro-Rodríguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science*, **2004**, 305, 1757.
68. J-H. Jeoung, H. Dobbek, *Science*, **2007**, 318, 1461.
69. Ver, por ejemplo: (a) G. Parkin, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 699. (b) A. N. Acharya, A. Das, A. C. Dash, *Adv. Inorg. Chem.*, **2004**, 55, 127. (c) H. Vahrenkamp, *Dalton Trans.*, **2007**, 4751.
70. E. Kimura, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 171.
71. S. Lindskog, L. E. Henderson, K. K. Kannan, A. Liljas, P. O. Nyman, B. Strandberg en *Enzymes*, ed. P. Boyer, Academic Press, New York, 3^a edn., **1971**, vol 5, pg. 587.
72. (a) S. Lindskog en *Zinc Enzymes*, ed. T. G. Spiro, Wiley, New York, **1983**, pg. 77. (b) W. N. Lipscomb, *Annu. Rev. Biochem.*, **1983**, 52, 17. (c) S. Lindskog, D. N. Silverman, en *The Carbonic Anhydrases: New Horizons*, ed. W. R. Chegwidden, N. D. Carter, Y. H. Edwards, Birkhäuser Verlag, Basel, Suiza, **2000**, Vol. 90. (d) S. Schenk, J. Kesselmeier, E. Anders, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 3091 y referencias.
73. N. Kitajama, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5496.
74. C. Bergquist, T. Fillebeen, M. M. Morlok, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6189.
75. (a) M. Ito, Y-S. Takita, *Chem. Lett.*, **1996**, 929. (b) A. Escuer, R. Vicente, S. B. Kumar, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 403. (c) A. Escuer,

1.6 Bibliografía

- R. Vicente, S. B. Kumar, F. A. Mautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3473.
- (d) A. Escuer, M. S. El Fallah, S. B. Kumar, F. Mautner, R. Vicente, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 377. (e) H. Fu, W-L. Cheng, D-G. Fu, M-L. Tong, X-M. Chen, L-N. Ji, Z-W. Mao, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1285. (f) Y. Jiang, X. Wang, X. Ying, F. Zhong, J. Cai, K. He, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 1063. (g) A. A. Lozano, M. Sáez, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, G. López, G. García, M. D. Santana, *Dalton Trans.*, **2006**, 3906.
76. (a) P. E. Kruguer, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. J. Berry, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **1995**, *37*, 4808. (b) A. Escuer, F. A. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4190 y referencias. (c) J. Sertucha, A. Luque, O. Castillo, P. Román, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 14. (d) S. Youngme, C. Pakawatchi, W. Somjitsripunya, K. Chinnakali, H-K. Fun, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *303*, 181. (e) C. Fernández, A. Neves, A. J. Botoluzzi, B. Szpoganicz, E. Schwingel, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 354. (f) G. A. van Albada, I. Mutikainen, O. Roubeau, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *331*, 208 y referencias. (g) Z. He, D. C. Craig, S. B. Colbran, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4224. (h) M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, P. Müller, M. A. Usón, A. E. Martell, J. Reibenspens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2900. (i) L-Y. Kong, Z-H. Zhang, H. Kawaguchi, T-A. Okamura, M. Doi, Q. Chu, W-Y. Sun, N. Ueyama, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4352. (j) B. Verdejo, J. Aguilar, E. García-España, P. Gavina, J. Latorre, C. Soriano, J. M. Llinares, A. Domenech, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3803. (k) A. Company, J-E. Jee, X. Ribas, J. M. Lopez-Valbuena, L. Gómez, M. Corbella, A. Llobet, J. Mahia, J. Benet-Buchholz, M. Costas, R. Van Eldik, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9098.
77. (a) C. Pariya, V. G. Puranik, N. R. Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1307. (b) X. Liang, J. A. Parkinson, S. Parsons, M. Weishäupl, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4539. (c) R. A. Allred, A. M. Arif, L. M. Berreau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 300. (d) L-Y. Kong, H-F. Zhu, Y-Q. Huang, T-A. Okamura, X-H. Lu, Y. Song, G-X. Liu, W-Y. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8098. (e) D. E. Janzen, M. E. Botros, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Dalton Trans.*, **2007**, 5316.
78. M-H. Hsu, R-T. Chen, W-S. Sheu, M. Shieh, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6740.
79. (a) E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. M. Marín, J. L. Atwood, R. D. Rogers,

- J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3365. (b) R. Álvarez, J. L. Atwood, E. Carmona, P. J. Pérez, M. L. Poveda, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1493.
80. H. K. Matan, S. L. Chang, J. R. Ruble, I. N. L. Black, P. B. Stein, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4976.
81. L. Natrajan, J. Pecaut, M. Mazzanti, *Dalton Trans.*, **2006**, 1002.
82. M. Döring, M. Ciesielski, O. Walter, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1615.
83. B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, D. Vidovic, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 2152.
84. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1952**, *214*, 451.
85. H. Wickman, A. M. Trozolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merrit, *Phys. Rev.*, **1967**, *155*, 563.
86. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioi, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1760.
87. (a) R. Cleric, H. Misayaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12837. (b) C. Coulon, H. Misayaka, R. Cleric, *Struc. Bond.*, **2006**, *122*, 163.
88. A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2117.
89. D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 305.
90. (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, *365*, 141. (b) 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.*, **1993**, *115*, 1804; (c) M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, E. K. Brechin, G. Christou, *Dalton Trans.*, **2006**, 2285.
91. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4926.
92. S. Piligkos, J. Bendix, H. Weihe, C. J. Milios, E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, **2008**, 2277.
93. C.-I. Yang, W. Wernsdorfer, G.-H. Lee, H.-L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 456.
94. (a) D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2455. (b) W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, **2002**, *416*, 406
95. R. T. W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2005**, 2083.

1.6 Bibliografía

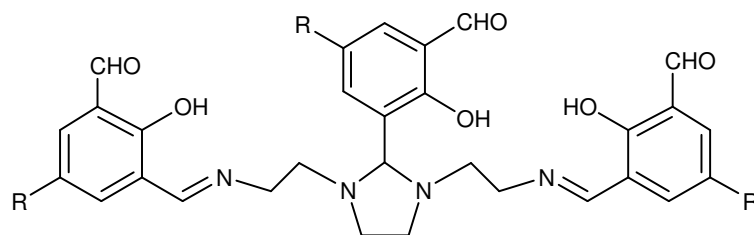
96. (a) A.-L. Barra, L. C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 460.
(b) G. Rajaraman, E. C. Sanudo, M. Helliwell, S. Piligkos, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2450.
97. (a) J. Ribas-Arino, T. Baruah, M. R. Pederson, *J. Chem. Physics*, **2005**, *123*, 044303/1.
(b) S. Accorsi, A.-L. Barra, A. Caneschi, G. Chastanet, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Mortalo, E. Olivieri, F. Parenti, P. Rosa, R. Sessoli, L. Sorace, W. Wernsdorfer, L. Zobbi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4742.
98. J. C. Goodwin, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1835.
99. C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, **2001**, 2666.
100. S. T. Ochsenein M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5133.
101. E. 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.*, **2002**, *91*, 7382.
102. Z. M. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, **1998**, 721.
103. J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7656.
104. E. J. Schelter, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15004.
105. (a) A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15648. (b) V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem.-Eur. J.*, **2008**, *14*, 3577 y referencias citadas.
106. Ver, por ejemplo: (a) E. Ruiz, P. Alemany, S. Álvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297. (b) H. Weihe, H. U. Guedel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2870. (c) X-H. Bu, M. Du, L. Zhang, D-Z. Liao, J-K. Tang, R-H. Zhang, M. Shionoya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 593. (d) I. Ciofini, C. Daul, *Coord Chem Rev.*, **2003**, *238*, 187. (e) E. Ruiz, *Struct. Bond.*, **2004**, *113*, 71 y referencias. (f) S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Ruiz, J. Sala-Pala, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5501. (g) T. Cauchy, E. Ruiz, S. Álvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15722.
107. Ver, por ejemplo, J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *193–195*, 1027 y las referencias citadas.

OBJETIVOS

Los objetivos generales de esta memoria se pueden resumir básicamente en dos: estudiar la capacidad de absorción de CO₂ por parte de complejos de bases de Schiff compartimentales, y ver si dichos complejos pueden ser utilizados como bloques en el crecimiento de compuestos de mayor nuclearidad.

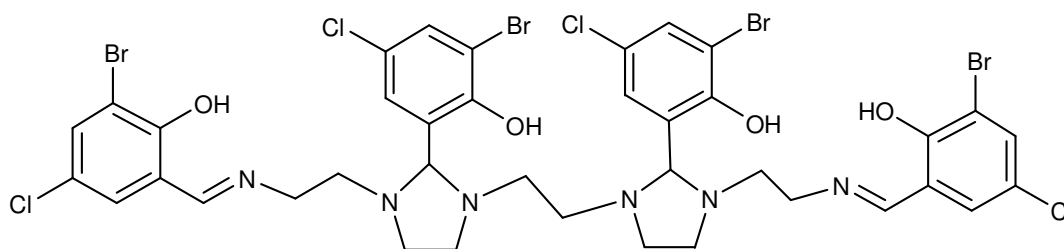
De este modo, los objetivos concretos que se persiguen son:

1. Síntesis de acetato-complejos de zinc y cobre con H₃L¹, y de cobalto y níquel con H₃L¹ y H₃L³ (ver Esquema 1.4).
2. Estudio de la reactividad en medio básico de los acetato-complejos obtenidos, tanto en aire como bajo atmósfera de argón.
3. Síntesis de complejos polinucleares, haciendo uso de complejos dinucleares con H₃L¹ y H₃L³ a modo de ladrillos moleculares y ligandos mono- y dicarboxilato como conectores.
4. Síntesis de nuevos ligandos dinucleantes compartimentales acíclicos (H₃L⁵ y H₃L⁷, Esquema 2.1), y de sus correspondientes acetato-complejos de zinc, cobalto, cobre y níquel.



Esquema 2.1. Representación de los ligandos H_3L^5 ($R = CH_3$) y H_3L^7 ($R = Bu^t$).

5. Síntesis de nuevos complejos dinucleares obtenidos a partir de los acetato-complejos de H_3L^5 y H_3L^7 , por condensación de sus grupos aldehído con nuevas aminas, y su uso como ligandos en la obtención de complejos de mayor nuclearidad.
6. Síntesis del nuevo ligando tricompartmental H_4L^{10} , y de sus acetato-complejos de zinc, cobalto, níquel y cobre.



Esquema 2.2. Ligando H_4L^{10} .

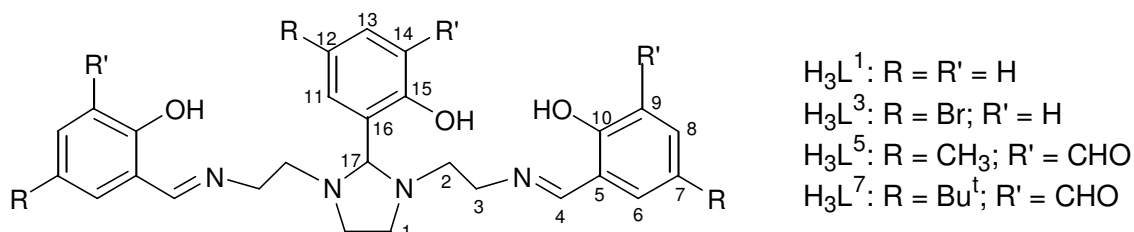
7. Estudio de la reactividad de los acetato-complejos derivados de H_4L^{10} en medio básico.
8. Estudio de la posible utilización de los complejos trinucleares derivados de H_4L^{10} como ladrillos moleculares en la síntesis de compuestos de mayor nuclearidad.
9. Caracterización estructural de todos los ligandos y compuestos obtenidos, mediante las técnicas habituales.
10. Análisis del comportamiento magnético de los nuevos complejos de iones paramagnéticos, así como el estudio de la relación estructura/comportamiento magnético.

3

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

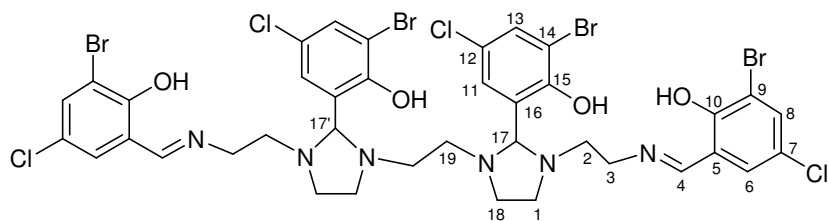
En este capítulo se describen los métodos de obtención utilizados para la preparación de los ligandos empleados en el presente trabajo, de acuerdo con los objetivos propuestos, así como su caracterización.

Se debe señalar que los ligandos H_3L^1 y H_3L^3 ya habían sido descritos con anterioridad al inicio de esta tesis.¹⁻² A pesar de esto, su síntesis y caracterización se han incluido en esta memoria, a fin de facilitar la comparación de sus datos con los obtenidos en la caracterización de sus correspondientes complejos. Los restantes ligandos pueden considerarse como originales de este trabajo, representándose de modo genérico en los Esquemas 3.1 y 3.2.



Esquema 3.1. Representación de los ligandos potencialmente dinucleantes H_3L^1 , H_3L^3 , H_3L^5 y H_3L^7 , incluyendo el esquema de numeración usado en la asignación de señales de RMN.

3.1 Síntesis y caracterización de los ligandos potencialmente dinucleantes: H_3L^1 , H_3L^3 , H_3L^5 y H_3L^7



Esquema 3.2. Ligando trinucleante H_4L^{10} , incluyendo el esquema de numeración utilizado para la asignación de señales de RMN.

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS POTENCIALMENTE DINUCLEANTES: H_3L^1 , H_3L^3 , H_3L^5 Y H_3L^7

3.1.1 Síntesis de los ligandos potencialmente dinucleantes

H_3L^1 y H_3L^3 han sido sintetizados siguiendo una variante³ del método previamente descrito,^{1,2} a partir de la condensación de trietilentetraamina, y salicilaldehído ó 5-bromo-salicilaldehído, tal como se describirá en el apartado 3.3.

En lo que respecta a H_3L^5 y H_3L^7 , aunque se intentó la condensación de trietilentetraamina y 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído ó 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-bencenodicarboxialdehído en relación molar 1:3, dichas reacciones llevan a la obtención de mezclas de productos. Además, en el caso del ligando H_3L^7 el espectro de RMN de 1H realizado (ver epígrafe 3.3.2) claramente indica que se obtiene el ligando, pero bastante impurificado por los reactivos de partida. Debido a ello, se optó por ensayar una síntesis “plantilla” de los complejos metálicos, cuyos resultados se describirán en el Capítulo 9.

De acuerdo con lo expuesto, a continuación tan sólo se tratará la caracterización de H_3L^1 y H_3L^3 , únicos productos obtenidos de forma adecuada para ser estudiados de forma detallada.

3.1.2 Caracterización de los ligandos

Ambos ligandos, H_3L^1 y H_3L^3 , son sólidos cristalinos de color amarillo, estables al aire y a la luz,¹⁻³ y se han caracterizado mediante punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia IR, espectroscopia de RMN de 1H y espectrometría de masas. La recrystalización de H_3L^3 en metanol generó cristales adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal.

3.1.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

El estudio mediante espectroscopia infrarroja de los ligandos nos ha permitido identificar algunas de las señales propias de las bases de Schiff, que resultarán útiles para su comparación con los correspondientes complejos metálicos, a la hora de estudiar su coordinación.

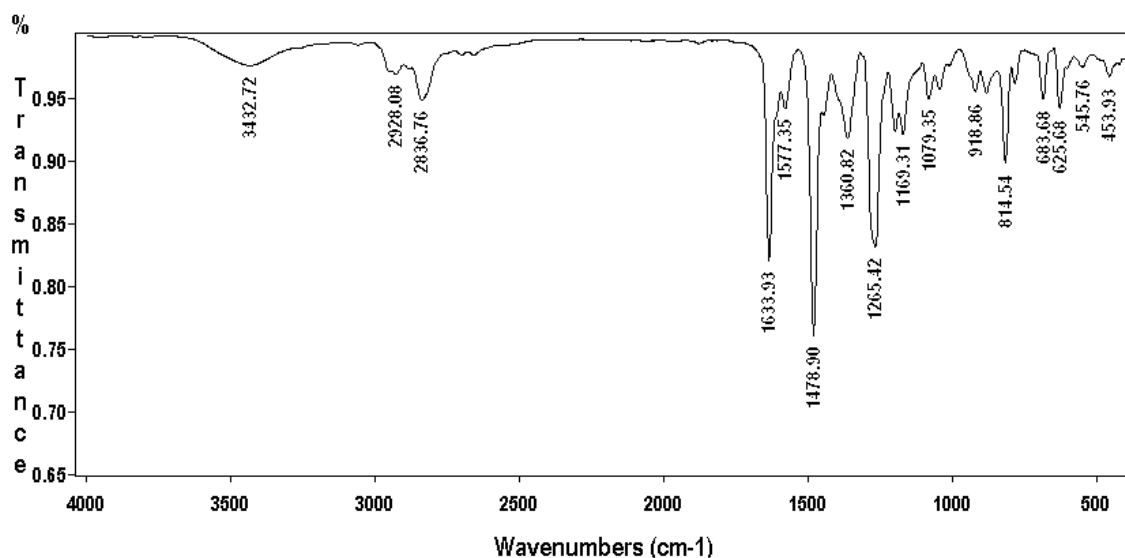


Figura 3.1. Espectro IR del ligando H_3L^3 .

Los espectros de los ligandos se registraron en KBr entre 400 y 4000 cm^{-1} . El espectro de H_3L^1 se muestra en la Figura 3.1, a modo de ejemplo. La asignación de las principales bandas se recoge en el apartado experimental (apartado 3.3.2), y de ellas podemos aquí destacar que, como consecuencia de la formación de los ligandos, se observa

la desaparición, sobre 3300 cm^{-1} , de los modos de tensión $\nu(\text{NH}_2)$ y $\nu(\text{NH})$, característicos de los grupos amino, y $\nu(\text{CO})$ sobre 1700 cm^{-1} , característico de aldehído, lo que indica que los reactivos de partida no se hallan presentes en el producto final. Asimismo, y en directa relación con esto, se observa la presencia de una banda intensa próxima a 1635 cm^{-1} , debida a la tensión de los grupos imínicos, de acuerdo con la formación de la base de Schiff.

Adicionalmente, se puede ver una banda ancha, y poco intensa, a aproximadamente 3400 cm^{-1} , característica del modo de tensión $\nu(\text{OH})$, que indica la presencia de grupos -OH fenólicos.

Difracción de RX de monocristal

Se obtuvieron cristales de H_3L^3 aptos para su estudio por métodos de difracción de rayos X de monocristal como se describe en el epígrafe 3.3.

A pesar de que, tal como se ha comentado, H_3L^3 había sido caracterizado previamente, su estructura cristalina no había sido descrita, por lo que se comenta en este apartado.

La Figura 3.2 muestra un diagrama ORTEP para H_3L^3 . Las principales distancias y ángulos de enlace se encuentran en la Tabla 3.1, y los principales detalles cristalográficos están recogidos en la Tabla 3.2.

La molécula presenta un plano de simetría que contiene al anillo bencénico central, de forma que la unidad asimétrica sólo comprende la mitad de la molécula, generándose la otra mitad según la operación de simetría $x, -y + 1/2, z$. Dado que el grupo fenólico del brazo central no está sobre este plano de simetría, lo encontramos desordenado entre dos posiciones con ocupaciones parciales del 50%, relacionadas por el mencionado elemento de simetría.

Esta estructura confirma la tricondensación deseada, y la consiguiente formación de un anillo imidazolidínico de cinco miembros. El ligando adopta una conformación que está determinada por la presencia de enlaces hidrógeno intramoleculares entre los grupos fenólicos y los átomos de nitrógeno. De acuerdo con esto, los átomos de oxígeno fenólicos terminales interactúan con los nitrógenos imínicos [$d(\text{O}101 \cdots \text{N}101) = 2,603(4)\text{ \AA}$], mientras el átomo de oxígeno fenólico central interacciona por enlace hidrógeno con ambos nitrógenos amínicos, siendo ésta probablemente la razón de su desorden [$d(\text{O}103 \cdots \text{N}102) = 2,790(5)\text{ \AA}$]. Los restantes datos geométricos obtenidos para la

estructura (Tabla 3.1) muestran que todos los ángulos y distancias están en el rango de los esperados para este tipo de base de Schiff² y, por tanto, no merecen mayor discusión.

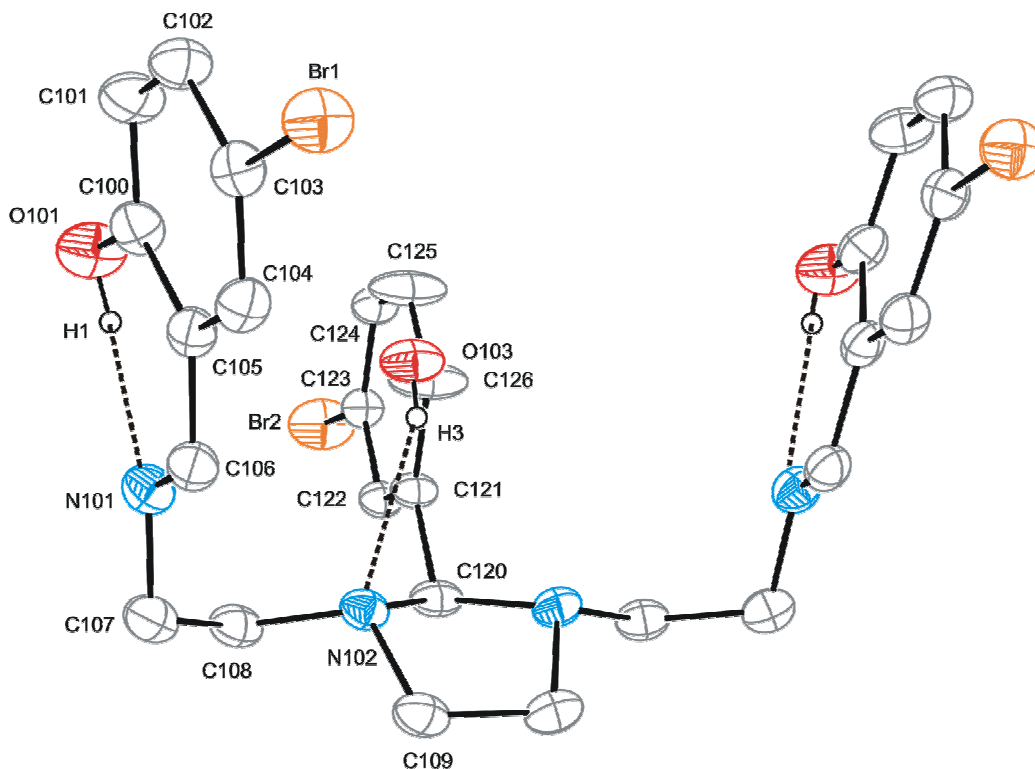


Figura 3.2. Diagrama ORTEP (25% de probabilidad) de H_3L^3 . Dado que la mitad de la molécula se genera mediante un plano de simetría ($x, -y + 1/2, z$), O103 y H3 se hallan en otra posición desordenada, que no se ha representado. Sólo se han incluido H1 y H3 por su implicación en el esquema de enlace H intramolecular. Los restantes átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Tabla 3.1. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para H_3L^3 .*

O101-C100	1,351(4)	C106-N101-C107	118,4(3)
C106-N101	1,268(4)	N101-C107-C108	111,0(3)
N101-C107	1,462(4)	N102-C108-C107	112,6(3)
C108-N102	1,459(4)	C108-N102-C109	113,8(3)
N102-C120	1,466(4)	C120-N102-C109	103,8(3)
N102-C109	1,478(4)	N102-C120-C121	114,1(3)
C126-O103	1,465(6)	C121-C126-O103	117,5(4)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 3.1 del CD que se adjunta.

3.1.2.2 Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN de 1H

Se registraron los espectros RMN de 1H de los ligandos empleando DMSO- D_6 y $CDCl_3$ como disolventes. La notación utilizada está de acuerdo con la mostrada en el Esquema 3.1 y el separador que se adjunta.

Todas las señales se han asignado de acuerdo con resultados previamente descritos,^{2,4} y con la propia experiencia,³ concordando con los que cabría esperar. Los espectros de H_3L^1 en DMSO- D_6 y de H_3L^3 en $CDCl_3$, se representan en las Figuras 3.3 y 3.4. Los datos más significativos se recogen en el apartado experimental 3.3.

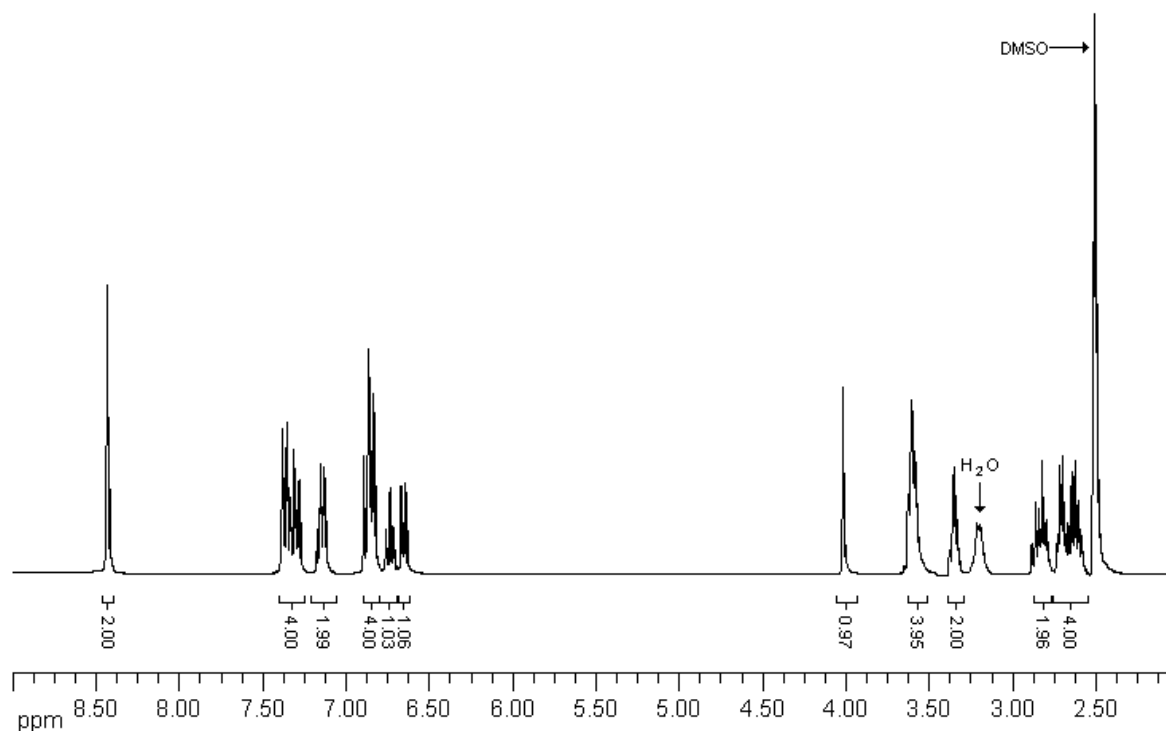


Figura 3.3. Espectro de RMN de 1H del ligando H_3L^1 en DMSO- D_6 .

Como características más destacables de este estudio podemos señalar:

1. La presencia de dos singletes anchos cercanos a los 13 y 10 ppm, que integran, respectivamente, por dos y un protón. Estos picos sólo se observan en los espectros realizados en $CDCl_3$, siendo indicativos de la existencia de tres grupos fenólicos de dos naturalezas distintas.

- La aparición de un singlete por encima de 8 ppm, que integra por dos protones, se ha asociado a la formación de los enlaces imino (H-C=N), pues su presencia, unida a la ausencia de señales propias de los grupos aldehído y amino en el espectro, indican que se ha producido la condensación de Schiff a través de los grupos NH₂ terminales de la amina.

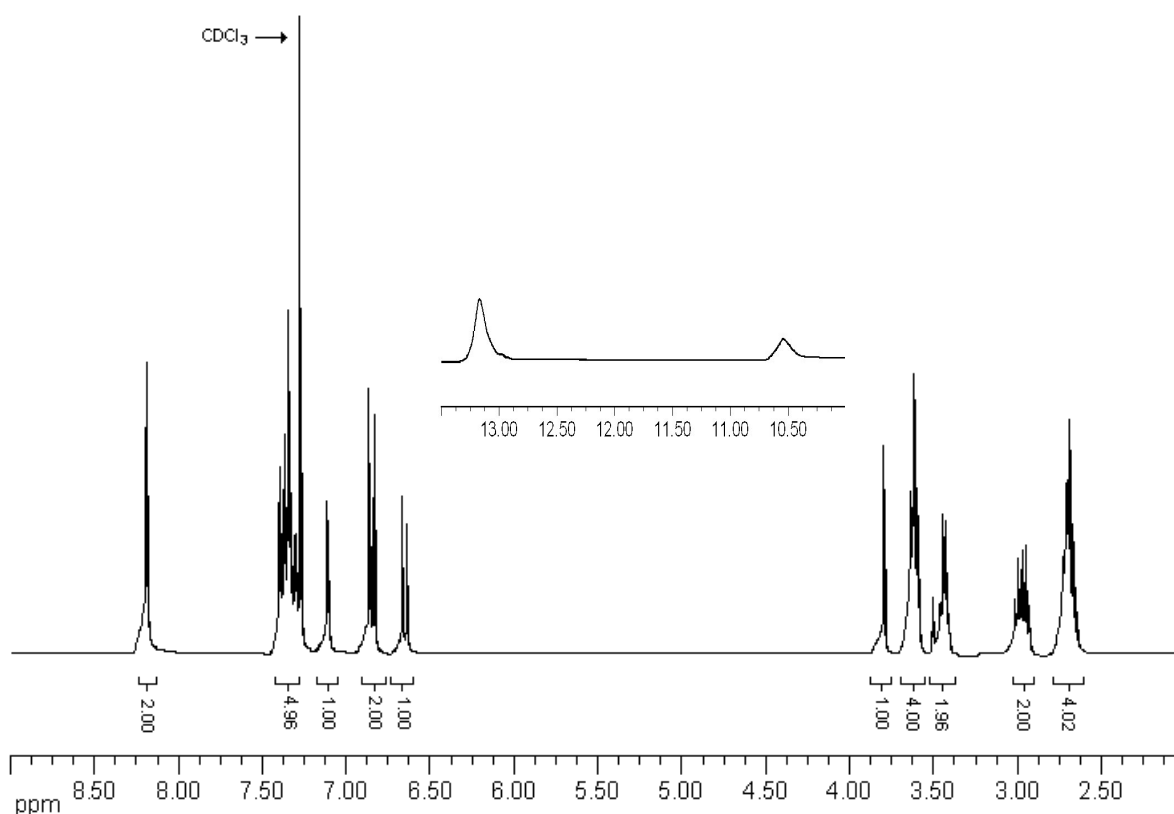


Figura 3.4. Espectro de RMN de ¹H del ligando H₃L³ en CDCl₃.

- La presencia de diversas señales en la región de los protones aromáticos, que integran globalmente por doce (H₃L¹) o nueve (H₃L³) protones, concuerda con la existencia de tres anillos aromáticos, dos de ellos químicamente equivalentes, corroborando así la tricondensación de la amina.
- La presencia de un singlete alrededor de 4 ppm, asignado al protón H17, está de acuerdo con la formación del grupo imidazolidínico y, por tanto, con la tricondensación de la amina y la estabilidad de este anillo en disolución.
- Se observa un multiplete en el entorno de los 3,6 ppm, que integra por cuatro protones, y se ha asignado a los protones H3, así como varios multipletes en la

3.1 Síntesis y caracterización de los ligandos potencialmente dinucleantes: H_3L^1 , H_3L^3 , H_3L^5 y H_3L^7

región de los 2,5-3,5 ppm, que integran por un total de ocho protones, que se han asignado a los átomos de hidrógeno alifáticos H1 y H2. El número de señales y la multiplicidad de las mismas, indica que los protones geminales H1 y H2 no son equivalentes entre sí.

Como conclusión de este estudio, cabe señalar que parece que se han formado las bases de Schiff deseadas, y que son estables en disolución. Además, los espectros realizados demuestran la pureza con la que han sido obtenidos estos ligandos.

Espectrometría de masas

Se registraron los espectros de masas de ambos ligandos en metanol (ES^+ para H_3L^1 y FAB para H_3L^3). La asignación de los datos más significativos se recoge en el apartado experimental y el espectro de H_3L^1 se muestra en la Figura 3.5, a modo de ejemplo. En ambos espectros se observa un pico de máxima intensidad, correspondiente al fragmento molecular $[H_4L^x]^+$ ($x = 1,3$), indicativo de la conservación del ligando íntegro en disolución.

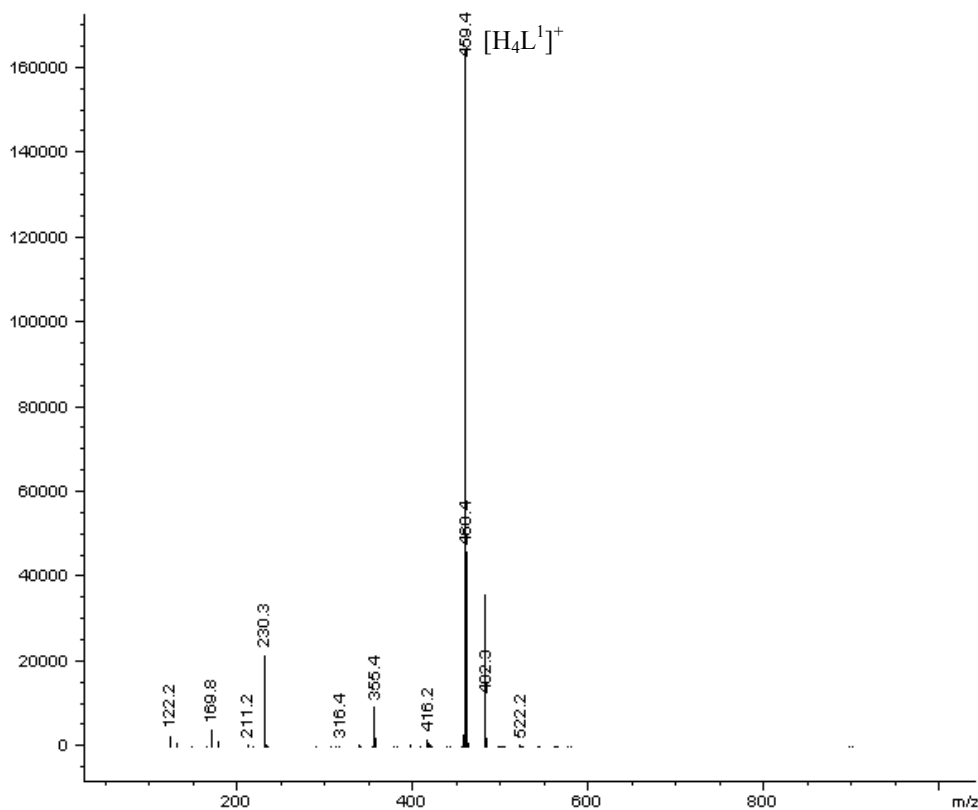


Figura 3.5. Espectro de masas de H_3L^1 .

3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO POTENCIALMENTE TRINUCLEANTE H₄L¹⁰

3.2.1 Síntesis

Adicionalmente a la preparación de ligandos potencialmente dinucleantes, y dados los objetivos planteados, a fin de aumentar la nuclearidad de nuestros complejos, se optó por aumentar la potencial capacidad donadora de la poliamina. Así, se ha hecho uso de pentaetilenhexaamina en un intento de obtener ligandos potencialmente decadentados, trinucleantes y tricompartmentales. Se debe señalar que, si bien se ensayó la condensación con diversos aldehídos (salicilaldehído, 5-bromosalicilaldehído, 2,3-dihidroxibenzaldehído, 3-bromo-5-clorosalicilaldehído), tan sólo con 3-bromo-5-clorosalicilaldehído se obtuvieron resultados satisfactorios. En los demás casos se formaron aceites intratables, cuyo espectro de RMN de ¹H indica mezcla de muy diversas especies. Por lo tanto, sólo se considerará en este epígrafe la síntesis y caracterización de H₄L¹⁰ (Esquema 3.2).

3.2.2 Caracterización de H₄L¹⁰

Este ligando, tricompartmental y potencialmente decadentado y tetraprótico, se ha caracterizado mediante punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de RMN de ¹H y espectrometría de masas (FAB).

3.2.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

El espectro del ligando, registrado en KBr entre 400 y 4000 cm⁻¹ (Figura 3.6), muestra una banda ancha a 3437 cm⁻¹, característica del modo de tensión ν(OH), de acuerdo con la presencia de grupos –OH fenólicos. La existencia de una banda intensa a 1636 cm⁻¹, debida a la tensión del grupo C=N imínico, indica la condensación de los grupos amínicos terminales, mientras la desaparición de los modos de tensión ν(NH₂) y

3.2 Síntesis y caracterización del ligando potencialmente trinucleante H_4L^{10}

$\nu(NH)$ sobre 3300 cm^{-1} , y $\nu(CO)$ sobre 1700 cm^{-1} , sugiere la ausencia de reactivos de partida en el producto final.

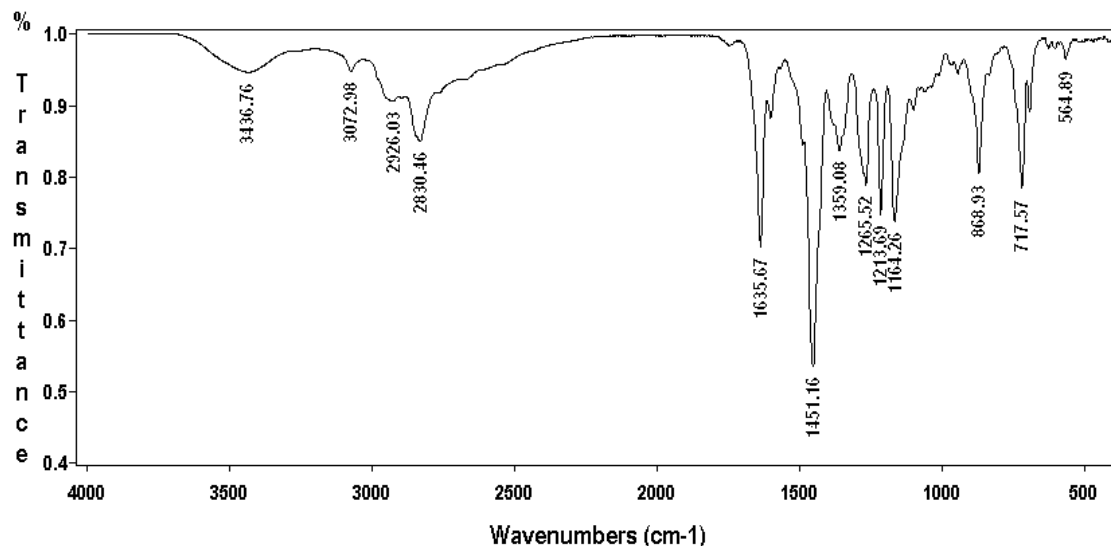


Figura 3.6. Espectro IR del ligando H_4L^{10} .

3.2.2.2 Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN de 1H

Se registró el espectro de RMN de 1H empleando $DMSO-D_6$ como disolvente (Figura 3.7). La notación de los hidrógenos está de acuerdo con la presentada en la figura de H_4L^{10} del Esquema 3.3 y en el separador que se adjunta. Las señales más características se resumen en el apartado experimental 3.3.

Todas las señales han sido asignadas de acuerdo con nuestra experiencia³ y la recogida en la bibliografía,² y de ellas cabe reseñar que:

1. La aparición de dos señales anchas a aproximadamente 14 y 12 ppm, con integraciones similares, es indicativa de la existencia de dos grupos hidroxilo distintos en la molécula, y en igual relación molar.
2. La presencia de un singlete a 8,36 ppm, que integra por dos protones, asociado a la existencia de grupos imino ($H-C=N$), está de acuerdo con la condensación de Schiff a través de los grupos NH_2 terminales de la amina.

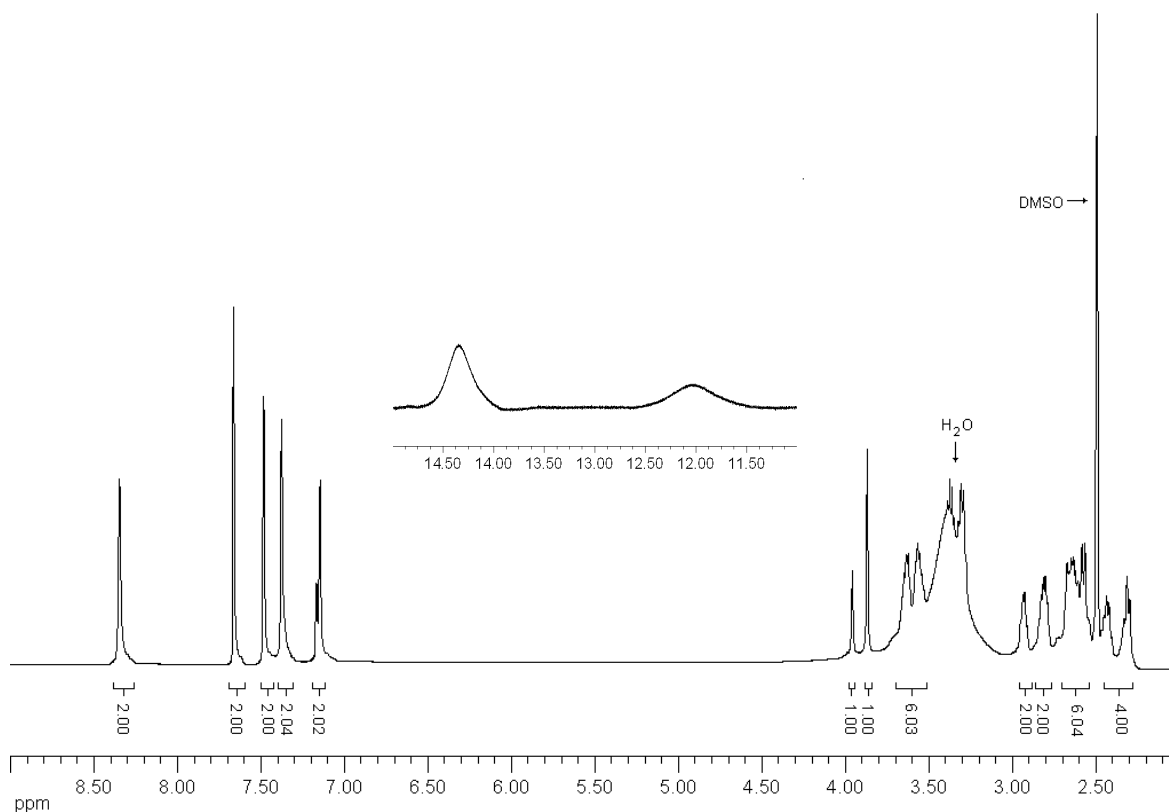


Figura 3.7. Espectro de RMN de ^1H de H_4L^{10} en $\text{DMSO-}D_6$ (con supresión del pico del agua).

3. La aparición de cuatro singletes entre 7,1 - 7,7 ppm, que integran por dos protones cada uno, está de acuerdo con la presencia de cuatro anillos aromáticos, químicamente equivalentes dos a dos (dos anillos terminales y dos centrales).
4. La presencia de dos singletes a aproximadamente 4 y 3,8 ppm, que integran por un protón cada uno, sugieren la formación de dos anillos imidazolidínicos y se han asignado a los protones H17 y H17'. Este desdoblamiento muestra que, en este caso, los protones imidazolidínicos no son equivalentes entre sí.
5. El restante conjunto de señales en la región alifática integran globalmente por veinte protones, como cabría esperar.

Por lo tanto, de este estudio se puede concluir que la base de Schiff diseñada es estable en disolución, y que se ha obtenido con alto grado de pureza.

3.3 Experimental

Espectrometría de masas

El espectro de masas (FAB) del ligando en metanol se recoge en la Figura 3.8. El espectro muestra un pico a 1102,8 m/z , correspondiente al fragmento molecular $[H_5L^{10}]^+$, de acuerdo con la presencia del ligando completo en disolución.

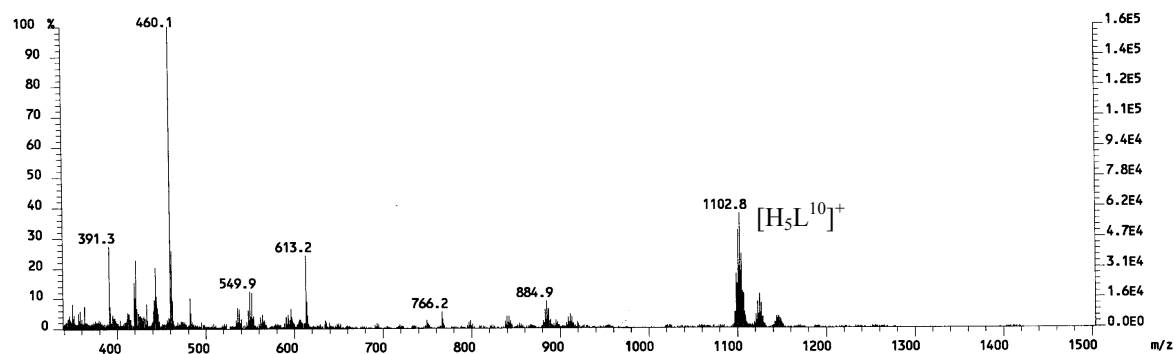


Figura 3.8. Espectro de masas del ligando H_4L^{10} .

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallemkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v, en el rango de los 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de RMN de 1H se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300 o en un Bruker AMX-500, utilizando $DMSO-D_6$ y/o $CDCl_3$ como disolventes. El espectro de masas de H_3L^1 se midió en un espectrofotómetro Hewlett Packard LC/MS, mediante la técnica de electroespray en su modo positivo, usando metanol como disolvente, mientras que se registraron los espectros de masas FAB (Fast Atom Bombardement) de H_3L^3 y H_4L^{10} , en metanol, utilizando *m*-nitrobencilalcohol (MNBA) como matriz, en un espectrómetro AUTOSPEC.

3.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, trietilentetraamina, pentaetilenhexaamina, salicilaldehído, 5-bromosalicilaldehído, 3-bromo-5-clorosalicilaldehído, 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarboxialdehído y 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-benzenodicarboxialdehído, son productos comerciales de alta calidad, que fueron utilizados sin purificación previa.

H_3L^1

Se disuelven 0,73 g (5 mmol) de trietilentetraamina en 10 ml de metanol a temperatura ambiente. Se le añaden 1,6 ml (15,9 mmol) de salicilaldehído y se obtiene una disolución amarilla. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que aparece un precipitado de color amarillo, que se recoge por filtración a vacío. El sólido se lava con dietiléter, y se deja secar al aire. Rendimiento: 1,70 g (74,4%). Mm: 458,00 g mol^{-1} . Color: amarillo. Pf = 105-106°C. Análisis elemental: experimental: C 70,14, H 6,71, N 12,46%; teórico para $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$: C 70,70, H 6,50, N 12,20%. EM (ES^+): m/z 459,4 $[\text{H}_4\text{L}^1]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1632 (C=N), 3439 (OH). RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ en ppm): 2,62-2,70 (m, 4H, 2H1 + 2H2); 2,94-3,02 (m, 2H, 2H2); 3,43-3,45 (m, 2H, 2H1); 3,58-3,62 (m, 4H, 4H3); 3,85 (s, 1H, H17); 6,80-7,02 (m, 8H, 2H6 + 2H7 + 2H9 + H12 + H14); 7,21-7,33 (m, 4H, 2H8 + H11 + H13); 8,26 (s, 2H, H4); 10,76 (a, 1H, OH); 13,23 (a, 2H, OH). RMN de ^1H ($\text{DMSO}-D_6$, 300 MHz, δ en ppm): 2,64 (q, 2H, 2H2); 2,70 (q, 2H, 2H1); 2,84 (q, 2H, 2H2); 3,33-3,38 (m, 2H, 2H1); 3,60 (t, 4H, 4H3); 4,02 (s, 1H, H17); 6,65 (d, 1H, H14), 6,73 (t, 1H, H12); 6,83-6,89 (m, 4H, 2H7 + 2H9); 7,12-7,17 (m, 2H, H11 + H13); 7,31 (t, 2H, 2H8); 7,36 (d, 2H, 2H6); 8,43 (s, 2H, 2H4).

H_3L^3

El procedimiento es totalmente similar al anterior, si bien en esta ocasión se han utilizado 0,21 g (1,44 mmol) de trietilentetraamina y 0,87 g (4,32 mmol) de 5-bromosalicilaldehído. Rendimiento: 0,67 g (67,0%). Mm: 694,70 g mol^{-1} . Color: amarillo. Pf = 158-159 °C. Análisis elemental: experimental: C 46,27, H 3,88, N 8,02 %; teórico para $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Br}_3\text{N}_4\text{O}_3$: C 46,64, H 3,89, N 8,06%. EM (FAB): m/z 694,7 $[\text{H}_4\text{L}^3]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1634 (C=N), 3433 (OH). RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ en ppm): 2,64-2,72 (m, 4H, 2H1 + 2H2); 2,93-2,99 (q, 2H, 2H2); 3,42 (m, 2H, 2H1); 3,59 (t, 4H,

3.3 Experimental

4H3); 3,79 (s, 1H, H17); 6,63 (d, 1H, H14); 6,83 (d, 2H, 2H9); 7,10 (s, 1H, H11); 7,30 (d, 1H, H13); 7,33 (s, 2H, 2H6); 7,38 (d, 2H, 2H8); 8,17 (s, 2H, 2H4); 10,51 (a, 1H, OH); 13,17 (a, 2H, OH). RMN ^1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 2,55-2,68 (m, 4H, 2H1+2H2); 2,76 (q, 2H, 2H2); 3,32 (m, 2H, 2H1); 3,62 (m, 4H, 4H3); 4,05 (s, 1H, H17); 6,56 (d, 1H, H14); 6,81 (d, 2H, 2H9); 7,23 (d, 1H, H13); 7,30 (s, 1H, H11); 7,44 (d, 2H, 2H8); 7,58 (s, 2H, 2H6); 8,40 (s, 2H, 2H4).

La recristalización del producto crudo en metanol ha permitido aislar monocristales de H_3L^3 , adecuados para estudios de difracción de rayos X.

H_3L^5 y H_3L^7

Se ha intentado la obtención de H_3L^5 y H_3L^7 por procedimientos semejantes a los descritos para H_3L^1 y H_3L^3 pero usando, en estos casos, 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído y 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-bencenodicarboxialdehído, respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo tanto a temperatura ambiente como a reflujo, con resultados semejantes, que indican, en la mejor de las situaciones, la obtención del ligando impuro. Un intento de síntesis de H_3L^7 se describe a continuación: se disuelven 0,15 g (1 mmol) de trietilentetraamina en 10 ml de metanol a temperatura ambiente. Se le añaden 0,62 g (3 mmol) de 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-bencenodicarboxialdehído y 20 ml más de metanol. Se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 6 h. y se obtiene una disolución amarilla, que se concentra en un rotavapor hasta aproximadamente 10 ml. La adición de dietiléter a la disolución genera un precipitado amarillo, que se recoge por filtración a vacío y se seca al aire. El RMN de ^1H del sólido obtenido muestra que se obtiene H_3L^7 (ver señales que se indican abajo) pero impurificado por los reactivos de partida. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ en ppm, sólo señales H_3L^7): 1,29 (s, 18H, CH_3); 2,76-3,62 (m, 12H, 4H1 + 4H2 + 4H3); 4,10 (s, 1H, H17); 7,43 (s, 2H), 7,51 (s, 1H), 7,66 (s, 1H), 7,88 (s, 2H) (2H6 + 2H8 + H11 + H13); 8,28 (s, 2H, 2H4); 10,11 (s, 1H, CHO); 10,24 (s, 2H, 2CHO); 11,10 (a, 1H, OH); 14,00 (a, 2H, OH).

Para H_3L^5 , el espectro de RMN de ^1H presenta tal número de señales solapadas que ni tan siquiera se han podido identificar los picos correspondientes al ligando.

H_4L^{10}

Se pesan 0,147 g (0,63 mmoles) de pentaetilenhexaamina, y se disuelven en 5 ml de cloroformo a temperatura ambiente. A la disolución incolora se le añaden 0,595 g (2,53 mmol) de 3-bromo-5-clorosalicilaldehído y 15 ml de metanol, obteniéndose una nueva disolución amarilla, a la que se le adicionan aproximadamente 25 ml de dietiléter. Se agita la mezcla y va apareciendo un precipitado de color amarillo intenso, que, tras 8 h. en agitación a temperatura ambiente, se recoge por filtración a vacío. El sólido se lava con dietiléter y se deja secar al aire. Rendimiento: 0,38 g (54,7%). Mm: 1102 g mol^{-1} . Color: amarillo. Pf = 190-192 °C. Análisis elemental: experimental: C 41,34, H 3,33, N 7,52%; teórico para $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4$: C 41,38, H 3,27, N 7,62%. EM (FAB): m/z 1102,8 $[\text{H}_5\text{L}^{14}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1636 (C=N), 3437 (OH). RMN ^1H (DMSO- D_6 , 500 MHz, δ en ppm): 2,27-2,39 (m, 2H), 2,40-2,49 (m, 2H), 2,54-2,76 (m, 6H), 2,76-2,89 (q, 2H), 2,90-3,07 (cuartete, 2H), 3,57-3,64 (m, 6H) (4H1 + 4H2 + 4H3 + 4H18 + 4H19); 3,80 (s, 1H), 3,94 (s, 1H) (H17 + H17'); 7,15 (s, 2H), 7,38 (s, 2H), 7,49 (s, 2H), 7,67 (s, 2H) (2H6 + 2H8 + 2H11 + 2H13); 8,36 (s, 2H, 2H4); 12,02 (a, 1H, OH); 14,30 (a, 2H, OH).

3.3.3 Difracción de RX

La toma de datos de la estructura de H_3L^3 se llevó a cabo a temperatura ambiente en un difractor BRUKER Smart-CCD-1000, empleando radiación monocromada Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Los datos se procesaron y corrigieron para los efectos de Lorentz y polarización. Se aplicó una corrección de absorción usando la rutina SADABS.⁵ La estructura se resolvió mediante combinación de métodos estándar directos, usando SHELXS-97⁶ y fue refinada por técnicas de Fourier basadas en F^2 , utilizando SHELXL-97.⁶ Todos los átomos, excepto los de hidrógeno, se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de grupos orgánicos se incluyeron en posiciones calculadas geométricamente, con índices U dependientes del átomo al que se encuentran unidos. Los datos cristalográficos más significativos se resumen en la Tabla 3.2.

3.4 Bibliografía

Tabla 3.2. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura del ligando H₃L³.

Fórmula	C ₂₇ H ₂₇ Br ₃ N ₄ O ₃	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90
Peso molecular	695,26	Volumen (Å ³)	2760,8(7)
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Z	4
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	Coef. de absorción (mm ⁻¹)	4,419
Longitud onda (Å)	0,71073	Nº de reflens. med / únicas	2897 / 2897 [<i>R</i> _{int} = 0,0]
Tamaño (mm ³)	0,30 x 0,18 x 0,13	Datos / restr. / parám.	2897 / 0 / 184
Color, hábito	Amarillo, prisma	Índices R finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0347, <i>wR</i> ₂ = 0,0650
<i>a</i> (Å)	11,429(2)	Índices R (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0774, <i>wR</i> ₂ = 0,0810
<i>b</i> (Å)	21,684(3)		
<i>c</i> (Å)	11,141(2)		

3.4 BIBLIOGRAFÍA

1. A. K. Mukherjee, *Science and Culture*, **1953**, *19*, 107.
2. L-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164.
3. M. Fondo, A. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
4. P. Wey, D. Atwood, *Chem. Commun.*, **1997**, 1427.
5. (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1996**. (b) R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33.
6. G. M. Sheldrick, *SHELX-97 (SHELXS 97 y SHELXL 97)*, *Programs for Crystal Structure Analyses*, Institut für Anorganische Chemie der universität, Göttingen, Germany, **1998**.

UN ACETATO-COMPLEJO DE ZINC DERIVADO DE H_3L^3 Y SU REACTIVIDAD EN MEDIO BÁSICO

Nuestro equipo de investigación ya había demostrado que, en medio básico, un acetato-complejo de zinc con H_3L^1 era capaz de fijar CO_2 atmosférico, generando un carbonato-complejo tetranuclear.¹ Así, para el presente trabajo, se han planteado pautas de estudio similares para la síntesis de un acetato-complejo con H_3L^3 y su reactividad, y los resultados obtenidos se describen a continuación.

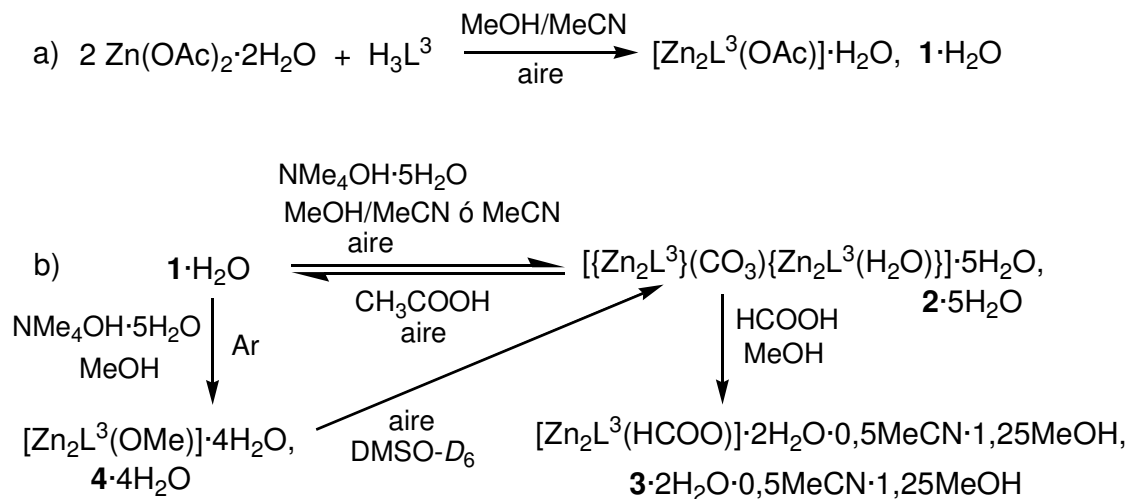
4.1 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE $[Zn_2L^3(OAc)] \cdot H_2O$

La síntesis del acetato-complejo objeto de nuestro estudio, $[Zn_2L^3(OAc)] \cdot H_2O$, $1 \cdot H_2O$, y el estudio de su reactividad, se resumen en el Esquema 4.1. Los experimentos realizados se detallan en el apartado experimental de este capítulo (4.3).

De acuerdo con lo indicado en el Esquema 4.1, $1 \cdot H_2O$, se obtiene por síntesis directa a temperatura ambiente y, a continuación, se estudia su reactividad en medio básico, procediendo inicialmente en aire. Esta reacción genera el carbonato-complejo $2 \cdot 5H_2O$ (Esquema 4.1), lo que pone de manifiesto que también $1 \cdot H_2O$ es capaz de fijar CO_2

4.1 Síntesis y reactividad de $[Zn_2L^3(OAc)] \cdot H_2O$

atmosférico y convertirlo en carbonato, tal como se indicó para un compuesto similar con $H_3L^{1,1}$. Por lo tanto, el uso de este tipo de complejos ofrece la posibilidad de obtener carbonato-complejos tetranucleares a partir de acetato-complejos dinucleares, permitiendo, de este modo, incrementar la nuclearidad de los nodos iniciales.



Esquema 4.1. Síntesis de $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y esquema de reactividad estudiado.

La fijación de dióxido de carbono parece que puede ser revertida por simple adición de medio ácido, ya que la reacción de $\mathbf{2} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con ácido acético restituye el acetato-complejo inicial, tal como se ha podido corroborar mediante RMN de ^1H . Asimismo, la adición de ácido metanoico genera el formiato-complejo $\mathbf{3} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 1,25\text{MeOH}$ (Esquema 4.1), caracterizado cristalográficamente.

Puesto que la absorción de CO_2 se relaciona con la formación de intermediarios, habitualmente conteniendo grupos hidroxilo, se intentó detectar algún compuesto intermedio de esta reacción. Para ello, se estudió la reacción en medio básico de $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera inerte (Ar). Dicha reacción genera el metanolato-complejo $\mathbf{4} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Esquema 4.1), lo que podría inducir a pensar que este compuesto es un intermediario en el aislamiento del carbonato-complejo.

En un intento de confirmar o descartar esta hipótesis, se ha estudiado la evolución del espectro de RMN de ^1H de $\mathbf{4} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en aire y $\text{DMSO-}D_6$. Esta monitorización muestra que, cuando el espectro se realiza inmediatamente después de disolver el producto, se detecta exclusivamente la presencia del metanolato-complejo. Sin embargo, cuando la disolución

en $DMSO-D_6$ se mantiene bajo condiciones aeróbicas, $4 \cdot 4H_2O$ evoluciona espontáneamente hacia el carbonato-complejo (Figura 4.1).

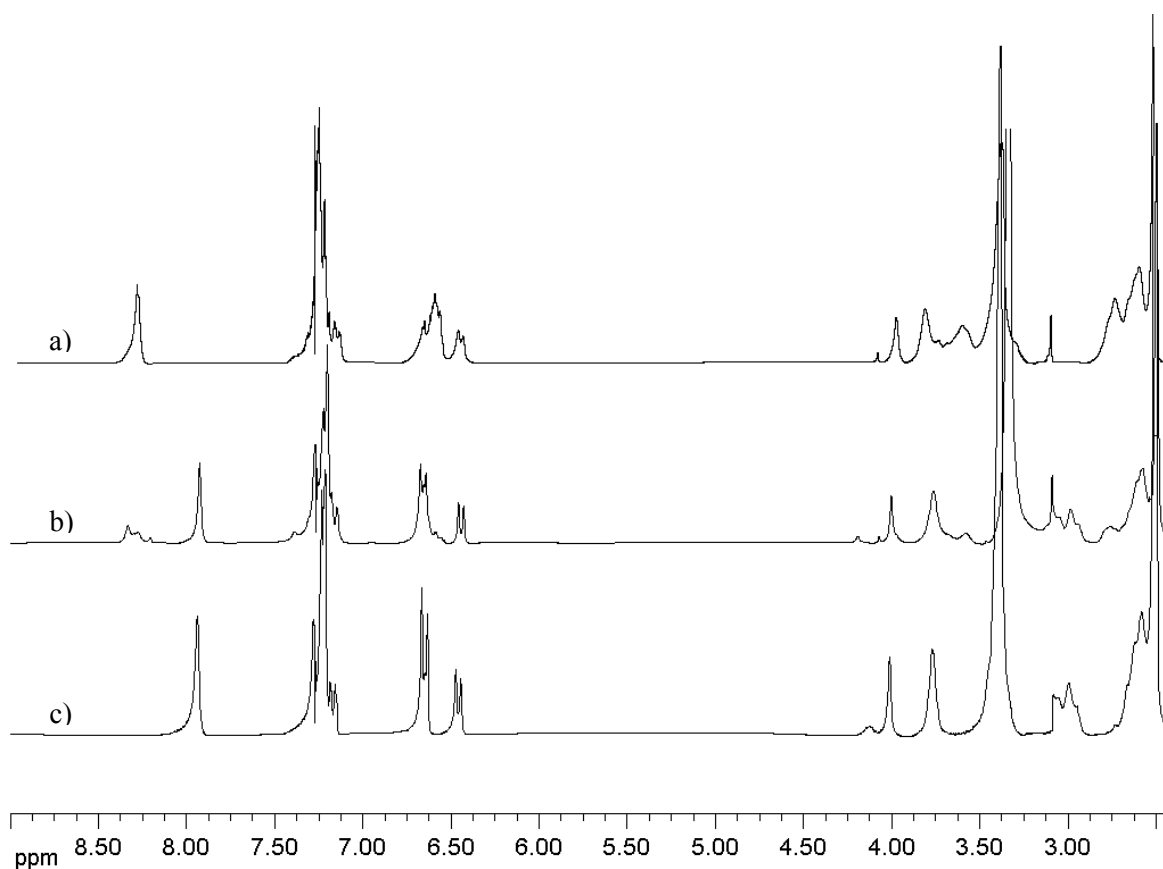


Figura 4.1. Espectros de RMN de 1H en $DMSO-D_6$ de: (a) $4 \cdot 4H_2O$, (b) $4 \cdot 4H_2O$ después de 24 h. de exposición al aire y (c) $2 \cdot 5H_2O$.

Estos resultados avalarían la supuesta participación del metanolato-complejo en el mecanismo de obtención del carbonato-complejo. Sin embargo, si se hace reaccionar $1 \cdot H_2O$ con $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ en condiciones aeróbicas, pero en ausencia de medio alcohólico (acetonitrilo), $1 \cdot H_2O$ evoluciona de nuevo hacia el carbonato-complejo $2 \cdot 5H_2O$. Este hecho se ha podido demostrar también mediante espectroscopia de RMN de 1H , y claramente demuestra que no es necesaria la formación de un intermediario metanolato para obtener el carbonato-complejo final.

A este respecto, cabe resaltar que algunos metanolato-complejos descritos en la bibliografía se obtuvieron en medio alcohólico a partir de hidrox-complejos.²⁻⁶ Además, es bien conocido que muchos hidrox-complejos de zinc son capaces de fijar dióxido de carbono, convirtiéndolo en carbonato.⁷⁻¹⁵ Por lo tanto, también en nuestro caso,

4.2 Caracterización de los compuestos

el intermediario en la obtención del carbonato- y del metanolato-complejo podría ser un hidroxí-complejo.

Con el fin de comprobar la veracidad de esta suposición, se repitió el procedimiento de obtención de $4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pero utilizando únicamente acetonitrilo como disolvente. Desafortunadamente, este experimento lleva a la obtención de un producto viscoso, que no fue posible caracterizar de forma satisfactoria. En consecuencia, debemos señalar que, a pesar de los intentos y esfuerzos realizados con el fin de obtener evidencias de la posible presencia de un hidroxí-intermediario en la fijación de CO_2 atmosférico, no se consiguieron resultados que puedan avalar su existencia.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los principales datos experimentales obtenidos en la caracterización de los complejos aquí mencionados se recogen en el apartado experimental (4.3), y están de acuerdo con el aislamiento de sólidos microcristalinos de fórmulas $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con alto grado de pureza. Su recristalización en metanol/acetonitrilo genera monocristales de $1 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$, $2 \cdot 4\text{MeOH}$ y $4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{MeOH}$, respectivamente. En cuanto a $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 1,25\text{MeOH}$, decir que se ha obtenido en muy pequeña cantidad bajo la forma de monocristales, lo que ha llevado a que sólo se haya podido determinar su estructura cristalina.

4.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los compuestos se registraron en la región de los $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en KBr, y de ellos se puede destacar:

1. La existencia de una banda ancha centrada entre $3409\text{-}3443\text{ cm}^{-1}$, asignable a modos de vibración $\nu(\text{OH})$, de acuerdo con la hidratación de todos los compuestos.

2. La presencia de una banda intensa a aproximadamente 1633 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{C}=\text{N})$, de acuerdo con la presencia del grupo imino de la base de Schiff coordinada en el complejo.
3. El gran número de bandas en el entorno de los 1600 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{CO}_{\text{fenólico}})$, etc), ha impedido asignar de forma inequívoca las vibraciones correspondientes al grupo acetato para $1\cdot\text{H}_2\text{O}$.
4. Finalmente, en el caso de $2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se observan bandas a 1390 y 1520 cm^{-1} , asignables a vibraciones del grupo carbonato (Figura 4.2).^{1,16-17}

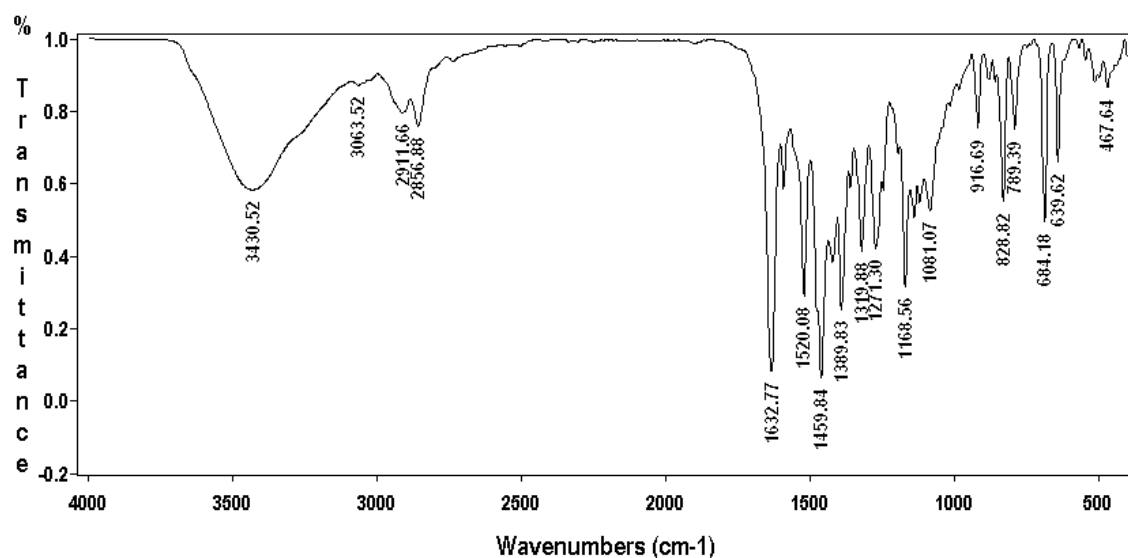


Figura 4.2. Espectro IR de $2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Difracción de RX de monocristal

Como se indicó anteriormente, y se recoge en el epígrafe 4.3.2, se obtuvieron cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, que resultaron corresponder a $1\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeCN}$, $2\cdot 4\text{MeOH}$, $3\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{MeCN}\cdot 1,25\text{MeOH}$ y $4\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{MeOH}$.

Dado que las estructuras moleculares de **1**, **3** y **4** guardan muchas semejanzas, se discutirán conjuntamente, dedicándole un apartado especial a la discusión de la de $2\cdot 4\text{MeOH}$.

1·2,5H₂O·MeCN, 3·2H₂O·0,5MeCN·1,25MeOH y 4·H₂O·3MeOH

Las distancias y ángulos de enlace más destacados de los tres compuestos se recogen en la Tabla 4.1, y las Figuras 4.3-4.4 muestran diagramas ORTEP que ilustran las estructuras moleculares que presentan los tres complejos. En ellos se recogen también los esquemas de etiquetado de sus átomos, que muestran muchas similitudes, para una comparación más sencilla. Los detalles experimentales de la toma de datos se recogen en la Tabla 4.3 (apartado 4.3.3).

Tabla 4.1. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **1·2,5H₂O·MeCN, 3·2H₂O·0,5MeCN·1,25MeOH y 4·H₂O·3MeOH**.*

	1	3	4
Zn11-O11	1,989(2)	1,975(7)	-
Zn11-O1S	-	-	1,9811(17)
Zn11-O101	1,997(2)	1,987(6)	1,9915(17)
Zn11-O103	2,016(2)	1,997(5)	2,0551(17)
Zn11-N101	2,073(2)	2,023(7)	2,040(2)
Zn11-N103	2,284(2)	2,367(8)	2,290(2)
Zn12-O12	1,980(2)	2,006(6)	-
Zn12-O1S	-	-	1,9852(17)
Zn12-O102	1,999(2)	1,973(6)	1,9978(17)
Zn12-O103	2,008(2)	2,005(5)	2,0556(17)
Zn12-N102	2,036(3)	2,031(6)	2,048(2)
Zn12-N104	2,395(2)	2,297(7)	2,315(2)
Zn11...Zn12	3,3275(4)	3,2777(15)	2,9093(5)
O103-Zn11-N101	147,93(9)	138,8(3)	139,60(7)
O101-Zn11-N103	157,88(9)	158,5(3)	166,28(7)
O103-Zn12-N102	140,31(9)	140,5(3)	136,41(7)
O102-Zn12-N104	159,97(9)	161,2(3)	165,32(7)
Zn11-O103-Zn12	111,57(10)	110,0(3)	94,36(7)
Zn11-O1S-Zn12	-	-	90,11(7)
$\tau(\text{Zn11}); \tau(\text{Zn12})^{18}$	0,16; 0,32	0,33; 0,34	0,44; 0,48

*Todos los ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 4.1 del CD que se adjunta.

La unidad asimétrica de todos estos compuestos consta de unidades dinucleares neutras del tipo $[Zn_2L^3(L')]$ ($L' = CH_3COO^-$, $HCOO^-$ y CH_3O^- , para **1**, **3** y **4**, respectivamente), y diferentes solvatos (agua, metanol y/o acetonitrilo) procedentes de los disolventes de cristalización.

En cada una de estas unidades $[Zn_2L^3(L')]$, el ligando $(L^3)^{3-}$ actúa como compartimental, heptadentado y trianiónico. Así, el ligando suministra dos cavidades *NNO* dadoras, formadas por un nitrógeno amínico (N103 ó N104), un nitrógeno imínico (N101 ó N102) y un oxígeno fenólico de un brazo terminal (O101 u O102). Además, el átomo de oxígeno fenólico del brazo central (O103) actúa como puente entre los dos iones metálicos. Por lo tanto, $(L^3)^{3-}$ suministra un entorno N_2O_2 alrededor de cada átomo de zinc. Las esferas de coordinación de ambos metales se completan con un ligando exógeno, hecho en el que radica la principal diferencia entre los tres complejos. En **1** y **3** este dador es un carboxilato (CH_3COO^- y $HCOO^-$, respectivamente), que actúa como bidentado puente en un modo *syn-syn* (Fig. 4.3). Para **4**, el ligando exógeno es un metanolato, coordinado como ligando puente monoatómico (Fig. 4.4).

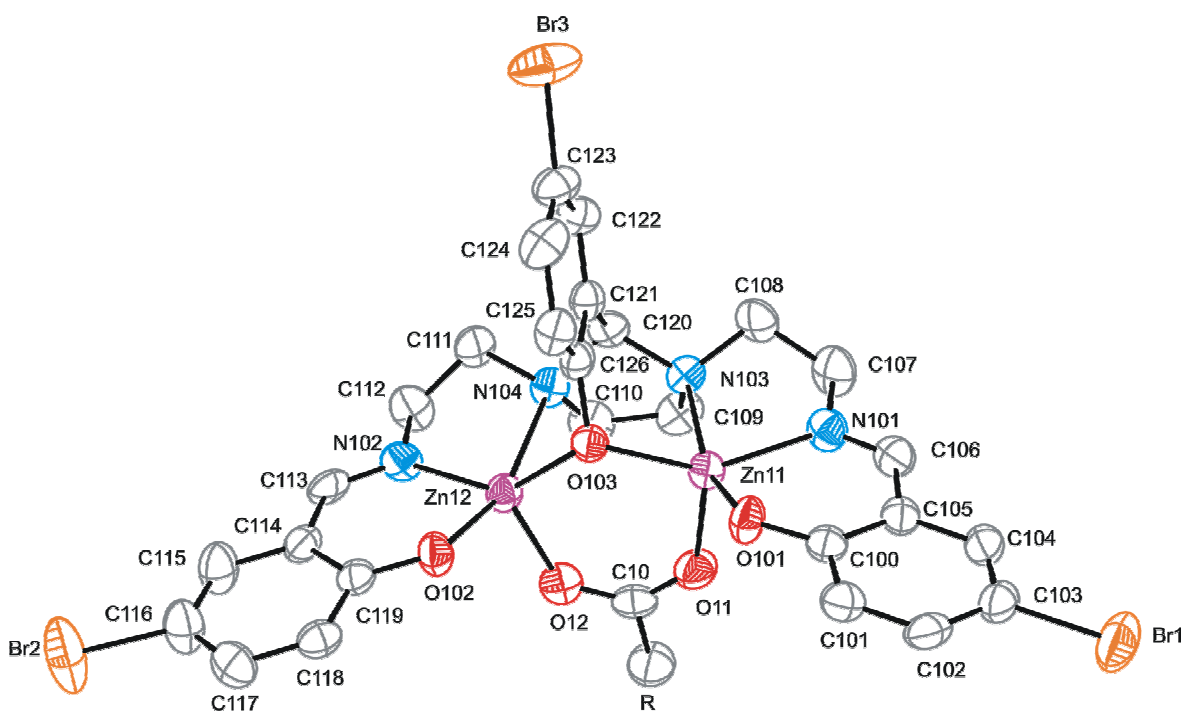


Figura 4.3. Representación ORTEP para **1** ($R = C11$) y **3** ($R = H10$). Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 40% de probabilidad.

Por tanto, Zn11 y Zn12 se comunican a través de un triple puente, formado por el grupo N103C120N104 del anillo imidazolidínico y el oxígeno fenólico central (O103) de la base de Schiff, y completado por un ligando puente externo. Los puentes fenólico y del dador exógeno conducen a la formación de metalaciclos de seis miembros $Zn_2(O)(OCO)$ en **1** y **3**, mientras en **4** forman un pequeño metalaciclo del tipo Zn_2O_2 . La presencia conjunta de los tres puentes lleva a distancias $Zn\cdots Zn$ entorno a los 3 Å, siendo la separación menor en el caso de **4**, tal como cabría esperar.

Como consecuencia de todo lo comentado, cada átomo de zinc se halla en un entorno pentacoordinado N_2O_3 , y los valores del parámetro τ^{18} (ver Tabla 4.1) indican que los dos centros metálicos de cada complejo poseen una geometría de pirámide de base cuadrada, más o menos distorsionada. Para **4**, los valores de τ son tan próximos a 0,5 que la geometría alrededor de los átomos metálicos puede describirse como intermedia entre la de una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal. En cualquier caso, si consideramos que la geometría es de pirámide de base cuadrada, las posiciones apicales siempre se hallan ocupadas por un átomo dador del ligando exógeno.

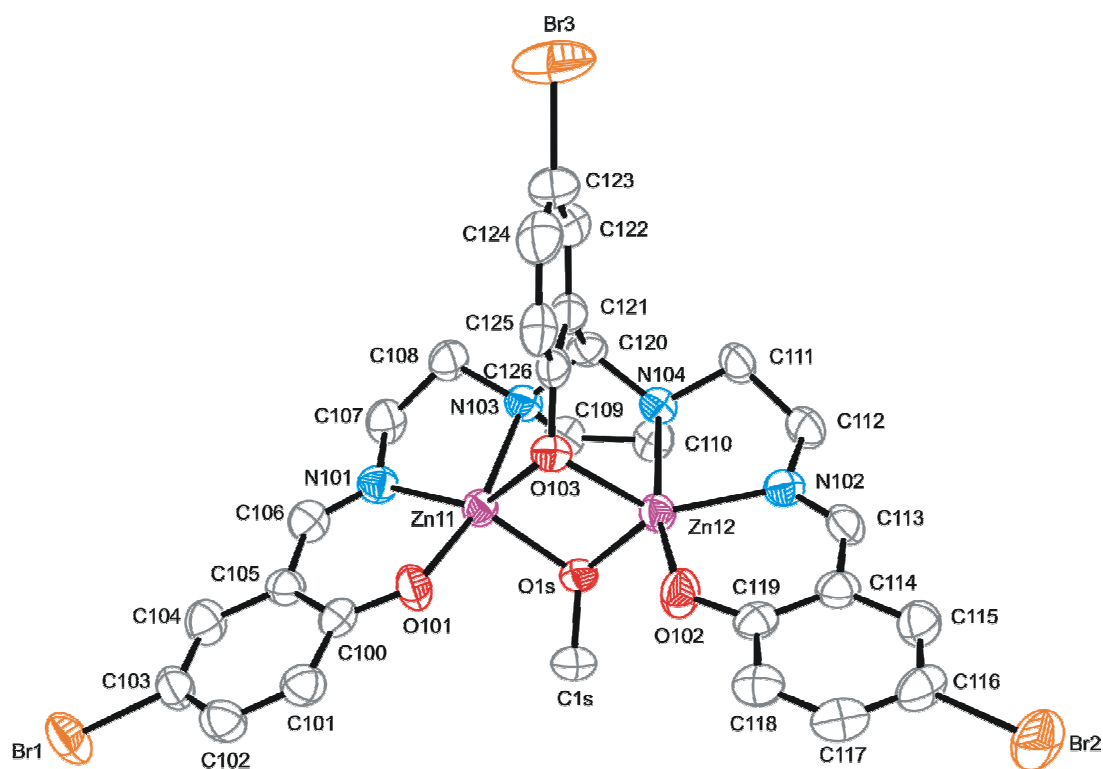


Figura 4.4. Diagrama ORTEP para **4**. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 40% de probabilidad.

Finalmente, las distancias de enlace Zn-N y Zn-O (Tabla 4.1) se encuentran en el rango de lo que cabría esperar para zinc pentacoordinado,^{1,19-21} con enlaces Zn-N_{imínico} más cortos que los Zn-N_{amínico}. Las distancias Zn-O₁₀₃ son prácticamente iguales, indicando que, en todos los casos, el puente Zn-O_{fenólico}-Zn es bastante simétrico. Las distancias Zn-O_{ligando exógeno} también muestran una gran simetría del puente Zn-OCO_{carboxilato}-Zn (**1**, **3**) o Zn-O_{metanolato}-Zn (**4**).

2·4MeOH

En la Figura 4.5 se muestra un diagrama ORTEP de **2**. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 4.2 y los detalles experimentales de la toma y tratamiento de los datos en la Tabla 4.3.

La unidad asimétrica de **2·4MeOH** contiene una molécula del complejo neutro tetranuclear $[\{Zn_2L^3\}(CO_3)\{Zn_2L^3(H_2O)\}]$, **2**, además de varias moléculas de metanol como solvato. La estructura del complejo puede entenderse como resultado del ensamblaje de dos unidades dinucleares, $[Zn_2L^3]^+$ y $[Zn_2L^3(H_2O)]^+$, a través de un puente carbonato de tipo μ_4 .

La diferencia entre ambas unidades dinucleares es una consecuencia de un comportamiento coordinativo sustancialmente distinto del ligando $(L^3)^{3-}$ en cada una de ellas. En la unidad $[Zn_2L^3]^+$ el ligando sigue la pauta anteriormente descrita, proporcionando un entorno N_2O_2 a cada centro metálico. Sin embargo, en la unidad $[Zn_2L^3(H_2O)]^+$ el ligando actúa como compartimental hexadentado $ONNO + NO$ dador, ya que en uno de los compartimentos N_2O , el nitrógeno amínico (N104) no se puede considerar como propiamente coordinado al ión zinc(II) [$d(Zn12 \cdots N104) \approx 2,6 \text{ \AA}$], ni tampoco el oxígeno fenólico central O103 puentea ambos centros metálicos, sino que sólo se coordina a Zn11 [$d(Zn12 \cdots O103) \approx 3,6 \text{ \AA}$]. Así, Zn12 incrementa su deficiente esfera de coordinación con una molécula de agua exógena. El ligando carbonato puente μ_4 une ambas unidades, completando las esferas de coordinación de todos los átomos de zinc: O11 actúa como puente entre Zn11 y Zn12, en tanto que los otros dos átomos de oxígeno se unen en un modo *syn-syn* a Zn21 y Zn22. Esto hace que la porción del complejo que contiene Zn21 y Zn22 se asemeje mucho a lo ya visto en **1** y **3**, también formando un metalacilo $Zn_2(O)OCO$. El estudio de distancias Zn-O y ángulos de enlace de esta unidad reflejan la asimetría del puente Zn21-OCO₂-Zn22, en tanto que el puente Zn21-O_{fenólico}-Zn22 es casi simétrico.

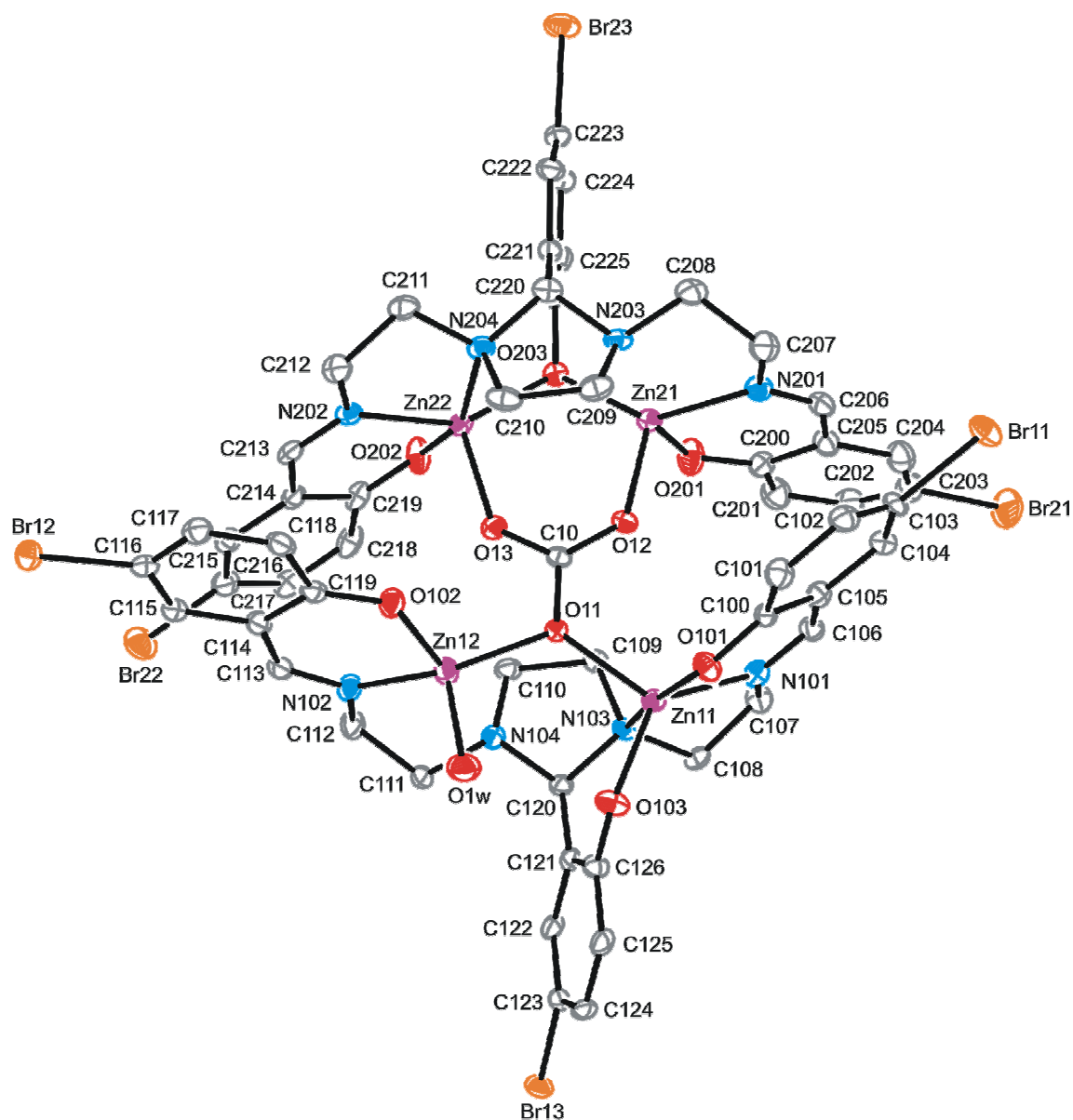


Figura 4.5. Diagrama ORTEP para **2**. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

La situación descrita conduce a que tres átomos de zinc se hallen pentacoordinados, en entornos N_2O_3 , mientras que Zn12 se halla tetracoordinado, en un entorno NO_3 , con una geometría tetraédrica distorsionada. El estudio del parámetro τ^{18} para los otros tres átomos de zinc (0,6, 0,38 y 0,17 para Zn11, Zn21 y Zn22, respectivamente) pone de manifiesto la distinta geometría de estos tres centros metálicos: bipiramidal trigonal para Zn11 (con O101 y N103 ocupando los ápices) y de pirámide de base cuadrada para Zn21 y Zn22, hallándose las pirámides distorsionadas, y cuyos vértices están ocupados por los átomos del anión carbonato, de forma similar a lo mostrado para **1** y **3**, compartiendo ambas pirámides

un vértice basal (O203). De este modo, este compuesto presenta tres geometrías distintas para sus cuatro centros metálicos.

Tabla 4.2. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para 2·4MeOH.*

Zn11-O103	1,961(3)	Zn21-O203	2,011(3)
Zn11-O101	1,990(3)	Zn21-O201	1,981(3)
Zn11-O11	2,035(3)	Zn21-O12	1,966(3)
Zn11-N101	2,069(4)	Zn21-N201	2,041(4)
Zn11-N103	2,205(4)	Zn21-N203	2,334(4)
Zn12-O1W	1,999(4)	Zn22-O202	1,977(3)
Zn12-O102	1,995(3)	Zn22-O203	2,001(3)
Zn12-O11	1,983(3)	Zn22-N202	2,046(4)
Zn12-N102	1,994(4)	Zn22-N204	2,301(4)
Zn11···Zn12	3,5498(15)	Zn22-O13	1,966(3)
Zn11···Zn21	4,4565(18)	Zn21···Zn22	3,2405(13)
Zn12···Zn22	4,8952(19)		
O103-Zn11-N101	130,47(15)	O203-Zn21-N201	139,68(14)
O101-Zn11-N103	166,46(13)	O201-Zn21-N203	162,42(14)
O1W-Zn12-N102	108,71(16)	O203-Zn22-N202	148,94(14)
O1W-Zn12-O11	98,16(14)	O202-Zn22-N204	159,04(14)
O1W-Zn12-O102	96,87(14)		
O102-Zn12-O11	103,27(13)		
O11-Zn12-N102	145,57(14)		
Zn11-O11-Zn12	124,18(15)	Zn21-O203-Zn22	107,79(13)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 4.3 del CD que se adjunta.

Las distancias Zn-N y Zn-O se hallan en el rango esperado para las diferentes geometrías^{1,19-21} y los ángulos alrededor de los átomos de zinc muestran la distorsión de los distintos poliedros de coordinación, en tanto que a juzgar por las distancias Zn···Zn (Tabla 4.2), que oscilan entre 3,2 y 4,9 Å aproximadamente, se puede decir que los cuatro átomos de zinc se encuentran en los vértices de un rectángulo sensiblemente distorsionado. Por ello, este compuesto puede clasificarse como un rectángulo molecular.

4.2.2 Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN

Se realizaron los espectros de RMN de ^1H y COSY ^1H - ^1H de $1\cdot\text{H}_2\text{O}$, $2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{DMSO-}D_6$, cuyos datos más significativos se recogen en el apartado experimental (4.3.2) del presente capítulo. Los espectros se muestran en la Figura 4.6.

Todas las señales han sido asignadas de acuerdo con resultados previamente descritos²² y con nuestra propia experiencia.¹ Así, de estos espectros podemos destacar:

1. La existencia de un singlete a aproximadamente 8 ppm, que integra por dos ($1\cdot\text{H}_2\text{O}$, $4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o cuatro protones ($2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que está de acuerdo con la presencia y coordinación de los grupos imínicos a los centros metálicos.
2. Tres o cuatro señales entre 6,4 y 7,4 ppm, que integran globalmente por nueve ($1\cdot\text{H}_2\text{O}$, $4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) o dieciocho ($2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) protones, como corresponde a la presencia de tres anillos aromáticos por ligando.
3. Un singlete en torno a 4 ppm, que integra por uno ($1\cdot\text{H}_2\text{O}$, $4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ó dos ($2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) protones, indicativo de la permanencia del anillo imidazolidínico en disolución.
4. Varios multipletes entre 3,9 y 2,53 ppm, que integran adecuadamente con la existencia de doce hidrógenos metilénicos por ligando. El número de señales y la multiplicidad de las mismas indica la no equivalencia de los protones geminales H1, H2 y H3 (Esquema 3.1 o separador) entre sí.
5. El espectro del acetato-complejo, **1**, muestra, además, un singlete a 1,97 ppm (3H). Esta señal está de acuerdo con la presencia del grupo acetato. Además, el desplazamiento hacia campo bajo de dichos protones respecto al ión acetato libre (1,6 ppm para KCH_3COO)²³ indica que el mencionado grupo se mantiene unido al metal en disolución.
6. La comparación de los espectros del carbonato y del metanolato-complejo pone de manifiesto que la reacción del acetato-complejo en medio básico, en aire y en atmósfera de argón, conduce a la formación de compuestos diferentes, con alto grado de pureza. Además, la comparación de estos espectros con el del acetato-

complejo (Figura 4.6) refleja la desaparición del pico a 1,97 ppm, de acuerdo con el desplazamiento del ligando acetato en los compuestos finales.

7. Finalmente, señalar que no ha sido posible identificar el pico correspondiente al grupo metanolato en el complejo $4 \cdot 4H_2O$, probablemente oculto bajo la señal del agua.

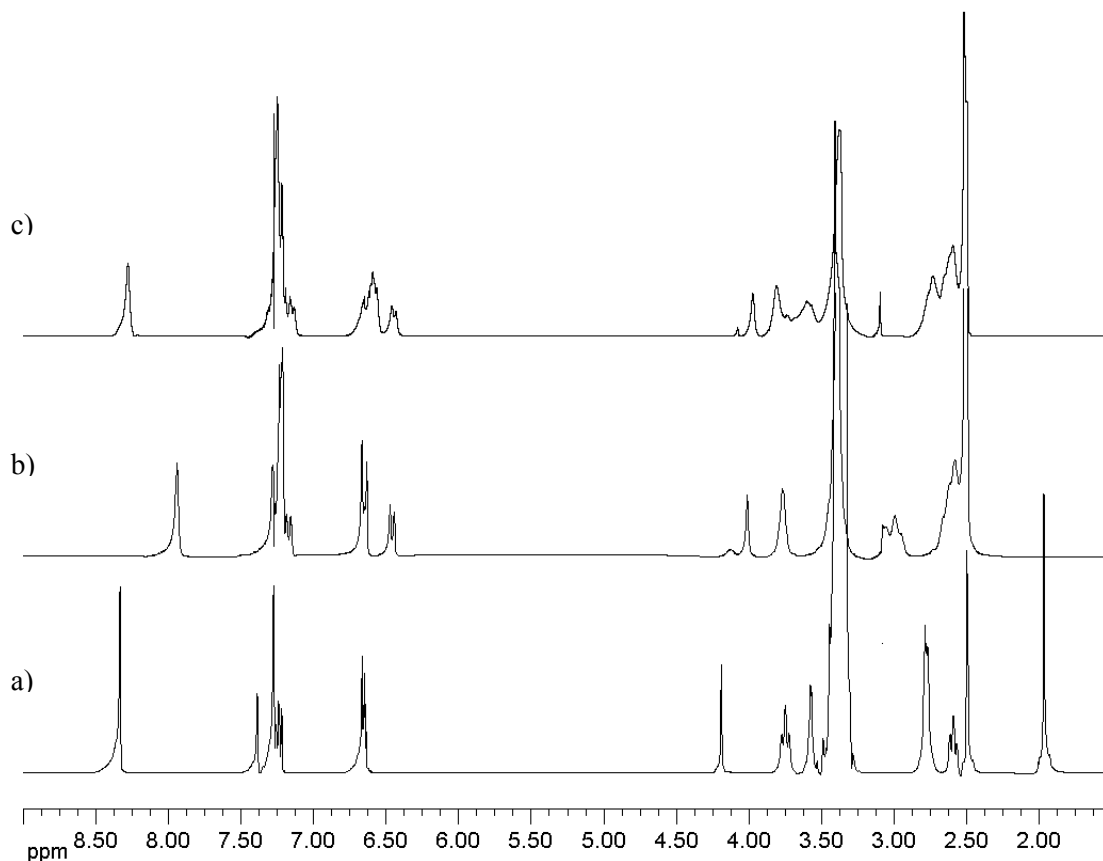


Figura 4.6. Espectros de RMN de 1H en $DMSO-D_6$ de: a) $1 \cdot H_2O$; b) $2 \cdot 5H_2O$; c) $4 \cdot 4H_2O$.

También se han registrado e interpretado los espectros de RMN de ^{13}C , DEPT-135 y de correlación HMQC ^{13}C - 1H de los tres complejos en $DMSO-D_6$. Los datos más significativos se recogen en el epígrafe 4.3.2 del apartado experimental. A modo de ejemplo se muestra el espectro de ^{13}C del carbonato-complejo de zinc, $2 \cdot 5H_2O$, en la Figura 4.7.

Los espectros han sido interpretados por comparación entre ellos y basándonos en datos previos de la literatura.^{1,22-27} De estos experimentos se ha podido concluir:

4.2 Caracterización de los compuestos

1. Los espectros presentan tres ($1 \cdot H_2O$ y $2 \cdot 5H_2O$) o cuatro ($4 \cdot 4H_2O$) picos entre 45 y 56 ppm. Dado que el ligando posee únicamente tres grupos $-CH_2-$ distintos, la existencia de un cuarto pico para $4 \cdot 4H_2O$ está de acuerdo con la presencia de un grupo $-OMe$.²³⁻²⁵
2. Todos los espectros muestran un pico entre 85 y 90 ppm, correspondiente al carbono terciario del anillo imidazolidínico.
3. El espectro de $1 \cdot H_2O$ presenta dos picos, uno a 23,5 ppm y otro a 162,5 ppm, asignables a los grupos $-CH_3$ y carbonílico del ligando acetato, respectivamente.^{1,23,26} El desplazamiento de estos picos con respecto a los correspondientes en el acetato libre está de acuerdo con la coordinación de dicho ligando al metal en disolución.

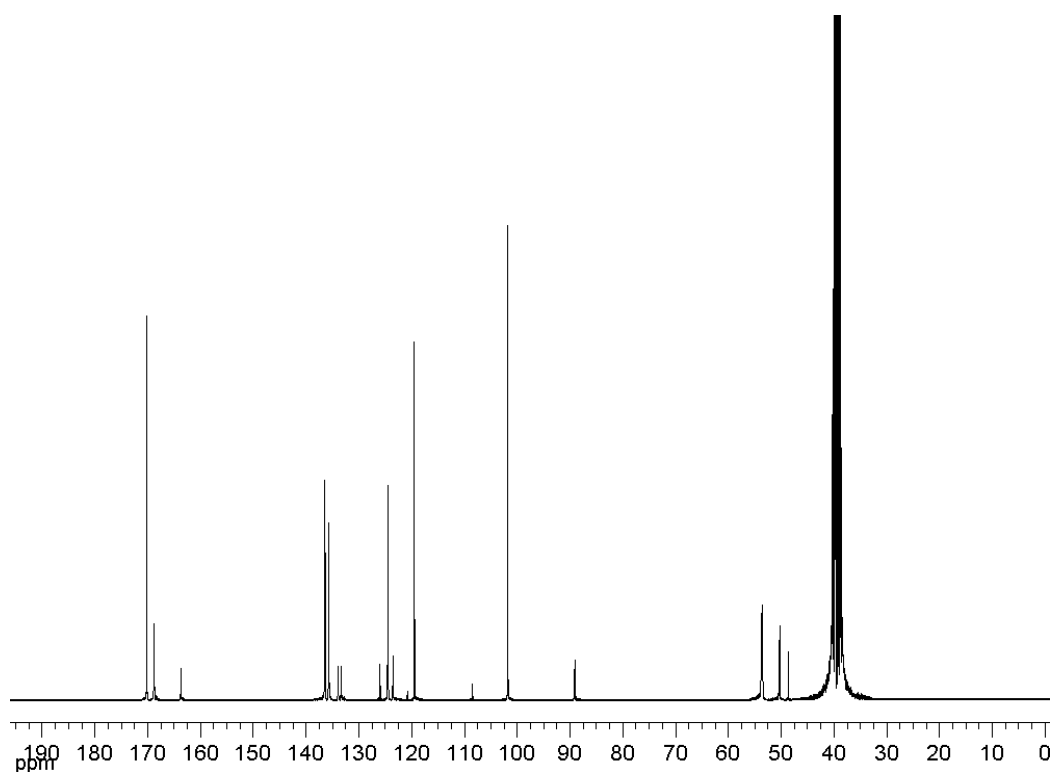


Figura 4.7. Espectro de RMN de ^{13}C de $2 \cdot 5H_2O$.

4. La comparación de los espectros del carbonato- y el metanolato-complejo (**2** y **4**) con el del acetato-complejo (**1**), claramente muestra el desplazamiento del grupo acetato (desaparición de los picos a aproximadamente 23,5 y 162,5 ppm).

- a) En el caso de $2 \cdot 5H_2O$, además de dicha desaparición, se observa un nuevo pico a 163,5 ppm, que desaparece en DEPT-135. Ambos hechos están de acuerdo con la sustitución del grupo acetato por un grupo carbonato después de la reacción en aire con medio básico.^{1,27}
- b) $4 \cdot 4H_2O$ muestra la aparición de un nuevo pico entre 45 y 56 ppm, tal como ya se ha comentado, hecho que puede ser atribuido al desplazamiento del grupo acetato por el ligando metanolato puente.

5. Se debe destacar que todos los compuestos presentan un único conjunto de señales, de acuerdo con la existencia de una única especie en disolución.

Finalmente, indicar que todos los datos de RMN sugieren que la estructura de los compuestos en disolución debe ser muy similar a la mostrada en estado sólido, puesto que los ligandos exógenos parecen permanecer coordinados al metal. En el caso de $2 \cdot 5H_2O$, se debe señalar que el complejo parece más simétrico en disolución que en estado sólido, si bien ello puede ser debido a algún cambio en las esferas de coordinación de los bloques dinucleares presentes en los cristales, $[Zn_2L^3]^+$ y $[Zn_2L^3(H_2O)]^+$, que hace que la diferencia entre los ligandos de ambas unidades no se resuelva a escala de tiempo de RMN.

Espectrometría de masas

Se registraron los espectros de masas (ES^+) de $1 \cdot H_2O$, $2 \cdot 5H_2O$ y $4 \cdot 4H_2O$ en metanol/acetonitrilo, recogiendo los picos más significativos en el apartado 4.3.2. A modo de ejemplo, en la Figura 4.8 se muestra el espectro de masas de $2 \cdot 5H_2O$.

Los espectros de todos los complejos presentan un pico de máxima intensidad a aproximadamente 822 m/z , correspondiente al fragmento de masa $[Zn_2L^3]^+$, lo que está de acuerdo con la presencia de unidades dinucleares en disolución. El espectro de $4 \cdot 4H_2O$ también muestra un pico de alta intensidad a 854,7 m/z , asignado al fragmento molecular $[Zn_2L^3(OMe)H]^+$. En los demás casos no se pudieron detectar los picos moleculares, lo cual es frecuente en este tipo de compuestos neutros, y una tónica bastante constante en todos los compuestos descritos en la presente memoria.

4.3 Experimental

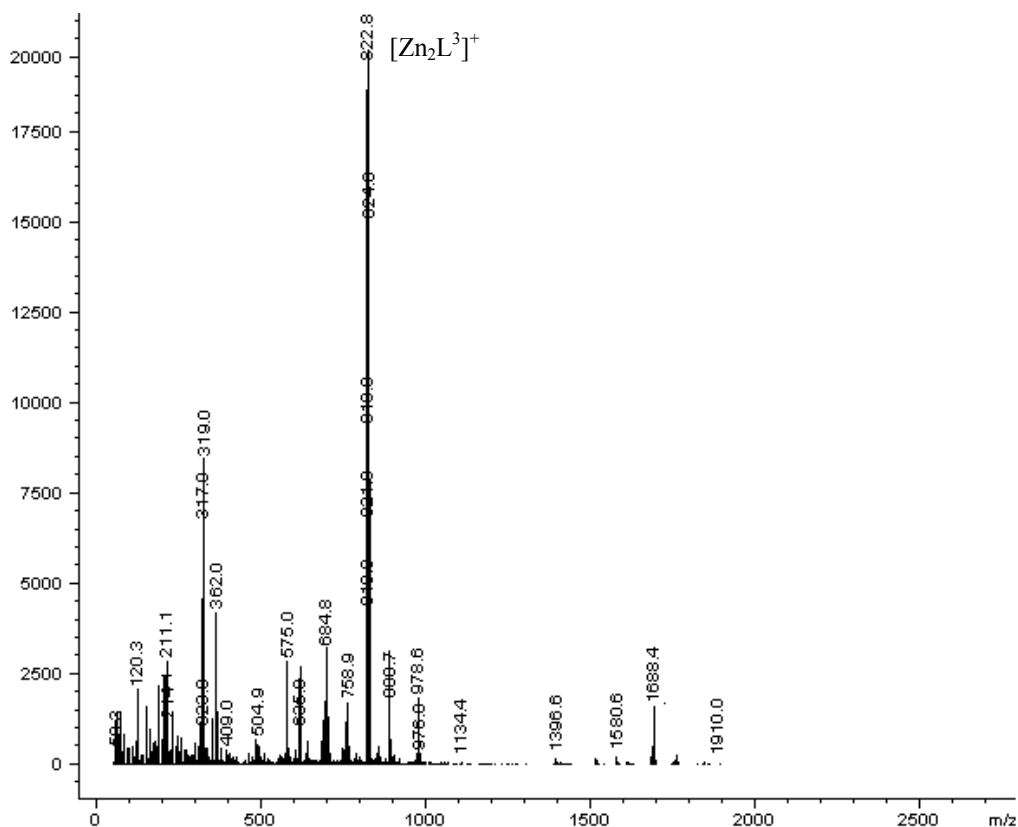


Figura 4.8. Espectro de masas (ES^+) de $2 \cdot 5H_2O$.

4.3 EXPERIMENTAL

4.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Gallenkamp digital. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v, en el rango de los 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300, utilizando $DMSO-D_6$ como disolvente. Los espectros de masas (ES^+), se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol o mezclas de metanol/acetonitrilo como disolvente.

4.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, $NMe_4OH \cdot 5H_2O$, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, ácido acético y metanoico son productos comerciales, que fueron utilizados sin mayor purificación.

$1 \cdot H_2O$

Se disuelve H_3L^3 (0,28 g, 0,41 mmol) en 40 ml de metanol y 40 ml de acetonitrilo. La mezcla se agita y calienta ligeramente y, hallándose el ligando en suspensión, se añade el acetato de zinc (0,18 g, 0,82 mmol). Se agita a temperatura ambiente (durante 6 h.) y la suspensión se va transformando en una disolución a medida que la reacción avanza. La disolución se deja evaporar lentamente hasta que el complejo precipita, se recoge por filtración a vacío, y se pesa el producto seco. Todos los datos están de acuerdo con la obtención de un compuesto crudo de fórmula $1 \cdot H_2O$. Rendimiento: 0,34 g (92,2%). Mm: 899,44 $gmol^{-1}$. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 38,53, H 3,23, N 6,56%; teórico para $C_{29}H_{29}Br_3N_4O_6Zn_2$: C 38,70, H 3,20, N 6,20%. EM (ES^+): m/z 820,8 $[Zn_2L^3]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1633 (C=N), 3443 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 1,97 (s, 3H, $-CH_3(OAc)$); 2,59 (t, 2H, 2H3); 2,78-2,81 (m, 4H, 2H1 + 2H2); 3,58 (d, 2H, 2H1); 3,76 (t, 2H, 2H3); 2H2 oculto; 4,21 (s, 1H, H17); 6,62-6,70 (m, 3H, 2H9 + H14); 7,20-7,27 (m, 3H, 2H8 + H13); 7,29 (s, 2H, 2H6); 7,40 (s, 1H, H11); 8,34 (s, 2H, 2H4). RMN de ^{13}C (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 23,5 ($-CH_3(OAc)$); 50,3, 54,0, 54,2 (C1 + C2 + C3); 88,4 (C17); 102,2, 110,0, 119,2, 125,8, 170,3 (C5 + C7 + C10 + C12 + C15 + C16); 123,6 (C14); 124,6 (C9); 133,8, 134,5, 136,1, 136,4 (C6 + C8 + C11 + C13); 162,5 ($COO(OAc)$); 170,2 (C4).

La recristalización del complejo obtenido en una mezcla de metanol y acetonitrilo permitió la obtención de cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, que resultaron ser $1 \cdot 2,5H_2O \cdot MeCN$.

$2 \cdot 5H_2O$

Se disuelve, con agitación y a temperatura moderada, el acetato-complejo $1 \cdot H_2O$ (0,081 g, 0,09 mmol) en 60 ml de una mezcla metanol/acetonitrilo (1:1). Posteriormente, se añade $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ (0,019 g, 0,09 mmol), manteniéndose la agitación a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 6 h. y la disolución de color amarillo pálido que se

4.3 Experimental

obtiene se deja evaporar lentamente, hasta que el producto precipita (5 días). Dicho precipitado se recoge por filtración a vacío, y se pesa el producto seco. Todos los datos están de acuerdo con la obtención de un compuesto crudo de fórmula $2 \cdot 5H_2O$. Rendimiento: 0,056 g (76,3%). Mm: $1813,00 \text{ g mol}^{-1}$. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 36,28, H 3,15, N 5,98%; teórico para $C_{55}H_{60}Br_6N_8O_{15}Zn_4$: C 36,40, H 3,30, N 6,18%. EM (ES⁺): m/z 822,8 $[Zn_2L^3]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1390, 1520 (CO_3), 1633 (C=N), 3431 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 2,53-2,69 (m, 12H), 2,91-3,15 (m, 8H), 3,72-3,82 (m, 4H) (8H1 + 8H2 + 8H3); 4,01 (s, 2H, 2H17); 6,47 (d, 2H, 2H14); 6,65 (d, 4H, 4H9); 7,15-7,30 (m, 12H, 4H6 + 4H8 + 2H11 + 2H13); 7,94 (s, 4H, 4H4). RMN de ^{13}C (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 50,3, 53,7, 54,5 (C1 + C2 + C3); 89,2 (C17); 102,1, 108,5, 119,7, 126,1, 170,3 (C5 + C7 + C10 + C12 + C16); 123,6 (C14); 124,6 (C9); 163,5 (CO_3); 168,4 (C4).

La recristalización del complejo obtenido en una mezcla metanol/acetonitrilo permitió la obtención de cristales de $2 \cdot 4MeOH$, adecuados para su estudio mediante difracción de RX de monocristal.

El mismo compuesto se obtiene si se emplea el mismo procedimiento pero utilizando únicamente acetonitrilo como disolvente.

La reacción de una disolución metanólica (50 ml) de $2 \cdot 5H_2O$ ($0,04 \text{ g}$, $1,21 \times 10^{-5}$ mmol) con ácido acético 0,01 M (en metanol), en relación molar 2:1 con el carbonato complejo ($2,4 \text{ ml}$, $2,42 \times 10^{-5}$ moles), a temperatura ambiente y en aire, conduce a la obtención de $0,021 \text{ g}$ de un producto amarillo. El espectro de RMN de 1H de esta muestra indica claramente que el compuesto obtenido es el acetato-complejo original $1 \cdot H_2O$, con alto grado de pureza.

$3 \cdot 2H_2O \cdot 0,5MeCN \cdot 1,25MeOH$

La adición de una gota de ácido metanoico a 10 ml de una disolución 10^{-3} M de $2 \cdot 5H_2O$ en metanol/acetonitrilo 1:1, conduce a la obtención de monocristales de $3 \cdot 2H_2O \cdot 0,5MeCN \cdot 1,25MeOH$, adecuados para ser sometidos a difracción de RX de monocristal.

$4 \cdot 4H_2O$

En un balón Schlenk se deposita $1 \cdot H_2O$ (0,300 g, 0,34 mmol) con 30 ml de metanol y 30 ml de acetonitrilo. Se elimina el aire en la línea de vacío, se llena el balón con argón y, bajo corriente del citado gas inerte, se añade $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ en relación molar 1:1 con el complejo (0,061 g, 0,34 mmol). Se desgasifica nuevamente el balón y se llena con argón. Se cierra y se agita durante 6 h. El volumen de la disolución amarilla obtenida se reduce a unos 5 ml en línea de vacío, hasta que precipita un sólido amarillo. El sólido se recoge y lava con dietiléter utilizando técnicas Schlenk estándar. Se seca y se pesa. Todos los datos están de acuerdo con la obtención de un compuesto crudo de fórmula $4 \cdot 4H_2O$. Rendimiento: 0,161 g (58%). Mm: 925,44 $g \cdot mol^{-1}$. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 36,18, H 3,60, N 6,24%; teórico para $C_{28}H_{35}Br_3N_4O_8Zn_2$: C 36,30, H 3,80, N 6,10%. EM (ES^+): m/z 822,9 $[Zn_2L^3]^+$, 854,7 $[Zn_2L^3(OMe)H]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1632 (C=N), 3409 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , δ en ppm): 2,55-2,82 (m, 8H), 3,60-3,81 (m, 4H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 3,97 (s, 1H, H17); 6,43 (d, 1H, H14); 6,56-6,62 (m, 2H, 2H9); 7,13-7,29 (m, 6H, 2H6 + 2H8 + H13 + H11); 8,27 (s, 2H, 2H4). RMN de ^{13}C (DMSO- D_6 , δ en ppm): 50,3, 53,7, 54,2, 54,5 (C1 + C2 + C3+ -OMe); 89,2 (C17); 101,7, 119,5, 133,4, 134,0, 135,7, 136,4 (C5-C8 + C11-C13 + C16); 123,6 (C14); 124,6 (C9); 168,8, 170,3, 170,5 (C4 + C10 + C15).

El compuesto se recrystaliza en metanol bajo atmósfera de Ar, obteniéndose cristales aptos para su estudio con difracción de rayos X de monocristal de $4 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$.

4.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal de $1 \cdot 2,5H_2O \cdot MeCN$, $2 \cdot 4MeOH$, $3 \cdot 2H_2O \cdot 0,5MeCN \cdot 1,25MeOH$ y $4 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ tal como se acaba de comentar. Los principales datos experimentales de la recogida y algunos datos cristalográficos y de refinado se resumen en la Tabla 4.3.

La toma de datos de las estructuras se llevó a cabo a 110 K ($2 \cdot 4MeOH$ y $4 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$) ó 293 K ($1 \cdot 2,5H_2O \cdot MeCN$) en un difractor Bruker Smart-CCD-1000 ($1 \cdot 2,5H_2O \cdot MeCN$, $2 \cdot 4MeOH$ y $4 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$), utilizando radiación Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) en los tres casos. Los datos correspondientes para

4.3 Experimental

$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 1,25\text{MeOH}$ se recogieron a 100 K en difractómetro Bruker Nonius FR591-KappaCCD2000, utilizando radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$) procedente de un ánodo rotante, equipado con un monocromador multicapa Osmic. No se observó descomposición apreciable de los cristales. Los datos se procesaron y corrigieron para efectos de polarización y Lorentz. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción (SADABS^{28a} para $1 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$, $2 \cdot 4\text{MeOH}$ y $4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{MeOH}$ y Sortav^{28b} para $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 1,25\text{MeOH}$). Las estructuras fueron resueltas mediante una combinación de métodos estándar directos, usando SHELXS-97²⁹ o DIRDIF³⁰ y se refinaron por técnicas de Fourier basadas en F^2 , utilizando SHELXL-97.²⁹

Todos los átomos, excepto los de hidrógeno, se refinaron anisotrópicamente, excepto algunos correspondientes a moléculas de solvatos en $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 1,25\text{MeOH}$, que además contiene moléculas de acetonitrilo desordenadas en dos posiciones. Los átomos de hidrógeno fueron incluidos en un modelo flotante, excepto aquellos unidos a átomos de oxígeno, que una vez localizados en mapas ΔF , fueron fijados y se les asignaron parámetros de desplazamiento isotrópico de $0,1 \text{ \AA}$. Los índices parciales de ocupación de las moléculas de solvatación se refinaron individualmente, y luego fueron retocados para simplificar las fórmulas.

Tabla 4.3. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos de zinc **1**·2,5H₂O·MeCN-**4**·H₂O·3MeOH.

	1 ·2,5H ₂ O·MeCN	2 ·4MeOH	3 ·2H ₂ O·0,5MeCN·1,25MeOH	4 ·H ₂ O·3MeOH
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₅ Br ₃ N ₅ O _{7,5} Zn ₂	C ₅₉ H ₆₆ Br ₆ N ₈ O ₁₄ Zn ₄	C ₃₀ H _{34,5} Br ₃ N _{4,5} O ₈ Zn ₂	C ₃₁ H ₄₁ Br ₃ N ₄ O ₈ Zn ₂
Peso molecular	968,11	1852,14	956,59	968,15
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	1,54180	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,50 x 0,17 x 0,08	0,22 x 0,18 x 0,04	0,48 x 0,08 x 0,04	0,49 x 0,29 x 0,18
Color, forma	Incoloro, prisma	Incoloro, lámina	Incoloro, aguja	Amarillo, prisma
T (K)	293(2)	110(2)	100(2)	110(1)
<i>a</i> (Å)	17,323(2)	13,817(5)	12,0711(4)	13,0063(14)
<i>b</i> (Å)	13,0966(15)	16,240(5)	13,0252(5)	16,3471(18)
<i>c</i> (Å)	17,497(2)	14,707(5)	24,1851(8)	17,1876(19)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	117,055(2)	100,462(5)	95,296(3)	90
γ (°)	90	90	90	90
Volumen (Å ³)	3535,2(7)	3245,2(19)	3786,4(2)	3654,3(7)
<i>Z</i>	4	2	4	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	4,802	5,224	5,695	4,645
Nº total de reflens. medidas	33140	41139	6628	34501
Reflexiones únicas	8524 [<i>R</i> _{int} = 0,0315]	15464 [<i>R</i> _{int} = 0,0386]	6628 [<i>R</i> _{int} = 0,0000]	8835 [<i>R</i> _{int} = 0,0313]
Datos/restricciones/parámetros	8054 / 0 / 456	15464 / 1 / 828	6628 / 3 / 425	8835 / 0 / 448
Índices R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0315 <i>wR</i> ₂ = 0,0608	<i>R</i> ₁ = 0,0336 <i>wR</i> ₂ = 0,0680	<i>R</i> ₁ = 0,0893 <i>wR</i> ₂ = 0,2510	<i>R</i> ₁ = 0,0236 <i>wR</i> ₂ = 0,0488
Índices R [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,0602 <i>wR</i> ₂ = 0,0710	<i>R</i> ₁ = 0,0495 <i>wR</i> ₂ = 0,0751	<i>R</i> ₁ = 0,1067 <i>wR</i> ₂ = 0,2765	<i>R</i> ₁ = 0,0310 <i>wR</i> ₂ = 0,0515

4.4 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
2. K. Geetha, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, N. Vasanthacharya, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7666.
3. H. Ma, M. Allmendinger, U. Thewalt, A. Lentz, M. Kingla, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2857.
4. B. Graham, M. T. W. Hearn, C. Junk, C. M. Kepert, F. E. Mabbs, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1536.
5. C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 949.
6. A. Camus, A. Facchinetti, N. Marsich, A. M. Manotti-Lanfredi, C. Massera, F. Ugozzoli, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *349*, 128.
7. A. Looney, R. Han, K. McNeil, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4690.
8. N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5496.
9. F. Meyer, P. Rutsch, *Chem. Commun.*, **1998**, 1037.
10. J. Dietrich, F. W. Heinemann, A. Schrod, S. Shindler, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *288*, 206.
11. R. A. Allred, L. H. McAlexander, A. M. Arif, L. Berreau, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6790.
12. N. N. Murthy, K. D. Karlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1236.
13. C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, F. Corana, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoli, P. Paoletti, B. Valtancoli, C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5540.
14. A Trösch, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **2001**, *20*, 2305.
15. M. Döring, M. Ciesielski, O. Walter, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1615.
16. B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, D. Vidovic, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 2152.
17. R. P. Doyle, P. E. Kruger, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.*, **2003**, 4230.

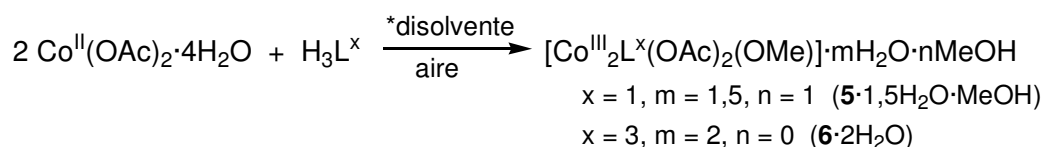
18. Parámetro $\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}$, donde α y β son los dos ángulos mayores en el entorno del centro metálico, tal como se define en A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C. G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
19. A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. Sousa-Pedrares, O. Piro, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 647.
20. U. Mukhopadhyay, L. Govindasamy, K. Ravikumar, D. Velmurugan, D. Ray, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 152.
21. (a) H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 332, 195.
(b) H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 925.
22. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2164.
23. J. K. Beattie, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron*, **2003**, 22, 947.
24. L. D. Henderson, W. E. Piers, G. J. Irvine, R. McDonald, *Organomet.*, **2002**, 21, 340.
25. J. K. Beattie, J. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Chem. Commun.*, **1998**, 45.
26. B-H. Xe, X-Y. Li, I. D. Williams, X-M. Chem, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6426.
27. H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3407.
28. (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1996**. (b) R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33.
29. G. M. Sheldrick, *SHELX-97 (SHELXS 97 y SHELXL 97)*, *Programs for Crystal Structure Analyses*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**.
30. DIRDIF96 program system. P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, **1996**.

5

ACETATO-COMPLEJOS DE COBALTO DERIVADOS DE H₃L¹ Y H₃L³. REACTIVIDAD EN MEDIO BÁSICO

5.1 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE [Co₂L^x(OAc)₂(OMe)]·mH₂O·nMeOH

Se intentó, siguiendo un procedimiento similar al empleado para la obtención de acetato-complejos de zinc, la obtención de acetato-complejos de cobalto(II) de fórmula Co₂L^x(OAc). Sin embargo, dichos intentos condujeron a la obtención de complejos de cobalto(III), tal como se indica en el Esquema 5.1. Los detalles de las reacciones llevadas a cabo se especifican en el apartado 5.3.2 de este capítulo.



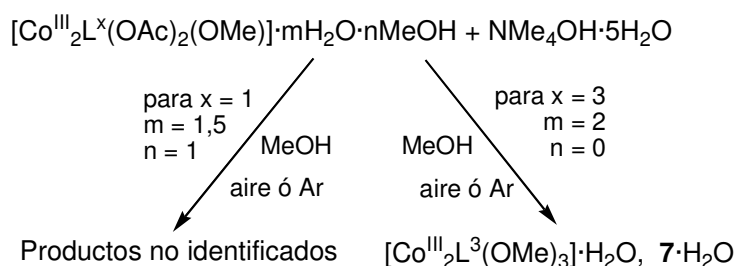
*disolvente = MeOH/MeCN para x = 1 y MeOH para x = 3

Esquema 5.1. Síntesis de acetato-complejos de cobalto(III).

5.2 Caracterización de los compuestos

Como se puede ver en el Esquema 5.1, la reacción en aire del acetato de cobalto(II) con H_3L^x en metanol, o en mezcla de metanol/acetonitrilo, da lugar a complejos de cobalto(III) con alta pureza, demostrando la oxidación aérea sufrida por el ión cobalto(II). Por lo que parece que este tipo de ligando favorece el aislamiento de complejos de Co^{III} en medio neutro o ligeramente básico.

Posteriormente se estudió la reactividad en medio básico de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ y $6 \cdot 2H_2O$, en aire y en atmósfera inerte, de acuerdo con lo indicado en el Esquema 5.2.



Esquema 5.2. Reactividad de los acetato-complejos de cobalto en medio básico.

La reacción de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ con $NMe_4OH \cdot 5H_2O$, tanto en aire, como en atmósfera inerte, lleva a la obtención de sendos productos cuya caracterización no ha sido suficientemente satisfactoria. Sin embargo, la interacción de $6 \cdot 2H_2O$ con $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ en metanol bajo una corriente de argón conduce a la formación del trimetanolato-complejo $7 \cdot H_2O$, por desplazamiento de los ligandos acetato por ligandos metanolato. El mismo complejo se obtiene en aire, indicando que esta reacción transcurre con independencia de la atmósfera de reacción. Este resultado claramente difiere de los previamente descritos para complejos similares de zinc¹ que, como se vio en el Capítulo 4, presentaban habilidad para fijar dióxido de carbono atmosférico.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los principales datos experimentales obtenidos en la caracterización de los complejos se recogen en el apartado experimental, 5.3.2. Todos estos datos están de acuerdo con el aislamiento de sólidos microcristalinos de fórmulas $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$, $6 \cdot 2H_2O$ y $7 \cdot H_2O$. El complejo $5 \cdot MeOH \cdot 1,5H_2O$ se obtuvo bajo la forma de cristales, aptos para la difracción de rayos X, a partir de la lenta evaporación de la disolución de reacción.

Asimismo, cristales de $6 \cdot 2,5H_2O$ y $7 \cdot 2MeOH$, adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal, se obtuvieron por recristalización de muestras microcristalinas en metanol/acetonitrilo.

5.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$, $6 \cdot 2H_2O$ y $7 \cdot H_2O$ se registraron en KBr en la región de los 400 a los 4000 cm^{-1} . A modo de ejemplo, se muestra el espectro IR de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ en la Figura 5.1. La asignación de las principales frecuencias de vibración se recoge en el apartado experimental 5.3.2.

Tal como ocurre para los compuestos de zinc descritos, de estos datos se debe destacar la existencia de una banda ancha, centrada entre $3426\text{-}3433 \text{ cm}^{-1}$, asignable al modo de vibración $\nu(OH)$ del agua, y de acuerdo con la hidratación mostrada por los complejos. De nuevo también, la presencia de una banda intensa en el entorno de los 1635 cm^{-1} , asignable a $\nu(C=N)$, está de acuerdo con la presencia de la base de Schiff en el complejo.

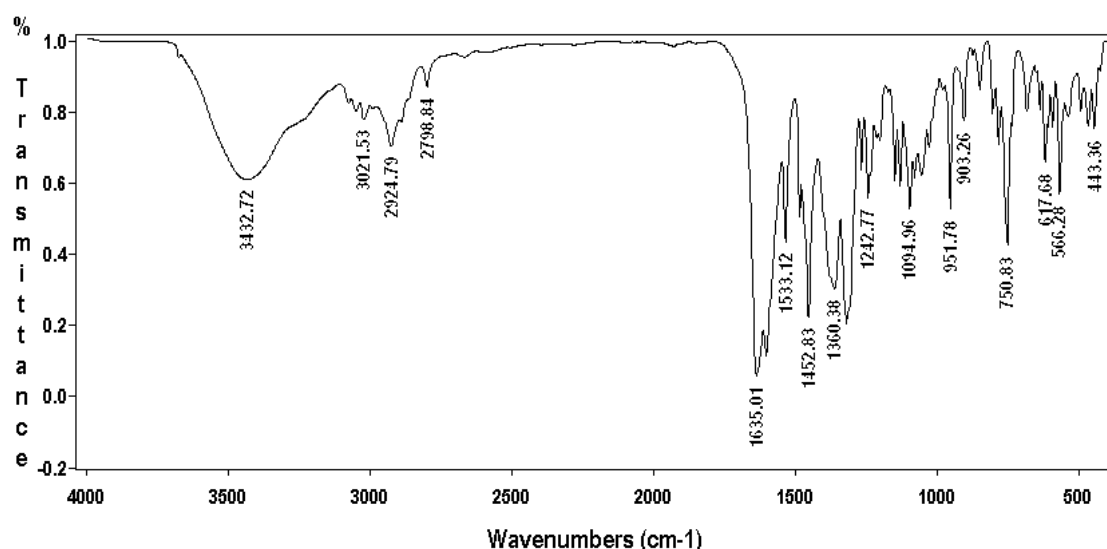


Figura 5.1. Espectro IR de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$.

Difracción de RX de monocristal

Se obtuvieron cristales de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$, $6 \cdot 2,5H_2O$ y $7 \cdot 2MeOH$, de suficiente calidad para su resolución por difracción de RX de monocristal, tal como se describe en el apartado 5.3.2 del presente capítulo. Dado que las estructuras de ambos acetato-complejos son básicamente iguales, se discutirán conjuntamente.

$5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ y $6 \cdot 2,5H_2O$

Las principales distancias y ángulos de enlace para ambos compuestos se resumen en la Tabla 5.1, y los detalles de la toma de datos se recogen en la Tabla 5.3. En las Figuras 5.2 y 5.3 se muestran representaciones ORTEP de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ y $6 \cdot 2,5H_2O$, respectivamente.

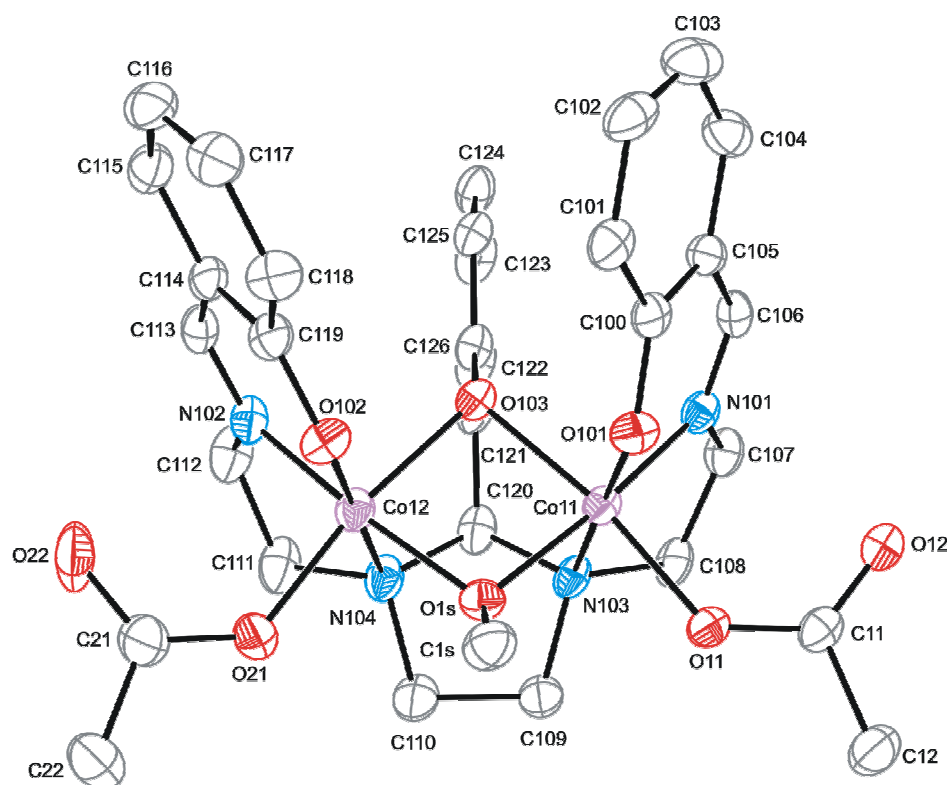


Figura 5.2. Diagrama ORTEP para **5**. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

La celda unidad de ambos complejos consta de unidades neutras $[Co_2L^x(OAc)_2(OMe)]$ ($x = 1, 3$) y moléculas de agua y/o metanol procedentes del disolvente de cristalización. Los dos complejos dinucleares son muy similares, siendo

destacable la mayor simetría observada para **6**, ya que éste posee un plano de simetría que contiene al anillo bencénico central y que hace equivalentes ambos brazos terminales del ligando, simplificando así, su esquema de etiquetado.

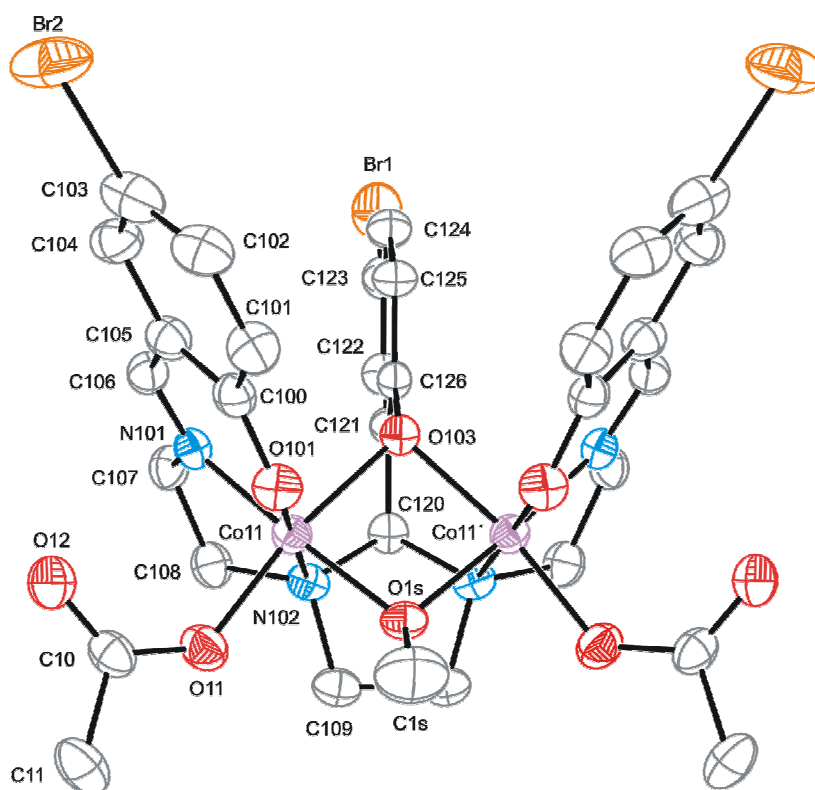


Figura 5.3. Diagrama ORTEP para **6**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 30% de probabilidad. Operación de simetría $x' = x, 1/2 - y, z$.

En ambos complejos, la base de Schiff suministra un entorno N_2O_2 a cada átomo metálico. Las esferas de coordinación se completan con un dador metanolato puente y sendos ligandos acetato monodentados terminales, que dan lugar a cromóforos CoN_2O_4 . Las distancias de enlace Co-N y Co-O (Tabla 5.1) están de acuerdo con las esperadas para cobalto(III) en un entorno octaédrico,² lo cual pone de manifiesto el comportamiento trianiónico de las bases de Schiff y la desprotonación del metanol, para actuar como metanolato. Esta situación lleva de nuevo a que los iones Co^{III} se hallen triplemente puenteados ($NCN_{imidazolidínico}$, O103 y O1s), con distancias $Co \cdots Co$ próximas a 2,87 Å. Debido al plano de simetría presente en **6**, los puentes $Co-O_{fenólico}-Co$ y $Co-O_{metanolato}-Co$ son perfectamente simétricos, circunstancia que también se produce en **5** aunque no exista

5.2 Caracterización de los compuestos

dicho plano. Los ángulos Co-O_{fenólico}-Co (próximos a los 95°) son más cortos que los Co-O_{metanolato}-Co (próximos a 98°).

Tabla 5.1. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para 5·1,5H₂O·MeOH y 6·2,5H₂O.*

	5	6
Co11-N101	1,883(3)	1,870(7)
Co11-O11	1,891(3)	1,875(6)
Co11-O1S	1,895(3)	1,898(5)
Co11-O103	1,938(2)	1,945(5)
Co11-N103	1,999(3)	-
Co11-N102	-	2,008(7)
Co11-O101	1,868(3)	1,875(6)
Co12-N102	1,882(3)	
Co12-O21	1,881(3)	
Co12-O1S	1,906(3)	
Co12-O103	1,936(3)	
Co12-N104	2,005(3)	
Co(11)···Co(11' ó 12)	2,8719(9)	2,866(2)
N101-Co11-O1S	171,54(12)	173,2(3)
O101-Co11-N103	179,31(13)	-
O11-Co11-O103	169,78(11)	170,0(3)
O101-Co11-N102	-	178,9(3)
N102-Co12-O1S	171,48(13)	-
O102-Co12-N104	179,23(13)	-
O21-Co12-O103	169,82(12)	-
Co11-O1S-Co12	98,14(12)	98,40(3)
Co11-O103-Co12	95,68(11)	94,908(3)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluido esquema de enlace H, se pueden consultar en la Tabla 5.1 del CD que se adjunta. Operación de simetría $' = x, 1/2 - y, z$.

7·2MeOH

Las principales distancias y ángulos de enlace se resumen en la Tabla 5.2 y los detalles experimentales de la toma de datos se recogen en la Tabla 5.3, y la Figura 5.4 muestra un diagrama ORTEP del complejo.

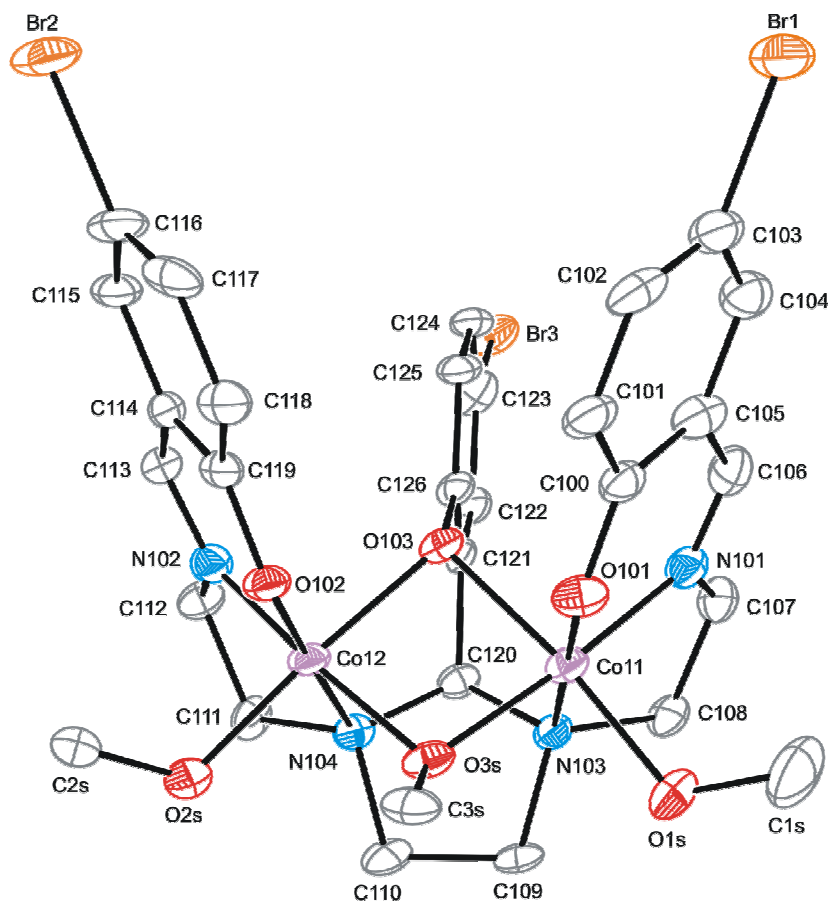


Figura 5.4. Diagrama ORTEP para 7. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad. Los elipsoides han sido dibujados al 50% de probabilidad.

La celda unidad de $7 \cdot 2\text{MeOH}$ consta de unidades neutras de $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OMe})_3]$ y metanol de solvatación. La estructura del complejo es muy similar a la de los compuestos **5** y **6**, pero donde los ligandos acetato terminales han sido sustituidos por ligandos metanolato. Así, de nuevo los átomos de cobalto se hallan hexacoordinados en entornos N_2O_4 , suministrados por la base de Schiff, un grupo metanolato puente (O3S), y un átomo de oxígeno del metanolato terminal. Es decir, al igual que en **5** y **6**, los centros metálicos están triplemente puenteados por el grupo N103C120N104 de la base de Schiff, un oxígeno fenólico y un grupo metanolato, con una distancia Co11...Co12 de 2,8745(16) Å, muy semejante a las encontradas en **5** y **6**.

Las distancias y ángulos de enlace en el entorno de los átomos metálicos (Tabla 5.2) son típicos de cobalto(III) hexacoordinado, mostrando una geometría octaédrica bastante regular. Además, dichas distancias indican que el puente Co-O_{metanolato}-Co es básicamente simétrico mientras el puente Co-O_{fenólico}-Co muestra una ligera asimetría.

También en este caso, los ángulos Co-O_{fenolato}-Co son menores que los correspondientes al puente Co-O_{metanolato}-Co, tal como ocurría en **5** y **6**.

Tabla 5.2. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para 7·2MeOH.*

Co11-O1S	1,868(6)	Co12-O2S	1,879(6)
Co11-O101	1,879(5)	Co12-O102	1,869(5)
Co11-N101	1,888(7)	Co12-N102	1,872(7)
Co11-O3S	1,901(6)	Co12-O3S	1,897(5)
Co11-O103	1,973(5)	Co12-O103	1,951(5)
Co11-N103	1,993(6)	Co12-N104	2,009(6)
Co11...Co12	2,8745(16)		
N101-Co11-O3S	172,0(3)	N102-Co12-O3S	171,9(3)
O1S-Co11-O103	173,1(3)	O2S-Co12-O103	174,9(2)
O101-Co11-N103	179,7(3)	O102-Co12-N104	178,6(3)
Co11-O103-Co12	94,20(20)	Co11-O3S-Co12	98,40(20)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 5.2 del CD que se adjunta.

5.2.2 Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C

Se han realizado los espectros RMN de ¹H de los tres complejos utilizando DMSO-*D*₆ como disolvente. Todas las señales pudieron ser completamente asignadas a partir de experimentos COSY ¹H-¹H, y por comparación con resultados anteriores.^{1,3-10} Esta asignación se recoge en el apartado experimental. En la Figura 5.5 se muestra una comparación entre los espectros de H₃L³, 6·2H₂O y 7·H₂O, que permite determinar la existencia de dos grupos de señales aromáticas: uno para los brazos terminales del ligando, indicando que son magnéticamente equivalentes, y otro para el brazo central. La alta resolución de los espectros confirma el estado de oxidación +III para los átomos de cobalto, y la ausencia de impurezas de cobalto(II).

Como datos destacados cabe mencionar:

1. Para los acetato-complejos, la presencia de varias señales que integran por un total de once (6·2H₂O) o catorce (5·1,5H₂O·MeOH) protones entre 7,70 y 5,3 ppm, está de acuerdo con la existencia de tres anillos aromáticos y dos grupos imino. El espectro COSY ¹H-¹H permite localizar los protones imínicos

formando parte de un multiplete entre 6,94-7,07 y 7,11-7,21 ppm, para $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ y $6 \cdot 2H_2O$ respectivamente. En tanto que para el trimetanolato-complejo, $7 \cdot H_2O$, se observa un singlete (2H) a 7,3 ppm, asignable a los dos átomos de hidrógeno de los grupos imínicos. En los tres casos esta señal se halla desplazada hacia campo más alto respecto de la mostrada por el ligando libre, lo que indica la coordinación de H_3L^x al metal a través de los átomos de nitrógeno imínicos.

2. La presencia de un singlete entre 4,1-4,5 ppm (1H) indica que el anillo imidazolidínico se mantiene en disolución,³ y está de acuerdo con la estabilidad de los complejos en $DMSO-D_6$.
3. Varios multipletes entre 2,4 y 4 ppm, que integran por un total de doce protones, son asignables a los hidrógenos de la cadena alifática.

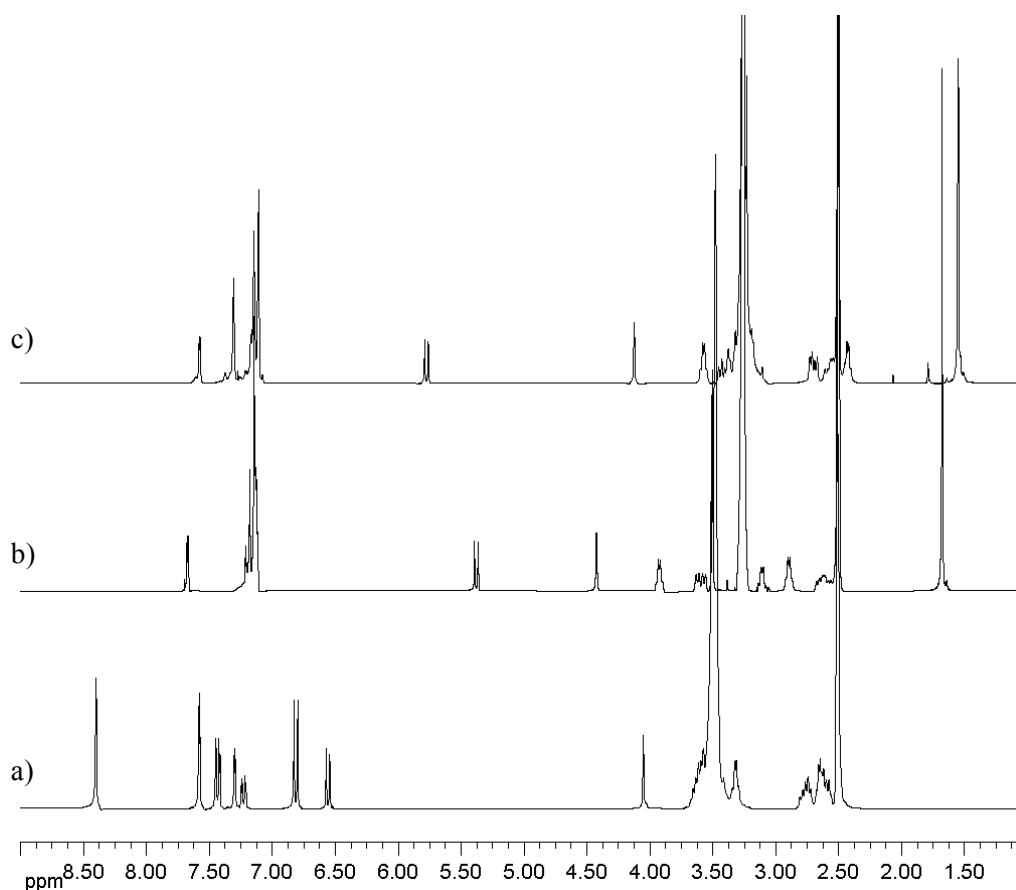


Figura 5.5. Comparación de los espectros en $DMSO-D_6$ de: a) H_3L^3 ,
b) $6 \cdot 2H_2O$ y c) $7 \cdot H_2O$.

5.2 Caracterización de los compuestos

4. Además, los espectros de los acetato-complejos muestran un singlete a 3,5 ppm (3H). Este pico ha sido asignado al grupo metanolato puente.⁹⁻¹⁰
5. En los espectros de los acetato-complejos aparece también un singlete a *ca.* 1,65 (6H) ppm. Esta señal está de acuerdo con la presencia de los grupos acetato, indicando que se mantienen unidos al metal en disolución.^{1,4-5,8}
6. En el caso de $7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aparece un singlete a 1,55 ppm (6H), de acuerdo con la coordinación de los ligandos metanolato terminales^{1,4,6-7} (Figura 5.5). Además, la presencia de esta señal, junto con la ausencia del singlete a 1,68 ppm presente en $6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, muestra claramente el desplazamiento en medio básico de los ligandos acetato por ligandos metanolato. Finalmente, mencionar que, desafortunadamente, no ha sido posible identificar la señal correspondiente al grupo metanolato puente en $7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, probablemente debido a que se halla oculta bajo la señal correspondiente al agua del disolvente.

Se han registrado los espectros de RMN de ^{13}C para los tres complejos. Los datos más significativos se recogen en el apartado experimental, y a modo de ejemplo, se muestra el espectro de $7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la Figura 5.6.

La asignación de los espectros se ha basado en experimentos DEPT-135, y en la comparación con complejos previamente descritos en la bibliografía. Además, el espectro del trimetanolato-complejo ha sido comparado con los de los acetato-complejos, de todo lo cual se puede destacar lo siguiente:

1. Los compuestos muestran un único conjunto de señales, de acuerdo con la existencia de una única especie en disolución.
2. La presencia de cuatro (acetato-complejos) o cinco (trimetanolato-complejo) señales entre 45-56 ppm, que han sido asignadas a los tres átomos de carbono no equivalentes de la cadena metilénica,^{1,3} y a grupos metanolato.^{4,6-7,11-12} Dado que el ligando posee sólo tres grupos $-\text{CH}_2-$ diferentes, el número de señales está de acuerdo con la presencia de dos grupos $-\text{OCH}_3$ distintos (terminal y puente) en el trimetanolato-complejo.
3. Para los acetato-complejos se observan señales en torno a 24 y 177 ppm, asignables a los grupos metilo y carboxilato de los ligandos acetato,⁴ respectivamente. El desplazamiento de éstas con respecto a las correspondientes

del acetato libre está de acuerdo con la coordinación de dicho ligando al metal, también en disolución.

4. La comparación del espectro de $7 \cdot H_2O$ con el de $6 \cdot 2H_2O$ muestra claramente el desplazamiento de los grupos acetato por ligandos metanolato (desaparición de las señales a aproximadamente 24 y 177 ppm y aparición de un nuevo pico entre 45 y 56 ppm).

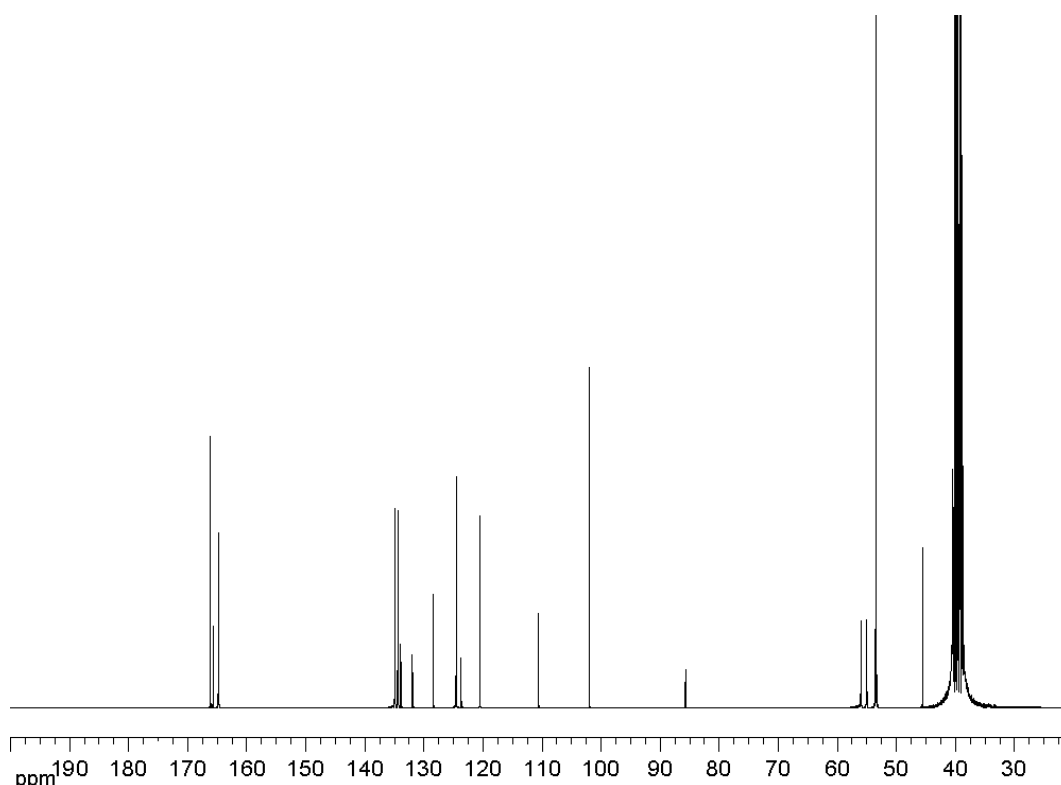


Figura 5.6. Espectro de RMN de ^{13}C para $7 \cdot H_2O$ en $DMSO-D_6$.

Como conclusión de estos estudios cabe señalar que la espectroscopia de RMN indica claramente la obtención de los acetato-complejos de cobalto(III) con alto grado de pureza, y nos permite demostrar que la basificación del medio varía la naturaleza del compuesto derivado de H_3L^3 , y evidencia el desplazamiento de los grupos acetato por grupos metanolato.

Finalmente, el anillo imidazolidínico no parece romperse en disolución, y los grupos acetato permanecen coordinados a los centros metálicos en $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ y $6 \cdot 2H_2O$, por lo que la estructura de estos compuestos en disolución debe ser muy similar a la encontrada en estado sólido, y descrita previamente.

Espectrometría de masas

Los espectros de masas (ES^+) de los complejos se registraron utilizando metanol como disolvente. El espectro de $7 \cdot H_2O$ se muestra en la Figura 5.7, a modo de ejemplo. La asignación de los picos más significativos se recoge en el apartado experimental (5.3.2). En el caso de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ se ha detectado un pico de elevada intensidad a $707,0 \text{ m/z}$ correspondiente al fragmento $[Co_2L^1(OAc)_2(OH_2)]^+$, mientras que $6 \cdot 2H_2O$ muestra una señal a $826,8 \text{ m/z}$ que estaría de acuerdo con la presencia del fragmento $[Co_2L^3(O)]^+$. La presencia de esta especie, parece confirmarse por la existencia de otro pico a $413,0 \text{ m/z}$, asignable a $[Co_2L^3(OH)]^{+2}$. La formación de fragmentos conteniendo oxígeno a partir de compuestos que presentan ligandos oxigenados puede estar ampliamente descrita en la bibliografía¹³⁻¹⁴ y esta situación parece indicar que el grupo metanolato sigue actuando como puente en disolución. Para el trimetanolato-complejo de cobalto ($7 \cdot H_2O$) el pico de mayor intensidad, a $420,0 \text{ m/z}$, se puede asignar al fragmento $[Co_2L^3(OMe)]^{2+}$.

Desafortunadamente, no se pudieron observar picos correspondientes a las moléculas completas. Esto es probablemente debido al carácter neutro de los compuestos.

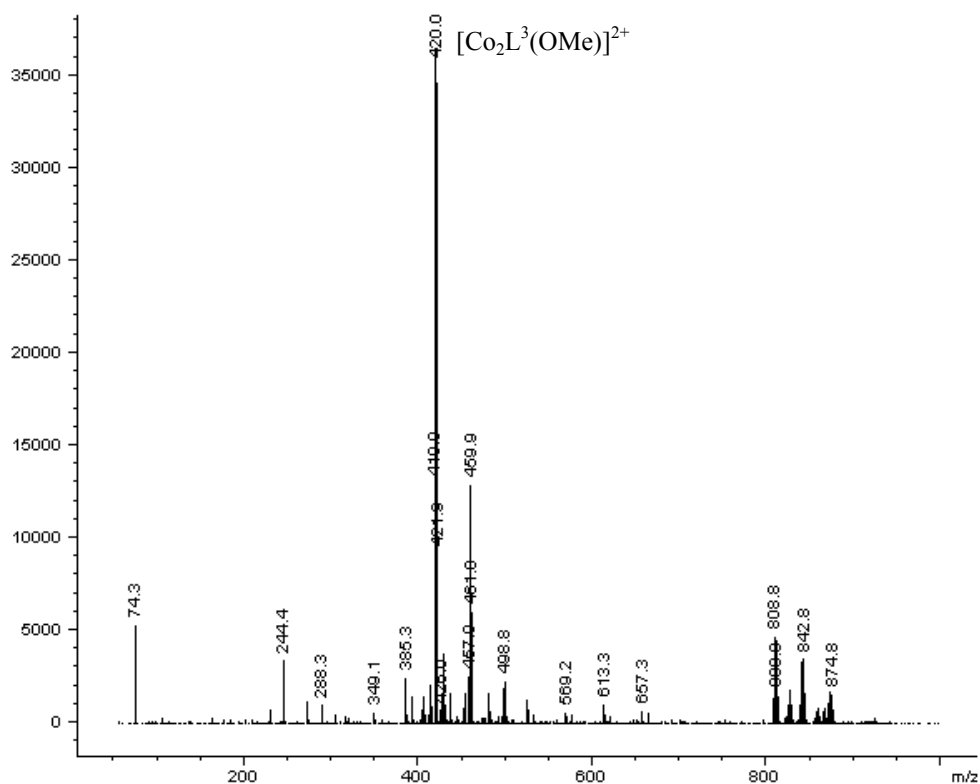


Figura 5.7. Espectro de masas (ES^+) para $7 \cdot H_2O$.

Como conclusión de todos estos estudios se infiere que los ligandos H_3L^x pueden actuar como compartimentales y estabilizar Co^{III} , por oxidación aérea de acetato de cobalto(II) en presencia de H_3L^x , generando compuestos de gran pureza. La adición de medio básico a una disolución metanólica del acetato-complejo de cobalto derivado de H_3L^3 provoca el desplazamiento de los ligandos acetato monodentados terminales por grupos metanolato. La atmósfera de reacción no parece afectar a la reactividad del acetato-complejo inicial, ya que el trimetanolato-complejo resultante puede ser obtenido tanto en aire como bajo atmósfera de argón. Finalmente, las estructuras de todos los complejos en estado sólido y disolución parecen ser muy similares.

5.3 EXPERIMENTAL

5.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallenkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v, en el rango de los 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300, utilizando $DMSO-D_6$ como disolvente. Los espectros de masas, utilizando la técnica de electroespray en su modo positivo, se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

5.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ y $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ son productos comerciales de alta pureza, por lo que fueron utilizados sin mayor purificación.

5.3 Experimental

5·1,5H₂O·MeOH

A una disolución de H₃L¹ (1,08 g, 2,37 mmol) en metanol/acetonitrilo (40/40 ml), se le añade Co(OAc)₂·4H₂O (1,18 g, 4,74 mmol). La mezcla (pH = 7,1) se agita en aire durante 6 h., y posteriormente, se filtra para eliminar posibles impurezas. La disolución obtenida se deja evaporar lentamente, hasta que aparecen cristales marrones de 5·1,5H₂O·MeOH, adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y secan al aire. Rendimiento: 1,21 g (65,4%). Mm: 781,57 g mol⁻¹. Color: marrón. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 49,90, H 5,20, N 7,34%; teórico para C₃₃H₄₃Co₂N₄O_{10,5}: C 50,70, H 5,50, N 7,17%. EM (ES⁺): *m/z* 707,0 [Co₂L¹(OAc)₂(OH₂)]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1635 (C=N), 3433 (H₂O). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 1,64 (s, 6H, CH₃(OAc)); 2,51-2,54 (m, 2H), 2,85-2,92 (m, 2H), 3,00-3,04 (2H, m), 3,11-3,18 (m, 2H), 3,48-3,53 (m, 2H), 3,91-3,95 (m, 2H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 3,55 (s, 3H, μ-OMe); 4,45 (s, 1H, H17); 5,31 (d, 1H, H14); 6,24 (t, 2H, 2H7); 6,82 (t, 1H, H12); 6,87 (d, 2H, 2H9); 6,94-7,07 (m, 5H, 2H4 + 2H8 + H13); 7,25 (d, 2H, 2H6); 7,41 (d, 1H, H11). RMN de ¹³C (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 24,9 (-CH₃(OAc)); 46,4 (μ-OMe); 54,4, 55,6, 55,8 (C1 + C2 + C3); 86,0 (C17); 112,5, 119,9, 122,0, 122,2, 122,7, 126,0, 130,0, 131,0, 132,5, 133,1 (C5-C9 + C11-C14 + C16); 161,1, 166,6, 167,2, 177,4 (C4 + C10 + C15 + COO).

6·2H₂O

A una disolución de H₃L³ (0,30 g, 0,43 mmol) en acetonitrilo (40 ml) se le añade una disolución metanólica (40 ml) de Co(OAc)₂·4H₂O (0,22 g, 0,86 mmol). La disolución marrón resultante se agita en aire durante 6 h., tras las cuales precipita un sólido marrón, que se filtra y se seca al aire. Rendimiento: 0,22 g (51,5%). Mm: 994,56 g mol⁻¹. Color: marrón. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 38,59, H 3,71, N 5,95%; teórico para C₃₂H₃₇Br₃Co₂N₄O₁₀: C 39,60, H 3,70, N 5,60%. EM (ES⁺): *m/z* 413,0 [Co₂L³(OH)]²⁺, 826,8 [Co₂L³(O)]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1637 (C=N), 3428 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 1,68 (s, 6H, CH₃(OAc)); 2,55-2,67 (m, 4H), 2,89 (d, 2H), 3,05-3,16 (m, 2H), 3,60 (dd, 2H), 3,92 (d, 2H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 3,50 (s, 3H, μ-OMe); 4,42 (s, 1H, H17); 5,38 (d, 1H, H14); 7,11-7,21 (m, 9H, 2H4 + 2H6 + 2H8 + 2H9 + H13); 7,67 (s, 1H, H11). RMN de ¹³C (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 24,7 (-CH₃(OAc)); 46,2 (μ-OMe); 54,4, 55,7, 55,8 (C1 + C2 + C3); 85,0, (C17); 102,5, 113,1, 121,7, 123,9, 124,6,

128,1, 132,6, 134,4, 134,9 (C5-C9 + C11-C14 + C16); 160,5, 165,6, 167,0, 177,2 (C4 + C10 + C15 + COO⁻).

La recristalización del sólido microcristalino $6 \cdot 2H_2O$ en metanol/acetonitrilo, permitió la formación de cristales de $6 \cdot 2,5H_2O$, adecuados para estudios de difracción de rayos X de monocristal.

$7 \cdot H_2O$

Se añade hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (0,06 g, 0,33 mmol) a una disolución de $6 \cdot H_2O$ (0,150 g, 0,15 mmol) en metanol (60 ml). La disolución marrón resultante se agita en aire durante 4 h., tras las cuales precipita un sólido marrón. El sólido se filtra y se lava con éter dietílico. Rendimiento: 0,094 g (68,1%). $7 \cdot 2H_2O$ también se obtiene si se lleva a cabo la misma reacción bajo atmósfera de argón. Mm: 920,50 gmol⁻¹. Color: marrón. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 38,77, H 3,79, N 6,18%; teórico para $C_{30}H_{35}Br_3Co_2N_4O_7$: C 39,10, H 3,80, N 6,08%. EM (ES): m/z 420,0 [$Co_2L^3(OMe)$]²⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1630 (C=N), 3426 (OH). RMN de ¹H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 1,55 (s, 6H, OMe_{terminal}); 2,43 (d, 2H), 2,61-2,64 (m, 2H), 2,67-2,73 (m, 2H), 3,32-3,46 (m, 4H), 3,56 (d, 2H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 4,12 (s, 1H, H17); 5,77 (d, 1H, H14); 7,09-7,18 (m, 7H, 2H6 + 2H8 + 2H9 + H13); 7,30 (s, 2H, 2H4); 7,57 (s, 1H, H11). RMN de ¹³C (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 45,5 (μ -OMe); 53,4, 53,5, 55,0, 56,0 (OMe_{terminal} + C1 + C2 + C3); 85,7 (C17); 102,0, 110,5, 120,5, 123,7, 124,5, 128,3, 131,9, 133,9, 134,4, 134,9, (C5-C9 + C11-C14 + C16); 164,8, 165,7, 166,1 (C4 + C10 + C15).

La recristalización de $7 \cdot H_2O$ en metanol/acetonitrilo dio lugar a cristales de $7 \cdot 2MeOH$ adecuados para estudios de difracción de rayos X de monocristal.

5.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal de $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$, $6 \cdot 2,5H_2O$ y $7 \cdot 2MeOH$ tal como se acaba de comentar. Los principales datos experimentales de la recogida y el tratamiento de los datos se muestran en la Tabla 5.3.

La toma de datos de las estructuras se llevó a cabo a 120 K para $5 \cdot 1,5H_2O \cdot MeOH$ y a 293 K para $6 \cdot 2,5H_2O$ y $7 \cdot 2MeOH$ en un difractor BRUKER Smart-CCD-1000,

5.3 Experimental

empleando en los tres casos radiación monocromada Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Los datos fueron procesados y corregidos para los efectos de Lorentz y polarización. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción mediante la rutina SADABS.¹⁵ Las estructuras fueron resueltas mediante combinación de métodos estándar directos usando DIRDIF¹⁶ (**6**·2,5H₂O y **7**·2MeOH) o SIR-92¹⁷ (**5**·1,5H₂O·MeOH), y se refinaron por técnicas de Fourier basadas en F^2 , utilizando el paquete de programas SHELXL-97.¹⁸

Todos los átomos distintos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron, en su mayoría, incluidos en un modelo flotante, excepto aquellos potencialmente implicados en un esquema de enlace hidrógeno, que fueron localizados en mapas de Fourier y fijados, asignándoseles parámetros de desplazamiento isotrópico de 0,08 (**5**·1,5H₂O·MeOH) ó 0,1 (para **6**·2,5H₂O y **7**·2MeOH) \AA^2 . Las ocupaciones parciales de moléculas de solvatación se refinaron individualmente, y luego fueron retocadas para simplificar las fórmulas.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos **5·1,5H₂O·MeOH-7·2MeOH**.

	5·1,5H₂O·MeOH	6·2,5H₂O	7·2MeOH
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₄₃ Co ₂ N ₄ O _{10,50}	C ₃₂ H ₃₈ Br ₃ Co ₂ N ₄ O _{10,5}	C ₃₂ H ₄₁ Br ₃ Co ₂ N ₄ O ₈
Peso molecular	781,57	1004,26	967,28
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pbca</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,11 x 0,11 x 0,11	0,26 x 0,26 x 0,03	0,67 x 0,16 x 0,03
Color, hábito	Marrón, prisma	Marrón, lámina	Marrón, lámina
T (K)	123(2)	293(2)	293 (2)
<i>a</i> (Å)	10,691(2)	20,897(4)	12,826 (2)
<i>b</i> (Å)	16,891(3)	15,831(3)	20,719 (3)
<i>c</i> (Å)	18,970(3)	12,460(2)	26,934 (3)
α (°)	90	90	90
β (°)	98,238(3)	90	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3390,3(10)	4122,1(12)	7157,5 (19)
<i>Z</i>	4	8	8
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1,044	3,768	4,331
Nº total de reflens. medidas	31990	22648	46298
Reflexiones únicas	8199 [<i>R</i> _{int} = 0,0390]	3657 [<i>R</i> _{int} = 0,0740]	7340 [<i>R</i> _{int} = 0,1156]
Datos/restricciones/parámetros	8199 / 0 / 487	3657 / 0 / 262	7340 / 0 / 446
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0512, <i>wR</i> ₂ = 0,0999	<i>R</i> ₁ = 0,0688, <i>wR</i> ₂ = 0,1914	<i>R</i> ₁ = 0,0633, <i>wR</i> ₂ = 0,1164
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,1123, <i>wR</i> ₂ = 0,1254	<i>R</i> ₁ = 0,1331, <i>wR</i> ₂ = 0,2531	<i>R</i> ₁ = 0,1273, <i>wR</i> ₂ = 0,1483

5.4 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
2. B. Kersting, G. Steinfeld, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1140.
3. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164.
4. J. K. Beattie, J. A. Klepelko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 947.
5. A. Marín-Becerra, P. A. Stenson, J. McMaster, A. J. Blake, C. Wilson, M. Schröder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2389.
6. L. D. Henderson, W. E. Piers, G. J. Irvine, R. McDonald, *Organomet.*, **2002**, *21*, 340.
7. P. Wei, D. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 2927.
8. A. Demsar, J. Kosmrlj, S. Petricek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3951.
9. P. Wendrup, V. G. Kessler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 574.
10. M. L. Buil, M. A. Esteruelas, J. Modrego, E. Oñate, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 403.
11. E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. M. Marín, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3365.
12. H. K. Matan, S. C. Chang, J. R. Ruble, I. N. L. Black, P. B. Stein, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4976.
13. U. N. Amdersen, C. J. McKenzie, G. Bojensen, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1435.
14. P. Dalgaard, C. J. McKenzie, *J. Mass Spectrom.*, **1999**, *34*, 1033.
15. (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1996**. (b) R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33.
16. DIRDIF96. P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, **1996**.
17. SIR 92. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Griaguardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343.
18. G. M. Sheldrick, *SHELX-97 (SHELXS 97 y SHELXL 97)*, *Programs for Crystal Structure Analyses*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**.

6

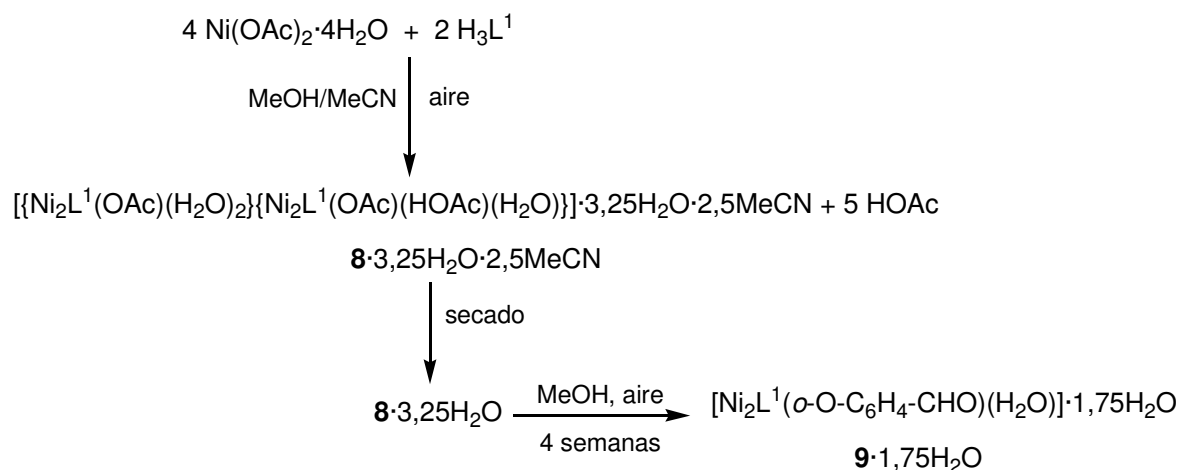
ACETATO-COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3 . REACTIVIDAD EN MEDIO BÁSICO

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y reactividad en medio básico de algunos acetato-complejos de níquel derivados de los ligandos H_3L^1 y H_3L^3 . Dado que en este caso parece que la base de Schiff posee una notable influencia sobre la química que se genera, se discutirán por separado los compuestos derivados de cada uno de los ligandos.

6.1 ACETATO-COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE H_3L^1

6.1.1 Síntesis y reactividad

Tal como se había planteado hasta ahora, se pretendía la síntesis química de un acetato-complejo de tipo $[Ni_2L^1(OAc)]$, a partir de los correspondientes reactivos. Sin embargo, y a pesar de la similitud en el método de preparación, se ha obtenido $[\{ Ni_2L^1(OAc)(H_2O)_2 \} \{ Ni_2L^1(OAc)(HOAc)(H_2O) \}] \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN, 8 \cdot 2,5MeCN \cdot 3,25H_2O$, tal como muestra el Esquema 6.1.



Esquema 6.1. Síntesis y evolución del acetato-complejo mixto de níquel.

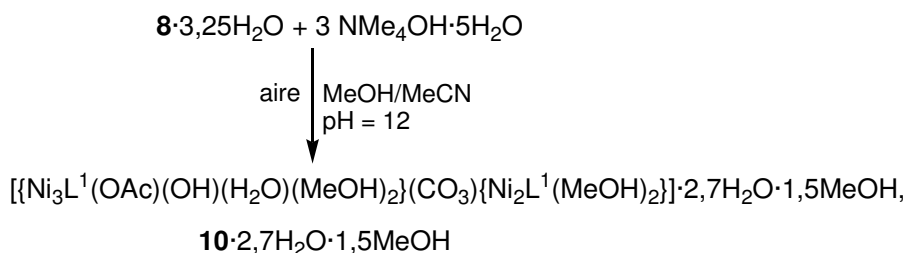
La difracción de RX de monocristal (apartado 6.1.2) demuestra que **8** contiene en su celda unidad dos complejos distintos (**8a** y **8b**) del tipo $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})(\text{L}')]$, siendo $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ (**8a**) ó HOAc (**8b**). Si bien la presencia de una molécula de ácido acético coordinada pudiera, en principio, resultar un tanto extraña, no lo es tanto si se tiene en cuenta que el pH de la disolución de $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y H_3L^1 es 6,5, y que en la reacción se produce ácido acético, que, aunque no muy habitualmente, puede actuar como dador.

$\mathbf{8} \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MeCN}$, que se aísla bajo la forma de cristales verdes, pierde el disolvente más volátil al ser secado, generando $\mathbf{8} \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$, siendo éste último el precursor sobre el que se estudiará la reactividad. Además, debe indicarse que $\mathbf{8} \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ es inestable si se mantiene en disolución metanólica, puesto que cuando se deja una disolución diluida del complejo en aire durante un mes, se obtienen cristales del complejo hidrolizado $\mathbf{9} \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$, como uno de los productos de descomposición.

En un intento de analizar su reactividad frente al CO_2 , y una vez conocida la naturaleza de **8**, se ha estudiado su evolución en presencia de $\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tanto en aire como en atmósfera inerte. Se comenzó con el estudio en aire, y según se indica en el Esquema 6.2.

Esta reacción lleva a la obtención de cristales verdes del complejo pentanuclear $\mathbf{10} \cdot 2,7\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{MeOH}$, cristalográficamente caracterizado, y que puede ser descrito como el resultado de la unión de un bloque dinuclear $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{CO}_3)(\text{MeOH})_2]^-$ (**10a**) y uno trinuclear $[\text{Ni}_3\text{L}^1(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]^+$ (**10b**), a través del ligando carbonato presente en **10a**. De este modo, **10** constituye un raro ejemplo de clúster pentanuclear asimétrico de

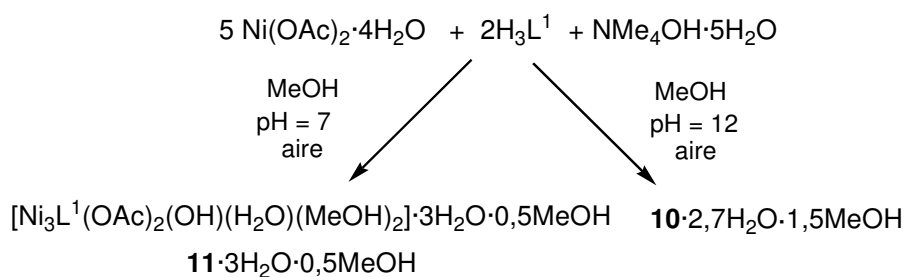
níquel(II),¹⁻² donde el ligando carbonato proviene, una vez más, de la fijación de CO_2 atmosférico en un medio básico.



Esquema 6.2. Reactividad de $\mathbf{8} \cdot 3,25H_2O$ en aire y medio básico.

Esta reacción tiene precedentes en la bibliografía, donde se han descrito algunos compuestos de níquel capaces de fijar CO_2 del aire en presencia de una base.³⁻⁸ En la mayor parte de los casos, esta reacción transcurre a través de un intermedio hidroxilo. En nuestro caso, también pudiera producirse, previamente a la fijación de CO_2 , el desplazamiento del grupo acetato por un hidroxilo. Este mecanismo de reacción pudiera avalarse por la presencia de los ligandos hidroxilo y carbonato en $\mathbf{10} \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$.

Para demostrar que $\mathbf{10} \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$ no es fruto de una mera casualidad, se realizaron algunos experimentos adicionales, que se resumen en el Esquema 6.3.

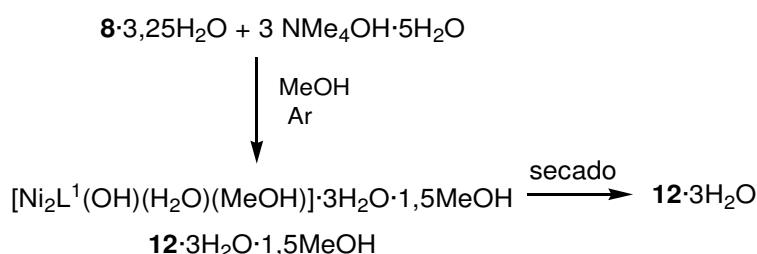


Esquema 6.3. Reactividad de una mezcla 5:2 de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ y H_3L^1 , en aire en presencia de $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ a distintos pHs.

Así, tal como se indica en el esquema, se intentó obtener **10** por síntesis directa, partiendo de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, H_3L^1 y $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ en relación molar 5:2:2. Esta mezcla de reacción en MeOH, con $pH = 7$, conduce a la formación del compuesto trinuclear $\mathbf{11} \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, si bien, tal como se discutirá en el epígrafe 6.1.2, **11** es estructuralmente muy similar a la subunidad trinuclear **10b** presente en **10**.

Dado que el pH de la última disolución era neutro, se hizo una última tentativa de ver si es posible aislar **10** por síntesis directa, repitiendo el experimento, pero basificando el medio hasta pH = 12, en cuyo caso, se consigue obtener nuevamente el complejo pentanuclear $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, lo que se pudo comprobar mediante difracción de rayos X de monocristal.

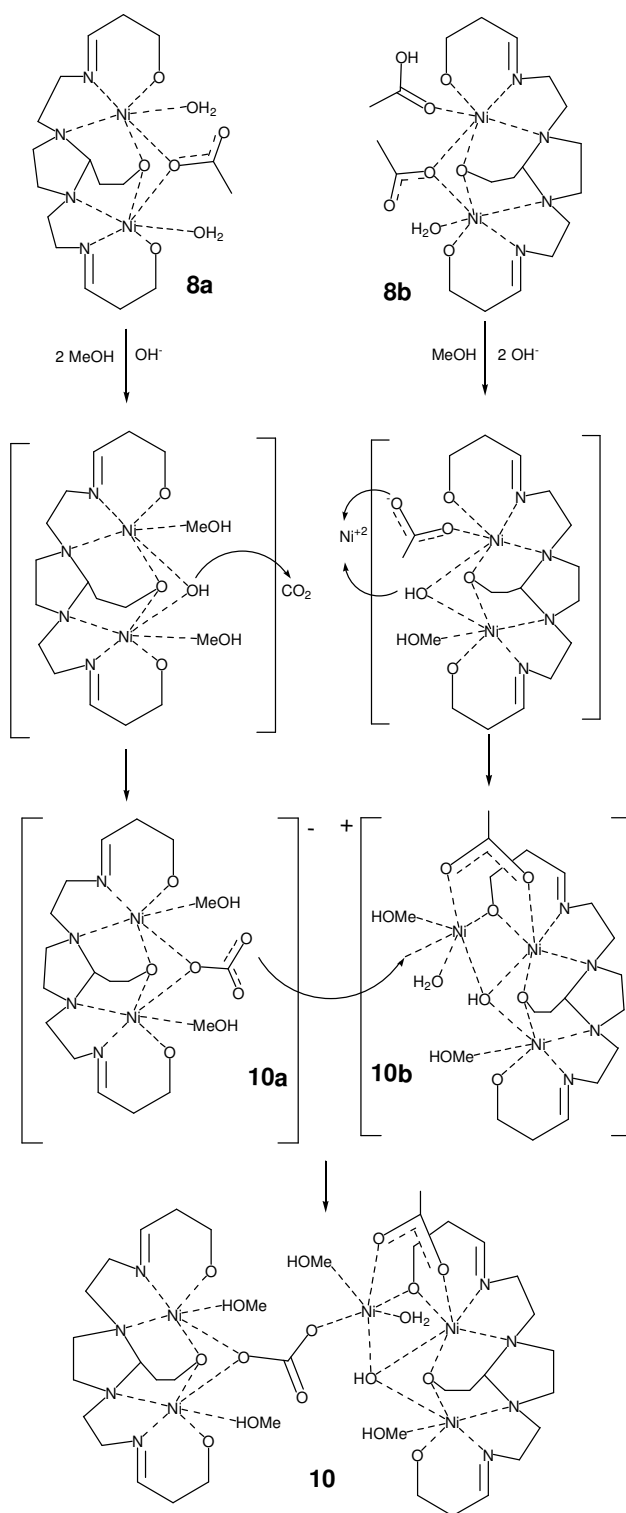
De acuerdo con el plan de trabajo fijado, a continuación se procede al estudio de la reactividad de $8 \cdot 3,25H_2O$ en medio básico y atmósfera inerte (Ar) (Esquema 6.4). Esta reacción conduce a la formación de una disolución de color verde, cuya lenta evaporación bajo atmósfera de argón produce cristales del hidroxio-complejo $12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$, que pierde metanol de solvatación al ser secado.



Esquema 6.4. Ruta de obtención de $12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$.

Estos experimentos evidencian no sólo la importancia del control del pH, sino cómo la construcción del complejo pentanuclear es repetible, espontánea y auto-organizada, y que transcurre, probablemente, a través del ordenamiento de una unidad trinuclear y una unidad dinuclear, en la que el ligando acetato es desplazado por un hidroxilo.

Teniendo en mente estos resultados, se podría proponer un posible mecanismo para el ensamblaje de **10** a partir de los dos complejos presentes en **8**, y que se representa en el Esquema 6.5. En él se puede ver cómo la ligera diferencia de naturaleza entre **8a** y **8b** permite distintos caminos de reacción en medio básico, para dar **10a** y **10b**, respectivamente. Así, grupos hidroxilo presentes en el medio pueden desplazar al acetato de $[Ni_2L^1(OAc)(H_2O)_2]$ (**8a**), generando un hidroxio-intermediario, que a su vez podría dar lugar a un ataque nucleófilo del ligando hidroxilo sobre el CO_2 del aire,^{3,9} para formar $[Ni_2L^1(CO_3)(MeOH)_2]^-$ (**10a**). Esta posible evolución de **8a** se ve avalada por el aislamiento de **12**, en medio básico y atmósfera inerte.



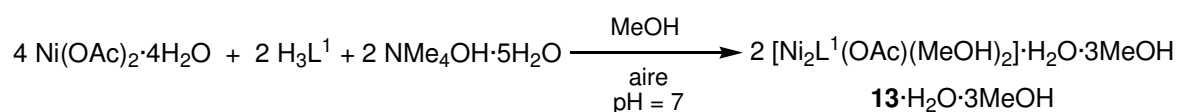
Esquema 6.5. Un posible mecanismo de reacción para la obtención de **10** a partir de **8**.

Por otra parte, la concentración de OH⁻ en el medio de reacción es suficiente para neutralizar el ácido acético coordinado, y desplazar el ligando acetato puente de **8b**. Este proceso podría ir acompañado de una hidrólisis parcial de los complejos dinucleares,¹⁰⁻¹¹

tal como se presume de la identificación de $9 \cdot 1,75H_2O$, liberándose iones níquel(II). Éstos pueden ser atrapados por ligandos aniónicos exógenos para dar lugar a **10b**. Dado que el puente μ_3 -OH de este catión no dispone de pares electrónicos libres para promover el ataque nucleófilo sobre el átomo de carbono del CO_2 disuelto, se alcanzaría el final de la reacción de **8b**. El proceso se completaría con la ocupación de una vacante de coordinación en **10b** por parte del ligando carbonato generado y presente en **10a**.

Por lo tanto, este parece ser un caso de ensamblaje asimétrico de un complejo pentanuclear de níquel(II) basado en dos bloques de diferentes nuclearidades. Dicho compuesto (**10**) puede formarse por captación de CO_2 atmosférico en disolución básica, bien por auto-organización espontánea a partir de los reactivos iniciales, o por construcción a partir de unidades de diferente nuclearidad, por reacciones distintas en medio básico. Así, a pesar del uso de ligandos simétricos, se ha podido aislar un clúster metálico asimétrico. Debe señalarse que, en general, la obtención de complejos supramoleculares basada en el uso de enlaces covalentes coordinados, a partir de bloques iniciales y conectores, suele conducir al aislamiento de complejos simétricos, por lo que **10** constituye un raro ejemplo de complejo polinuclear de níquel(II) asimétrico.¹⁻²

Dado el papel fundamental que parece jugar la naturaleza de **8** (Esquema 6.1), y la importancia del pH en la reactividad estudiada posteriormente, se trató de aislar un acetato-complejo de tipo $[Ni_2L^1(OAc)]$, pero incrementando el valor del pH, con la intención de neutralizar el ácido acético que actúa como ligando exógeno en **8**. De este modo, se llevó a cabo la reacción representada en el Esquema 6.6.

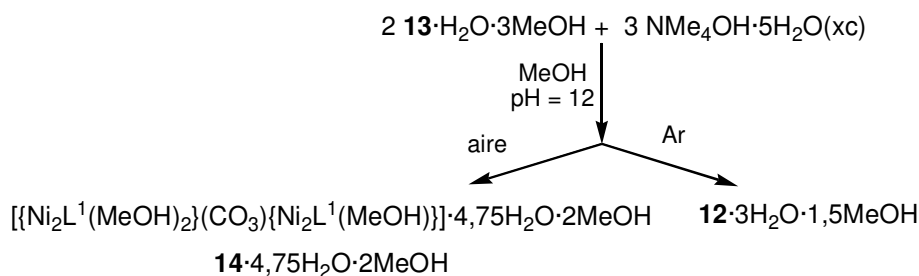


Esquema 6.6. Esquema de obtención de **13**·H₂O·3MeOH.

Cuando el acetato de níquel, el ligando y la base se ponen en las relaciones estequiométricas que se señalan en el esquema, se obtiene una disolución neutra, que, por lenta evaporación, finalmente genera el acetato-complejo simple **13**·H₂O·3MeOH. Una vez aislado **13**·H₂O·3MeOH, se procede nuevamente al estudio de su reactividad en medio básico, de acuerdo con lo indicado en el Esquema 6.7.

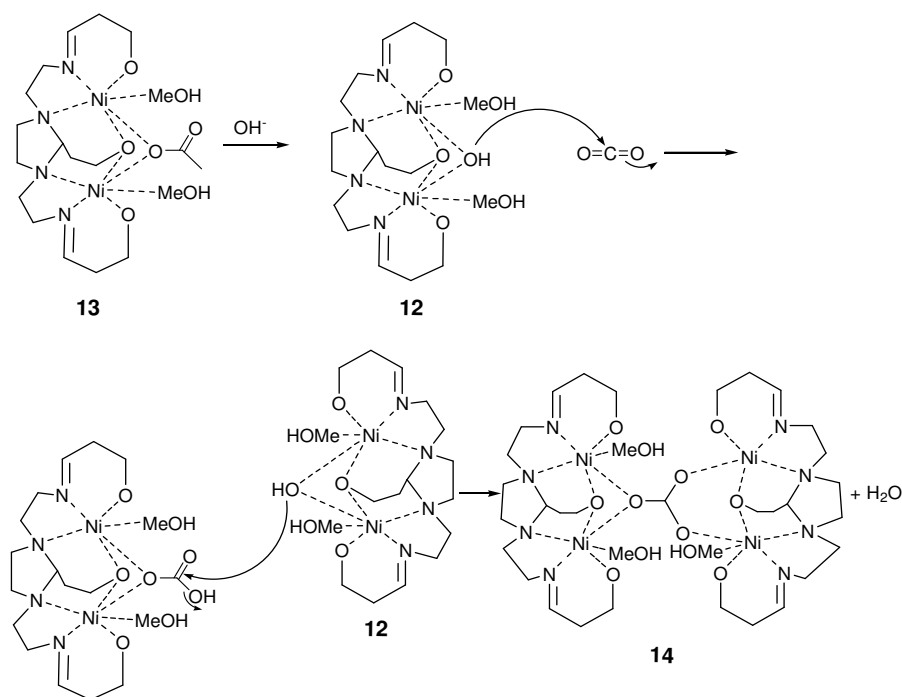
Se observa, una vez más, que un acetato-complejo similar a los ya presentados en esta memoria, en presencia de una base, empleada esta vez en exceso a fin de alcanzar un

pH de 12, es capaz de fijar CO_2 atmosférico, generando el carbonato tetranuclear $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$, cumpliendo así las expectativas iniciales de este trabajo.



Esquema 6.7. Reactividad de $\mathbf{13} \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ en medio básico.

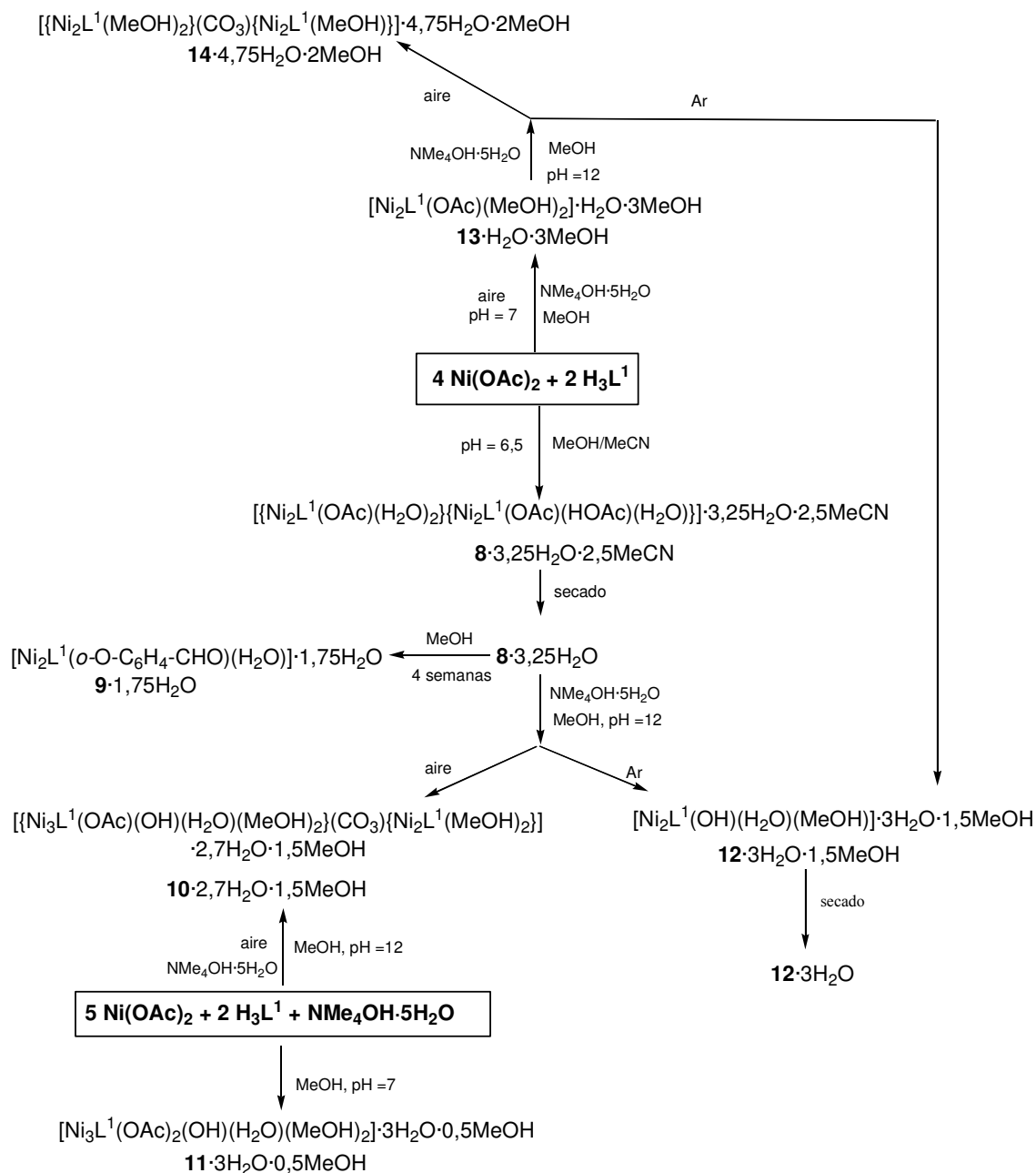
En cambio, si la reacción se lleva a cabo bajo argón, se obtiene nuevamente el hidroxido-complejo $\mathbf{12} \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$, que pudo ser identificado cristalográficamente. Por lo tanto, parece que en este caso también la fijación de CO_2 transcurre a través de un hidroxido intermediario. Por lo que se propone como plausible el mecanismo que se presenta en el Esquema 6.8. En el mismo, el intermedio hidroxido atacaría al CO_2 , produciéndose una típica reacción de inserción de CO_2 en el enlace M-OH, con formación de un hidrógenocarbonato-complejo, que sufriría, posteriormente, un nuevo ataque nucleófilo sobre el átomo de carbono del ligando HCO_3^- , por parte de un OH^- procedente de una segunda molécula de $\mathbf{12}$, generándose así el compuesto tetranuclear $\mathbf{14}$.



Esquema 6.8. Posible mecanismo de obtención de $\mathbf{14}$ a partir de $\mathbf{13}$.

6.1 Acetato-complejos de níquel derivados de H_3L^1

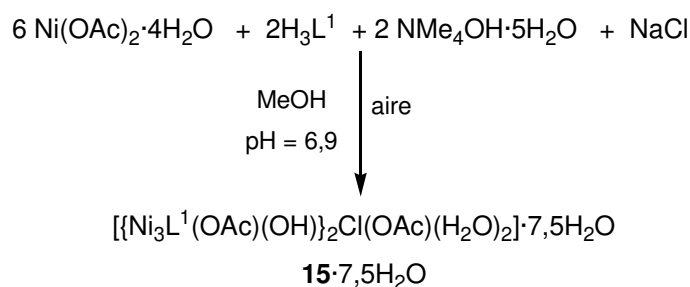
A fin de recapitular y hacer más comprensibles todas las pautas de reactividad descritas hasta aquí, en el Esquema 6.9 se resumen los experimentos llevados a cabo, así como los correspondientes complejos aislados.



Esquema 6.9. Reactividad del sistema Ni(OAc)_2 y H_3L^1 .

A la vista de todos estos resultados, parece que el ligando H_3L^1 , que hasta ahora podía considerarse como típicamente dinucleante, puede actuar también como trinucleante, cuando se encuentra en presencia de exceso de níquel(II). Por ello, y dado que es posible

obtener el complejo trinuclear $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, se creyó que éste podría actuar como bloque inicial en la preparación de complejos de mayor nuclearidad. De este modo, se probó la posibilidad de ensamblar estos fragmentos trinucleares a través de ligandos voluminosos que pudiesen actuar como puentes. En esta ocasión, el ligando elegido fue cloruro, y la reacción que se llevó a cabo se representa en el Esquema 6.10.



Esquema 6.10. Reacción de obtención de $15 \cdot 7,5H_2O$.

Cuando los reactivos se mezclan en las relaciones estequiométricas que se indican en el Esquema 6.10, se obtiene el compuesto hexanuclear $15 \cdot 7,5H_2O$, cuya caracterización mostrará que se puede considerar como construido a partir de dos unidades trinucleares unidas a través de diversos puentes, entre ellos uno de tipo μ_2 -Cl.

6.1.2 Caracterización de los compuestos

Los principales datos procedentes de la caracterización de los complejos se recogen en el apartado experimental (6.1.3). Todos estos complejos han sido obtenidos bajo formas cristalinas, y por fortuna, de suficiente calidad para su resolución por métodos de difracción de RX de monocristal, presentando las siguientes fórmulas: $8 \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN$, $9 \cdot 1,75H_2O$, $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, $12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$, $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$, $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$ y $15 \cdot 7,5H_2O$. Los compuestos $8 \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN$ y $12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$, tal como ya se ha comentado, pierden el disolvente más volátil al ser secados y, excepto los estudios de difracción de RX, todos los demás análisis se han llevado a cabo sobre las muestras menos solvatadas ($8 \cdot 3,25H_2O$ y $12 \cdot 3H_2O$, respectivamente). Por otra parte, dado que $9 \cdot 1,75H_2O$ es un subproducto de la hidrólisis de $8 \cdot 3,25H_2O$, se obtuvo en muy pequeña cantidad, únicamente suficiente para su caracterización por difracción de RX de monocristal. Se debe señalar que la estructura de

6.1 Acetato-complejos de níquel derivados de H_3L^1

$9 \cdot 1,75H_2O$ es muy similar a las previamente descritas para $[Ni_2L^1(o-O-C_6H_4-CHO)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ ¹⁰ y $[Ni_2L^1(o-O-C_6H_4-CHO)(H_2O)] \cdot 2,38H_2O$,¹¹ siendo la principal diferencia el número de moléculas de agua de hidratación, motivo por el cual la estructura cristalina de $9 \cdot 1,75H_2O$ no se comentará en este trabajo, por considerarse que no aporta nada relevante respecto de lo ya previamente publicado.¹⁰⁻¹¹

6.1.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros FT-IR de $8 \cdot 3,25H_2O$, $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, $12 \cdot 3H_2O$, $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$, $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$ y $15 \cdot 7,5H_2O$ fueron registrados en KBr en la región de los $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Como ejemplo se muestra el espectro de $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$ en la Figura 6.1. Las principales frecuencias de vibración se resumen en el apartado experimental (6.1.3).

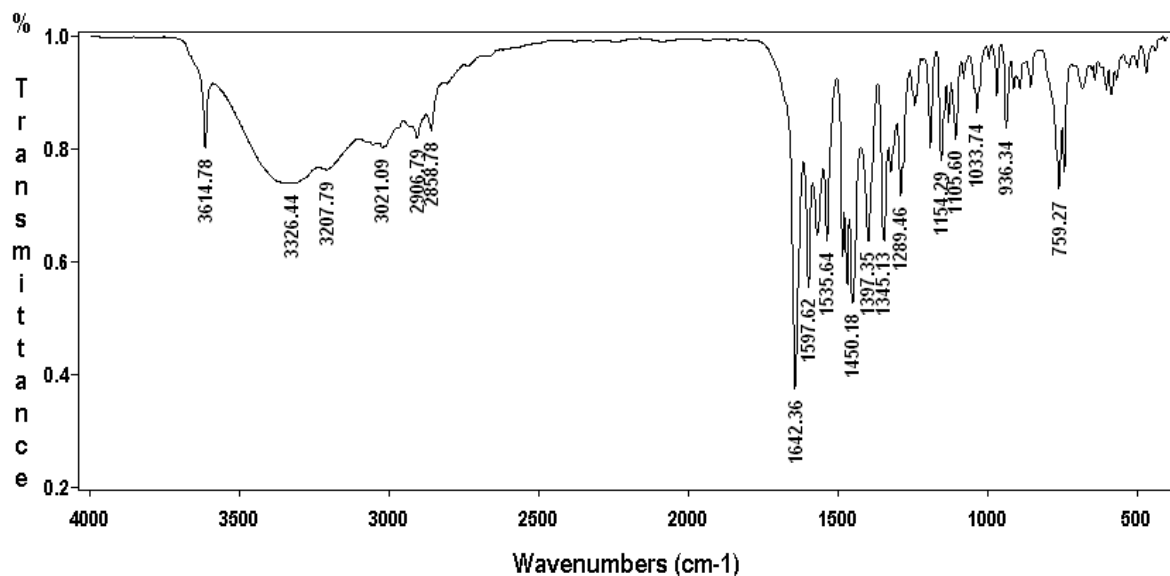


Figura 6.1. Espectro IR de $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$.

De estos datos, al igual que en todos los compuestos previamente descritos, cabe destacar la presencia de dos bandas, una intensa en el entorno de los 1640 cm^{-1} , asignable a $\nu(C=N)$, y otra ancha entre $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ de acuerdo con la hidratación de los complejos. Además se debe señalar que $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$ y $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$

presentan una banda aguda a aproximadamente 3600 cm^{-1} , asignable a vibraciones del grupo hidroxilo puente μ_3 .

Difracción de RX de monocristal

Como ya se ha comentado, ha sido posible la resolución de las estructuras cristalinas de todos los compuestos (de $8 \cdot 2,5\text{MeCN} \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ a $15 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$), aunque la estructura de $9 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ no se discutirá. Los detalles experimentales del aislamiento de los monocristales, así como algunos datos cristalinos se resumen en el epígrafe 6.1.3.3.

$8 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MeCN}$

Las principales distancias y ángulos de enlace para $8 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MeCN}$ se recogen en la Tabla 6.1 y los detalles cristalinos en la Tabla 6.16 (epígrafe 6.1.3.3). En la Figura 6.2 se muestra un diagrama ORTEP del complejo.

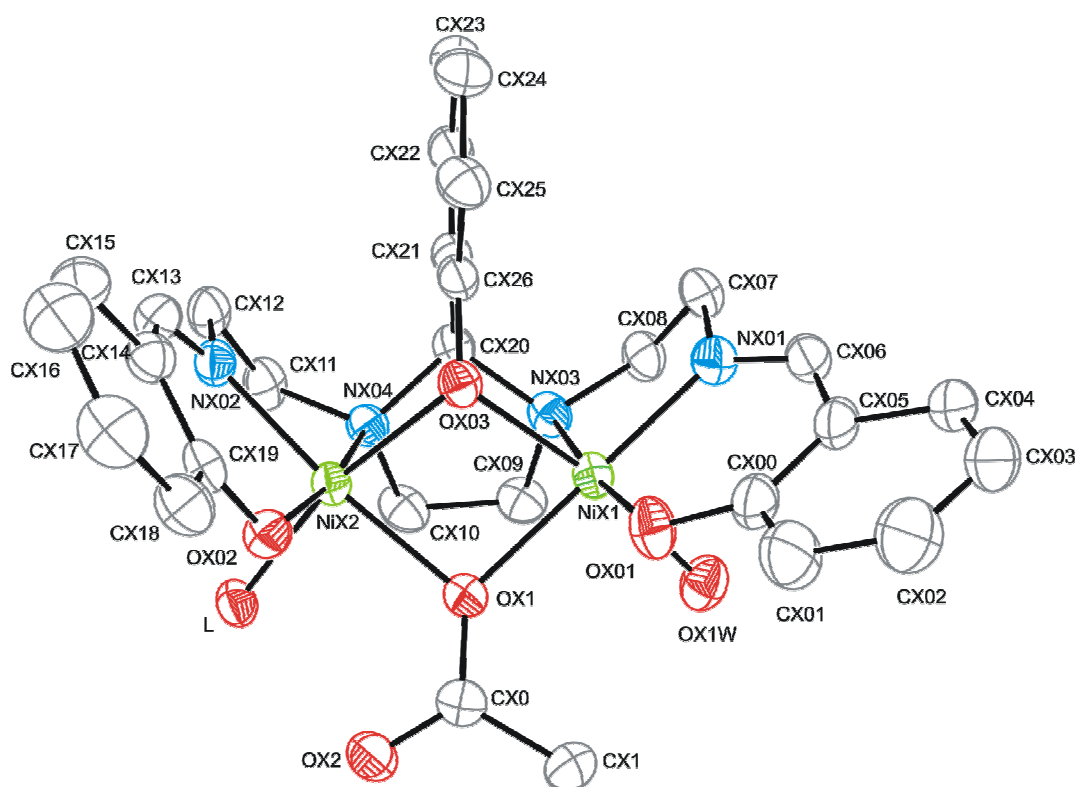
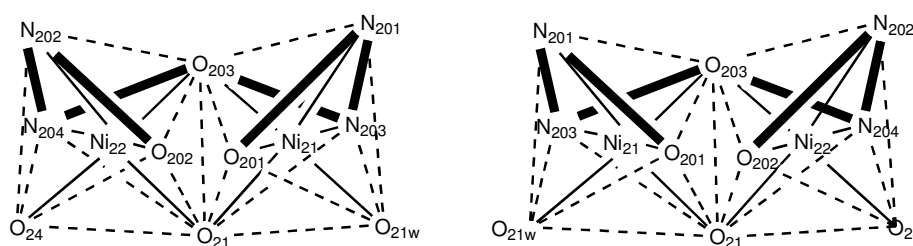


Figura 6.2. Diagrama ORTEP para **8** (50% de probabilidad), donde L sería el átomo de oxígeno dador (O12w u O24) de los ligandos correspondientes a **8a** y **8b**, esto es H_2O y HOAc , respectivamente. El esquema de etiquetado de los átomos es enteramente similar, siendo $X = 1$ y 2 , para **8a** y **8b**, respectivamente. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de acetonitrilo se han omitido para mayor claridad.

Las estructuras de las dos moléculas, $[Ni_2L^1(OAc)(H_2O)_2]$ (**8a**) y $[Ni_2L^1(OAc)(HOAc)(H_2O)_2]$ (**8b**), presentes en la unidad asimétrica de **8** son similares, motivo por el cual serán discutidas conjuntamente. Ambos complejos son dinucleares y neutros, donde el ligando $(L^1)^{3-}$ actúa exactamente igual que en **1** y **3-7**. Por lo tanto, los átomos de níquel se hallan tetracoordinados por la base de Schiff, que así proporciona dos puentes (NCN y $O_{\text{fenólico}}$) entre los centros metálicos. Asimismo, tal como ocurría en **1**, un ligando acetato exógeno actúa como puente, si bien en este caso, monodentado. Por lo que nuevamente los centros metálicos se hallan triplemente puenteados, con distancias $Ni \cdots Ni$ próximas a los 3,14 Å. La hexacoordinación N_2O_4 de los átomos de níquel se completa con moléculas de agua unidas a cada uno de los centros metálicos, siendo una de ellas sustituida por un ligando ácido acético actuando como monodentado terminal, en el caso de **8b**. Esta sutil diferencia, hace que **8b** presente quiralidad, característica de la que **8a** carece, al poseer un pseudo-plano de reflexión, que atravesaría los átomos O21 y O203. Dada la simetría que presentan los cristales, ambos enantiómeros de **8b** (Esquema 6.11) están presentes en la celda unidad, tratándose así de un racemato.



Esquema 6.11. Representación de los entornos de coordinación pseudo-octaédricos de los dos enantiómeros de **8b** presentes en $8 \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN$.

Las distancias Ni-O y Ni-N (Tabla 6.1) son las esperadas para níquel(II) octaédrico,^{3-8,10-13} y no merecen mayores comentarios. Cabe destacar que la distancia Ni-O más larga de entre los ligandos exógenos corresponde a Ni22-O24, y es más larga incluso que las distancias Ni-O_{acetato puente}. Este hecho está de acuerdo con la asignación del ligando terminal como ácido acético, y no como acetato. Esta interpretación, también se ve avalada por las distancias C-O de este ligando, donde la distancia de enlace C22-O23 [1,304(6) Å] es la más larga de entre los enlaces C-O_{acetato} en este complejo, y se encuentra dentro del rango de los enlaces simples C-O, indicando que el ácido acético terminal se une al metal a través del oxígeno carbonílico. Además, se debe señalar que los ángulos de los puentes Ni-O-Ni son bastante similares.

Tabla 6.1. Principales ángulos ($^\circ$) y distancias de enlace (\AA) para $8 \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN$.*

8a		8b	
Ni11-O101	1,988(3)	Ni21-O201	2,027(3)
Ni11-N101	2,013(4)	Ni21-N201	2,018(3)
Ni11-O103	2,070(3)	Ni21-O203	2,058(3)
Ni11-O11	2,103(3)	Ni21-O21	2,120(3)
Ni11-O11W	2,144(3)	Ni21-O21W	2,120(3)
Ni11-N103	2,155(3)	Ni21-N203	2,132(3)
Ni12-N102	2,013(3)	Ni22-N202	1,996(3)
Ni12-O102	2,040(3)	Ni22-O202	1,991(3)
Ni12-O103	2,071(3)	Ni22-O203	2,075(3)
Ni12-O11	2,097(3)	Ni22-O21	2,077(3)
Ni12-O12W	2,094(3)	Ni22-O24	2,192(3)
Ni12-N104	2,140(3)	Ni22-N204	2,151(4)
Ni11...Ni12	3,1406(9)	Ni21...Ni22	3,1338(9)
C10-O11	1,283(5)	C20-O21	1,282(5)
C10-O12	1,245(5)	C20-O22	1,242(5)
		C22-O24	1,222(6)
		C22-O23	1,304(6)
N101-Ni11-O11	178,43(13)	N201-Ni21-O21	171,52(12)
O103-Ni11-O11W	170,68(11)	O203-Ni21-O21W	167,55(13)
O101-Ni11-N103	174,02(12)	O201-Ni21-N203	171,03(13)
N102-Ni12-O11	173,42(12)	N202-Ni22-O21	174,60(13)
O103-Ni12-O12W	166,54(11)	O203-Ni22-O24	172,03(9)
O102-Ni12-N104	171,08(12)	O202-Ni22-N204	174,00(12)
Ni11-O103-Ni12	98,67(11)	Ni21-O203-Ni22	98,63(11)
Ni11-O11-Ni12	96,77(11)	Ni21-O21-Ni22	96,60(11)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.1 del CD que se adjunta

Finalmente, indicar que las moléculas de agua coordinadas y de solvatación, los ligandos acetato y ácido acético, y los oxígenos fenólicos terminales, dan lugar a un intrincado esquema de enlace hidrógeno, que expande los complejos dinucleares en una cadena doble (Figura 6.3). De esta forma, las moléculas de agua de hidratación se hallan más ligadas en la red cristalina que las de acetonitrilo, lo que justifica que las moléculas de MeCN se pierdan al secar los cristales. Sin embargo, este hecho no debería afectar significativamente la estructura del complejo dinuclear. De hecho, se ha demostrado previamente para compuestos similares, que la naturaleza y/o cantidad de moléculas de solvato (agua, acetonitrilo, metanol) no implica cambios reseñables en la estructura del compuesto metálico.¹⁴ A modo de curiosidad, podemos comentar que en cada una de estas

dobles cadenas interviene tan sólo un tipo de enantiómero, tal y como ocurre en la mostrada en la Figura 6.3.

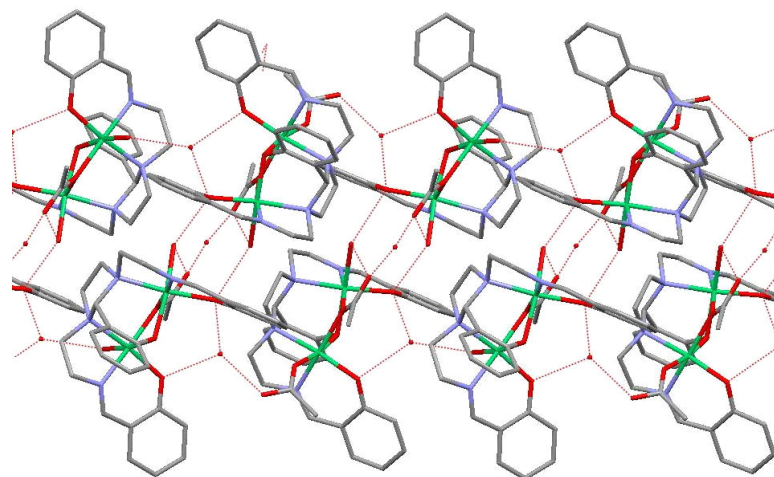


Figura 6.3. Red extendida de $8 \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN$, mostrando la disposición de doble cadena, en la que interaccionan **8a**, uno de los enantiómeros de **8b** y algunas moléculas de solvato.

10 · 2,7H₂O · 1,5MeOH

La Figura 6.4 muestra una visión ORTEP del complejo $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 6.2 y los detalles cristalinos y de refinado en la Tabla 6.16.

Como se mencionó previamente, **10** puede considerarse como el resultado del autoensamblaje de dos fragmentos: $[Ni_2L^1(\mu_2-OCO_2)(MeOH)_2]^-$ (**10a**) y $[Ni_3L^1(\mu_3-OH)(\mu_2-OAc)(H_2O)(MeOH)_2]^+$ (**10b**), a través del ligando carbonato. Esta total asimetría, de nuevo lleva a la existencia de estereoisomería, si bien, una vez más, se trata de cristales racémicos.

En **10a** la base de Schiff actúa como habitualmente hemos visto, añadiendo como puente entre los átomos de níquel un solo átomo del ligando carbonato exógeno (O11), con la sexta posición de coordinación de los centros metálicos ocupada por una molécula de metanol procedente del disolvente de cristalización (O11s, O12s).

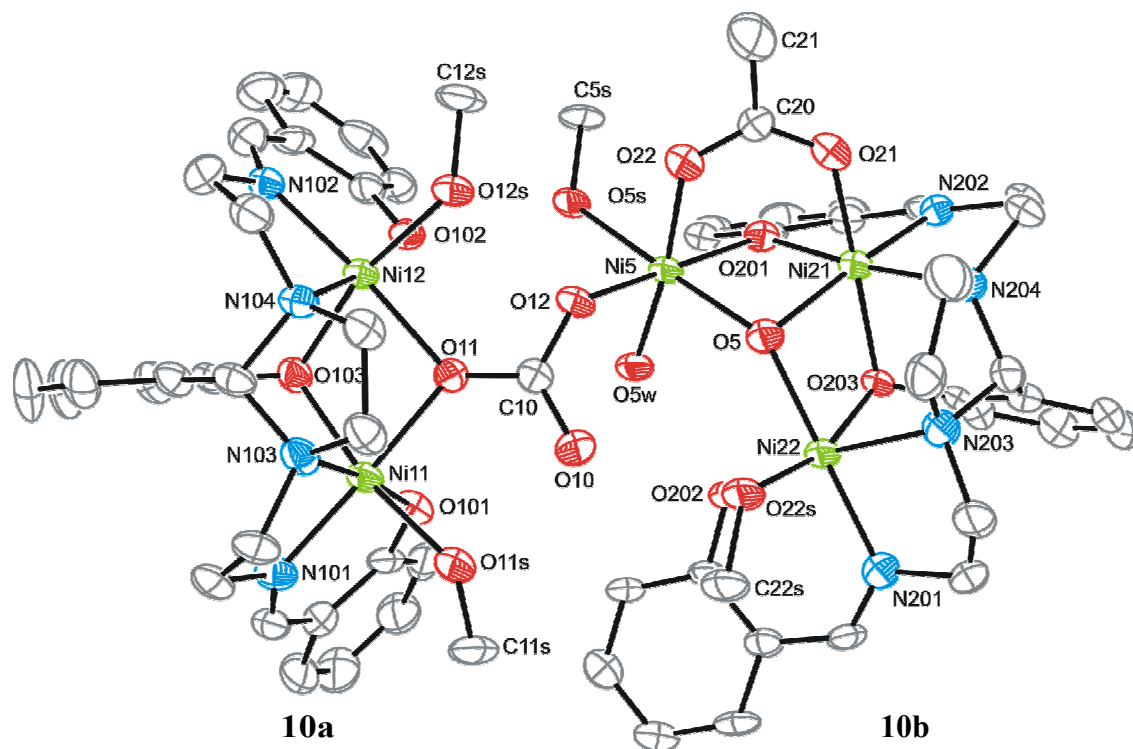


Figura 6.4. Representación ORTEP de **10** (probabilidad 50%). Átomos de hidrógeno y algunas etiquetas se han omitido para mayor claridad. La figura representa uno de los dos enantiómeros presentes en $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$.

En el caso de **10b**, la base de Schiff se comporta como un ligando trinucleante, que aloja un ión níquel en cada uno de sus compartimentos N_2O_2 y, además, un átomo de oxígeno fenólico terminal (O201) se une a un tercer ión níquel(II). Hay que destacar que esta habilidad trinucleante no se había descrito hasta el momento en la bibliografía para este tipo de ligando, ya que había sido invariablemente considerado como dinucleante.^{10-11,14-24} Para soportar este tercer ión metálico, **10b** cuenta con puentes adicionales entre los átomos de níquel: un ligando acetato bidentado, y un dador μ_3 -OH que conecta los tres átomos metálicos. Las tres esferas muestran hexacoordinación, completándose con una molécula de metanol y/o agua del disolvente de cristalización y con un átomo de oxígeno del ligando carbonato de **10a** (O12), que coordinado a Ni5, une así ambos fragmentos, **10a** y **10b**. De este modo, el anión carbonato presenta un modo de coordinación μ_3 bastante inusual para este ligando²⁵ y, al menos en nuestro conocimiento, indocumentado hasta ahora para complejos de níquel.

Tabla 6.2. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **10**·2,7H₂O·1,5MeOH.*

10a		10b			
Ni11-N101	2,017(6)	Ni21-N202	1,995(6)	Ni5-O12	2,096(5)
Ni11-O101	2,007(5)	Ni21-O201	2,001(5)	Ni5-O202	2,057(5)
Ni11-O103	2,060(5)	Ni21-O203	2,102(5)	Ni5-O5S	2,085(5)
Ni11-O11	2,062(5)	Ni21-O5	2,009(5)	Ni5-O5	2,057(5)
Ni11-O11S	2,134(5)	Ni21-O21	2,068(5)	Ni5-O22	2,022(5)
Ni11-N103	2,165(6)	Ni21-N204	2,131(6)	Ni5-O5W	2,033(5)
Ni12-N102	2,010(6)	Ni22-N201	2,041(6)	Ni21···Ni5	2,9572(13)
Ni12-O102	2,040(5)	Ni22-O202	2,019(5)	Ni22···Ni5	3,7882(14)
Ni12-O103	2,045(5)	Ni22-O203	2,047(5)		
Ni12-O11	2,081(5)	Ni22-O5	2,045(5)		
Ni12-O12S	2,106(5)	Ni22-O22s	2,149(6)		
Ni12-N104	2,167(6)	Ni22-N203	2,218(6)		
Ni11···Ni12	3,1139(13)	Ni21···Ni22	3,0261(13)		
N101-Ni11-O11	176,1(2)	N202-Ni21-O5	169,1(2)	O22-Ni5-O5W	172,8(2)
O101-Ni11-N103	173,8(2)	O201-Ni21-N204	173,7(2)	O201-Ni5-O12	172,1(2)
O103-Ni11-O11S	167,8(2)	O203-Ni21-O21	173,8(2)	O5-Ni5-O5S	178,30(19)
N102-Ni12-O11	174,3(2)	N201-Ni22-O5	175,2(2)		
O102-Ni12-N104	172,2(2)	O202-Ni22-N203	170,4(2)		
O103-Ni12-O12S	166,24(19)	O203-Ni22-O22s	163,01(19)	Ni22-O5-Ni5	134,9(3)
Ni11-O103-Ni12	98,7(2)	Ni21-O203-Ni22	93,6(2)	Ni21-O5-Ni22	96,6(2)
Ni12-O11-Ni11	97,48(19)	Ni21-O201-Ni5	93,5(2)	Ni21-O5-Ni5	93,3(2)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.2 del CD que se adjunta.

Como resultado de lo expuesto, los átomos de níquel de **10** se encuentran en entornos N_2O_4 u O_6 (Ni5), con geometrías octaédricas distorsionadas, y conectados por diferentes puentes (Figura 6.5). Así, por un lado, Ni11 y Ni12 (**10a**) están triplemente puenteados por el fragmento NCN imidazolidínico de la base de Schiff, el átomo de oxígeno fenólico O103, y el puente μ_2 -O suministrado por el ligando carbonato. Los dos puentes oxigenados dan lugar a un metalaciclo Ni_2O_2 , con distancias Ni11···Ni12 de unos 3,11 Å y ángulos Ni11-O-Ni12 de aproximadamente 98°.

Por otro lado, los tres átomos de níquel del fragmento **10b** forman un triángulo isósceles distorsionado, con distancias que reflejan el diferente número y naturaleza de los puentes (Esquema 6.12). Así, Ni21 y Ni22 están triplemente puenteados por el grupo NCN , el átomo de oxígeno fenólico O203 y el ligando μ_3 -OH (Figura 6.5), con un ángulo

Ni21-O_{fenólico}-Ni22 (93,6°) significativamente más agudo que el encontrado en **10a** (98,7°). Ni21 y Ni5 se hallan también triplemente puenteados, por el átomo de oxígeno fenólico O201, el ligando μ_3 -OH y el anión acetato actuando en un modo μ - η^1 : η^1 -O,O'. Estos dos átomos metálicos muestran la distancia más corta y ángulos Ni-O-Ni próximos a 93,5°. Además, Ni22 y Ni5 están puenteados a través del grupo hidroxilo, con un ángulo Ni-O-Ni cercano a 135°. Finalmente, los pares Ni11...Ni5 y Ni12...Ni5 (entre los fragmentos **10a**...**10b**) están también puenteados, a través de un único ligando, que en este caso es el carbonato.

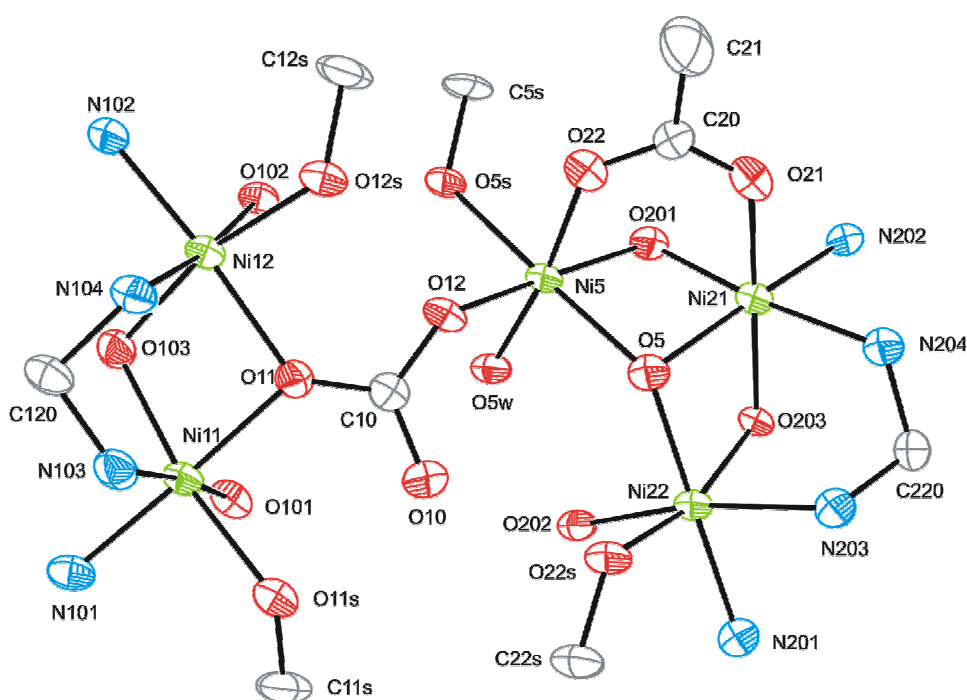
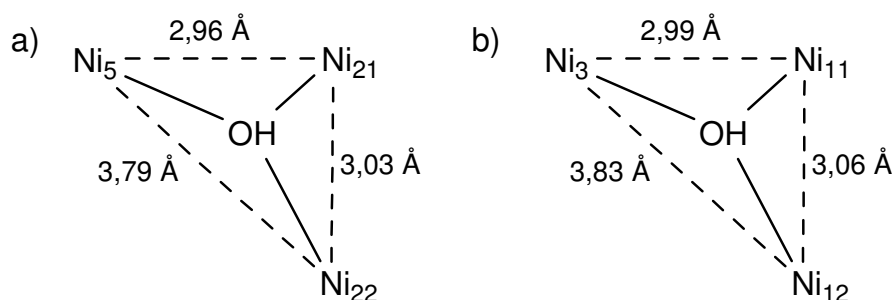


Figura 6.5. Representación ORTEP de las esferas de coordinación de los centros metálicos presentes en el complejo **10**.

De esta manera, este complejo presenta un total de ocho puentes de cinco tipos diferentes: tres puentes μ_2 a través de átomos de oxígeno fenólicos, un ión acetato con modo de coordinación μ_2 - η^1 : η^1 -O,O', un puente μ_3 -OH, un ligando μ_3 -carbonato y dos fragmentos *NCN* procedentes de las base de Schiff. De forma que de este complejo cabe destacar no sólo el gran número y variedad en la naturaleza de los puentes entre átomos de níquel, sino su visible asimetría.



Esquema 6.12. Disposición triangular de los átomos de Ni en: a) **10b**; b) **11**.

$11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$

Una representación ORTEP del complejo **11** se muestra en la Figura 6.6. Las principales distancias y ángulos de enlace se pueden ver en la Tabla 6.3, y algunos detalles cristalinos y del refinado se resumen en la Tabla 6.16.

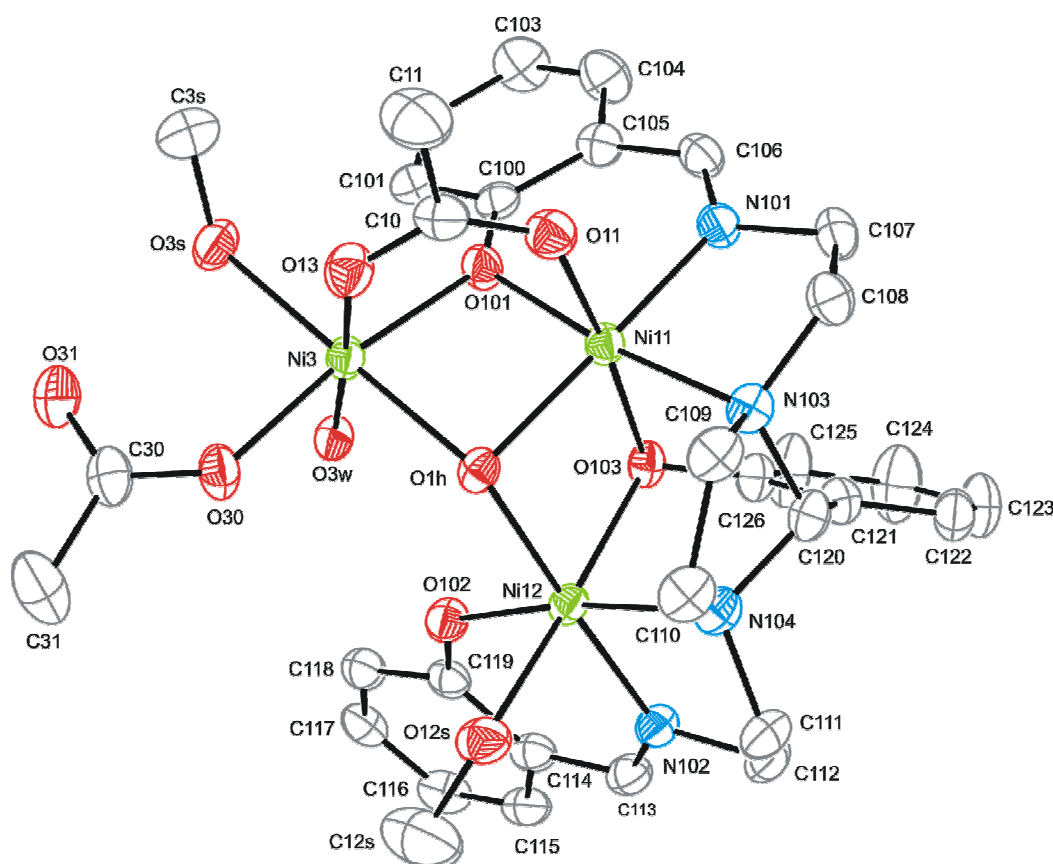


Figura 6.6. Estructura molecular de uno de los estereoisómeros de **11** (50% probabilidad, omitiendo átomos de hidrógeno). En el otro enantiómero, manteniendo la misma disposición espacial para Ni11, Ni12 y $(L^1)^3$, el tercer ión de níquel(II) con sus correspondientes ligandos aparecería desplazado sobre Ni12, mientras Ni11 estaría coordinado a una molécula de metanol.

La celda unidad de $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$ consta de moléculas de $[Ni_3L^1(OAc)_2(OH)(H_2O)(MeOH)_2]$, junto con moléculas de agua y metanol como solvatos. Dada la simetría de los cristales estudiados pero la evidente asimetría del complejo, en la celda unidad se encuentran dos enantiómeros de **11**.

Son muchas las similitudes que podemos encontrar entre la estructura cristalina de **11** y la del fragmento **10b**, pues incluso las mismas moléculas de disolvente se hallan coordinadas a los metales. La principal diferencia entre ambas radica en cómo se llena la vacante de coordinación del tercer átomo de níquel (Ni3 en este caso): un ligando acetato actuando como monodentado en **11** (O30) en vez del átomo de oxígeno (O12) del ión carbonato en **10**. Así, los iones níquel(II) están en entornos hexacoordinados N_2O_4 (Ni11 y Ni12) u O_6 (Ni3), como en el clúster pentanuclear **10**. Del mismo modo, los iones níquel(II) forman un triángulo isósceles distorsionado, con ligandos puente similares y distancias entre los átomos de níquel parecidos a los ya vistos para **10b** (Esquema 6.12, Tabla 6.2). Lógicamente, las separaciones intermetálicas en las aristas triplemente puenteadas (Ni11...Ni12, 3,06 Å y Ni11...Ni3, 2,99 Å) son considerablemente más cortas que en la arista de puente simple (Ni12...Ni3, 3,83 Å).

Tabla 6.3. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$.*

Ni11-N101	1,999(3)	Ni12-N102	2,006(3)	Ni3-O3W	2,046(2)
Ni11-O101	2,005(2)	Ni12-O102	2,011(2)	Ni3-O101	2,050(2)
Ni11-O1H	2,041(2)	Ni12-O1H	2,045(2)	Ni3-O1H	2,082(2)
Ni11-O103	2,119(2)	Ni12-O103	2,093(2)	Ni3-O30	2,070(2)
Ni11-O11	2,105(2)	Ni12-O12S	2,156(2)	Ni3-O3S	2,097(2)
Ni11-N103	2,121(3)	Ni12-N104	2,196(3)	Ni3-O13	2,051(2)
Ni11...Ni12	3,0608(7)	Ni12...Ni3	3,8284(8)	Ni11...Ni3	2,9875(6)
N101-Ni11-O1H	171,63(10)	N102-Ni12-O1H	177,74(10)	O3W-Ni3-O13	177,09(9)
O103-Ni11-O11	172,32(8)	O103-Ni12-O12S	170,67(9)	O101-Ni3-O30	171,66(9)
O101-Ni11-N103	172,92(10)	O102-Ni12-N104	172,28(9)	O1H-Ni3-O3S	178,38(9)
Ni11-O103-Ni12	93,20(8)	Ni12-O1H-Ni3	136,15(12)	Ni11-O101-Ni3	94,91(8)
Ni11-O1H-Ni12	97,03(9)			Ni11-O1H-Ni3	92,87(9)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.3 del CD que se adjunta.

Los ángulos Ni-O-Ni son también comparables con los encontrados en **10**, pero se puede resaltar que el ángulo Ni-O101_{fenolato}-Ni en **11** (94,91°) es ligeramente más abierto que el correspondiente ángulo en **10b** (93,5°), y que el ángulo Ni11-O_{hidróxido}-Ni3 (92,87°)

es el más agudo de los encontrados en los compuestos de níquel descritos hasta el momento en esta memoria.

$12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$

Las principales distancias y ángulos de enlace para este compuesto se recogen en la Tabla 6.4 y los detalles cristalinos y de refinado en la Tabla 6.16. En la Figura 6.7 se muestra un diagrama ORTEP del complejo.

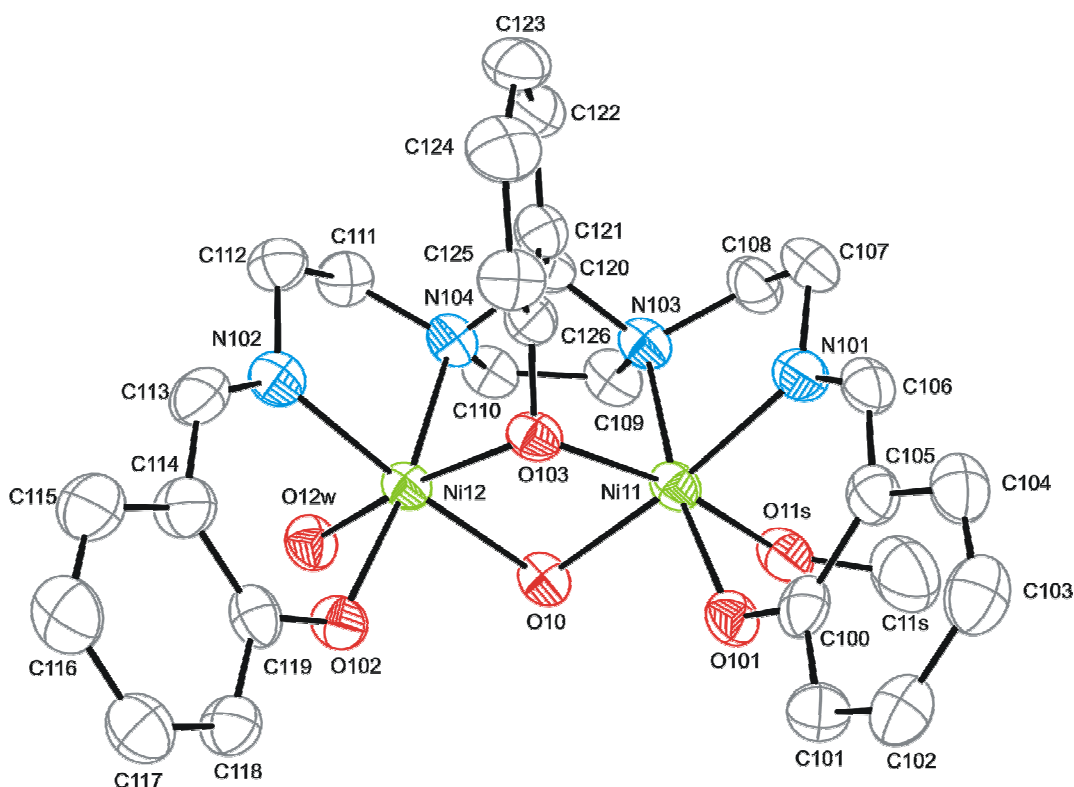


Figura 6.7. Representación ORTEP de uno de los enantiómeros de **12**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

$12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$ contiene en su unidad asimétrica una molécula del complejo dinuclear muestra gran similitud con **8b**, con la salvedad de que el ligando acetato puente ha sido sustituido por un grupo hidroxilo coordinado también como puente y que una molécula de ácido acético ha sido sustituida por una de metanol. Así, también su asimetría conduce a estereoisomería, encontrándose un par de enantiómeros en la celda unidad.

También de nuevo, los átomos de níquel se hallan en entornos pseudo-octaédricos N_2O_4 y triplemente puentados, con una distancia $Ni \cdots Ni$ de 3,0934(8) Å y ángulos

Ni-O-Ni próximos a los 97° . Las distancias y ángulos (Tabla 6.4) no aportan ninguna novedad reseñable sobre lo ya mencionado para **8**, motivo por el cual no se discutirán en mayor profundidad.

Tabla 6.4. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) para $12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$.*

Ni11-N101	2,019(3)	Ni12-N102	2,009(3)
Ni11-O103	2,043(2)	Ni12-O102	2,043(3)
Ni11-O101	2,051(3)	Ni12-O103	2,057(3)
Ni11-O10	2,082(3)	Ni12-O10	2,065(3)
Ni11-O11S	2,102(3)	Ni12-O12W	2,112(3)
Ni11-N103	2,167(3)	Ni12-N104	2,173(3)
Ni11...Ni12	3,0934(8)		
N101-Ni11-O10	173,80(12)	N102-Ni12-O10	174,83(12)
O103-Ni11-O11S	168,00(11)	O103-Ni12-O12W	169,47(11)
O101-Ni11-N103	170,95(11)	O102-Ni12-N104	172,52(11)
Ni11-O103-Ni12	97,94(10)	Ni11-O10-Ni12	96,49(11)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.4 del CD que se adjunta.

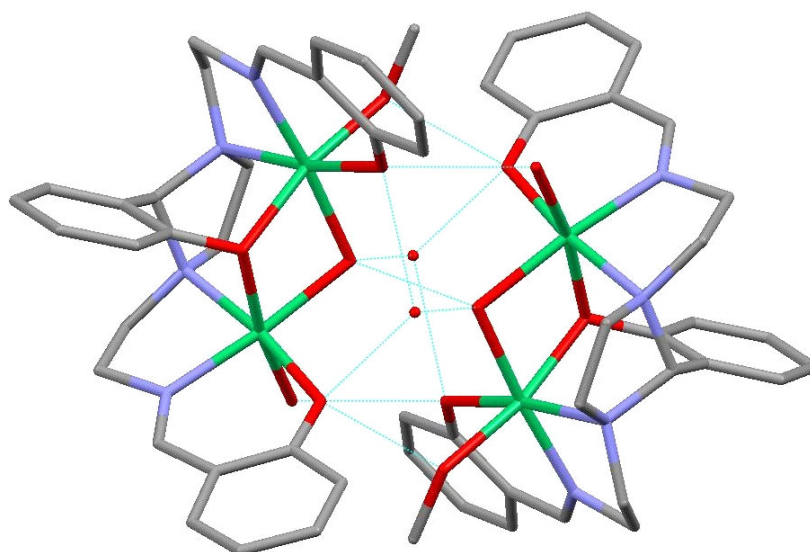


Figura 6.8. Una visión de las interacciones por enlace hidrógeno entre los dos enantiómeros de **12** y algunas de las moléculas de solvatación presentes en $12 \cdot 3H_2O \cdot 1,5MeOH$.

Finalmente, destacar que las molécula de agua y de metanol coordinadas, así como el grupo hidroxilo y los átomos de oxígeno fenólicos terminales, junto con una molécula de agua de hidratación, forman un esquema de enlace hidrógeno que lleva a que dos unidades

dinucleares se asocien, semejando formar un compuesto tetranuclear por unión de unidades dinucleares (Figura 6.8). En este compuesto pseudotetranuclear los átomos de níquel forman un rectángulo, con distancias interdinucleares cercanas a los 4,83 Å. Se debe señalar que estas unidades pseudotetranucleares se unen entre sí por medio de un intrincado esquema de enlace hidrógeno en el que se hallan implicadas todas las moléculas de solvatación (algunas desordenadas y/o con ocupación parcial menor de 1). Dichas interacciones son de mucho más largo alcance que las descritas entre unidades dinucleares, y expanden los pseudodímeros en las tres dimensiones del espacio.

13·H₂O·3MeOH

En la Figura 6.9 se muestra un diagrama ORTEP de **13**. En la Tabla 6.5 se pueden ver sus principales distancias y ángulos de enlace, y en la Tabla 6.16 los datos cristalográficos y características de la toma y tratamiento de los mismos.

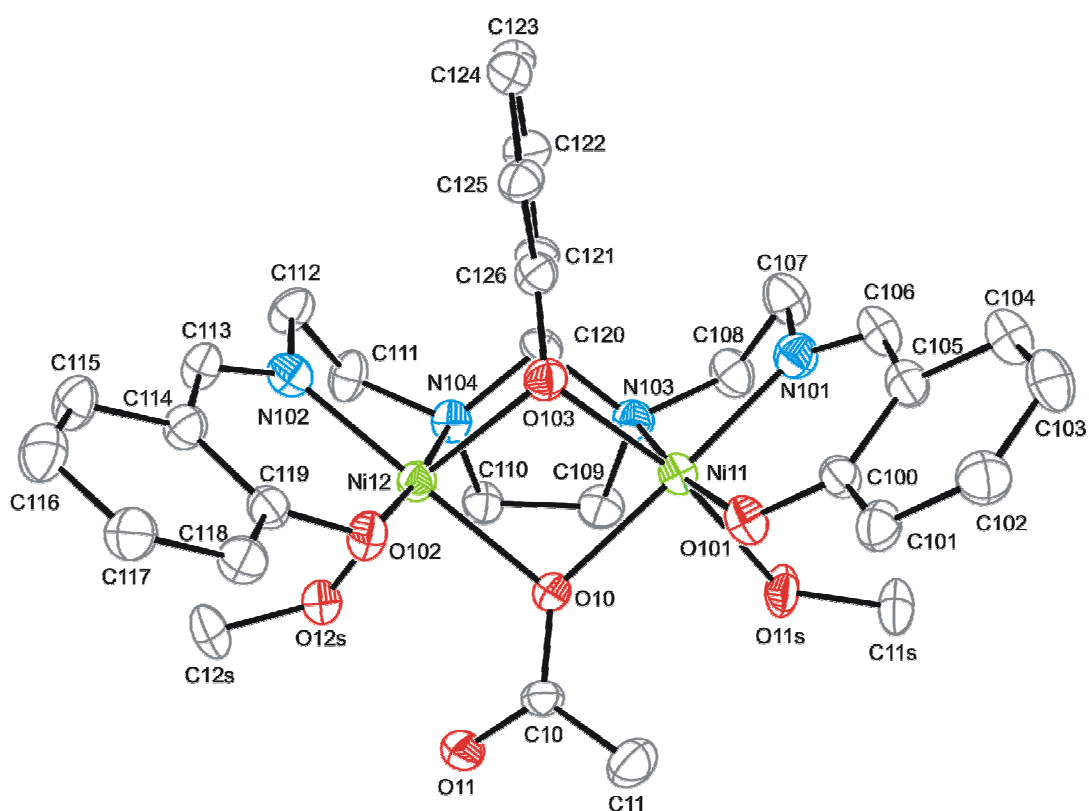


Figura 6.9. Representación ORTEP de **13**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides han sido dibujados al 50% de probabilidad.

13·H₂O·3MeOH contiene en su celda unidad moléculas del complejo dinuclear neutro [Ni₂L¹(OAc)(MeOH)₂], junto con moléculas de agua y metanol como solvatos. Este compuesto es muy semejante a **8a**. Así, los comportamientos coordinativos de (L¹)³⁻ y del ión acetato puente son idénticos, si bien en **13** las esferas de coordinación se completan con moléculas de metanol, en lugar de con moléculas de agua, como ocurre en **8a**. En consecuencia, las geometrías en el entorno de los átomos de níquel, y distancias y ángulos de enlace (Tabla 6.5) no muestran diferencias sobresalientes con respecto a **8a**, y no merecen mayor discusión.

Tabla 6.5. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para **13**·H₂O·3MeOH.*

Ni11-O101	2,010(3)	Ni(12)-N(102)	1,993(4)
Ni11-N101	2,023(4)	Ni(12)-O(102)	2,010(3)
Ni11-O103	2,066(3)	Ni12-O103	2,078(3)
Ni11-O10	2,079(3)	Ni12-O10	2,096(3)
Ni11-O11S	2,165(3)	Ni12-O12S	2,141(3)
Ni11-N103	2,179(4)	Ni12-N104	2,176(4)
Ni11...Ni12	3,136		
N101-Ni11-O10	175,38(14)	N102-Ni12-O10	178,69(14)
O103-Ni11-O11S	166,96(13)	O103-Ni12-O12S	166,13(12)
O101-Ni11-N103	171,87(13)	O102-Ni12-N104	174,72(14)
Ni11-O103-Ni12	98,34(12)	Ni11-O10-Ni12	97,37(12)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.5 del CD que se adjunta.

Sin duda, lo más reseñable de esta estructura cristalina es su homoquiralidad, ya que cristaliza en el grupo espacial quiral $P2_12_12_1$ del sistema ortorrómbico. Esta circunstancia puede resultar extraña dada la total simetría no sólo de los ligandos, sino también de los entornos metálicos en el complejo dinuclear. Sin embargo la orientación que adopta el átomo de oxígeno no coordinado del ligando acetato puente, para formar un enlace hidrógeno con una de las moléculas de metanol coordinadas, hace que el complejo presente quiralidad, aunque tan sólo en estado sólido, tratándose pues en este caso de isomería conformacional y no de estereoisomería. Asimismo, y pese a la falta de predisposición a la quiralidad del compuesto, en el cristal estudiado tan sólo interviene uno de los dos conformeros (en este caso el que muestra interacción entre el acetato puente y la molécula de MeOH de la izquierda, manteniendo la base de Schiff orientada tal y como se

muestra en la Figura 6.9), razón por cual el cristal es homoquiral, y lógicamente, resultado de la resolución espontánea del correspondiente racemato durante la cristalización.²⁶

El esquema de enlace de hidrógeno del complejo da lugar a la formación de cadenas helicoidales de configuración Δ (mano derecha), formadas por uno de los conformeros de **13** y las moléculas de agua y metanol como solvatos, que discurren paralelas a c (Figura 6.10).

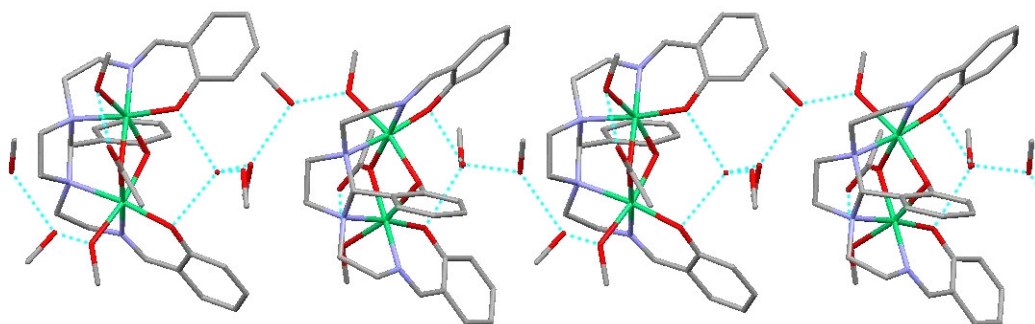


Figura 6.10. Representación de las interacciones por enlace de hidrógeno entre moléculas dinucleares de $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$.

El hecho de que la quiralidad del complejo esté basada en enlaces de hidrógeno, es un fenómeno que puede considerarse como muy poco común, como lo es que este tipo de interacción sea la base de la homoquiralidad de la estructura cristalina de moléculas aquirales,²⁷ pero algo más frecuente si tratamos de moléculas quirales *per se*.²⁸

$14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$

Las principales distancias y ángulos de enlace de $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$ se recogen en la Tabla 6.6, y algunos datos cristalográficos en la Tabla 6.16. En la Figura 6.11 se muestra un diagrama ORTEP del complejo tetranuclear y en la Figura 6.12 una representación del entorno coordinativo de los átomos de níquel.

La celda unidad de este compuesto incluye moléculas del complejo tetranuclear de níquel, $[\{Ni_2L^1(MeOH)_2\}CO_3\{Ni_2L^1(MeOH)\}]$, además de agua y metanol de solvatación. **14** se puede considerar el resultado del ensamblaje de dos unidades dinucleares distintas, $[Ni_2L^1(MeOH)]^+$ (**14a**) y $[Ni_2L^1(MeOH)_2]^+$ (**14b**), unidas por un puente carbonato. Debe señalarse que básicamente toda la base de Schiff, así como los ligandos metanol y los átomos de níquel de la unidad **14b**, se hallan desordenados sobre dos posiciones, con valores de ocupación del 65 y 35%, respectivamente.

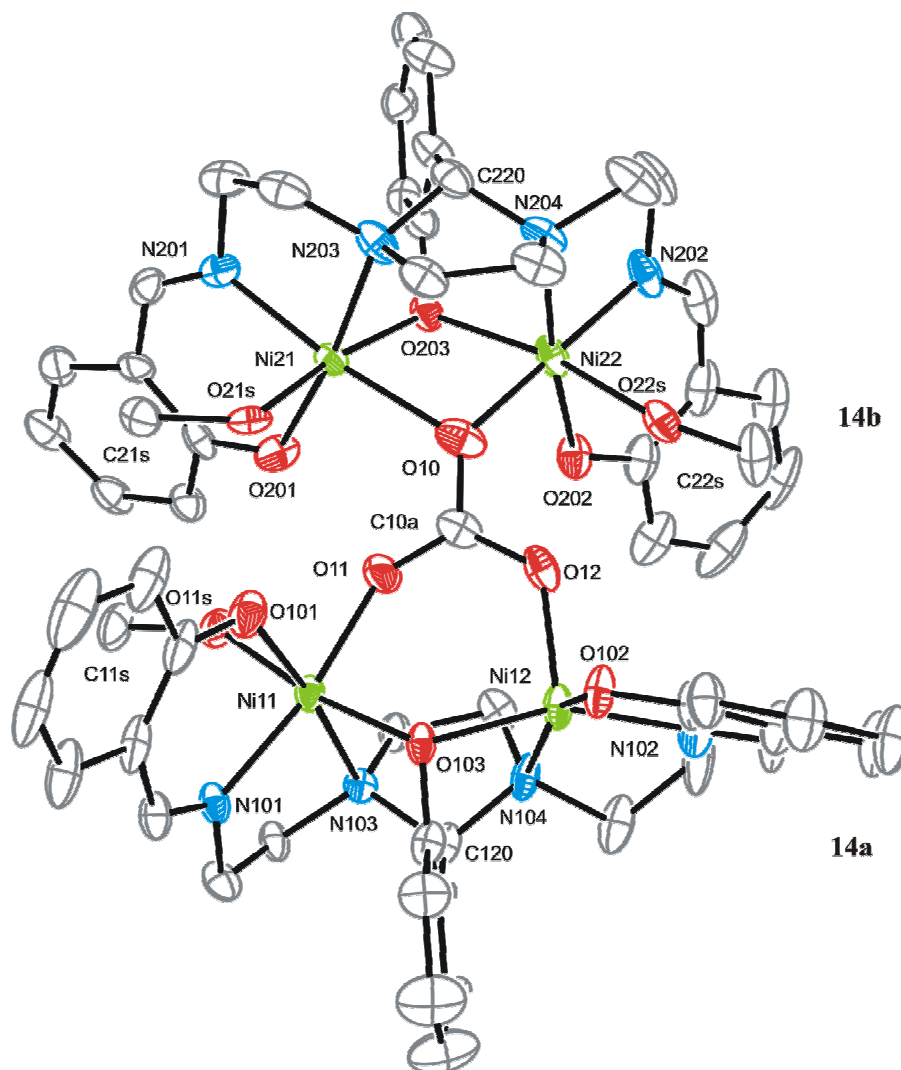


Figura 6.11. Representación ORTEP de **14** (50% probabilidad). Los átomos de hidrógeno, así como las etiquetas de algunos átomos de carbono se han omitido, y en **14b** sólo se muestran las posiciones atómicas con mayor índice de ocupación, para mayor claridad.

En ambas subunidades, **14a** y **14b**, el ligando actúa como en la mayoría de los casos descritos, es decir, como heptadentado y trianiónico, con cada compartimento N_2O_2 alojando un centro metálico, con algunas moléculas de metanol actuando como dadores exógenos. Éstas marcan la diferencia más notable entre ambos cationes, ya que en **14b** sendas moléculas de metanol se unen a cada uno de los centros metálicos, mientras en **14a** sólo uno de los átomos de níquel presenta metanol coordinado. Estas dos unidades se unen a través de un ligando carbonato exógeno, que completa las esferas de coordinación, actuando como puente μ_4 de forma similar a la ya descrita para **2**. Así, ambos centros metálicos de **14b** se hallan hexacoordinados, como ocurre para Ni11 en **14a**, pero Ni12 sólo alcanza la pentacoordinación. Como resultado de esta situación, Ni11, Ni21 y Ni22

poseen ahora en un entorno N_2O_4 , con distancias y ángulos de enlace dentro de lo que cabría esperar para una geometría octaédrica distorsionada. Sin embargo, Ni12 se encuentra en un entorno N_2O_3 , con geometría de pirámide de base cuadrada, tal como refleja el valor del parámetro $\tau = 0,049$. En dicha pirámide, el oxígeno del ligando carbonato (O12) ocupa la posición apical.

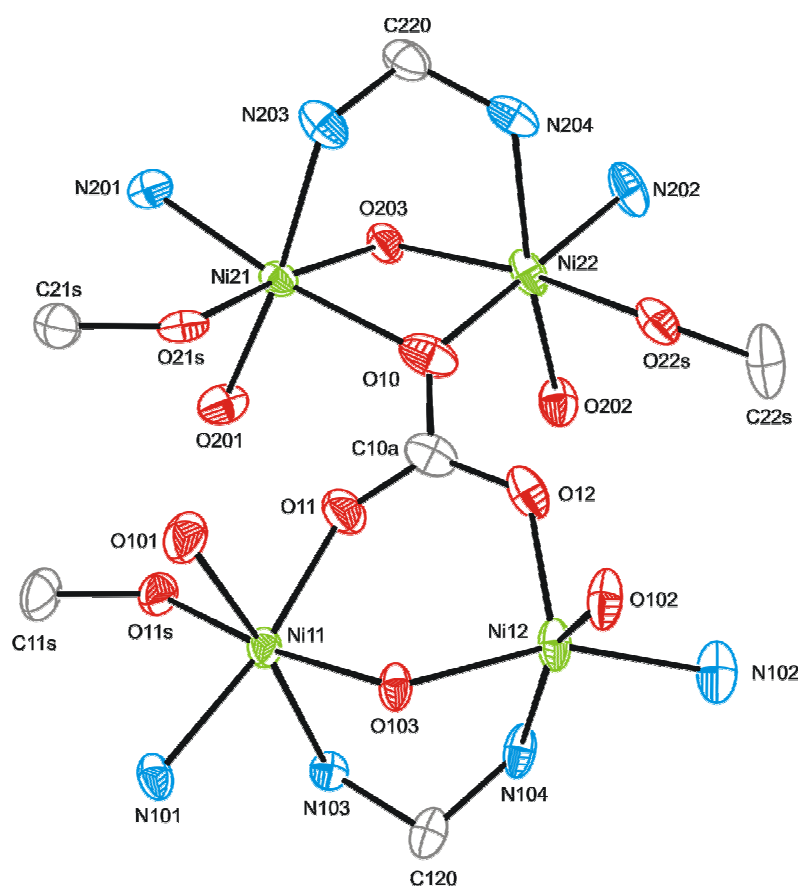


Figura 6.12. Representación ORTEP del entorno coordinativo de los átomos de níquel en **14**.

De acuerdo con lo expuesto, los átomos de níquel de **14** conforman un rectángulo irregular, cuyas distancias (Tabla 6.6) reflejan el número y naturaleza de los puentes existentes entre ellos:

- a) Los pares $Ni11 \cdots Ni12$ y $Ni21 \cdots Ni22$, que muestran distancias próximas a 3 Å, se hallan triplemente puenteados, siendo dos de los puentes suministrados por la base de Schiff (grupo NCN y oxígeno fenólico endógeno del brazo central), como habitualmente. El tercer puente corresponde al ligando carbonato, que

actúa como ligando $\mu_2:\eta^1:\eta^1-O,O'$ entre Ni11 y Ni12 y como μ_2-O entre Ni21 y Ni22, y que explica la diferencia entre ambas distancias.

Tabla 6.6. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para $14\cdot4,75H_2O\cdot2MeOH$.*

Ni11-O11	1,985(5)		
Ni11-N101	2,001(5)		
Ni11-O101	2,018(5)		
Ni11-O103	2,023(4)		
Ni11-O11S	2,154(5)		
Ni11-N103	2,160(5)		
Ni12-O102	1,959(4)		
Ni12-O12	1,975(5)		
Ni12-N102	1,983(5)		
Ni12-O103	2,009(4)		
Ni12-N104	2,177(5)		
Ni21-O201	2,004(5)	Ni1'-O201	2,145(7)
Ni21-N201	2,027(9)	Ni1'-N21	2,019(18)
Ni21-O203	2,041(8)	Ni1'-O23	2,043(14)
Ni21-O10	2,160(6)	Ni1'-O10	1,838(7)
Ni21-O21S	2,166(10)	Ni1'-O1S'	2,09(2)
Ni21-N203	2,173(13)	Ni1'-N23	2,19(2)
Ni22-O10	1,976(5)	Ni2'-O10	2,240(7)
Ni22-O202	1,996(9)	Ni2'-O22	2,008(19)
Ni22-N202	2,008(11)	Ni2'-N22	1,98(3)
Ni22-O203	2,081(8)	Ni2'-O23	2,055(14)
Ni22-N204	2,165(11)	Ni2'-N24	2,15(2)
Ni22-O22S	2,180(10)	Ni2'-O2S'	2,156(18)
Ni11...Ni12	3,4128(15)		
Ni21...Ni22	3,125(4)	Ni1'...Ni2'	3,114(7)
Ni11...Ni21	4,775(3)		
Ni12...Ni22	5,305(4)		
O11-Ni11-N101	169,7(2)		
O103-Ni11-O11S	169,53(18)		
O101-Ni11-N103	173,56(19)		
O102-Ni12-O12	100,03(19)		
N102-Ni12-O103	156,0(2)		
O102-Ni12-N104	158,8(2)		
Ni11-O103-Ni12	115,7(2)		
N201-Ni21-O10	172,0(3)	N21-Ni1'-O10	170,0(6)
O203-Ni21-O21S	169,2(3)	O23-Ni1'-O1S'	173,4(8)
O201-Ni21-N203	173,1(4)	O201-Ni1'-N23	163,5(6)
O10-Ni22-N202	177,1(4)	O10-Ni2'-N22	172,4(7)
O202-Ni22-N204	173,0(4)	O22-Ni2'-N24	174,4(8)
O203-Ni22-O22S	164,3(3)	O23-Ni2'-O2S'	164,5(7)
Ni21-O203-Ni22	98,6(3)	Ni1'-O23-Ni2'	98,9(6)
Ni22-O10-Ni21	98,0(2)	Ni1'-O10-Ni2'	99,1(3)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.6 del CD que se adjunta.

- b) Los pares de átomos Ni11...Ni21 y Ni12...Ni22, puenteados a través del ligando carbonato, actuando como puente $\mu_2:\eta^1:\eta^1-O,O'$ en un modo *syn-anti*, se encuentran a distancias lógicamente más largas, próximas a los 5 Å.
- c) Finalmente indicar que también existen interacciones cruzadas entre los pares Ni11...Ni22 y Ni12...Ni21 a través del grupo carbonato en disposición *anti-anti*.

15·7,5H₂O

Las principales distancias y ángulos de enlace para 15·7,5H₂O se recogen en la Tabla 6.7, mientras algunos datos cristalinos y de refinado se listan en la Tabla 6.16. La Figura 6.13 muestra un diagrama ORTEP del compuesto. Dada la complejidad de la molécula, en la Figura 6.14 se muestran las esferas de coordinación de los metales, dejando sólo aquellos átomos de carbono que forman parte de los puentes intermetálicos.

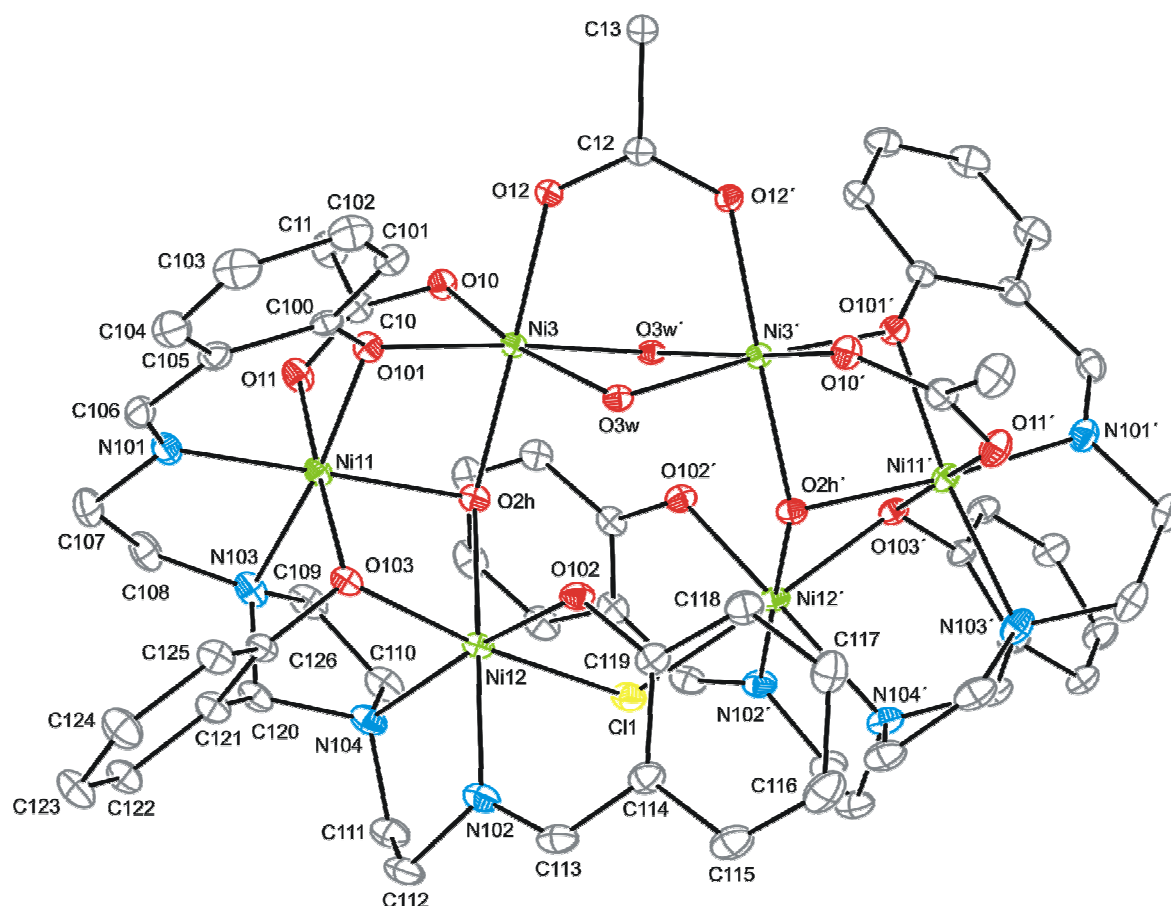


Figura 6.13. Representación ORTEP de 15. Las etiquetas de los átomos de carbono de la unidad simétrica, así como los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

Este compuesto está formado por moléculas neutras de $[\{Ni_3L^1(OAc)(OH)\}_2Cl(OAc)(H_2O)_2]$ y agua de hidratación. La estructura cristalina muestra que **15** es un compuesto hexanuclear de níquel, que puede ser entendido como formado por acoplamiento de dos cationes trinucleares $[Ni_3L^1(OAc)(OH)]^+$, unidos a través de diversos puentes, facilitados por los aniones cloruro y acetato, junto con dos moléculas de agua. Dichas unidades trinucleares son totalmente equivalentes, puesto que el compuesto tiene simetría C_{2v} , ya que un eje cristalográfico de orden dos contiene a la cadena carbonada del acetato y al ión cloruro. De esta forma la unidad asimétrica sólo contiene media molécula del ligando, generándose los restantes átomos por la operación de simetría correspondiente, siendo denotados con el símbolo ' (Figuras 6.13 y 6.14).

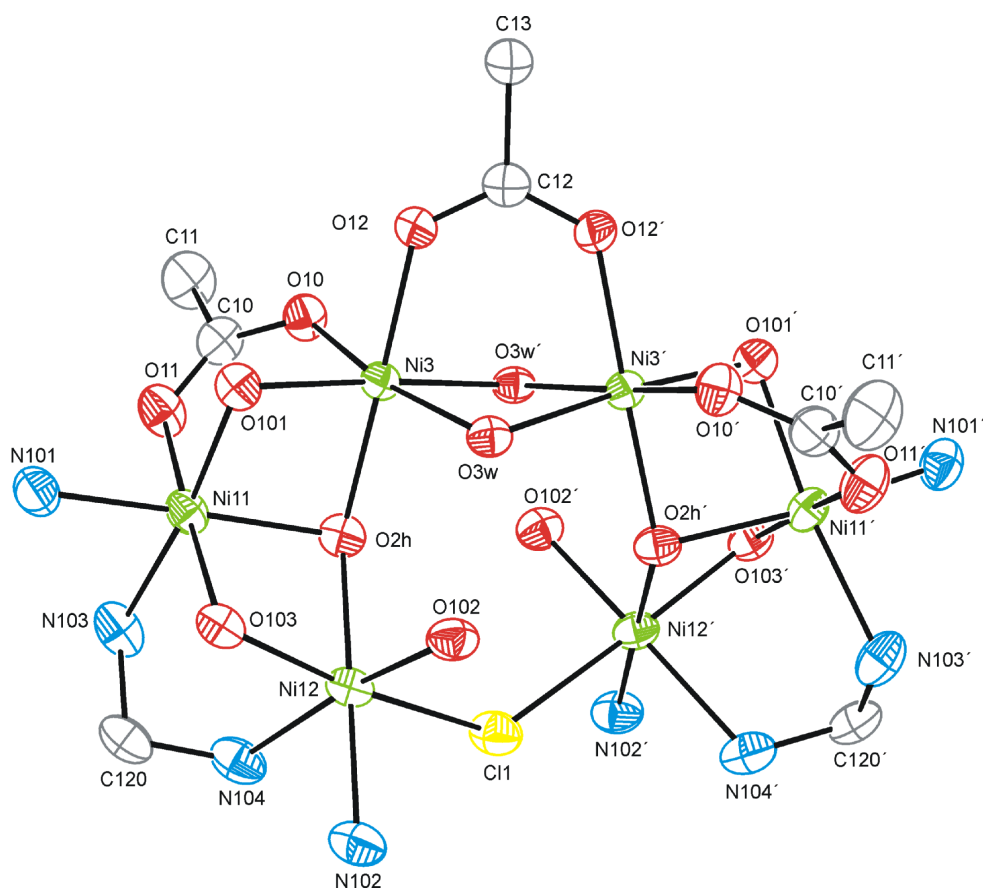


Figura 6.14. Representación ORTEP de las esferas de coordinación de los átomos de níquel en **15**. Los átomos de carbono, excepto los correspondientes a puentes, y los de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

Cada una de estas unidades $[Ni_3L^1(OAc)(OH)]^+$ se asemeja mucho a los correspondientes fragmentos trinucleares encontrados para **10b** y **11**. Así, una vez más en cada fragmento trinuclear la base de Schiff actúa como trinucleante, suministrando el típico entorno N_2O_2 a dos de los átomos de níquel y coordinándose a un tercer átomo de níquel (Ni3) a través de un oxígeno fenólico de uno de sus brazos externos (O101). Además, también en este caso, un ligando acetato actúa como puente $\mu_2-\eta^1:\eta^1-O,O'$ entre Ni3 y Ni11, existiendo también un puente μ_3-OH (O2h), que une los tres centros metálicos de la misma unidad.

Tabla 6.7. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **15**·7,5H₂O.*

Ni11-N101	2,002(2)	Ni3-O12	2,0185(17)
Ni11-O101	2,0080(17)	Ni3-O101	2,0496(17)
Ni11-O2H	2,0369(18)	Ni3-O2H	2,0657(18)
Ni11-O11	2,0755(18)	Ni3-O10	2,0381(17)
Ni11-O103	2,0844(17)	Ni3-O3W	2,0654(17)
Ni11-N103	2,107(2)	Ni3-O3W'	2,1409(17)
Ni12-N102	2,032(2)	Ni11...Ni12	3,0341(8)
Ni12-O102	2,0371(17)	Ni11...Ni3	2,9512(6)
Ni12-O103	2,0415(17)	Ni12...Ni3	3,8407(10)
Ni12-O2H	2,0848(17)	Ni12...Ni12'	4,5001(11)
Ni12-N104	2,210(2)	Ni3...Ni3'	3,1107(8)
Ni12-Cl1	2,4666(6)		
N101-Ni11-O2H	169,84(8)	Ni11-O103-Ni12	94,67(7)
O11-Ni11-O103	176,54(7)	Ni11-O2H-Ni12	94,80(7)
O101-Ni11-N103	173,34(8)	Ni12-Cl1-Ni12'	131,62(4)
N102-Ni12-O2H	177,67(8)	Ni11-O101-Ni3	93,32(7)
O102-Ni12-N104	169,7(7)	Ni11-O2H-Ni3	92,00(7)
O103-Ni12-Cl1	171,81(5)	Ni12-O2H-Ni3	135,45(9)
O12-Ni3-O2H	176,54(7)	Ni3-O3W-Ni3'	95,37(7)
O10-Ni3-O3W	168,61(7)		
O101-Ni3-O3W'	174,23(7)		

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.7 del CD que se adjunta. Operación de simetría ' = -x+1, y, -z+3/2.

Asimismo, los centros metálicos de cada una de las unidades trinucleares forman un triángulo isósceles distorsionado, con los mismos puentes implicados que en **10b** y **11**, y, por lo tanto, con distancias Ni...Ni muy similares (Tabla 6.7). La conexión de ambos

cationes $[Ni_3L^1(OAc)(OH)]^+$ a través de diversos puentes, que completan las esferas de coordinación de los centros metálicos, lleva a que se forme un metalacilo poco común de doce miembros, del tipo $CINi_6O_5$. Así, Ni3 y Ni3' se hallan también triplemente puenteados, a través de un ligando acetato $\mu_2-\eta^1:\eta^1-O,O'$ y dos moléculas de agua μ_2-O , mientras Ni12 y Ni12' se encuentran únicamente unidos a través del ión cloruro puente. Como resultado, todos los átomos de níquel presentan entornos hexacoordinados N_2O_4 (Ni11), N_2O_3Cl (Ni12) u O_6 (Ni3), con geometrías octaédricas distorsionadas, tal como indican las distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de níquel (Tabla 6.7).

Finalmente, debemos señalar que si bien este compuesto hexanuclear no es el único de esta nuclearidad, sí es poco habitual su disposición, puesto que el uso de bloques trinucleares en el ensamblaje de complejos hexanucleares aún es poco habitual hasta el momento en la bibliografía, y atañe principalmente a tectones de cobre.²⁹⁻³⁰

Estudios magnéticos

Se estudiaron las propiedades magnéticas de $8 \cdot 3,25H_2O$, $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, $12 \cdot 3H_2O$, $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ y $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$ en el intervalo de temperaturas 2-300 K. $8 \cdot 3,25H_2O$, $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ son dinucleares, mientras los demás son compuestos clúster que contienen entre tres y cinco átomos de níquel. En primer lugar trataremos los compuestos dinucleares, puesto que resultan los más sencillos de analizar. Además, indicar que no existe una ecuación simple que permita abordar el tratamiento magnético para compuestos con un número de núcleos paramagnéticos mayor de cuatro, por lo que se ha recurrido a utilizar el programa MAGPACK³¹ en todos los casos. Se debe señalar que este programa hace uso del Hamiltoniano de espín $H = -2\sum J_{ij}S_iS_j$. Sin embargo, para mantener la uniformidad a lo largo de este trabajo, todos los valores de J han sido transformados como si fuesen función del Hamiltoniano $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$.

Compuestos dinucleares

Tal como demuestran los datos cristalográficos, $8 \cdot 3,25H_2O$ está compuesto de dos complejos dinucleares distintos, **8a** y **8b**, por lo cual sus propiedades magnéticas corresponderán a un promedio de las propiedades de ambos.

La gráfica de $\chi_M T$ versus T para $8 \cdot 3,25H_2O$ (Figura 6.15), con datos referidos a dos

átomos de níquel, muestra que el valor de $\chi_M T$ a 300 K ($2,51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) es mayor que el esperado para dos iones níquel(II) no acoplados con $g = 2$ ($2,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Este valor aumenta al disminuir la temperatura hasta alcanzar un máximo a 15 K, para luego decrecer con la temperatura. Así, el comportamiento observado está de acuerdo con la presencia de especies dinucleares de níquel(II) con acoplamiento ferromagnético intramolecular, atribuyéndose el decrecimiento en $\chi_M T$ a baja temperatura a interacciones interdinucleares antiferromagnéticas (J'), y/o al desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental.

Este acoplamiento ferromagnético se ve corroborado por medidas de magnetización a campo variable y a 2 K (Figura 6.16), donde la curva de magnetización tiende a 3,5 a 5 T sin alcanzar la saturación, lo que sugiere un estado fundamental $S = 2$. Sin embargo, la magnetización reducida no sigue la ley de Brillouin para un estado $S = 2$ incluso considerando un valor de $g = 2$, lo que podría indicar la existencia de ZFS.

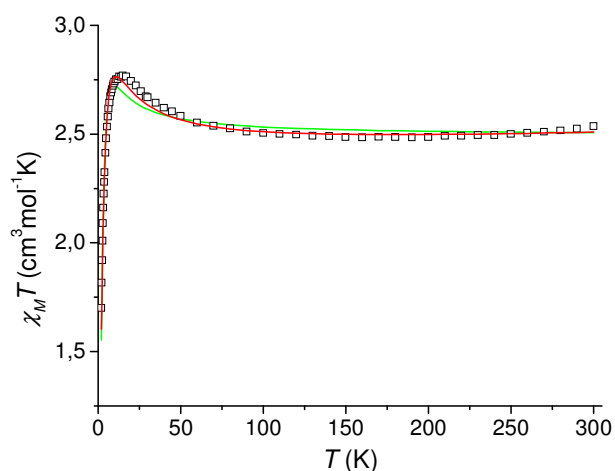


Figura 6.15. Representación de $\chi_M T$ vs T para $8 \cdot 3,25H_2O$: \square : datos experimentales; líneas sólidas: mejor ajuste incluyendo: — sólo el parámetro D_{Ni} ; — ambos parámetros (J y D_{Ni}).

De acuerdo con lo expuesto, en un primer intento de interpretar los datos magnéticos, se trató la curva de susceptibilidad con el programa MAGPACK, incluyendo el parámetro D_{Ni} , que en última instancia es el causante del ZFS del estado fundamental. Con este modelo, el mejor ajuste de los datos experimentales (Figura 6.15, curva verde) genera los parámetros $J = 1,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,23$, $|D_{Ni}| = 6,56 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 3,78 \times 10^{-4}$). Este ajuste reproduce de forma bastante pobre la región de la curva entre 10 y 50 K.

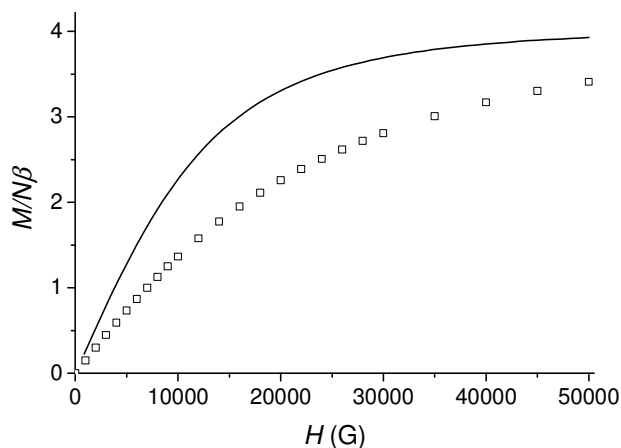


Figura 6.16. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2 K para $8 \cdot 3,25H_2O$: \square : datos experimentales; línea sólida: ley de Brillouin para $S = 2$ y $g = 2,0$

A la vista de este resultado, en un segundo intento de ajustar los datos magnéticos se incluyeron el desdoblamiento a campo nulo (D_{Ni}) y las interacciones intermoleculares (J'). Este modelo muestra una mejor concordancia de los datos teóricos y experimentales (Figura 6.15, curva roja), y conduce a los valores de los parámetros $J = 4,2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,20$, $|D_{Ni}| = 5,9 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0,42 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 2,29 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 1,84 \times 10^{-5}$), lo que parece indicar que las interacciones a través de la extensa red de enlace hidrógeno que muestra este compuesto no son despreciables a nivel magnético.

Las gráficas de $\chi_M T$ versus T para $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ se representan en la Figura 6.17 y, al igual que en $8 \cdot 3,25H_2O$, la forma de las curvas está de acuerdo con la existencia de un acoplamiento ferromagnético intramolecular, con interacciones interdinucleares antiferromagnéticas y/o desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental $S = 2$. Dicho estado fundamental es corroborado por las curvas de $M/N\beta$ vs H a 2 K (Figura 6.18).

$12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ son magnéticamente comparables con $8 \cdot 3,25H_2O$, y, además, en su estructura poseen asociación por enlace hidrógeno entre las unidades dinucleares. Por lo tanto, se procedió a tratar los datos magnéticos de estos compuestos con un modelo que incluye los parámetros D_{Ni} y J' , tal como para $8 \cdot 3,25H_2O$. Los mejores ajustes de los datos experimentales conducen a los valores de los parámetros que se muestran en la Tabla 6.8.

6.1 Acetato-complejos de níquel derivados de H_3L^1

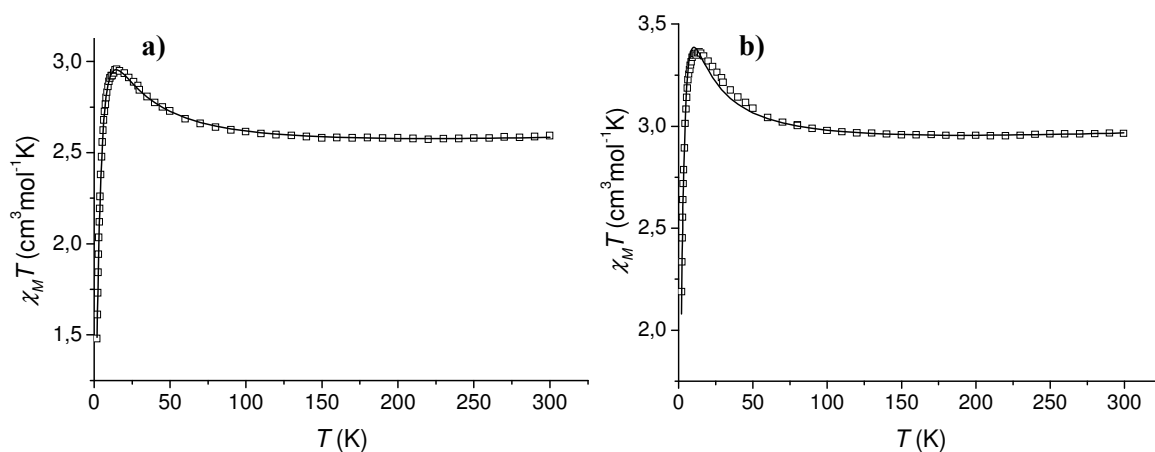


Figura 6.17. Representación de $\chi_M T$ vs T para: a) $12 \cdot 3H_2O$; b) $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$. \square : datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste (valores en Tabla 6.8).

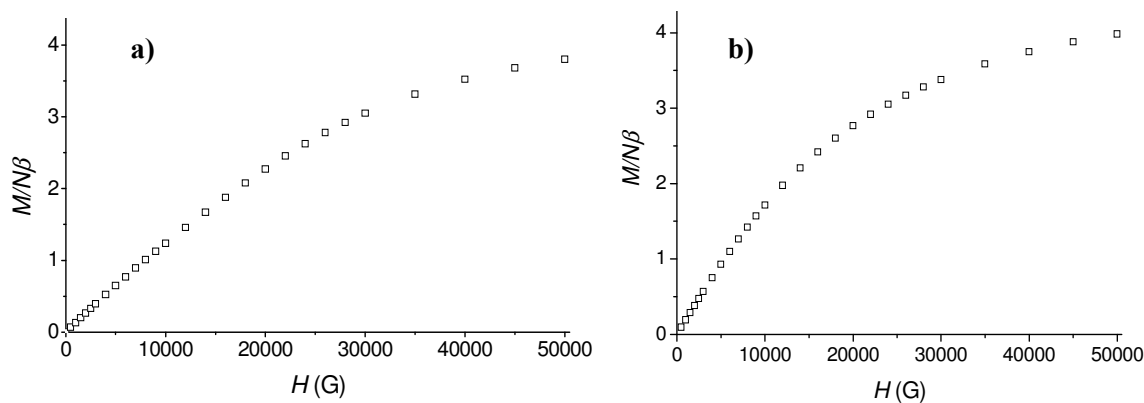


Figura 6.18. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2K para: a) $12 \cdot 3H_2O$; b) $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$.

Tabla 6.8. Parámetros obtenidos por ajuste de los datos magnéticos de $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$.

Compuesto	J / cm^{-1}	g	$ D_{Ni} / \text{cm}^{-1}$	J / cm^{-1}	$TIP / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	R^a
$12 \cdot 3H_2O$	8,0	2,21	5,59	-0,63	$3,0 \times 10^{-4}$	$7,19 \times 10^{-6}$
$13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$	5,1	2,38	5,50	-0,39	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-4}$

$$^a R = \frac{\sum(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2}{\sum(\chi_M T_{\text{exp}})^2}$$

Como los tres complejos dinucleares son ferromagnéticos, se hicieron algunos intentos para racionalizar los valores de J encontrados. Ante todo, se debe recordar que las estructuras cristalinas de $8 \cdot 3,25H_2O$, $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$ muestran que los átomos de níquel están triplemente puenteados, de forma que todos contienen un core Ni_2O_2 , además del puente NCN .

En la bibliografía existen al menos tres publicaciones que intentan correlacionar el ángulo Ni-O-Ni (α) con el valor de J en complejos dinucleares de níquel con un metalacido Ni_2O_2 , sin ningún otro puente adicional,³²⁻³⁴ siendo una de ellas un estudio cuántico *ab initio*.³⁴ La primera de las correlaciones hace uso de ligandos macrocíclicos, ocurriendo la ortogonalidad accidental a aproximadamente 97° .³² La segunda correlación no es lineal,³³ y los autores proponen que el acoplamiento ferromagnético es posible para ángulos Ni-O-Ni menores de $93,5^\circ$ y, finalmente, el estudio teórico indica que el ferromagnetismo debe darse en compuestos con ángulos entre 85 y 102° .

Algunos parámetros magnetoestructurales para **8**·3,25H₂O, **12**·3H₂O y **13**·H₂O·3MeOH se muestran en la Tabla 6.9. En ella se puede ver que, en nuestro caso, sólo el estudio teórico podría justificar que los tres complejos fuesen ferromagnéticos, puesto que las dos correlaciones experimentales marcan una ortogonalidad accidental para ángulos menores que los que presentan nuestros compuestos.

Tabla 6.9. Algunos parámetros magnetoestructurales para **8**·3,25H₂O, **12**·3H₂O y **13**·H₂O·3MeOH.

Compuesto	$\alpha(\text{Ni-O}_{\text{ph}}\text{-Ni}) / ^\circ$	$\alpha(\text{Ni-O}_x\text{-Ni}) / ^\circ$ ^a	$d(\text{Ni}\cdots\text{Ni}) / \text{Å}$	J / cm^{-1}
8 ·3,25H ₂ O*	98,67	96,77	3,137	4,2
12 ·3H ₂ O	97,94	96,49	3,093	8,0
13 ·H ₂ O·3MeOH	98,34	97,37	3,136	5,1

*ángulos y distancias promedio; ^a O_x puede ser oxígeno procedente de acetato (**8**, **13**) o hidroxilo (**12**).

Puesto que los tres estudios previamente publicados apuntan a la dependencia del parámetro J con el ángulo Ni-O-Ni, pero no se ponen de acuerdo en el ángulo al cual ocurre la ortogonalidad accidental, se llevó a cabo una revisión bibliográfica de complejos dinucleares de níquel(II) caracterizados cristalográficamente y magnéticamente, que contienen sólo un doble puente $\mu_2\text{-O}$ (Tabla 6.10),^{13,32-33,35-48} para intentar comprobar si los resultados experimentales previamente descritos arrojan luz sobre esta cuestión.

Cuando el valor de J se representa en función de la media del ángulo Ni-O-Ni (Figura 6.19), parece claro que la contribución antiferromagnética aumenta notablemente para ángulos mayores de 102° , pero también resulta patente que el ángulo α no parece ser el único factor que afecta el superintercambio magnético. Es decir, a la vista de los datos recopilados no parece existir una correlación simple entre el valor de J y el ángulo del

puente, incluso en aquellos casos donde el acoplamiento magnético ocurre únicamente a través del plano ecuatorial.^{13a,35-40,42-45} De hecho, sólo cuatro de los complejos incluidos en la Tabla 6.10 muestran acoplamiento ferromagnético.^{35,41,48} Esta interacción ferromagnética se puede justificar fácilmente en el caso de dos de los complejos: uno de ellos⁴⁸ con un ángulo Ni-O-Ni de tan solo 91,45 °, y otro que muestra una distribución apical-basal/basal-apical de los puentes oxigenados.⁴¹ Sin embargo, el ferromagnetismo no parece tener una explicación evidente en los otros dos casos,³⁵ ya que se trata de compuestos con una estructura y ángulos Ni-O-Ni muy similares a otro³⁶ que presenta un acoplamiento global antiferromagnético.

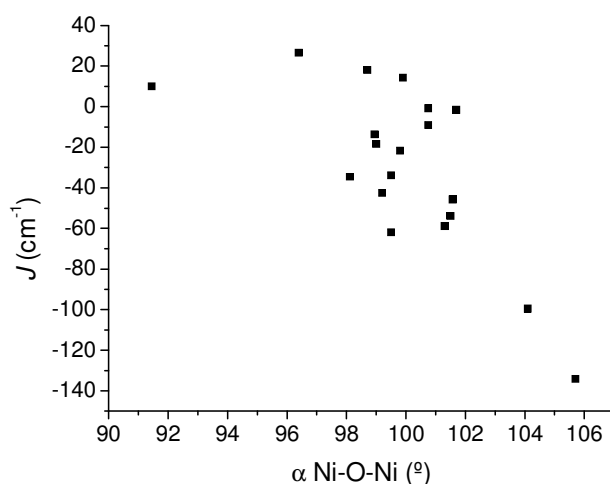


Figura 6.19. Una representación de J vs α (Ni-O-Ni) para los complejos dinucleares de níquel mencionados en la Tabla 6.10, con un core Ni_2O_2 .

Así pues, la simple presencia del doble puente oxo no parece justificar el comportamiento magnético de nuestros compuestos, lo cual es lógico si tenemos en cuenta que éstos presentan una unión adicional NCN , como ya se comentó. De acuerdo con esto, se realizó una búsqueda de complejos dinucleares de níquel con un puente $\mu-\eta^1:\eta^1-NCN$, además del core Ni_2O_2 , como mecanismo para el intercambio magnético. Como el número de compuestos descritos de este tipo es muy pequeño,^{10,49} se extendió la búsqueda a compuestos con puente adicional $\mu-\eta^1:\eta^1-OCO$ (Tabla 6.11), que en principio podría ser bastante comparable a nivel magnético.⁵⁰⁻⁵³

Tabla 6.10. Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales para complejos que contienen un core Ni_2O_2 .

Complejo ^a	Ni-O _{ph} / Å	Ni-O _{ph} -Ni / °	Tipo de ligando	Geometría	J^b / cm ⁻¹	Ref.
[Ni ₂ (ips) ₂ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂]	1,983(1), 2,053(1)	96,4(1)	acíclico	Oh	+26,4	35
[Ni ₂ (H ₂ L ²)(H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂	2,017(1), 2,021(1)	98,12(6)	acíclico	Oh	-34,6	36
[Ni(ps)(NO ₃) ₂ (2-pic)] ₂	2,002(3), 2,060(3)	98,7(1)	acíclico	Oh	+18	35
[Ni ₂ (Hhsae) ₂ (OAc) ₂ (MeOH) ₂]	2,0160(9), 2,0530(9)	98,95(4)	acíclico	Oh	-13,8	37
[Ni(ips)(NO ₃) ₂ (DMF)] ₂	1,990(2), 2,065(1)	99,0(1)	acíclico	Oh	-18,4	35
[Ni ₂ L ⁴ (NCS) ₂ (H ₂ O) ₂]	2,047(2), 2,032(3)	99,2(1)	macrocíclico	Oh	-42,6	38
[Ni ₂ L ⁴ (H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂	2,031	99,5	macrocíclico	Oh	-34	38,39
[Ni ₂ (L ^A) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₂	2,017	99,5	acíclico	Oh	-62	13a
[Ni ₂ (L ^C) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₂	2,028, 2,041	99,6	acíclico	Oh	-34	13a
[Ni ₂ (L ⁵ -H) ₂](ClO ₄) ₂	1,988(4), 1,993(4)/ 1,993(4), 1,977(4)	99,75(16) 99,86(15)	acíclico	Pbc	-21,84	40
[Ni ₂ (HL ⁶)(MeOH) ₂](ClO ₄) ₂	2,019(3)	99,9(1)	acíclico	Oh ^c	+14,2	41
[Ni ₂ (HL ⁷) ₂ Cl ₂ (MeOH) ₂]	2,017(2), 2,024(2)	100,75(8)	acíclico	Oh	-9,2	42
[Ni ₂ L ⁴ (MeOH) ₂ (ClO ₄) ₂]	2,028(4), 2,027(3)	101,3(1)	macrocíclico	Oh	-59	38,43
[Ni ₂ (H ₂ L ⁸)(H ₂ O) ₂ Cl ₂]	2,014(5)	101,5(3)	macrocíclico	Oh	-54	44
[NiL ⁹ (N ₃) ₂]	2,004(3), 2,028(3)	101,57(13)	acíclico	Pbc	-45,8	33
[Ni ₂ L ¹⁰ (imidazol) ₂](ClO ₄) ₂	2,022(6), 2,015(6)	104,1(3)	macrocíclico	Pbc	-99,6	32
[Ni ₂ L ⁴ (piridina) ₂](ClO ₄) ₂	2,011	105,7	macrocíclico	Pbc	-134,2	38,45
[Ni ₂ (dpmap)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	2,0497(12), 2,0616(12)	101,69 (5)	acíclico	Oh	-1,7	46
[Ni ₂ L ¹¹ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	1,933(3), 1,933(3)	100,75(5)	macrocíclico	Oh, Pc	-0,90	47
[Ni ₂ L ¹² ₂ (H ₂ O) ₂]	2,0295(5), 2,0375(6)	91,45(2)	acíclico	Oh	+9,9	48

^a Todos los complejos muestran dos átomos de oxígeno puente en un core Ni(μ -OPh)₂Ni, ips = isopropilsalicilaldimina, L²= ligando derivado de 2,6-diformil-4-metilfenoldioxima, ps = fenilsalicilaldimina, H₂hsae = 2-(5-hidroxisalicidenamino)etanol, L⁴ = ligando macrocíclico tetraaminodifenol, L⁵ = 2((bis(aminotil)amino)metil)fenol, L⁶ = *N*-saliciliden-*N'*-(2-fenilimidazol-4-ilmetiliden)-1,3-propanodiamina, L⁷ = *N*-(2-hidroxibenzil)etanolamina, L⁹ = 1-(2-hidrobencil)-1,5-diazaciclooctano, dpmapH = 2-[[di(2-piridil)metil](metil)amino]metil}fenol, L¹¹ = obtenido por condensación de *N,N'*-bis(3-formil-4-*n*-butilsaliciliden)etilendiimina y 1,3-diaminopropano, L¹² = *N,N'*-bis(3,4-dimetil-2-hidroxibenzil)-*N,N'*-dimetiletildiamina; ^b valores de *J* referidos al Hamiltoniano $H = -JS_1S_2$; ^c distribución basal-apical/apical-basal del core Ni(μ -OPh)₂Ni.

Tabla 6.11. Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales para complejos que contienen un core Ni_2O_2 y un puente $\mu-\eta^1:\eta^1-NCN$ ó carboxilato $\mu-\eta^1:\eta^1-O,O'$.

Complejo ^a	Ni-O _{punte} / Å	Ni-O-Ni / °	Tipo de ligando	Geometría	J^b / cm ⁻¹	Ref.
[Ni ₂ L ¹ (fhp)Na(H ₂ O) ₂]ClO ₄ ^c	2,026, 2,058 2,009, 2,057	96,3, 96,9	acíclico	Oh	+6,1	49
[Ni ₂ L ¹ (fhp)(H ₂ O)] ^c	2,066, 2,092 2,010, 2,080	95,7, 97,8	acíclico	Oh	+4,6	10
[Ni ₂ L ¹ (dfp)] ^c	2,076, 2,063 2,040; 2,044	95,1, 96,8	acíclico	Oh	+3,0	10
[Ni ₂ L ⁴ (OAc)(H ₂ O)]ClO ₄	2,059, 2,064 2,158, 2,124	95,1 90,6	macrocíclico	Oh	+5,8	50
[Ni ₂ L ¹³ (NH ₂ CONH ₂)(OAc)(MeOH) ₂]	1,971, 1,986 2,080, 2,065	97,1 91,4	acíclico	Oh	-7	51
pipH[Ni ₂ (PhSal) ₄ (OAc)]	2,033, 2,045	97,3	acíclico	Oh	-9,32	52
[Ni ₂ (bpepO)(OAc)(H ₂ O) ₂]	2,030, 2,036 2,176, 2,394	102,53 87,76	acíclico	Oh	-10,6	53

^a Hfp = salicilaldehído, Hdfp = 2,6-diformil-4-metilfenol, L¹³ = ligando derivado de 2,6-diformil-4-metilfenol, PhSal = fenilsalicilaldimina, bpepOH = 1-[N,N-bis(2-benzimidazolilmetil)-amino]-3-[2-(3,5-dimetil-14-pirazol-1-il)etoxi]-2-hidroxiopropano; ^b J valores referidos al Hamiltoniano $H = -JS_1S_2$; ^c puente adicional $\mu-\eta^1:\eta^1-NCN$; los demás contienen un puente adicional carboxilato.

De esta búsqueda se puede deducir que, tampoco en este caso, parece existir ninguna correlación sencilla entre el parámetro J y el ángulo Ni-O-Ni y/o las distancias Ni-O, y, probablemente, muchos otros parámetros, tales como el ángulo entre el plano Ni-O-Ni y los planos basales de los octaedros, las distancias apicales, etc, pueden actuar cooperativamente para afectar al mecanismo de intercambio.³³ A pesar de ello, se debe hacer notar que en este caso el porcentaje de complejos ferromagnéticos resueltos cristalográficamente es mayor, y que los tres compuestos descritos con puente imidazolidínico NCN lo son.

A la vista de lo expuesto, aunque el número de compuestos dinucleares de níquel con doble puente μ -O y puente adicional NCN descritos es pequeño para establecer una norma, sí parece que emerge una tendencia: que el puente NCN podría favorecer el ferromagnetismo, hecho que ha sido demostrado, por cálculos DFT, para un compuesto tetranuclear de cobre⁵⁴ con el mismo ligando H_3L^1 . Por ello, podríamos decir que el acoplamiento ferromagnético en estos compuestos de níquel puede deberse al efecto contracomplementario de los tres puentes implicados en el intercambio magnético, si bien es posible que este efecto no sea la única razón para el ferromagnetismo observado, y que otra serie de parámetros estén implicados en el alineamiento paralelo de los electrones.

Compuestos polinucleares

Tal como se ha comentado, se analizaron las propiedades magnéticas de los complejos $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$ y $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$, que como ya hemos visto son penta-, tri- y tetranucleares, respectivamente.

En lugar de estudiarlos de forma correlativa, dado que $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$ se podría considerar como autoensamblado a partir de una unidad dinuclear y una trinuclear, que presenta muchas características similares a las de **11**, se discutirá en primer lugar el tratamiento magnético de $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, a fin de ver si el comportamiento magnético de $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$ se puede considerar como la suma del de una unidad dinuclear y una trinuclear, unidas a través de un puente carbonato.

Los datos magnéticos para $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$ (Figura 6.20) muestran que el producto $\chi_M T$ a 300 K es $3,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, y que éste aumenta al disminuir la temperatura, alcanzando un valor máximo de $4,02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 10,0 K. Para temperaturas menores, el producto $\chi_M T$ decrece. Por lo tanto, también en este caso, el comportamiento está de acuerdo con un acoplamiento ferromagnético predominante entre los átomos de níquel. La

magnetización reducida a 2 K tiende a 4,7 a 50000 G (Figura 6.21), lo que está de acuerdo con el comportamiento predominantemente ferromagnético y parece indicar que el estado fundamental $S = 2$ no está aislado, sino que existe mezcla de los estados $S = 2$ y $S = 3$.

Además, se realizaron medidas de magnetización a campos magnéticos de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 y 5,0 T en el rango de temperaturas 1,8-6,8 K y los datos se muestran en la Figura 6.21 como representación de $M/N\beta$ frente a H/T . La dependencia de las curvas de magnetización a temperatura variable con el campo magnético pudiera indicar un importante ZFS de dicho estado fundamental, si bien se debe tener en cuenta que el estado fundamental no parece estar aislado.

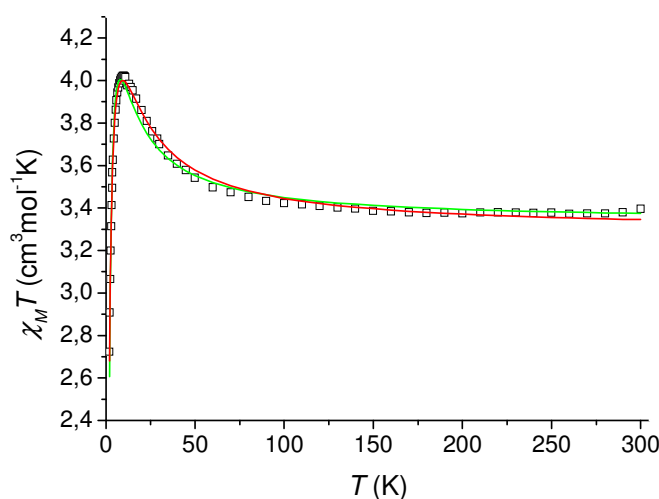


Figura 6.20. Representación de $\chi_M T$ vs T para $11 \cdot 0,5\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. \square : datos experimentales; — : mejor ajuste con modelo de $2J_S$ ($J_1 = J_2 = 3,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -2,2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,1$, $|D_{\text{Ni}}| = 6,3 \text{ cm}^{-1}$, $R = 1,2 \times 10^{-4}$); — : mejor ajuste con modelo de $3J_S$ ($J_1 = 4,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 6,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,1$, $|D_{\text{Ni}}| = 5,8 \text{ cm}^{-1}$, $R = 1,2 \times 10^{-4}$).

Los parámetros estructurales para **11** muestran tres posibles vías de intercambio magnético distintas (Esquema 6.13), si bien las correspondientes a J_1 y J_2 pudieran parecer relativamente similares, ya que en ambos casos existen dos puentes $\mu_2\text{-O}$ y un puente OCO (J_1) ó NCN (J_2), los dos de tipo *syn-syn*. La tercera interacción magnética, entre Ni12 y Ni3, está mediada únicamente por un puente $\mu_3\text{-OH}$. Por lo tanto, en una primera aproximación, podríamos considerar **11** a nivel magnético como un triángulo isósceles con $J_1 = J_2$ (modelo de $2J_S$).

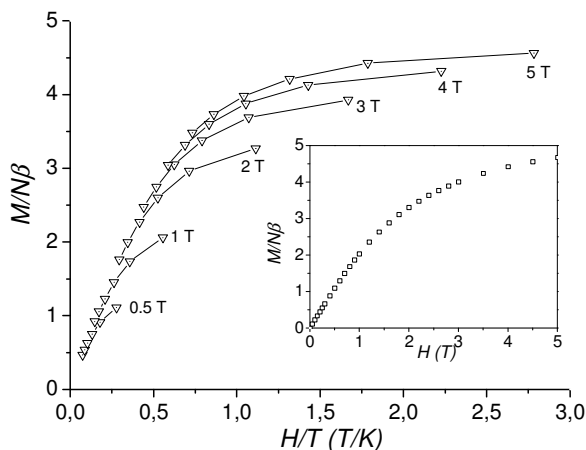
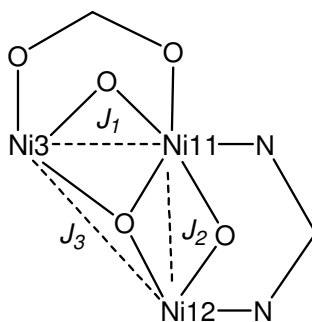


Figura 6.21. Representaciones de $M/N\beta$ vs H/T y $M/N\beta$ vs H a 2K (gráfica interior) para $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$.



Esquema 6.13. Posibles vías de intercambio magnético para **11**.

Con esta simplificación, se intentó ajustar la gráfica experimental de $\chi_M T$ vs T con el programa MAGPACK usando un modelo de $2J_S$, e incluyendo D_{Ni} . El mejor ajuste así obtenido (línea verde en la Figura 6.20) arroja los siguientes parámetros: $J_1 = J_2 = 3,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -2,2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,1$ y $|D_{Ni}| = 6,3 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 1,2 \times 10^{-4}$). El valor de $J_1 = J_2$ parece razonable, pues estas vías de superintercambio están formadas por puentes triples, similares a los presentes en los complejos dinucleares, siendo ángulos y distancias no muy diferentes (Tabla 6.12). Por lo tanto, $J_1 = J_2$ debería ser también positiva, y de valor similar a las halladas para $8 \cdot 3,25H_2O$, $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot 3MeOH$.

Por su parte J_3 se asocia a la interacción entre Ni12 y Ni3, con un ángulo Ni-O-Ni de aproximadamente $136,15^\circ$. Este ángulo es suficientemente abierto para asumir que cualquier intercambio a través de este puente no puede ser ferromagnético y, de hecho, se debe esperar que esta vía propague una interacción antiferromagnética.³²⁻³⁴ A pesar de que J_3 es negativa, su valor puede parecer un poco pequeño a la vista de la apertura del ángulo

Ni-O-Ni. Por ello, a fin de evaluar la consistencia de este parámetro, se realizó una búsqueda bibliográfica de compuestos de níquel(II) caracterizados cristalográfica- y magnéticamente, y que incluyen en su estructura un puente OH simple. A este respecto, se debe señalar que este tipo de puente es poco común, habiendo encontrado tan sólo cinco compuestos analizados magnéticamente, que contengan esta vía de intercambio magnético entre iones Ni con $S = 1$ (Tabla 6.13).⁵⁵⁻⁵⁸

Tabla 6.12. Comparación de algunos parámetros estructurales para **8**·3,25H₂O, **12**·3H₂O, **13**·H₂O·3MeOH, **11**·3H₂O·0,5MeOH y **10**·2,7H₂O·1,5MeOH (α en °).

	Metalaciclos Ni_2O_2			Puente adicional
	$\alpha(Ni-O_{ph}-Ni) / ^\circ$	$\alpha(Ni-O_x-Ni)^a / ^\circ$	$\alpha(Ni-O_H-Ni) / ^\circ$	
8	98,67	96,77		NCN
12	97,94	96,49		NCN
13	98,34	97,37		NCN
11	93,20	97,03		NCN
	94,91	92,87		OCO
			136,15	
10a	98,70	97,48		NCN
10b	93,60	96,60		NCN
	93,50	93,30		OCO
			134,9	

^a O_x puede ser un puente oxigenado simple de un ligando acetato (**8**, **13**), un ligando hidróxido (**12**, **11** y **10b**) o un ligando carbonato (**10a**).

Estos datos muestran, una vez más, que la correlación del ángulo Ni-O-Ni con el valor de J no es lineal, y uno de los posibles factores que influyen en esta desviación es la competencia entre las distintas vías de intercambio magnético que operan en estos clusters, especialmente cuando éstas son de signo opuesto. Además, el valor de J_3 es más similar al de aquellos compuestos que presentan acoplamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos competitivos, como ocurre en **11**.^{55,57-58}

Aunque este modelo de $2Js$ parece consistente, estrictamente, J_1 y J_2 sólo podrían ser iguales por casualidad, al referirse a vías de intercambio diferentes. Por ello, también se consideró un modelo de $3Js$ ($J_1 \neq J_2 \neq J_3$, Esquema 6.13), incluyendo de nuevo el parámetro D_{Ni} . Cuando la gráfica experimental χ_{MT} vs T se ajusta con el programa MAGPACK (línea roja en la Figura 6.20), se obtiene: $J_1 = 4,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 6,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -3,5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,1$ y $|D_{Ni}| = 5,8 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 1,2 \times 10^{-4}$).

Tabla 6.13. Parámetros magnetoestructurales para complejos de níquel que muestran un puente Ni-O_H-Ni simple.

Complejo ^a	Ni-O _H -Ni / °	<i>J</i> ^b / cm ⁻¹	Geometría	Referencia
[Ni ₆ (L ^N ₄)(MeOH)(OMe)(μ ₃ -OH) ₂ (MeOH) ₂ (MeCN) ₂]	144,5	-2,24	Oh	55
[Ni ₅ (μ ₃ -OH)(bta) ₅ (acac) ₄ (H ₂ O) ₄]	148,6	-79,2	Oh	56
[Ni ₅ (μ ₃ -OH)(5,6-diMebta) ₅ (acac) ₄ (H ₂ O) ₄]	150,7	-86,4	Oh	56
[Ni ₉ (OH) ₃ (H ₂ O) ₆ (HPO ₄) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₃] ¹⁶⁻	123 ^c	-1,4	Oh	57
[Ni ₄ (μ ₃ -OH)(O ₂ CCMe ₃) ₆ (EtOH) ₆]	128,9	-3,2	Oh	58
[Ni ₃ L ¹ (OAc) ₂ (μ ₃ -OH)(H ₂ O)(MeOH) ₂]	136,15	≈ -3	Oh	Este trabajo
[{Ni ₂ L ¹ (OAc)(OH)(H ₂ O)(MeOH) ₂ }(μ-CO ₃){Ni ₂ L ¹ (MeOH) ₂ }]	134,9	≈ -15	Oh	Este trabajo

^a H₂L^N = metilamino-*N,N*-bis(2-metilen-4,6-dimetilfenol), bta = benzotriazol, 5,6-diMebta = 5,6-dimetilbenzotriazol); ^b basado en $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$; ^c ángulo promedio, un puente adicional HPO₄²⁻ se considera virtualmente inexistente a nivel magnético.

Estos valores de J_1 , J_2 y J_3 también son coherentes con la situación magnética. J_1 , en vista de los pequeños ángulos Ni-O-Ni (Tabla 6.12, Figura 6.19), debería ser positiva.³²⁻³⁴ J_2 está en el rango encontrado para los compuestos dinucleares (**8**·3,25H₂O, **12**·3H₂O y **13**·H₂O·3MeOH). Mientras, y de acuerdo con la discusión previa, J_3 es negativo y pequeño. De este modo, el modelo de $3J_s$ también apunta a la presencia de dos interacciones ferromagnéticas y una interacción antiferromagnética, todas ellas moderadas, lo cual está de acuerdo con un estado fundamental $S = 2$.

La forma de la gráfica de $\chi_M T$ vs T para **10**·2,7H₂O·1,5MeOH muestra que el acoplamiento magnético dentro del clúster pentanuclear de níquel(II) es de naturaleza predominantemente antiferromagnética (Figura 6.22): el producto decrece a medida que desciende la temperatura, desde 5,9 cm³mol⁻¹K a 300 K hasta 4,47 cm³mol⁻¹K entre 9 y 12 K, donde este valor permanece bastante constante. Por debajo de esta temperatura, el producto $\chi_M T$ cae bruscamente. Además, las medidas de magnetización a 2 K sugieren un estado fundamental $S = 3$ ($M/N\beta = 6,0$ a 5,0 T).

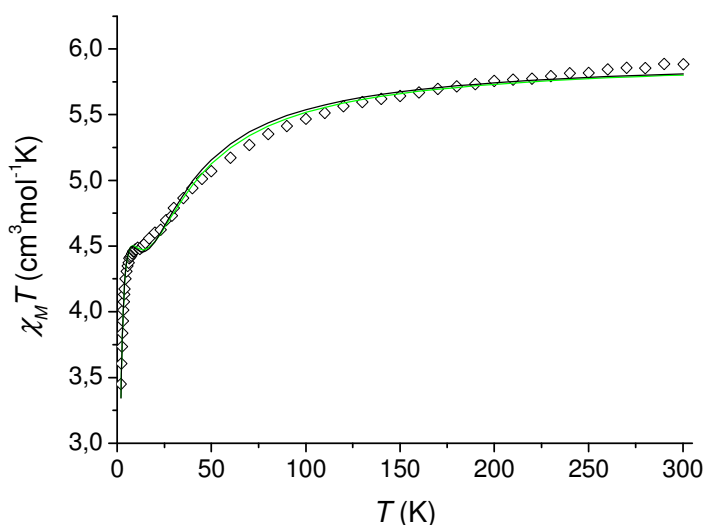


Figura 6.22. Representación de $\chi_M T$ vs T para **10**·2,7H₂O·1,5MeOH: □: resultados experimentales; líneas sólidas: mejores ajustes con modelos: — $3J_s$ ($J_F = J_1 = J_2 = J_4 = 5,0$ cm⁻¹, $J_{OH} = J_3 = -14,0$ cm⁻¹, $J_5 = J_6 = J_{CO_3} = -9,0$ cm⁻¹, $g = 2,18$, $|D_{Ni}| = 6,5$ cm⁻¹, $R = 1,16 \times 10^{-4}$); — $4J_s$ ($J_1 = J = 4,0$ cm⁻¹, $J_3 = -16,4$ cm⁻¹, $J_4 = 5,8$ cm⁻¹, $J_5 = J_6 = -7,8$ cm⁻¹, $g = 2,18$, $|D_{Ni}| = 6,3$ cm⁻¹, $R = 9,3 \times 10^{-5}$).

Por otra parte, se llevaron a cabo medidas de magnetización a seis campos magnéticos distintos, entre 0,5 y 5,0 T, en el rango de temperaturas 1,8-6,8 K. Los datos obtenidos se representan en la Figura 6.23, bajo la forma de $M/N\beta$ vs H/T . Esta gráfica

pone de manifiesto que las curvas a diferentes temperaturas no son superponibles, sugiriendo un importante desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental $S = 3$.

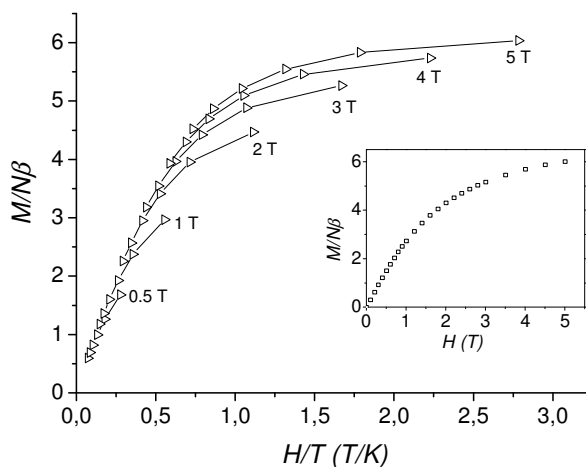
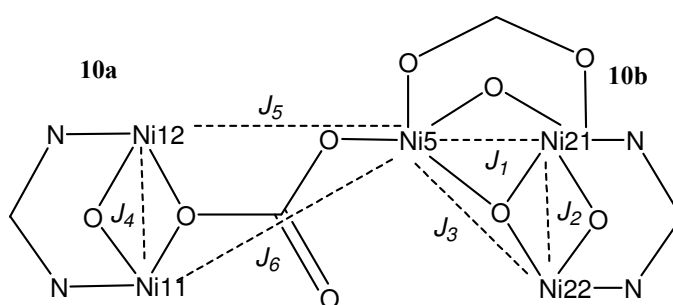


Figura 6.23. Representaciones de $M/N\beta$ vs H/T y $M/N\beta$ vs H a 2K (gráfica interior) para $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$.

Debido a la marcada asimetría de **10**, su comportamiento magnético puede resultar difícil de analizar, ya que contiene cinco centros hexacoordinados $S = 1$, interactuando a través de seis vías de superintercambio diferentes (Esquema 6.14). En consecuencia, el elevado número de variables magnéticas pudiera dar lugar a un ajuste con resultados poco fiables, debido a la sobreparametrización y la fuerte correlación entre los diferentes parámetros.



Esquema 6.14. Posibles vías de intercambio magnético para **10**.

Así, antes de abordar el ajuste, se realizó un profundo análisis de las características estructurales del complejo, con la intención de reducir o limitar los parámetros magnéticos. A primera vista, y dadas las similitudes entre el fragmento **10a** y **8**, **12** y **13**, y la ya comentada entre **10b** y **11**, los datos cristalográficos inducirían a pensar que las

propiedades magnéticas de $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$ pueden ser interpretadas razonablemente como resultado del acoplamiento de dos bloques ferromagnéticos unidos mediante un puente carbonato. Sin embargo, el intento de ajustar la curva de susceptibilidad introduciendo los valores de J_1 - J_4 (Esquema 6.14) obtenidos para vías de superintercambio similares en **8** (ó **12** ó **13**) y **11**, dejando sólo libres los parámetros J_5 y J_6 , no conduce a una buena simulación de la curva experimental, si se ha de alcanzar el estado fundamental $S = 3$. Así pues, aunque estructuralmente **10** puede ser considerado como construido a partir de un bloque dinuclear y uno trinuclear, esta aproximación no resulta adecuada para la interpretación del comportamiento magnético.

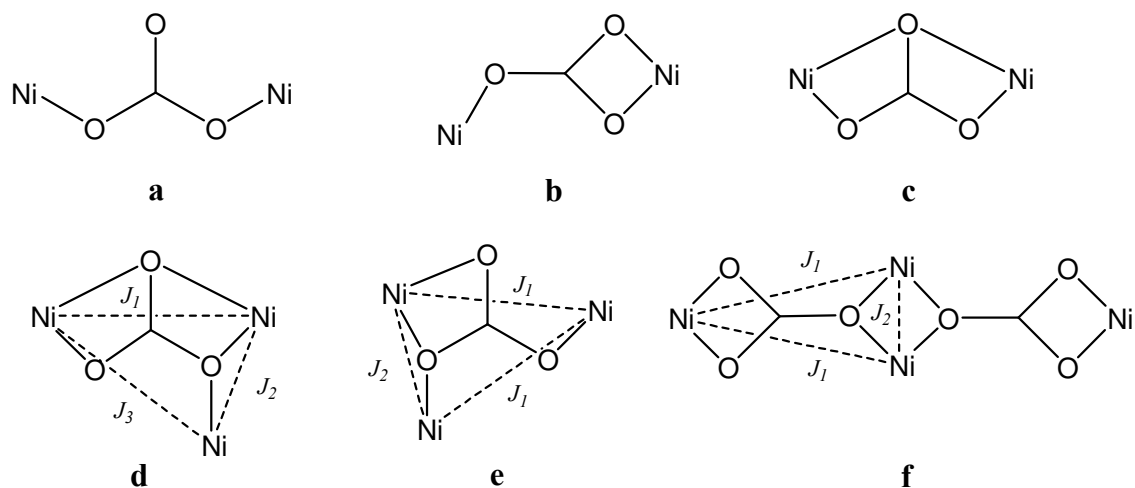
A pesar de esto, se puede obtener información útil para el estudio de **10** a partir de **8**, **12**, **13** y **11**. Por lo tanto, se espera que J_1 , J_2 y J_4 sean positivas mientras que J_3 debería ser negativa. Por otra parte, las otras dos constantes de acoplamiento (J_5 y J_6) representan vías de intercambio *syn-anti* y *anti-anti* a través del puente carbonato, de forma que para evaluar la posible contribución de este puente al magnetismo total de la muestra, se realizó una búsqueda bibliográfica de carbonato-complejos de níquel. Esta búsqueda (Tabla 6.14) pone de manifiesto que el número de carbonato-complejos de níquel cristalográfica- y magnéticamente caracterizados no es muy grande,^{4-6,8,59-61} y que, por lo que nosotros sabemos, el modo de coordinación del ligando carbonato encontrado en **10** no ha sido estudiado desde el punto de vista magnético para complejos de níquel (Tabla 6.14, Esquema 6.15).

A pesar de esta novedad, se puede decir que la interacción *syn-anti* (J_5 en el Esquema 6.14) debería ser pequeña y negativa.^{5a,6,59} Hasta donde nosotros sabemos, sólo un compuesto de níquel con un puente carbonato *anti-anti* simple, o no competitivo, fue previamente analizado desde el punto de vista magnético,⁶⁰ y posee un pequeño acoplamiento antiferromagnético. Este único ejemplo no puede ser tomado como una tendencia, pero sí hay más compuestos de cobre de este tipo, en los que esta interacción *anti-anti* normalmente promueve un acoplamiento antiferromagnético,⁶²⁻⁶³ recordando así el comportamiento del puente carboxilato.⁶⁴

Tabla 6.14. Carbonato-complejos de níquel con caracterización magnetoestructural.

Complejo ^a	J^b / cm^{-1}	Modo ^c	Ref.
$[\text{Ni}_2\text{L}^{14}(\text{CO}_3)(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$	-1,9	a	60
$[\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{dmpd})_4(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}(\text{dmpd})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	-7,8	b	5b
$[\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{taec})](\text{ClO}_4)_2$	-75,8	c	61
$[\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{HL}^{15})_2(\text{NCS})_2](\text{ClO}_4)_2$	-94,6	c	4
$[\{\text{Ni}_2(\text{mcN}_3)_2\}_2(\text{CO}_3)](\text{PF}_6)_2$	-13,4	c	8
$[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{CO}_3)\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{MeCN})][\text{PF}_6]_2$	-117,4	c	8
$[\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{bapma})_3(\text{NCS})_4]$	$J_1: -88,4; J_2: -57,7; J_3: -9,6$	d	5a
$[\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{Medpt})_3(\text{NCSe})_4](\text{ClO}_4)_4$	$J_1: -82,1; J_2: -67,4; J_3: -4,3$	d	59
$[\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{tren})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$	$J_1: -11,0; J_2: -80,3;$	e	6
$[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)(\text{aetpy})_8][\text{ClO}_4]_4$	$J_1: -7,9; J_2: -28,6$	f	5c

^a L^{14} = azacriptato derivado de $m\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, dmpd = 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina, taec = N, N', N'', N''' -tetrakis(2-amino-etil)-1,4,8,11-tetraazaciclododeceno, L^{15} = macrociclo con brazos 1-[3-(dimetilamino)propil]-1,5,9-triazaciclododeceno, mcN₃ = 2,4,4,9-tetrametil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno, bapma = bis(aminopropil)metilamina, Medpt = bis(3-aminopropil)metilamina, tren = tris(2-aminoetil)amina, aetpy = 2-aminoetilpiridina; ^b basado en $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$; ^c modo en Esquema 6.15

**Esquema 6.15.** Modos de coordinación del ligando carbonato puente en complejos de níquel.

A la vista de los resultados publicados, el puente carbonato observado en **10** debería propagar un acoplamiento neto antiferromagnético. De acuerdo con esto, parece que las interacciones competitivas J_5 y J_6 pueden introducir cambios sustanciales, especialmente en los valores de J_1 y J_3 , con respecto a los de **11**. Esto justificaría por qué el

tratamiento magnético de **10** no puede ser entendido como la suma de un fragmento Ni_3 más uno Ni_2 , unidos mediante un ligando carbonato.

Por lo tanto, de las seis vías de superintercambio de este complejo, tres podrían considerarse como ferromagnéticas (J_1 , J_2 y J_4), y las otras tres como antiferromagnéticas (J_3 , J_5 y J_6). Las ferromagnéticas se corresponderían con los acoplamientos entre los átomos Ni··Ni triplemente puenteados, mientras que los acoplamientos antiferromagnéticos serían mediados solamente por puentes simples (OH o carbonato).

Teniendo en mente la estructura del complejo (Figura 6.4), se podría decir que las tres vías de intercambio ferromagnético son bastante similares (Tabla 6.12), mientras que esto no ocurre en las vías antiferromagnéticas. Por esta razón, en una primera aproximación, se consideró un modelo simplificado de $3J_s$, donde las tres vías de acoplamiento ferromagnético se consideran iguales y los caminos de intercambio a través de los puentes hidroxilo y carbonato son considerados diferentes ($H = -J_F(S_{21}S_{22} + S_{21}S_5 + S_{11}S_{12}) - J_{OH}(S_{22}S_5) - J_{CO_3}(S_{11}S_5 + S_{12}S_5)$; $J_F = J_1 = J_2 = J_4$, $J_{OH} = J_3$; y $J_{CO_3} = J_5 = J_6$, en Esquema 6.14). El mejor ajuste con este modelo, mediante el programa MAGPACK, dio lugar a valores de $J_F = 5,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_{OH} = -14,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_{CO_3} = -9,0 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18$ y $|D_{Ni}| = 6,5 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 1,16 \times 10^{-4}$) (Figura 6.22, línea negra).

En esta aproximación, el valor de J_F es consistente con los cálculos previos recogidos en esta tesis, y J_{CO_3} tiene un valor similar al encontrado para complejos de níquel donde las vías de superintercambio *syn-anti* y *anti-anti* del ligando carbonato se consideran juntas (Tabla 6.14).^{5b-c} El valor de J_{OH} parece bastante alto si se compara con el de **11**, pero se debe hacer notar que el intercambio antiferromagnético a través del puente carbonato (J_{CO_3}) compite con el acoplamiento ferromagnético $J_F = J_1$ (Esquema 6.14), y esto puede favorecer una mayor contribución antiferromagnética entre Ni5 y Ni22, en este caso. Además, J_{OH} no es excepcional ya que está en el rango de las descritas para puentes Ni-OH-Ni (Tabla 6.13).

Dado que los ángulos Ni-O-Ni del fragmento **10a** son significativamente más abiertos que aquellos del fragmento trinuclear **10b** (Tabla 6.12), se probó una segunda aproximación con un modelo de $4J_s$ que reflejase esta diferencia ($J_1 = J_2 \neq J_4$, J_3 y $J_5 = J_6$ en Esquema 6.14). El mejor ajuste de la gráfica de χ_{MT} vs T así calculado conduce a los valores $J_1 = J_2 = 4,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -16,4 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = 5,8 \text{ cm}^{-1}$, $J_5 = J_6 = -7,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18$ y $|D_{Ni}| = 6,3 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 9,3 \times 10^{-5}$) (Figura 6.22, línea verde). Se puede observar, tal como se discutió para el modelo de $3J_s$, que todos los valores son razonables.

Finalmente, indicar que los datos magnéticos para este clúster se trataron considerando todas las vías de acoplamiento magnético como diferentes, ya que esta situación es la real. Sin embargo, los datos obtenidos no se incluyen en la memoria, pues es tal el grado de parametrización (ocho variables) que consideramos que los valores obtenidos para las variables poseen un gran grado de incertidumbre.

Como comentario final sobre la caracterización magnética de **10**, debemos señalar que los valores de los diversos parámetros deben ser considerados con precaución, ya que hay muchas interacciones competitivas, que dan lugar a un complicado conjunto de vías de intercambio magnético. No obstante, ambos modelos ($3Js$ y $4Js$) muestran algunas tendencias para las diferentes vías de superintercambio. De estos modelos podemos inferir que:

1. La introducción del puente carbonato entre el fragmento dinuclear (**10a**) y el trinuclear (**10b**) parece producir cambios importantes en la orientación del espín del ión Ni5, de modo que las propiedades magnéticas del sistema global no pueden ser explicadas como una simple combinación de las de los tectones Ni_2 y Ni_3 , unidos a través de un puente carbonato.
2. El valor de J asociado a las interacciones ferromagnéticas, promovidas entre los iones triplemente puenteados, parece oscilar entre 4 y 6 cm^{-1} .
3. Los acoplamientos antiferromagnéticos globales entre los átomos de níquel conectados por un único puente, son sensiblemente más fuertes que los ferromagnéticos entre átomos triplemente puenteados, aunque sigue siendo un intercambio magnético de naturaleza moderada.
4. Ambos modelos conducen a constantes de acoplamiento de magnitudes similares, así que los valores obtenidos de estos ajustes pudieran considerarse como bastante fiables, si bien deben ser tomados más como órdenes de magnitud que como valores precisos.

En cuanto al análisis magnético de $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$, la Figura 6.24 muestra que el producto $\chi_M T$ a 300 K presenta un valor de 5,50 $cm^3 mol^{-1} K$ a temperatura ambiente, y que éste disminuye constantemente al descender la temperatura, lo que está de acuerdo con un acoplamiento global predominantemente antiferromagnético. Por su parte, las medidas de magnetización a 2 K y campo variable dan lugar a una variación de $M/N\beta$ vs H casi

lineal, y que a 5 T tiende a 2,5 (Figura 6.25), sin alcanzar la saturación, lo que también corrobora el comportamiento antiferromagnético.

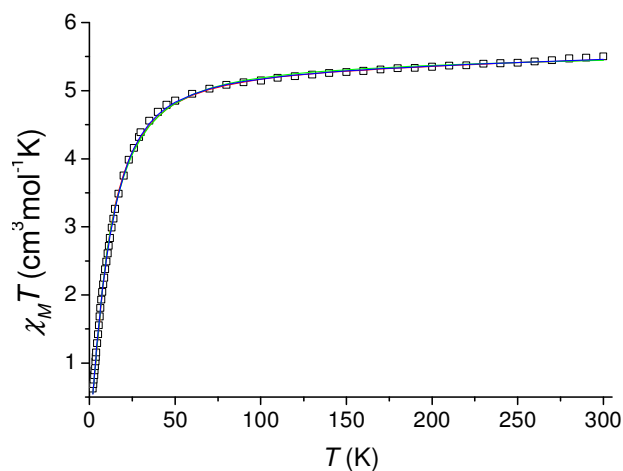


Figura 6.24. Representación de $\chi_M T$ vs T para $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$. \square : datos experimentales.

Líneas sólidas: mejores ajustes con el modelo de $3Js$ bajo diversas condiciones (ver texto):

— $J_1 = -17,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -1,2 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +2,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,32$, $|D_{Ni}| = 11,9 \text{ cm}^{-1}$,
 $TIP = 3,85 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $R = 1,18 \times 10^{-4}$. — $J_1 = -16,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +1,4 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +2,2 \text{ cm}^{-1}$,
 $g = 2,31$, $|D_{Ni}| = 17,9 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (fijado), $R = 1,16 \times 10^{-4}$. — $J_1 = -5,1 \text{ cm}^{-1}$,
 $J_2 = +14,0 \text{ cm}^{-1}$ (límite), $J_3 = -4,1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,31$, $|D_{Ni}| = 8 \text{ cm}^{-1}$ (límite), $TIP = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$,
 $R = 4,01 \times 10^{-5}$.

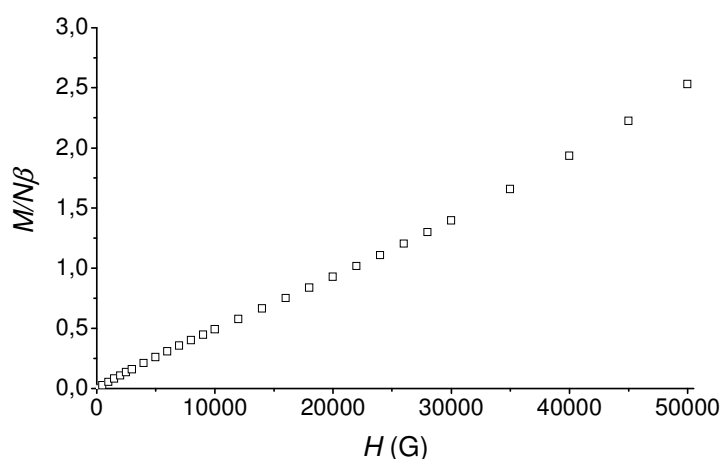
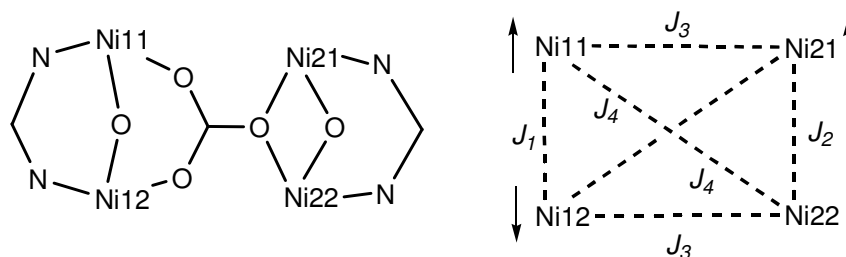


Figura 6.25. Variación de la magnetización reducida ($M/N\beta$) con el campo magnético a 2K para $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$.



Esquema 6.16. Representación de los puentes presentes en **14** y asignación de las constantes de acoplamiento a las distintas vías de intercambio magnético.

El análisis estructural del compuesto muestra que **14** posee cuatro vías de interacción magnética distintas (Esquema 6.16). En un intento de reducir el número de parámetros magnéticos, en una primera aproximación se eligió un modelo de $3J_s$, considerando iguales los caminos de intercambio magnético a través del carbonato ($J_3 = J_4$). Así, la curva de variación de $\chi_M T$ con la temperatura se intentó ajustar con el programa MAGPACK empleando el modelo de $3J_s$ e incluyendo el parámetro de D_{Ni} , como en los casos anteriores.

Cuando todos los parámetros se dejan libres, incluido el TIP , este tratamiento lleva a que J_1 y J_2 son negativas, siendo las interacciones a través del carbonato de naturaleza ferromagnética (Figura 6.24, curva verde). Además $|D_{Ni}|$ es inusualmente alta en comparación con las obtenidas para compuestos similares descritos hasta el momento.

Si se limita J_2 a valores positivos, dado que representa una vía de intercambio magnético muy similar a la vista para los complejos dinucleares, y se fija el $TIP = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (valor típico para compuestos tetranucleares de níquel(II) en entornos octaédricos o de pirámide de base cuadrada),⁶⁵⁻⁶⁷ se obtiene un segundo ajuste que reproduce bien la curva experimental, pero que también conduce a parámetros magnéticos poco satisfactorios (Figura 6.24, curva roja). En este caso J_2 toma un valor que parece pequeño, aunque pudiera ser justificable; sin embargo el valor de $|D_{Ni}| = 17,9 \text{ cm}^{-1}$ parece fuera de toda lógica para compuestos de este tipo. Por esta razón se intentó limitar el valor de D_{Ni} a valores inferiores, y con ello el ajuste tiende al límite, aumentando además el valor de J_2 considerablemente, hasta alcanzar también su límite superior (ver, a modo de ejemplo, curva azul en Figura 6.24).

Por tanto, a pesar de que cualquiera de los ajustes da lugar a un alto grado de concordancia entre los datos experimentales y los calculados, este modelo no parece conducir a valores de parámetros magnéticos aparentemente razonables. En consecuencia,

se procedió a utilizar un modelo de $4Js$ (Esquema 6.16), aún con los riesgos que conlleva de sobreparametrización. Este modelo, en el que el TIP se ha fijado a $6,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, conduce a los parámetros: $J_1 = -6,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 4,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 3,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = -6,7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,31$ y $|D_{Ni}| = 5,63 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 2,15 \times 10^{-5}$) (Figura 6.26).

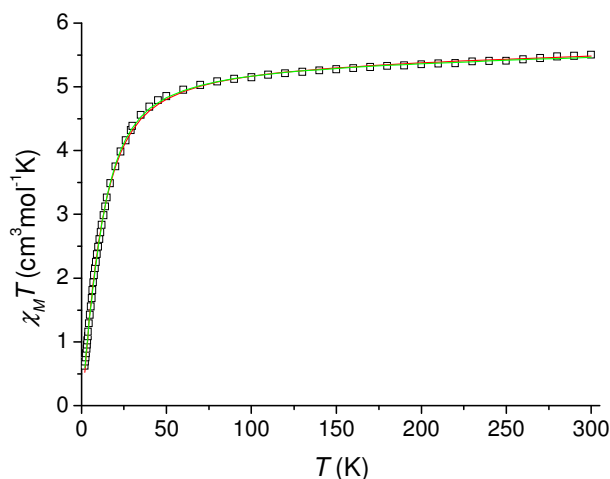


Figura 6.26. Representación de $\chi_M T$ vs T para $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$. \square : datos experimentales.

Ajuste modelo $4Js$: — Ajuste libre: $J_1 = -6,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 4,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 3,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = -6,7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,31$ y $|D_{Ni}| = 5,63 \text{ cm}^{-1}$, $R = 2,15 \times 10^{-5}$. — $J_1 = -4,8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 10 \text{ cm}^{-1}$ (límite), $J_3 = -1,0 \text{ cm}^{-1}$ (límite), $J_4 = -6,4 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,32$ y $|D_{Ni}| = 8,0 \text{ cm}^{-1}$ (límite), $R = 7,45 \times 10^{-5}$.

En lo que se refiere a la consistencia de las variables obtenidas, J_2 hace referencia al típico puente triple bis(μ -oxo)- μ -NCN, que aparece en todos los compuestos de níquel hasta ahora descritos en esta memoria, y parece que su valor es del orden del que cabría esperar. En cuanto a J_1 , relacionada con el acoplamiento también a través de un puente triple, en este caso μ -oxo- μ -NCN- μ -OCO, se ha realizado una búsqueda bibliográfica de compuestos de níquel(II) que contengan estos puentes, y que hayan sido cristalográfica- y magnéticamente caracterizados, encontrándonos con que esta situación, hasta donde nosotros sabemos, no ha sido descrita. En su defecto, se ha procedido a recopilar información sobre compuestos dinucleares de níquel(II) con puentes μ -oxo-bis(μ -OCO_{carboxilato}).⁶⁸⁻⁷³ La elección de compuestos dinucleares trata de evitar que existan otras interacciones competitivas que puedan contaminar o influenciar el valor de la J a través de esta vía. Algunos parámetros magnetoestructurales para compuestos de este tipo se recogen en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15. Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales para compuestos dinucleares de níquel con puentes bis(μ -OCO_{carboxilato})- μ -OXO.

Compuesto ^a	$\alpha(\text{Ni-O-Ni}) / ^\circ$	$d(\text{Ni}\cdots\text{Ni}) / \text{Å}$	J^b / cm^{-1}	Ref.
$[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{tacn})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_2]\text{ClO}_4$	115,2	3,40	-9,0	68
$[\text{Ni}_2(\text{bimp})(\mu\text{-OAc})_2]\text{ClO}_4$	116,7	3,42	-3,8	69
$[\text{Ni}_2\text{L}^{16}(\mu\text{-OAc})_2(\text{MeOH})]\text{BPh}_4$	109,1	3,31	-2,0	70
$[\text{Ni}_2\text{L}^{17}(\mu\text{-OAc})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$	113,9	3,39	-14	71
$[\text{Ni}_2(\text{bipy})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_2(\mu\text{-OH}_2)]^c$	113,3	3,48	+4,0	72
$[\text{Ni}_2\text{L}^{18}(\mu\text{-OAc})_2]\text{BF}_4$	114,5	3,40	-4,6	73

^b Me₃tacn = *N,N',N''*-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano; bimp y HL^x (x = 16-18) son ligandos derivados de 4-metil-2,6-diformilfenol con distintos brazos, que proporcionan un puente fenólico entre ambos átomos de níquel; ^b basado en $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$; ^c valores promedio de las dos moléculas independientes presentes en la celda unidad.

Además de estos compuestos, se han descrito algunos otros que contienen ligandos carboxilato y puentes oxígeno, pero cuyo estudio magnético no se ha considerado oportuno incluir a efectos comparativos, puesto que o bien los estudios parecen incompletos,⁷⁴ al ni siquiera mostrar una gráfica de la variación de la susceptibilidad con la temperatura, o bien no parecen muy rigurosos, pues conducen a valores de $|D_{Ni}|$ y *TIP* que semejan sobreestimados.⁷⁵

De esta búsqueda se deduce que todos los compuestos dinucleares de níquel(II) con puentes μ -oxo-bis(μ -OCO_{carboxilato}) presentan ángulos Ni-O-Ni próximos a los 110°, y una interacción débil predominantemente antiferromagnética, lo cual justifica la viabilidad del valor obtenido para J_1 en $14 \cdot 4,75\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ con el modelo de $4J_s$.

Finalmente, respecto a los valores de J_3 y J_4 , que representan las interacciones a través del carbonato, se debe destacar que, hasta donde nosotros sabemos, éste es el primer compuesto de níquel que presenta este modo de coordinación para el ligando carbonato, si bien ha sido descrito en diversos compuestos de cobre,^{54,76-78} cobalto⁷⁹ o zinc.^{14,80-81} A pesar de que no existan compuestos de níquel con el ligando exógeno coordinado en este modo, se puede recurrir a comparar los valores de J_3 y J_4 con los de las interacciones *syn-anti* y *anti-anti* a través del carbonato, respectivamente (Tabla 6.14). En este sentido, cabe decir que J_4 es negativa y de baja magnitud, como cabría esperar. Sin embargo, en este caso, la interacción *syn-anti* (J_3) es ferromagnética, cuando, en principio, cabría esperar que transmitiera un acoplamiento antiferromagnético. Por ello se procedió a hacer

un nuevo ajuste con el modelo de $4J_S$, pero limitando el valor J_3 , y obligándola a ser negativa.

Se hicieron distintos cálculos con esta premisa, que se ejemplifican en la Figura 6.26 mostrando un único ajuste (curva roja). Todos ellos conducen a que J_3 alcanza el límite negativo superior impuesto, J_2 se hace más positiva, alcanzando también su límite superior, y $|D_{Ni}|$ también tiende a su límite superior, incrementándose más estos dos últimos parámetros cuanto más negativa se hace J_3 . Por lo tanto, a pesar de que se logra reproducir la curva experimental, este tratamiento no parece ser adecuado, e indica claramente que J_3 tiende a ser positiva.

Si analizamos el esquema de espines de nuestro compuesto (Esquema 6.16), ésto incluso parece lógico: si J_1 es antiferromagnética y J_2 es ferromagnética, las interacciones a través del carbonato no pueden ser todas ellas de naturaleza antiferromagnética y quizás dichos valores de J_3 y J_4 sólo deban ser tomados como valores promedio de dos tipos de interacciones cruzadas, y no como valores rigurosos de interacciones *syn-anti* y *anti-anti* a través del carbonato. Además, este estudio pone de manifiesto, una vez más, que cuando existe competencia entre diversas vías de intercambio magnético, la interacción mediada por un mismo ligando puede modificarse de forma significativa respecto de dicha interacción en una situación no competitiva.

6.1.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de masas

Los espectros de masas (ES^+) de los complejos se registraron utilizando metanol como disolvente. A modo de ejemplo se muestra el del compuesto $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$ en la Figura 6.27. Los principales datos extraídos se recogen en el epígrafe 6.1.3.2.

Todos los espectros de los compuestos dinucleares ($8 \cdot 3,25H_2O$, $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot H_2O \cdot MeOH$) y del compuesto tetranuclear $14 \cdot 4,75H_2O \cdot 2MeOH$ muestran picos de intensidad 100% correspondientes a fragmentos de masa $[Ni_2L^I]^+$, a aproximadamente 573 m/z . Estos fragmentos están de acuerdo con la presencia de unidades dinucleares en disolución, pero en ninguno de los casos se han podido observar los picos moleculares, probablemente debido, una vez más, al carácter neutro de los complejos.

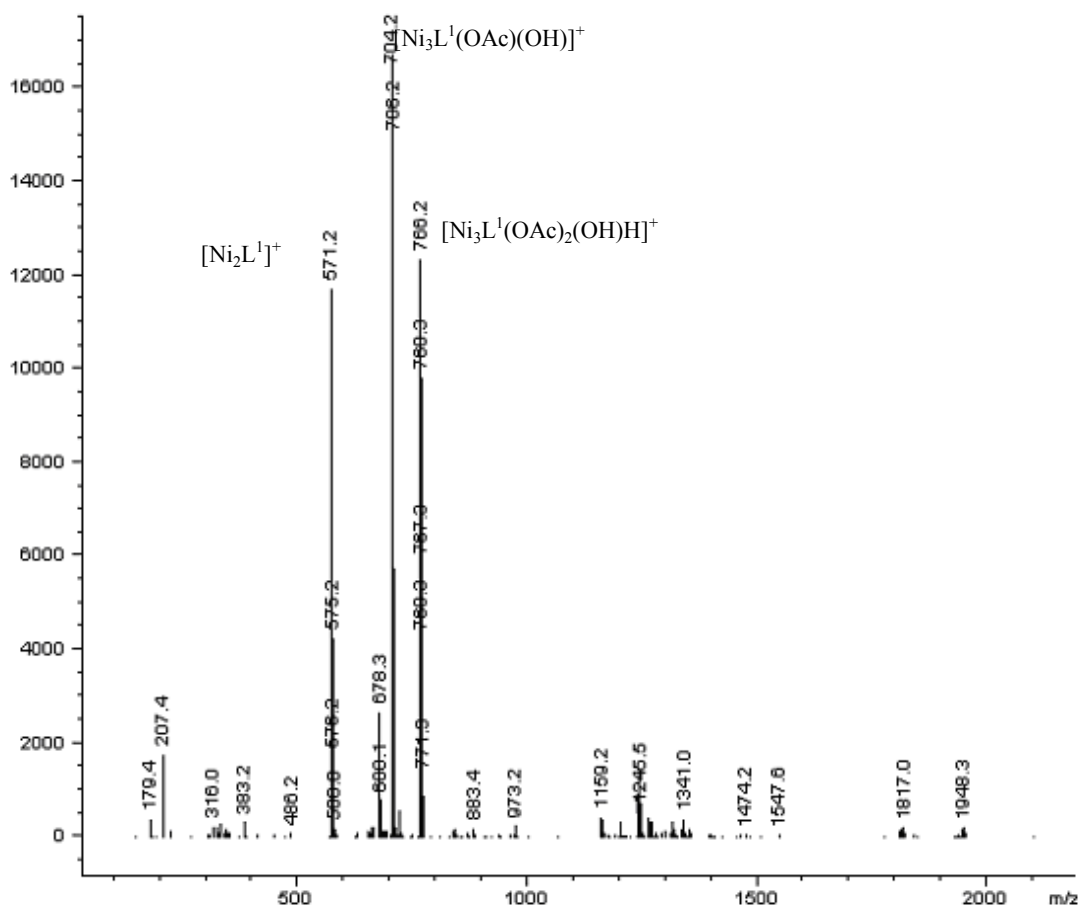


Figura 6.27. Espectro de masas (ES^+) para $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$.

En el caso de los compuestos conteniendo fragmentos trinucleares ($10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$ y $15 \cdot 2H_2O$) también se observan dichos picos asignables a cationes dinucleares, pero de menor intensidad. En estos casos, los picos de mayor intensidad aparecen a aproximadamente 705 m/z y son asignables al fragmento $[Ni_3L^1(OAc)(OH)]^+$. Este dato avala la formación y estabilidad de los fragmentos Ni_3 no sólo en estado sólido, sino también en disolución. En el caso de $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, incluso se ha podido detectar el pico molecular ($[Ni_3L^1(OAc)_2(OH)H]^+$) con alta intensidad a $766,2 \text{ m/z}$, corroborando así la estabilidad de esta asociación en disolución.

6.1.3 Experimental

6.1.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallenkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v, en el rango de los 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de masas, utilizando la técnica de electrospray en su modo positivo, se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

6.1.3.2 Síntesis

$Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $NMe_4OH \cdot 5H_2O$, NaCl y todos los disolventes utilizados son productos comerciales de alto grado de pureza, y que fueron utilizados sin mayor purificación.

$8 \cdot 3,25H_2O$

A una disolución metanólica (30 ml) de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,49 g, 2 mmol) se le añade una disolución de H_3L^1 (0,46 g, 1 mmol) en acetonitrilo (30 ml). La disolución resultante, de color verde pálido y $pH = 6,5$, se agita en aire durante 6 h., tras las cuales se deja evaporar lentamente (cuatro días) hasta la aparición de cristales de $8 \cdot 3,25H_2O \cdot 2,5MeCN$, de color verde brillante y adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran, lavan con dietiléter y se secan al aire. El análisis elemental de la muestra está de acuerdo con la estequiometría $8 \cdot 3,25H_2O$, lo que indica que el complejo pierde el disolvente más volátil durante el secado. Rendimiento: 0,46 g (64,0%). Mm: 1436,26 g mol^{-1} . Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 49,48, H 5,24, N 7,64%; teórico para $C_{60}H_{76}N_8Ni_4O_{18,25}$: C 50,17, H 5,34, N 7,80%. MS (ES^+): m/z 571,2 [Ni_2L^1] $^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1643 (C=N), 3379 (OH_2).

Cuando una disolución metanólica diluida de $8 \cdot 3,25H_2O$ se deja evaporar muy lentamente (4 semanas) en aire, se forma una pequeña cantidad de monocristales del

subproducto de la hidrólisis $[Ni_2L^1(o-O-C_6H_4-CHO)(H_2O)] \cdot 1,75H_2O$, $9 \cdot 1,75H_2O$, que pudo ser caracterizado por difracción de rayos X.

10·2,7H₂O·1,5MeOH

A una disolución de $8 \cdot 3,25H_2O$ (0,200 g, 0,14 mmol) en metanol (60 ml) se le añade hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (0,073 g, 0,42 mmol). La disolución resultante, de color verde y pH = 12, se agita en aire durante 4 h., tras las cuales se deja evaporar lentamente (cinco días) hasta que precipitan cristales de color verde brillante de $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran, se lavan con dietiléter y se secan al aire. Rendimiento: 0,12 g (67,7%). Mm: 1581,64 $g\ mol^{-1}$. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 47,81, H 5,33, N 7,04%; teórico para $C_{62,5}H_{85,5}N_8Ni_5O_{21,2}$: C 47,42, H 5,40, N 7,08%. MS (ES⁺): m/z 571,2 $[Ni_2L^1]^+$, 707,1 $[Ni_3L^1(OH)(OAc)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1641 (C=N), 3364(OH₂), 3597(OH).

El mismo complejo se puede obtener por síntesis directa del siguiente modo: a una disolución metanólica (30 ml) de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,41 g, 1,64 mmol), se le añade una disolución de H_3L^1 (0,3 g, 0,65 mmol) en acetonitrilo (30 ml). A la disolución verde resultante se le adiciona una disolución metanólica de $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ 1M, hasta alcanzar un pH de 12. La mezcla se agita en aire durante 4 h. y se deja evaporar lentamente durante una semana, hasta que aparecen cristales de $10 \cdot 2,7H_2O \cdot 1,5MeOH$, cuya naturaleza pudo ser confirmada por métodos de difracción de RX de monocristal.

11·H₂O·0,5MeOH

A la disolución verde resultante de mezclar una disolución de H_3L^1 (0,29 g, 0,63 mmol) en acetonitrilo (30 ml) y una disolución de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,39 g, 1,57 mmol) en metanol (30 ml), se le añade $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ (0,12 g, 0,63 mmol) y se agita en aire durante 6 h. La disolución que se obtiene, de pH = 7, se deja evaporar lentamente hasta que precipitan cristales de $11 \cdot 3H_2O \cdot 0,5MeOH$, aptos para su estudio mediante técnicas de difracción de RX de monocristal. Éstos se filtran, se lavan con dietiléter y se secan en aire. Rendimiento: 0,28 g (48,5%). Mm: 916,90 $g\ mol^{-1}$. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 43,54, H 5,45, N 6,29%; teórico para $C_{33,5}H_{50}N_4Ni_3O_{14,5}$: C 43,78, H 5,45, N 6,10%. MS (ES⁺): m/z 571,2 $[Ni_2L^1]^+$, 704,2 $[Ni_3L^1(OH)(OAc)]^+$, 766,2 $[Ni_3L^1(OH)(OAc)_2H]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1642 (C=N), 3326 (OH₂), 3615 (OH).

12·3H₂O

A una disolución metanólica (40 ml) de **8·3,25H₂O** (0,15 g, 0,11 mmol) en un balón Schlenk donde previamente se hace vacío, se le añade NMe₄OH·5H₂O (0,056 g, 0,31 mmol) bajo corriente de argón. Se procede a desgasificar nuevamente la disolución y se llena el balón con argón. La disolución resultante se agita durante aproximadamente 6 h., tras las cuales se concentra en línea de vacío hasta la aparición de cristales de color verde de **12·3H₂O·1,5MeOH**, aptos para estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y se secan al aire. El análisis elemental de la muestra está de acuerdo con la estequiometría **12·3H₂O**, lo que indica que el complejo pierde el disolvente más volátil durante el secado. Rendimiento: 0,04 g, (24,6%). Mm: 689,40 gmol⁻¹. Color: verde oscuro. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 48,95, H 5,17, N 8,29%; teórico para C₂₈H₃₆N₄Ni₂O₉: C 48,74, H 5,22, N 8,12%. MS (ES⁺): *m/z* 571,2 [Ni₂L¹]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1640 (C=N), 3390 (OH₂).

13·H₂O·3MeOH

Se añade H₃L¹ (0,3 g, 0,65 mmol) disuelto en 15 ml de metanol a una disolución metanólica (15 ml) de Ni(OAc)₂·4H₂O (0,33 g, 1,31 mmol). A la disolución verde resultante se le añade NMe₄OH·5H₂O (0,12 g, 0,65 mmol) y 10 ml más de metanol (pH = 7,0). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 h. La disolución de color verde obtenida se deja evaporar lentamente (5 días) hasta que precipitan cristales de **13·H₂O·3MeOH**, aptos para la difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y se secan al aire. Rendimiento: 0,31 g (58,9%). Mm: 810,22 gmol⁻¹. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 51,29, H 5,26, N 7,09%; teórico para C₃₄H₅₂N₄Ni₂O₁₁: C 50,35, H 6,41, N 6,91%. MS (ES⁺): *m/z* 571,2 [Ni₂L¹]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1641 (C=N), 3307 (OH₂).

14·4,75H₂O·2MeOH

A una disolución metanólica (25 ml) de **13·H₂O·3MeOH** (0,15 g, 0,18 mmol) se le añade NMe₄OH·5H₂O (0,10 g, 0,54 mmol) y 20 ml más de metanol. La disolución de color verde obtenida se basicifica añadiendo disolución metanólica 1M de NMe₄OH·5H₂O hasta alcanzar un valor de pH de 12 (0,8 ml). Esta disolución se agita durante aproximadamente 6 h., tras las cuales se deja evaporar lentamente hasta que precipitan cristales de

14·4,75H₂O·2MeOH, aptos para técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y se secan al aire. Rendimiento: 0,0747 g (57,4%). Mm: 1446,14 gmol⁻¹. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 48,84, H 5,11, N 7,80%; teórico para C₆₀H₇₈N₈Ni₄O_{18,75}: C 48,78, H 5,61, N 7,85%. MS (ES⁺): *m/z* 571,2 [Ni₂L¹]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1640 (C=N), 3392 (OH₂).

Cuando la misma reacción, y con las mismas cantidades, se lleva a cabo en atmósfera de argón, genera nuevamente **12**·3H₂O·1,5MeOH, bajo la forma de monocristales, también identificados mediante estudios de difracción de rayos X.

15·7,5 H₂O

Se disuelve Ni(OAc)₂·4H₂O (0,49 g, 1,97 mmol) en metanol (30 ml) y se añade H₃L¹ (0,30 g, 0,66 mmol). A la disolución verde así formada se le adiciona NMe₄OH·5H₂O (0,12 g, 0,66 mmol) y NaCl (0,019 g, 0,32 mmol), alcanzando la nueva mezcla un pH de 6,9. Ésta se agita durante 6 h. a temperatura ambiente, tras las cuales se deja evaporar lentamente, obteniéndose cristales verdes de **15**·7,5 H₂O, aptos para la difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 0,25 g (46,7%). Mm: 1674,01 gmol⁻¹. Color: verde oscuro. Pf >300°C. Análisis elemental: experimental: C 42,95, H 5,09, N 6,42%; teórico para C₆₀H₇₇ClN₈Ni₆O_{23,50}: C, 43,00, H 4,48, N 6,69%. MS (ES⁺): *m/z* 571,2 [Ni₂L¹]⁺, 704,3 [Ni₃L¹(OH)(OAc)]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1642 (C=N), 3365 (OH₂).

6.1.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron cristales adecuados para ser estudiados mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal de **8**·3,25H₂O·2,5MeCN, **10**·2,7H₂O·1,5MeOH, **11**·3H₂O·0,5MeOH, **12**·3H₂O·1,5MeOH, **13**·H₂O·3MeOH, **14**·4,75H₂O·2MeOH y **15**·7,5H₂O, tal como se ha comentado. Los principales datos cristalinos y de refinado de los datos se muestran en la Tabla 6.16.

La toma de datos se llevó a cabo a 120 K para **8**·3,25H₂O·2,5MeCN, **10**·2,7H₂O·1,5MeOH y **11**·3H₂O·0,5MeOH, a 80 K para **12**·3H₂O·1,5MeOH, y a 100 K para **13**·H₂O·3MeOH, **14**·4,75H₂O·2MeOH y **15**·7,5H₂O en un difractómetro Smart-CCD-1000 BRUKER, empleando radiación monocromática Mo-K_α (λ = 0,71073 Å) en todos los casos, excepto para **13**, para el cual se empleó radiación monocromática Cu-K_α (λ = 1,54178 Å). Los datos fueron procesados y corregidos para los efectos de

Lorentz y de polarización. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción usando el programa SADABS.⁸²

Las estructuras fueron resueltas mediante combinación de métodos estándar directos usando DIRDIF⁸³ (**8**, **10**), SIR-92⁸⁴ (**11**, **12**, **14**, **15**) o SHELXS-97⁸⁵ (**12**), y se refinaron por técnicas de Fourier basadas en F^2 , utilizando el paquete de programas SHELXL-97.⁸⁵

Todos los átomos, excepto los de hidrógeno, fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron en su mayoría incluidos en posiciones geométricas calculadas, con parámetros termales derivados de los átomos vecinos. Respecto a los átomos de hidrógeno unidos a moléculas de agua o a grupos susceptibles de formar enlaces hidrógeno, fueron localizados en mapas de Fourier y se les asignaron parámetros de desplazamiento isotrópico de $0,08 \text{ \AA}^2$ o dependientes del átomo al que se encuentren enlazados.

En cuanto a las moléculas de disolvente, los índices parciales de ocupación de las moléculas de solvatación se refinaron individualmente, y luego fueron retocados para simplificar las fórmulas.

6.1.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras cristalinas **8**·3,25H₂O, **10**·2,7H₂O·1,5MeOH, **11**·3H₂O·0,5MeOH, **12**·3H₂O, **13**·H₂O·3MeOH y **14**·4,5H₂O·2MeOH se realizaron en la Unitat de Mesures Magnètiques de la Universitat de Barcelona con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL.

Se registró la variación de susceptibilidad magnética en el rango de temperaturas 2-300 K, bajo campos magnéticos de 300 G (2-30 K) y 7000 G (2-300 K) para **8**·3,25H₂O y **11**·3H₂O·0,5MeOH, de 300 G (2-30 K) y 5000 G (2-300 K) para **10**·2,7H₂O·1,5MeOH y de 400 G (2-30 K) y 7000 G (2-300 K) para **12**·3H₂O, **13**·H₂O·3MeOH y **14**·4,5H₂O·2MeOH.

Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de las tablas de Pascal. Los valores de χ_{MT} para **8**·3,25H₂O se calcularon usando el peso molecular completo dividido por dos. Por lo tanto, estos son los valores por cada dos iones níquel(II). El factor de concordancia está basado en la función $R = \Sigma(\chi_{MT_{\text{exp}}} - \chi_{MT_{\text{cal}}})^2 / \Sigma(\chi_{MT_{\text{exp}}})^2$.

Para las medidas de la magnetización a 2 K se usaron campos magnéticos desde 0 hasta 5,0 T para **8**·3,25H₂O, **10**·2,7H₂O·1,5MeOH, **11**·3H₂O·0,5MeOH, **12**·3H₂O, **13**·H₂O·3MeOH y **14**·4,5H₂O·2MeOH; se recogieron las medidas de magnetización en el rango de temperaturas 1,8-6,8 K a campos magnéticos aplicados de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 y 5,0 T para **10**·2,7H₂O·1,5MeOH y **11**·3H₂O·0,5MeOH.

Todos los ajustes de los datos experimentales se llevaron a cabo con el programa MAGPACK³¹ y todos los valores de J se presentan como función del Hamiltoniano de espín $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$.

Tabla 6.16. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos **8·3,25H₂O·2,5MeCN-15·7,5H₂O**.

	8·3,25H₂O·2,5MeCN	10·2,7H₂O·1,5MeOH	11·3H₂O·0,5MeOH	12·3H₂O·1,5MeOH
Fórmula empírica	C ₆₅ H _{83,5} N _{10,5} Ni ₄ O _{18,25}	C _{62,5} H _{85,5} N ₈ Ni ₅ O _{21,2}	C _{33,5} H ₅₀ N ₄ Ni ₃ O _{14,5}	C _{29,5} H ₄₂ N ₄ Ni ₂ O _{10,5}
Peso molecular	1538,76	1581,64	916,90	738,06
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,33 x 0,32 x 0,20	0,16 x 0,13 x 0,12	0,43 x 0,31 x 0,16	0,30 x 0,19 x 0,16
Color, hábito	Verde, prisma	Verde, prisma	Verde, prisma	Verde, prisma
<i>T</i> (K)	120(2)	120(2)	120(2)	80(2)
<i>a</i> (Å)	15,3067(18)	12,093 (1)	9,9790(14)	11,5932(16)
<i>b</i> (Å)	16,4584(19)	26,699 (2)	21,449(3)	12,1572(17)
<i>c</i> (Å)	18,0091(21)	22,907 (2)	19,317(3)	13,0326(18)
α (°)	111,511(2)	90,00	90	106,232(2)
β (°)	93,653(2)	104,10 (1)	99,998(2)	91,008(2)
γ (°)	112,056(2)	90,00	90	97,590(2)
Volumen (Å ³)	3803,8(13)	7173,2 (11)	4071,8(10)	1745,3(4)
<i>Z</i>	2	4	4	2
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1,045	1,364	1,442	1,137
Nº total de refl. medidas	47616	15837	38231	17613
Reflexiones únicas	13372 [<i>R</i> _{int} = 0,0272]	12225 [<i>R</i> _{int} = 0,0497]	7579 [<i>R</i> _{int} = 0,0410]	6163 [<i>R</i> _{int} = 0,0327]
Datos/restricciones/params.	13372 / 9 / 919	12225 / 0 / 890	7579 / 0 / 550	6163 / 0 / 454
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0449, <i>wR</i> ₂ = 0,1449	<i>R</i> ₁ = 0,0642, <i>wR</i> ₂ = 0,1590	<i>R</i> ₁ = 0,0359, <i>wR</i> ₂ = 0,0988	<i>R</i> ₁ = 0,0435, <i>wR</i> ₂ = 0,1160
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,0638, <i>wR</i> ₂ = 0,1595	<i>R</i> ₁ = 0,1245, <i>wR</i> ₂ = 0,1955	<i>R</i> ₁ = 0,0476, <i>wR</i> ₂ = 0,1043	<i>R</i> ₁ = 0,0611, <i>wR</i> ₂ = 0,1667

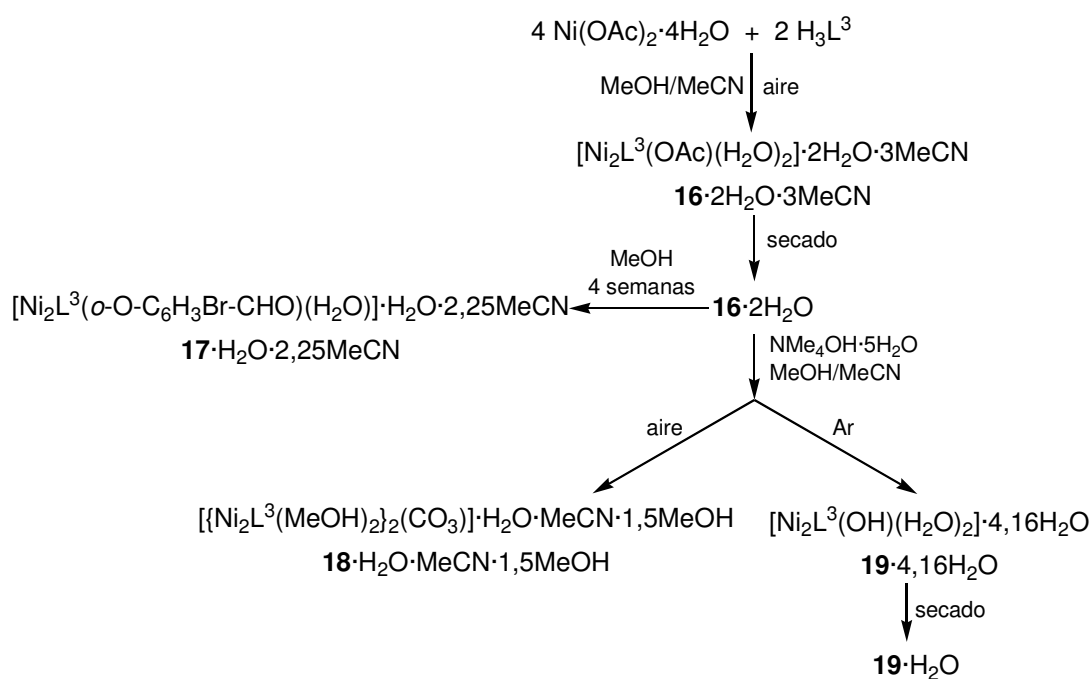
Tabla 6.16. (Continuación).

	13·H₂O·3MeOH	14·4,75H₂O·2MeOH	15·7,5H₂O
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₅₂ N ₄ Ni ₂ O ₁₁	C ₆₀ H ₇₈ N ₈ Ni ₄ O _{18,75}	C ₆₀ H ₇₇ ClN ₈ Ni ₆ O _{23,50}
Peso molecular	810,22	1446,14	1674,01
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Longitud de onda (Å)	1,54178	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,07 x 0,06 x 0,05	0,33 x 0,33 x 0,14	0,57 x 0,44 x 0,32
Color, hábito	Verde, prisma	Verde, prisma	Verde, prisma
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(1)
<i>a</i> (Å)	13,804(1)	18,567(6)	18,863(4)
<i>b</i> (Å)	14,843(1)	15,566(5)	17,737(4)
<i>c</i> (Å)	18,306(1)	24,070(7)	22,319(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	109,876(5)	93,681(5)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3750,8(4)	6542(3)	7452(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1,775	1,210	1,535
Nº total de refl. medidas	38129	103879	62223
Reflexiones únicas	6854 [<i>R</i> _{int} = 0,0787]	13522 [<i>R</i> _{int} = 0,0707]	8265 [<i>R</i> _{int} = 0,0335]
Datos/restricciones/params.	6854 / 0 / 485	13522 / 0 / 1097	8265 / 2 / 475
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0582, <i>wR</i> ₂ = 0,1532	<i>R</i> ₁ = 0,0767, <i>wR</i> ₂ = 0,1735	<i>R</i> ₁ = 0,0321, <i>wR</i> ₂ = 0,0847
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,0629, <i>wR</i> ₂ = 0,1577	<i>R</i> ₁ = 0,0793, <i>wR</i> ₂ = 0,1226	<i>R</i> ₁ = 0,0424, <i>wR</i> ₂ = 0,0943

6.2 UN ACETATO-COMPLEJO DE NÍQUEL DERIVADO DE H₃L³

6.2.1 Síntesis y reactividad

Al igual que para los derivados de H₃L¹, se preparó un acetato-complejo de níquel derivado de H₃L³, del que posteriormente se estudió su reactividad en medio básico, de acuerdo con lo indicado en el Esquema 6.17. Los detalles de las reacciones llevadas a cabo se especifican en el apartado experimental del presente epígrafe (6.2.3.2).



Esquema 6.17. Síntesis y reactividad del acetato-complejo de níquel derivado de H₃L³.

Como se puede ver, la reacción de Ni(OAc)₂·4H₂O con H₃L³ en metanol/acetonitrilo da lugar a la formación del acetato simple **16**·2H₂O·3MeCN, y en este caso no se tiene evidencia de la formación de ningún acetato-complejo mixto similar a **8** (formado a partir de H₃L¹). Por lo tanto, parece que la presencia de un sustituyente aceptor en el anillo aromático, como el bromo de H₃L³, hace que el ácido acético que se forma en la reacción, no sea ahora suficientemente dador para coordinarse al níquel, y esto simplifica significativamente el esquema de reactividad del sistema Ni(OAc)₂·4H₂O / H₃L³, con respecto al sistema Ni(OAc)₂·4H₂O / H₃L¹.

De acuerdo con este esquema, cuando se mezclan $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, H_3L^3 y $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ en esta relación se obtiene un sólido verde microcristalino, que, a pesar de los múltiples intentos de recristalización, no ha generado cristales de suficiente calidad para su caracterización por difracción de RX. Por este motivo, la naturaleza de este compuesto no se ha podido establecer de forma inequívoca. Sin embargo, cuando se procede a realizar la misma reacción en presencia de NaCl en la cantidad estequiométrica indicada, se obtiene el compuesto hexanuclear $20 \cdot 2H_2O \cdot 8,5MeOH$, que pierde metanol de solvatación al ser secado. Esto pone claramente de manifiesto que la habilidad trinucleante de H_3L^1 no es un hecho puntual y que, efectivamente, este tipo de ligandos permite la formación de bloques trinucleares, que pudieran ser utilizados como unidades básicas en el crecimiento de complejos de mayor nuclearidad.

6.2.2 Caracterización de los compuestos

Los datos más significativos obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización, que a continuación se comentan, se encuentran resumidos en el apartado experimental (6.2.3).

$16 \cdot 2H_2O \cdot 3MeCN$, $17 \cdot H_2O \cdot 2,25MeCN$, $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$, $19 \cdot 4,16H_2O$ y $20 \cdot 2H_2O \cdot 8,5MeOH$ se obtuvieron bajo la forma de monocristales adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de RX. $16 \cdot 2H_2O \cdot 3MeCN$, $19 \cdot 4,16H_2O$ y $20 \cdot 2H_2O \cdot 8,5MeOH$ pierden moléculas de solvatos al ser secados, generando $16 \cdot 2H_2O$, $19 \cdot H_2O$ y $20 \cdot 2H_2O$, respectivamente. Como ya se ha comentado, $17 \cdot H_2O \cdot 2,25MeCN$ es un subproducto, y se ha obtenido en una cantidad muy pequeña, por lo que únicamente se ha caracterizado por difracción de RX. Para los demás complejos toda la caracterización, excepto la cristalográfica, se lleva a cabo sobre las muestras cristalinas, o sobre las menos solvatadas, caso de existir.

6.2.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los complejos se registraron en KBr en el rango 400-4000 cm^{-1} . Como ejemplo, en la Figura 6.28 se muestra el espectro de $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$. Las principales frecuencias de vibración se resumen en el apartado experimental (6.2.3.2).

En estos espectros, al igual que en casos anteriores, se aprecia una banda intensa en el entorno de los 1640 cm^{-1} , asignable a $\nu(C=N)$, y la existencia de una banda ancha en el entorno de los 3400 cm^{-1} , asignable al modo de vibración $\nu(OH)$ del agua, que está de acuerdo con la hidratación de los complejos. Además, en el caso de $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$ también se han podido observar dos nuevas bandas a 1382 y 1521 cm^{-1} , asignables a vibraciones del grupo carbonato.¹⁴

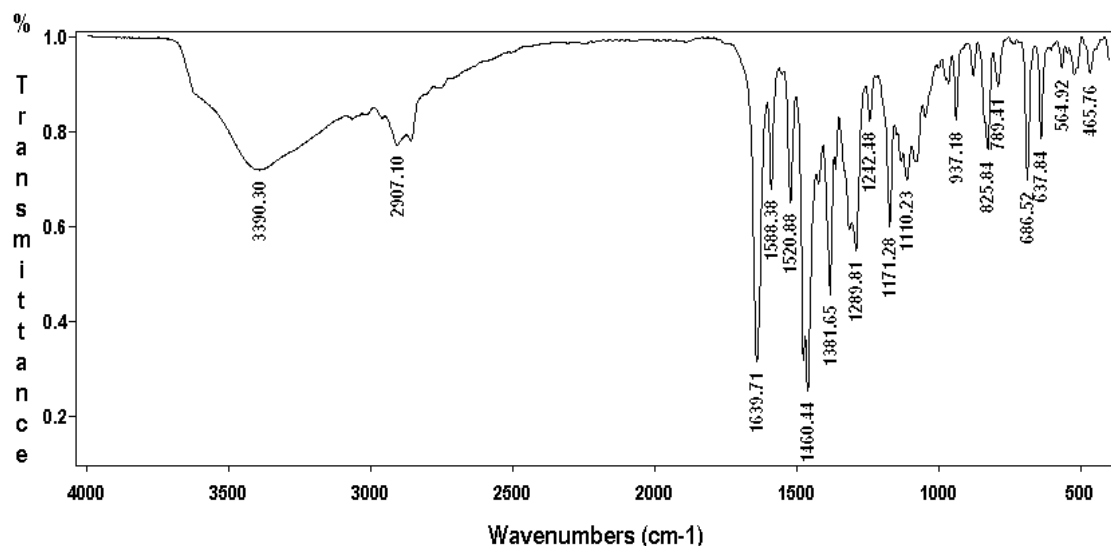


Figura 6.28. Espectro IR de $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$.

Difracción de RX de monocristal

Se resolvieron las estructuras cristalinas de $16 \cdot 2H_2O \cdot 3MeCN$, $17 \cdot H_2O \cdot 2,25MeCN$, $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$, $19 \cdot 4,16H_2O$ y $20 \cdot 2H_2O \cdot 8,5MeOH$. Los detalles de la toma y tratamiento de los datos se resumen en el epígrafe 6.2.3.3.

16·2H₂O·3MeCN

Las principales distancias y ángulos de enlace del compuesto se recogen en la Tabla 6.17 y los detalles cristalinos y de refinado se resumen en la Tabla 6.23 del epígrafe 6.2.3. La Figura 6.29 muestra un diagrama ORTEP de la molécula correspondiente al acetato-complejo.

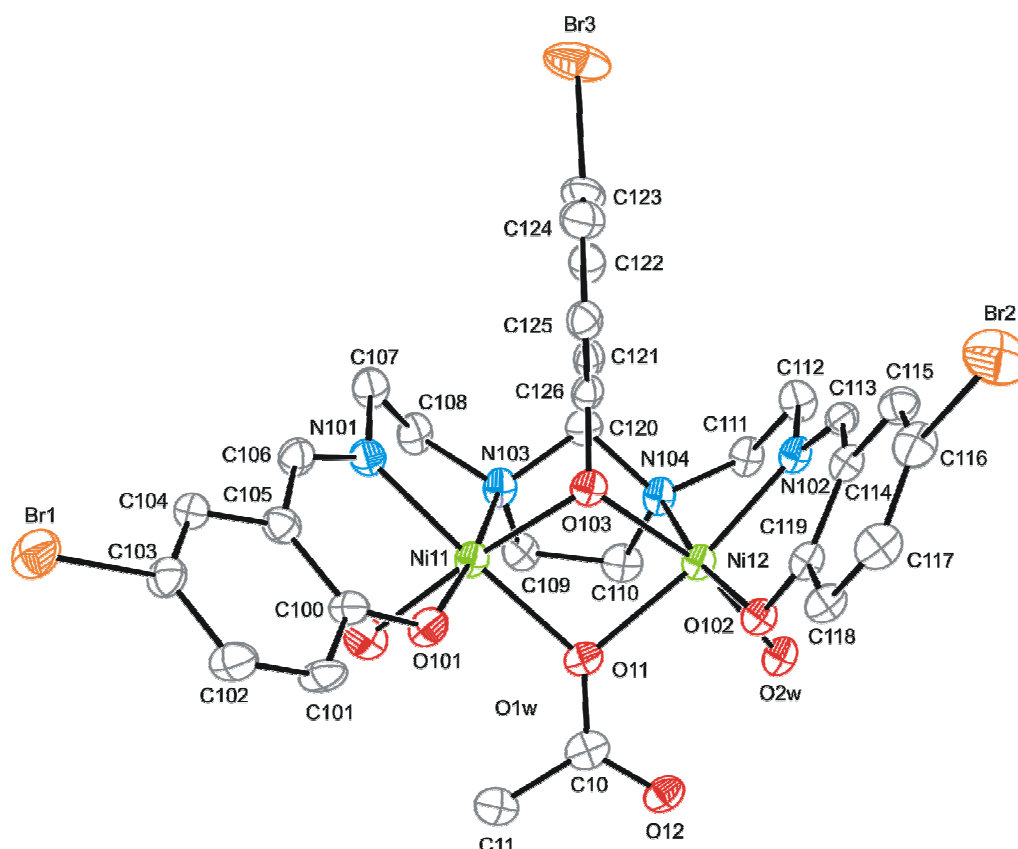


Figura 6.29. Diagrama ORTEP para **16**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 40% de probabilidad.

16·2H₂O·3MeCN contiene en su celda unidad moléculas de $[Ni_2L^3(OAc)(H_2O)_2]$, junto con agua y acetonitrilo de solvatación. **16** es un complejo dinuclear neutro, muy similar al ya estudiado **13**, si bien presentando un átomo de bromo en cada anillo aromático. Así, al igual que en **13**, ambos átomos de níquel se encuentran hexacoordinados en entornos N_2O_4 , proporcionados por la base de Schiff compartimental ($ONNO + ONNO$), un ligando acetato exógeno actuando como monodentado puente y una molécula de agua coordinada como ligando terminal sobre cada centro metálico. Esto lleva al típico triple

punto entre los átomos de níquel, ya descrito en esta memoria en varias ocasiones, que conlleva una distancia Ni...Ni próxima a los 3,16 Å.

Las distancias y ángulos en el entorno de los átomos metálicos son muy semejantes a las ya citadas para **13**, y en general para todos los complejos dinucleares de níquel anteriormente presentados, por lo cual no requieren mayor discusión.

Tabla 6.17. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **16**·2H₂O·3MeCN.*

Ni11-O101	1,988(4)	Ni12-N102	2,014(5)
Ni11-N101	2,029(6)	Ni12-O102	2,045(4)
Ni11-O103	2,070(4)	Ni12-O103	2,071(4)
Ni11-O11	2,105(4)	Ni12-O11	2,106(5)
Ni11-N103	2,141(5)	Ni12-O2W	2,119(4)
Ni11-O1W	2,174(5)	Ni12-N104	2,142(5)
Ni11...Ni12	3,1614(14)		
N101-Ni11-O11	177,5(2)	N102-Ni12-O11	171,63(19)
O101-Ni11-N103	173,8(2)	O102-Ni12-N104	171,08(19)
O103-Ni11-O1W	173,54(19)	O103-Ni12-O2W	166,54(17)
Ni11-O103-Ni12	99,53(18)	Ni11-O11-Ni12	97,291(18)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.19 del CD que se adjunta.

Finalmente, indicar que, también en este caso, las moléculas de agua coordinadas y de hidratación, así como los oxígenos fenólicos terminales y el oxígeno sin coordinar del acetato puente, forman parte de un esquema de enlace hidrógeno que conduce al crecimiento de las unidades dinucleares en cadenas dobles, que recuerdan a las observadas para **8**·3,25H₂O·2,5MeCN.

17·H₂O·2,25MeCN

Una representación ORTEP de **17** se puede ver en la Figura 6.30, en tanto que las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 6.18, y los detalles cristalinos y de refinado se muestran en la Tabla 6.23. La unidad asimétrica de **17**·H₂O·2,25MeCN contiene moléculas dinucleares neutras de [Ni₂L³(*o*-O-C₆H₃Br-CHO)(H₂O)], junto con moléculas de acetonitrilo y agua como solvatos. La estructura cristalina de **17** se asemeja mucho a la de **16** y a la de la mayoría de los complejos dinucleares de níquel descritos en esta memoria. Así, la base de Schiff,

heptadentada y trianiónica, aloja un átomo de níquel en cada uno de sus dos compartimentos NNO , a la vez que el oxígeno del grupo fenólico central (O103) puentea ambos iones metálicos. La principal diferencia entre **16** y **17** radica en el desplazamiento del ligando acetato inicial por el anión del aldehído libre. Este ligando actúa en un modo $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$, con el átomo de oxígeno fenólico puenteando ambos centros de níquel, y el oxígeno carbonílico comportándose como un dador terminal, unido a Ni11 (Figura 6.30). La posición de coordinación libre de Ni12 es ocupada por una molécula de agua y, por lo tanto, la simetría de **17** es menor que la de **16**. Esta disposición del ligando aniónico exógeno, lleva a la formación de dos posibles enantiómeros, que dada la simetría cristalina se encuentran simultáneamente presentes, siendo por tanto cristales racémicos.

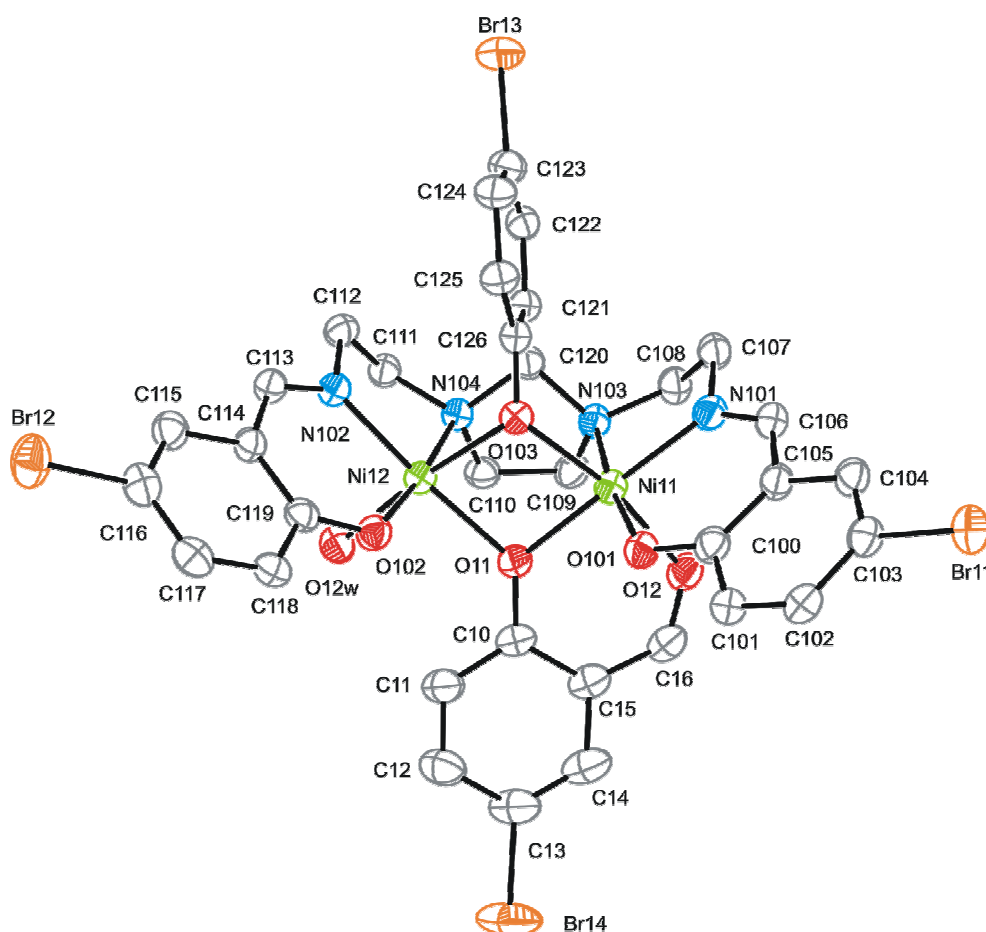


Figura 6.30. Representación ORTEP de **17**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 40% de probabilidad.

Como resultado de la coordinación, los átomos de níquel se hallan en entornos N_2O_4 pseudo-octaédricos, con el típico puente bis($\mu-O$)- $\mu-NCN$ y una distancia Ni11...Ni12 de aproximadamente 3,1 Å. Los ángulos Ni-O-Ni están en el rango de 95-99° y las

distancias Ni-O11 y Ni-O103 reflejan la ligera asimetría de ambos puentes oxigenados. Las restantes distancias Ni-O y Ni-N, así como los ángulos alrededor de los iones níquel, son típicos de esta situación coordinativa.

Por último se puede señalar que, como viene siendo habitual, las moléculas de agua de coordinación e hidratación, así como los oxígenos fenólicos terminales, forman parte de un esquema de enlace hidrógeno que extiende los complejos dinucleares, en este caso en cadenas simples.

Tabla 6.18. Principales ángulos ($^\circ$) y distancias de enlace (\AA) para $17 \cdot H_2O \cdot 2,25MeCN$.*

Ni11-O101	1,999(3)	Ni12-O102	2,000(3)
Ni11-N101	2,013(4)	Ni12-N102	2,006(3)
Ni11-O11	2,015(3)	Ni12-O11	2,071(3)
Ni11-O103	2,073(3)	Ni12-O103	2,090(3)
Ni11-O12	2,119(3)	Ni12-O12W	2,139(4)
Ni11-N103	2,154(4)	Ni12-N104	2,172(3)
Ni11...Ni12	3,0925(11)		
O103-Ni11-O12	168,50(12)	O103-Ni12-O12W	172,92(13)
O101-Ni11-N103	173,20(13)	O102-Ni12-N104	174,47(13)
N101-Ni11-O11	176,74(14)	N102-Ni12-O11	174,87(13)
Ni11-O103-Ni12	95,93(12)	Ni11-O11-Ni12	98,38(12)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.18 del CD que se adjunta.

$18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$

Este compuesto está formado por moléculas del complejo neutro tetranuclear y simétrico $[\{ Ni_2L^3(MeOH) \}_2(CO_3)]$, así como agua, metanol y acetonitrilo de solvatación. En la Figura 6.31 se muestra una representación ORTEP de **18**. Dada la complejidad de la estructura de este carbonato-complejo, en la Figura 6.32 se muestran los entornos de coordinación de los átomos de níquel. Las principales distancias y ángulos de enlace de este compuesto se recogen en la Tabla 6.19, y los detalles cristalinos en la Tabla 6.23.

18 puede considerarse como el resultado del ensamblaje (Esquema 6.19) de dos típicas unidades dinucleares $[Ni_2L^3(MeOH)]^+$, que como peculiaridad, si bien ya observada en **10**, **11** ó **15**, además comparten dos átomos de oxígeno fenólicos (O101, O201) procedentes de uno de los brazos externos de cada base de Schiff. La unión entre ambos fragmentos dinucleares se completa a través de un puente carbonato de tipo μ_4 en el que

dos de los átomos de oxígeno (O11 y O12) puentean los dos centros metálicos del mismo fragmento dinuclear, mientras O10 permanece sin coordinar. Este modo de coordinación del ligando carbonato parece poco habitual, ya que en nuestro conocimiento sólo se ha descrito en dos compuestos diamagnéticos,⁸⁶⁻⁸⁷ que no contienen metales de la primera serie de transición. Pese a esta novedad, todos los átomos de níquel se encuentran nuevamente en un entorno N_2O_4 de geometría octaédrica distorsionada. Las distancias y ángulos de enlace (Tabla 6.19) están de acuerdo con dicha geometría, y muestran que los poliedros de coordinación son relativamente regulares.

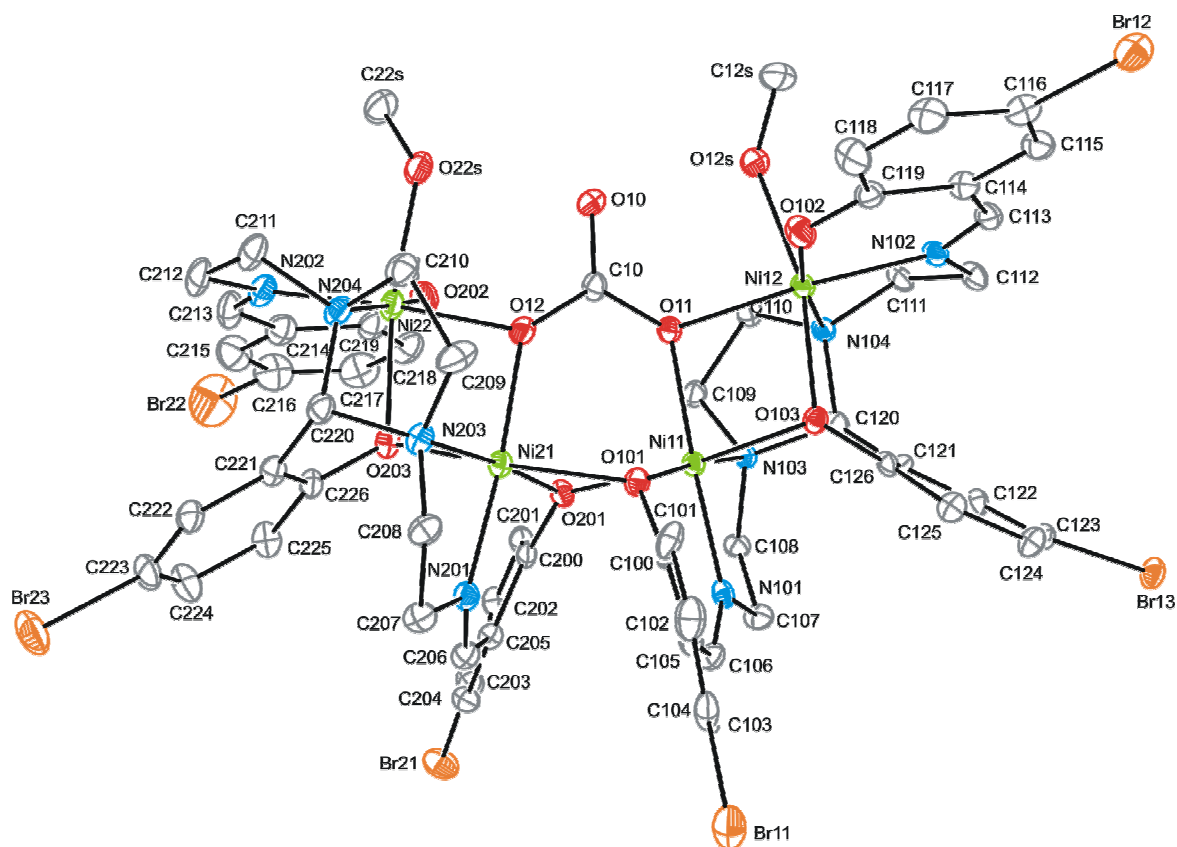
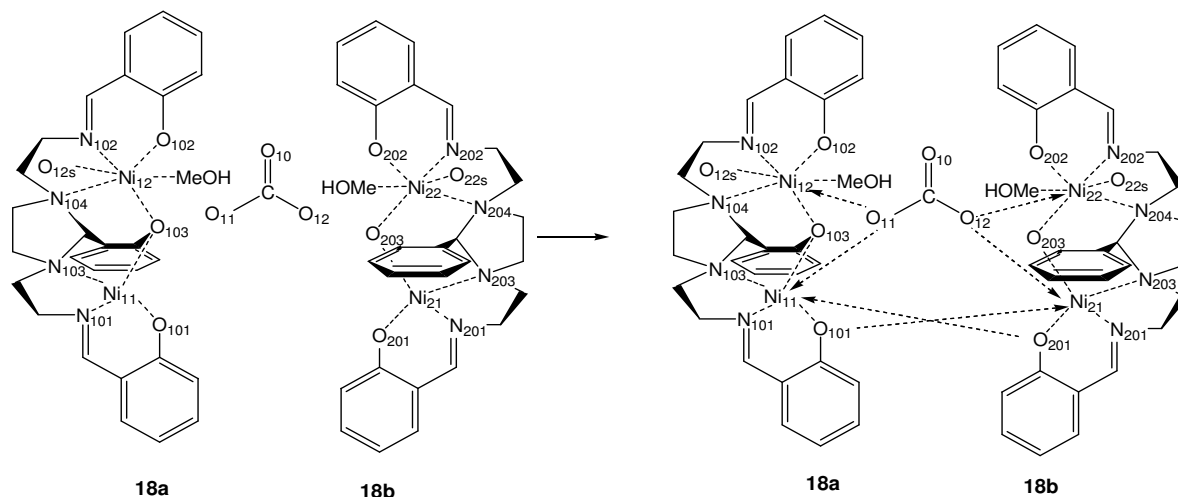


Figura 6.31. Representación ORTEP de **18**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.



Esquema 6.19. Ensamblaje de **18** a partir de las unidades dinucleares $[Ni_2L^3(MeOH)]^+$ y el ligando carbonato.

Tabla 6.19. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH.*

Ni11-N101	1,993(4)	Ni21-N201	2,004(5)
Ni11-O101	2,037(4)	Ni21-O101	2,171(4)
Ni11-O201	2,145(4)	Ni21-O201	1,993(4)
Ni11-N103	2,146(4)	Ni21-N203	2,147(5)
Ni11-O11	2,026(4)	Ni21-O12	2,024(4)
Ni11-O103	2,037(4)	Ni21-O203	2,053(4)
Ni12-N102	2,020(4)	Ni22-N202	1,996(5)
Ni12-O102	2,008(4)	Ni22-O202	2,001(4)
Ni12-O12S	2,128(4)	Ni22-O22S	2,080(4)
Ni12-N104	2,194(4)	Ni22-N204	2,165(5)
Ni12-O103	2,070(4)	Ni22-O203	2,049(4)
Ni12-O11	2,078(4)	Ni22-O12	2,065(4)
Ni11...Ni12	3,1003(11)	Ni21...Ni22	3,0205(10)
Ni11...Ni21	3,0109(11)	Ni12...Ni22	6,1036(12)
N101-Ni11-O11	176,74(15)	N201-Ni21-O12	175,00(17)
O101-Ni11-N103	175,40(16)	O201-Ni21-N203	175,07(17)
O103-Ni11-O201	172,91(14)	O203-Ni21-O101	170,35(14)
N102-Ni12-O11	173,64(16)	N202-Ni22-O12	172,28(17)
O102-Ni12-N104	171,39(16)	O202-Ni22-N204	173,47(17)
O103-Ni12-O12S	164,68(16)	O203-Ni22-O22S	169,56(16)
Ni11-O103-Ni12	98,05(15)	Ni21-O203-Ni22	94,84(16)
Ni11-O11-Ni12	98,11(15)	Ni21-O12-Ni22	95,21(16)
Ni11-O101-Ni21	91,30(14)	Ni11-O201-Ni21	93,30(15)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.19 del CD que se adjunta.

De acuerdo con lo expuesto, para resumir y hacer hincapié en el número y naturaleza de los puentes entre los átomos de níquel (Figura 6.32), de cara a los estudios magnéticos, podemos decir que:

- Los pares $Ni11 \cdots Ni12$ y $Ni21 \cdots Ni22$ se hallan triplemente puenteados por grupos NCN imidazolidínicos, el átomo de oxígeno fenólico central y un oxígeno del ligando carbonato. Las distancias $Ni-OX03$ y $Ni-O1X$ ($X = 1$ ó 2 , para **18a** y **18b**, respectivamente) muestran la asimetría de los puentes carbonato y fenólico. El doble puente de átomos de oxígeno lleva a la formación de un metalaciclo Ni_2O_2 , con distancias $Ni \cdots Ni$ próximas a $3,1 \text{ \AA}$. Pese a la similitud entre ambas unidades $[Ni_2L^3(MeOH)]^+$, los ángulos $Ni-O-Ni$ difieren significativamente, ya que en **18a** son próximos a los 98° , y más abiertos que en **18b** (ca. 95°).

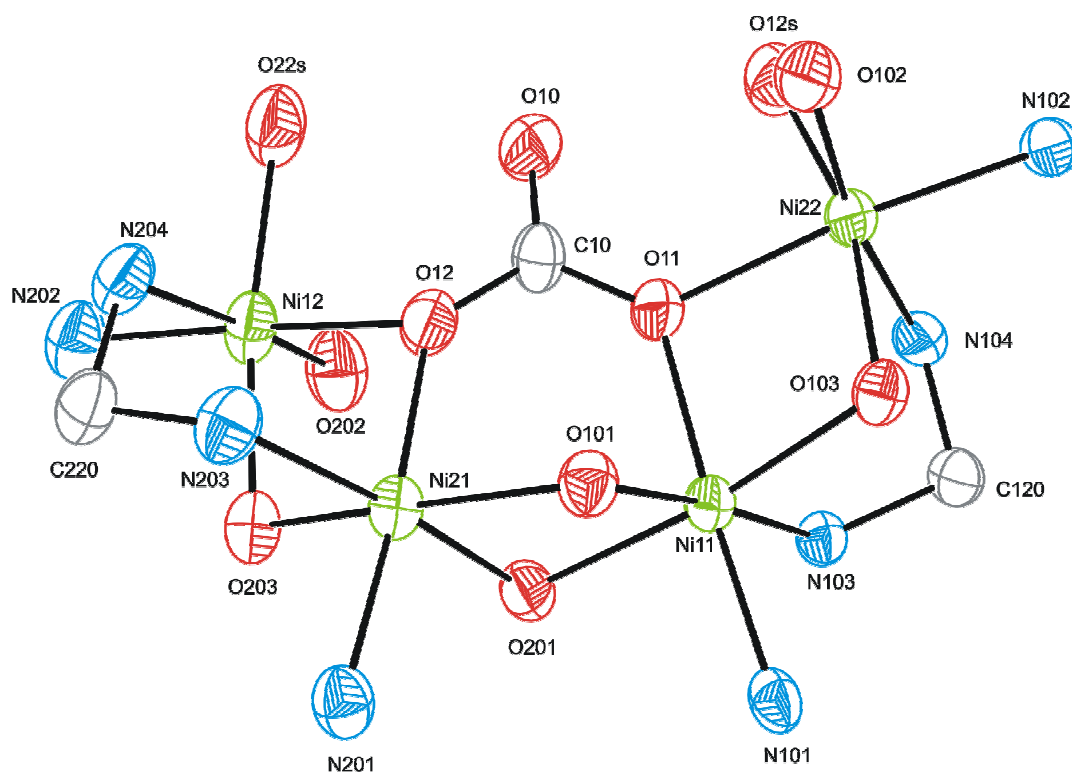


Figura 6.32. Visión ORTEP del entorno coordinativo de los átomos de níquel en el complejo **18**.

- También el par $Ni11 \cdots Ni21$ se halla triplemente puenteadado, en este caso, por dos átomos de oxígeno fenólicos y el ligando carbonato actuando como puente $\mu_2-\eta^1:\eta^1-O,O'$. Las distancias $Ni-OX01$ ($X = 1, 2$) muestran la asimetría de ambos puentes $\mu_2-O_{\text{fenólico}}$ ($Ni11-O101-Ni21$ y $Ni11-O201-Ni21$), con la mayor diferencia en las distancias descrita en esta memoria hasta el momento, pero que implican la

formación del metalaciclo Ni_2O_2 más tenso, pues presenta la distancia $Ni\cdots Ni$ más corta, y los ángulos $Ni-O-Ni$ más agudos entre los observados en **18**.

- Los átomos $Ni12$ y $Ni22$ se hallan puenteados únicamente por el grupo carbonato, en disposición *anti-anti*, con una distancia $Ni12\cdots Ni22$ próxima a los 6 Å.
- Finalmente, también existen interacciones cruzadas entre los pares $Ni11\cdots Ni22$ y $Ni12\cdots Ni21$, al hallarse puenteados por el grupo carbonato en disposición *syn-anti*.

Como consecuencia de todo lo comentado, los cuatro átomos de níquel se encuentran en los vértices de un trapecoide distorsionado, con tres de las aristas próximas a 3 Å y una próxima a los 6 Å.

19·4,16 H_2O

Una representación ORTEP del hidrox-complejo **19** se muestra en la Figura 6.33. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 6.20, y los detalles cristalinos y de refinado en la Tabla 6.23.

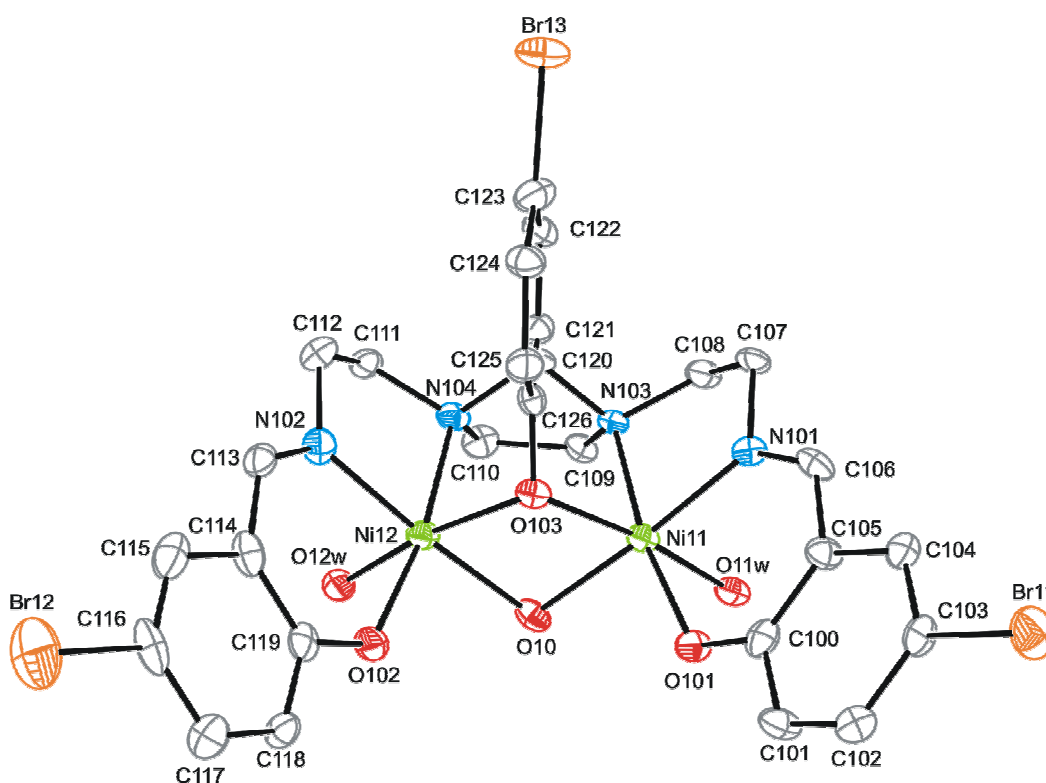


Figura 6.33. Representación ORTEP de **19** (50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

19·4,16H₂O contiene moléculas del complejo neutro [Ni₂L³(OH)(H₂O)₂] y agua procedente del disolvente de cristalización. La estructura del complejo dinuclear es básicamente la misma que la encontrada para **12**, exceptuando que en este caso la base de Schiff contiene tres átomos de Br como sustituyentes, y que la molécula de metanol presente en **12** ha sido sustituida por otra molécula de agua en **19**. Esto genera una simetría C_s en la molécula, de la que **12** carece y que, en su caso, conduce a la estereoisomería.

Así, una vez más, los iones Ni^{II} se encuentran hexacoordinados en un entorno octaédrico N_2O_4 , con distancias y ángulos de enlace dentro de lo que cabría esperar. Del mismo modo, los átomos metálicos triplemente puenteados se hallan a una distancia próxima a los 3 Å.

Tabla 6.20. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **19**·4,16H₂O.*

Ni11-N101	2,012(6)	Ni12-O102	2,024(5)
Ni11-O103	2,048(5)	Ni12-N102	2,029(6)
Ni11-O101	2,049(4)	Ni12-O103	2,072(4)
Ni11-O10	2,072(4)	Ni12-O10	2,077(5)
Ni11-O11W	2,102(5)	Ni12-O12W	2,111(4)
Ni11-N103	2,178(5)	Ni12-N104	2,160(6)
Ni11-Ni12	3,0905(15)		
N101-Ni11-O10	175,1(2)	N102-Ni12-O10	175,6(2)
O103-Ni11-O11W	170,92(18)	O103-Ni12-O12W	168,4(2)
O101-Ni11-N103	171,6(2)	O102-Ni12-N104	171,1(2)
Ni11-O103-Ni12	97,19(19)	Ni11-O10-Ni12	96,30(18)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.20 del CD que se adjunta.

La semejanza entre **12**·3H₂O·1,5MeOH y **19**·4,16H₂O es tal, que también su esquema de enlace hidrógeno es similar. Así, también en **19**·4,16H₂O las interacciones por enlace hidrógeno en las que se ven implicadas las moléculas de agua coordinadas, el grupo hidroxilo y los átomos de oxígeno fenólicos terminales, a la vez que una molécula de agua de hidratación, conducen a la formación de un complejo pseudo-tetranuclear, por asociación de dos unidades dinucleares., y donde los átomos de níquel así asociados forman un rectángulo, con distancias Ni···Ni intra- e interdinales (*ca.* 3 Å y 4,86 Å, respectivamente) muy próximas a las descritas para **12**·3H₂O·1,5MeOH.

$20 \cdot 2H_2O \cdot 8,5MeOH$

Las principales distancias y ángulos de enlace para este compuesto se encuentran en la Tabla 6.21, y los detalles cristalinos y de refinado en la Tabla 6.23. La Figura 6.34 sólo muestra un diagrama ORTEP parcial del complejo, ya que dada la complejidad de la molécula hexanuclear sólo se presentan las esferas de coordinación de los metales, dejando únicamente átomos de carbono que forman parte de puentes. Además, su estructura es muy similar a la del complejo homólogo obtenido con el ligando H_3L^1 y representado en la Figura 6.13 del anterior subcapítulo.

Dada la enorme similitud entre **20** y **15**, sólo cabe señalar la falta de simetría cristalográfica, que no molecular, que presenta **20**. De hecho, ambos compuestos son equivalentes, pues también **20** se puede considerar como autoensamblado a partir de dos unidades trinucleares $[Ni_3L^3(OAc)(OH)]^+$ unidas a través de los mismos puentes. De acuerdo con ello, este compuesto no se discutirá en mayor profundidad, habida cuenta de que todo lo comentado para **15** es aplicable a **20**. Así, sólo se reseñarán aquellas distancias y ángulos más relevantes, similares a los descritos para **15**, y que se resumen en el Esquema 6.20 y la Tabla 6.21.

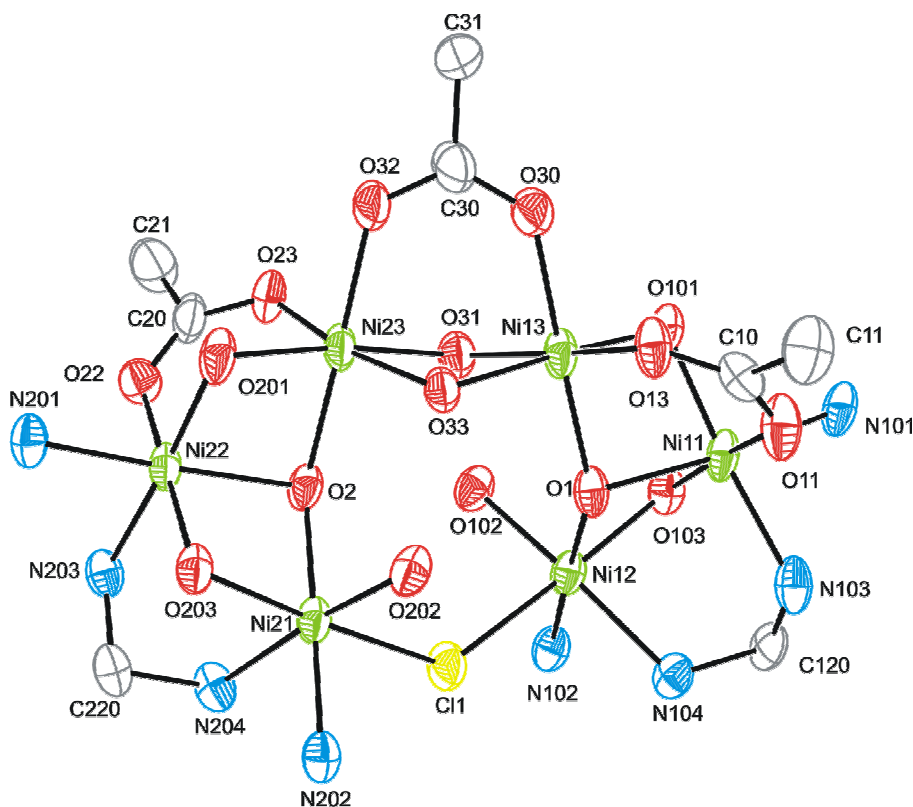
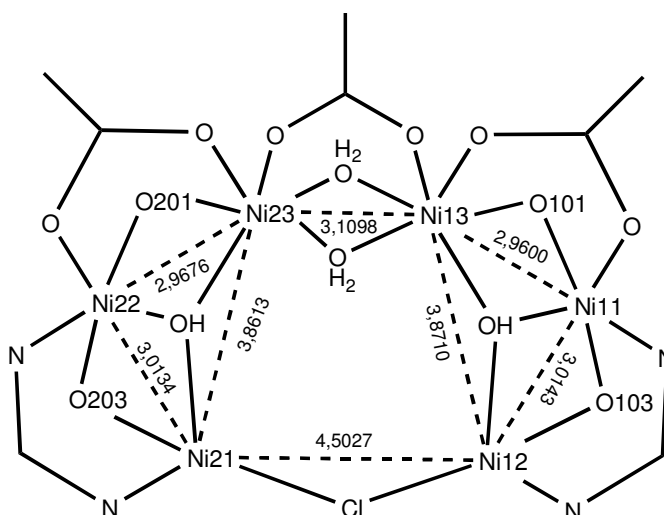


Figura 6.34. Representación ORTEP (50% de probabilidad) de las esferas de coordinación de los átomos de níquel en **20**, incluidos los átomos de carbono que forman parte de puentes.

Tabla 6.21. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para $20 \cdot 8,5MeOH \cdot 2H_2O$.*

Ni11-O101	1,995(6)	Ni22-O201	2,002(5)
Ni11-N101	1,997(7)	Ni22-N201	1,990(6)
Ni11-O1	2,040(5)	Ni22-O2	2,039(5)
Ni11-O11	2,060(5)	Ni22-O22	2,077(6)
Ni11-N103	2,113(7)	Ni22-N203	2,120(6)
Ni11-O103	2,113(5)	Ni22-O203	2,123(5)
Ni12-O102	2,009(5)	Ni21-O202	1,995(5)
Ni12-N102	2,027(7)	Ni21-N202	2,027(7)
Ni12-O1	2,078(5)	Ni21-O2	2,067(5)
Ni12-O103	2,064(5)	Ni21-O203	2,090(5)
Ni12-N104	2,184(6)	Ni21-N204	2,173(6)
Ni12-Cl1	2,472(2)	Ni21-Cl1	2,489(2)
Ni13-O13	2,024(5)	Ni23-O23	2,023(6)
Ni13-O101	2,042(5)	Ni23-O201	2,038(5)
Ni13-O30	2,043(6)	Ni23-O32	2,055(6)
Ni13-O31	2,064(5)	Ni23-O31	2,094(5)
Ni13-O33	2,108(5)	Ni23-O33	2,080(5)
Ni13-O1	2,075(5)	Ni23-O2	2,073(5)
Ni11...Ni12	3,0143(14)	Ni21...Ni22	3,0134(14)
Ni11...Ni13	2,9600(13)	Ni22...Ni23	2,9676(13)
Ni12...Ni13	3,8710(14)	Ni21...Ni23	3,8613(14)
Ni13...Ni23	3,1098(14)	Ni12...Ni21	4,5027(14)
N101-Ni11-O1	172,5(2)	N201-Ni22-O2	173,2(2)
O101-Ni11-N103	175,4(2)	O201-Ni22-N203	176,5(2)
O11-Ni11-O103	176,0(2)	O22-Ni22-O203	175,9(2)
N102-Ni12-O1	178,1(2)	N202-Ni21-O2	179,1(2)
O102-Ni12-N104	172,0(2)	O202-Ni21-N204	172,7(2)
O103-Ni12-Cl1	174,75(16)	O203-Ni21-Cl1	175,61(16)
O13-Ni13-O31	171,0(2)	O23-Ni23-O33	168,5(2)
O30-Ni13-O1	176,9(2)	O32-Ni23-O2	178,8(2)
O101-Ni13-O33	175,6(2)	O201-Ni23-O31	173,4(2)
Ni11-O103-Ni12	92,4(2)	Ni21-O203-Ni22	91,3(2)
Ni11-O1-Ni12	94,1(2)	Ni21-O2-Ni22	94,4(2)
Ni13-O101-Ni11	94,3(2)	Ni22-O201-Ni23	94,5(2)
Ni11-O1-Ni13	92,0(2)	Ni22-O2-Ni23	92,4(2)
Ni12-O1-Ni13	137,5(3)	Ni21-O2-Ni23	137,7(3)
Ni13-O31-Ni23	96,8(2)	Ni13-O33-Ni23	95,9(2)
Ni12-Cl-Ni21	130,33(9)		

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 6.21 del CD que se adjunta.



Esquema 6.20. Representación esquemática de los puentes y distancias (Å) entre los átomos de níquel en **20**.

Estudios magnéticos

Se estudiaron las propiedades magnéticas de **16**·2H₂O, **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH y **19**·H₂O en el rango de temperaturas 2-300 K. Tal como se ha comentado, **16**·2H₂O y **19**·H₂O son complejos dinucleares, mientras **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH es un compuesto tetranuclear, por lo que el análisis magnético se iniciará con los complejos de menor nuclearidad, y por ello, también de menor complejidad magnética.

En la Figura 6.35 se recogen sendas representaciones de $\chi_M T$ versus T para **16**·2H₂O y **19**·H₂O. Dichas representaciones muestran que el comportamiento magnético de ambos compuestos es semejante y, una vez más, está de acuerdo con un acoplamiento ferromagnético entre los iones octaédricos Ni^{II}. El decrecimiento en $\chi_M T$ a bajas temperaturas se atribuye nuevamente a interacciones interdinucleares antiferromagnéticas, y/o al efecto del desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental $S = 2$. Este estado fundamental se ha confirmado por medidas de magnetización a campo variable a 2 K (Figura 6.36), que muestran que la magnetización reducida a 5 T es próxima a 4, en ambos casos.

6.2 Un acetato-complejo de níquel derivado de H_3L^3

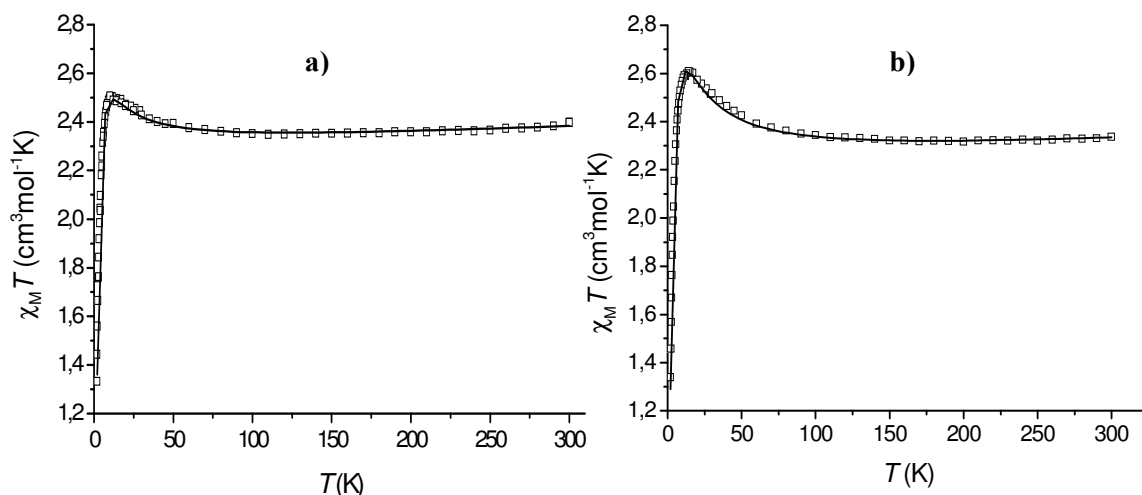


Figura 6.35. Una representación de $\chi_M T$ vs T para a) $16 \cdot 2H_2O$ y b) $19 \cdot H_2O$: \square : resultados experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

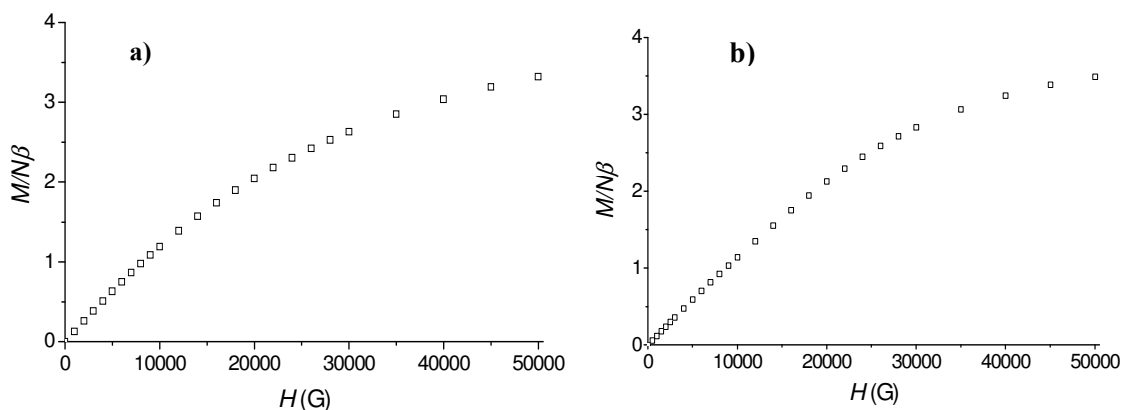


Figura 6.36. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2K para: a) $16 \cdot 2H_2O$; b) $19 \cdot H_2O$.

Los datos experimentales fueron ajustados con la expresión (6.1), derivada de la ecuación de Van Vleck⁸⁸ ($H = -JS_1S_2$) para dos iones $S = 1$, y modificada por la inclusión del parámetro de desdoblamiento a campo nulo (D) del estado fundamental, de acuerdo con los datos obtenidos para los complejos derivados de H_3L^1 .

$$\chi_M T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} f(x) + TIP \quad (6.1)$$

con

$$f(x) = \frac{2 \exp^{-2J/kT} + 6 \exp^{D/kT} + 24 \exp^{-2D/kT}}{3 \exp^{-2J/kT} + \exp^{-3J/kT} + \exp^{2D/kT} + 2 \exp^{D/kT} + 2 \exp^{-2D/kT}}$$

donde los símbolos utilizados tienen su significado habitual. El mejor ajuste de los datos conduce a los parámetros que se recogen en la Tabla 6.22.

Tabla 6.22. Parámetros magnéticos para $16 \cdot 2H_2O$ y $19 \cdot H_2O$.

	J / cm^{-1}	g	D / cm^{-1}	$TIP / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	R^a
$16 \cdot 2H_2O$	+3,6	2,14	0,84	$2,8 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$
$19 \cdot 2H_2O$	+6,4	2,10	0,86	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$

$$^a R = \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2 / \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}})^2$$

Los valores obtenidos son semejantes a los descritos para $8 \cdot 3,25H_2O$, $12 \cdot 3H_2O$ y $13 \cdot 3H_2O \cdot 3MeOH$, por lo cual no se discutirán en mayor profundidad. Únicamente señalar que, del mismo modo que ocurría anteriormente, la constante de acoplamiento J es mayor para el hidroxí-complejo que para el acetato-complejo.

La variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para el compuesto $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$ se registró en el intervalo de temperaturas 2-300 K. La gráfica de $\chi_M T$ vs T (Figura 6.37) muestra que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de $6,3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, y que aumenta al disminuir la temperatura, alcanzando un máximo de $9,0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 8 K. A partir de aquí, el producto $\chi_M T$ decrece rápidamente al disminuir la temperatura hasta un mínimo de $5,9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Este comportamiento de nuevo es característico de un acoplamiento ferromagnético intramolecular predominante, mientras el decrecimiento del valor de $\chi_M T$ a bajas temperaturas se atribuye al desdoblamiento a campo nulo, también en este caso.

El acoplamiento intramolecular ferromagnético se confirma por medidas de magnetización a 2 K. Este estudio demuestra que la magnetización reducida $M/N\beta$ a 5 T tiende a 8,5, lo que apunta a un estado fundamental $S = 4$ (Figura 6.38).

Se testaron varios modelos para intentar explicar el comportamiento magnético del complejo $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$, basados en los datos estructurales obtenidos por estudios de difracción de rayos X de monocristal. En una primera aproximación se omitieron las interacciones a través del puente carbonato y se probó un modelo simple de $2Js$ (ver J_1 y J_2 en Esquema 6.21), usando el programa CLUMAG.⁸⁹ Dado que éste programa no considera el desdoblamiento a campo nulo ni las interacciones intermoleculares, se trataron los datos en el rango 8-300 K.

6.2 Un acetato-complejo de níquel derivado de H_3L^3

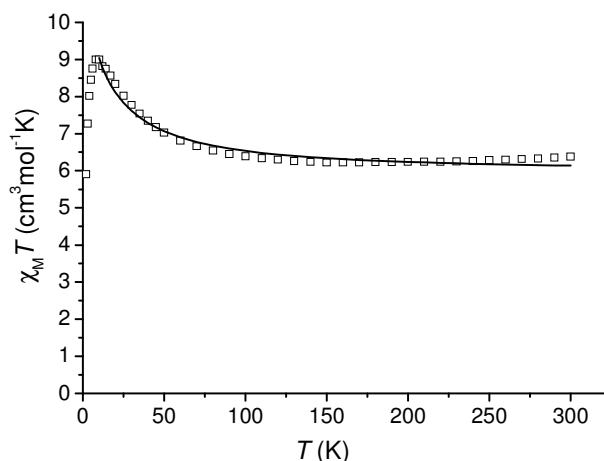


Figura 6.37. Una representación de $\chi_M T$ vs T para $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$: \square : resultados experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

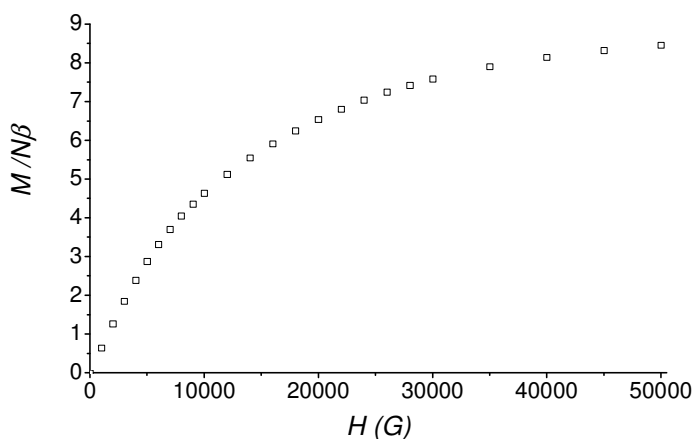
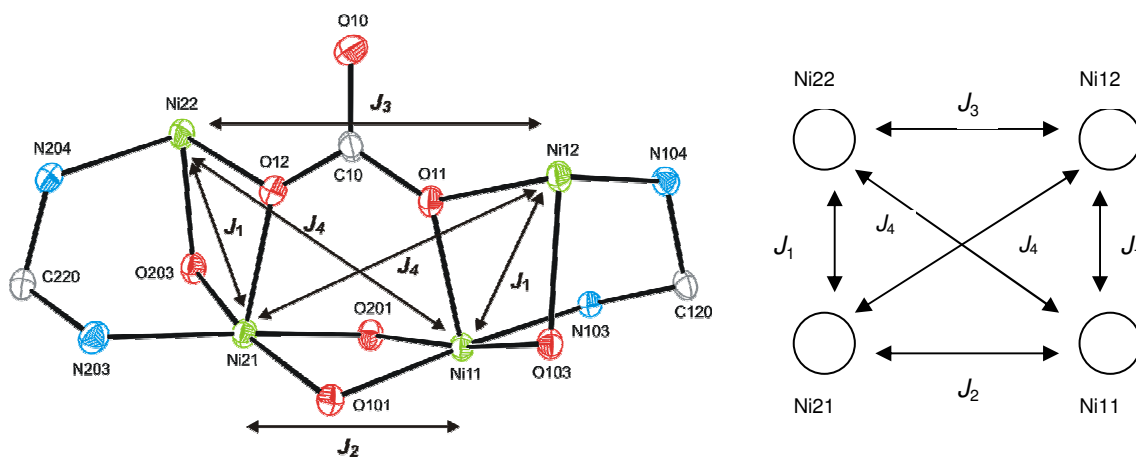


Figura 6.38. Variación de la magnetización reducida ($M/N\beta$) con el campo magnético a 2 K para $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$.

Sin embargo, el modelo de $2Js$ no da un ajuste aceptable de los datos experimentales, indicando que las interacciones cruzadas a través de ligando carbonato no pueden ser despreciadas. Por lo tanto, se consideró un nuevo modelo incluyendo las interacciones mediadas por el ligando carbonato. En vista de la topología del clúster tetranuclear, hay seis posibles vías de intercambio, que pueden ser agrupadas en cuatro parámetros de intercambio diferentes J_1 , J_2 , J_3 y J_4 (Esquema 6.21). Como consecuencia de este esquema de acoplamientos, el Hamiltoniano usado en el programa CLUMAG para ajustar los datos magnéticos en el rango de temperaturas 8-300 K es $H = -J_1(S_{11}S_{12} + S_{21}S_{22}) - J_2(S_{11}S_{21}) - J_3(S_{12}S_{22}) - J_4(S_{11}S_{22} + S_{12}S_{21})$.



Esquema 6.21. Posibles vías de intercambio en $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$.

Manejar todas estas interacciones puede resultar difícil, debido a la sobreparametrización y la correlación entre los parámetros. Por lo tanto, se asumió el valor del parámetro TIP como $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, valor típico para complejos tetranucleares de níquel(II),⁶⁵⁻⁶⁷ incluyéndose algunas restricciones, entre ellas:

- J_1 está relacionada con el acoplamiento a través del típico puente triple bis(μ_2 -O)- μ -NCN y por lo tanto debe ser positiva
- J_3 y J_4 , que hacen referencia a las interacciones *anti-anti* y *syn-anti* a través del ligando carbonato, respectivamente, caso de ser negativas, deben ser pequeñas, dado que el estado fundamental es $S = 4$. Por ello sus valores fueron limitados inferiormente a -2 cm^{-1} .

Con estas restricciones, el mejor ajuste de los datos experimentales con el programa CLUMAG genera los parámetros $J_1 = 3,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 17,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -1,1 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = -1,0 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,43$ ($R = 3,79 \times 10^{-4}$). Estos datos son consistentes con los resultados esperados y justifican el estado fundamental $S = 4$. Así, J_1 posee un valor positivo dentro del intervalo descrito para los complejos de níquel(II) con doble puente μ_2 -O y NCN estudiados por nosotros, y ya publicados.^{10,49} Por su parte, J_2 , que representa la interacción a través de un puente triple bis(μ_2 -O) y OCO también se espera que sea positiva debido al valor de los ángulos Ni-O-Ni, cercanos a 90° (ángulos Ni11-O101-Ni21 y Ni11-O201-Ni21 de $91,30$ y $93,30^\circ$, respectivamente).³²⁻³⁴ Finalmente, J_3 y J_4 , se asignan a las interacciones cruzadas a través del ligando carbonato. Como se mencionó anteriormente, este tipo de modo de coordinación del ligando carbonato es poco habitual y, por lo que nosotros sabemos, no ha sido previamente caracterizado desde el punto de vista

magnético. A pesar de ello, la magnitud de estas interacciones puede ser comparable con la de otros carbonato-complejos relacionados (Tabla 6.14). De acuerdo con esto, tanto J_3 como J_4 se espera que sean pequeñas y probablemente negativas, como así es.

Como conclusión, señalar que todos los complejos dinucleares de níquel(II) con puente bis(μ_2-O) μ -NCN estudiados en esta memoria son ferromagnéticos. Por lo tanto, estas unidades dinucleares podrían actuar como bloques iniciales en la construcción de clusters de metales de transición con un mayor estado fundamental S , mediante el uso de conectores apropiados. Esto parece corroborarse con los estudios magnéticos del clúster tetranuclear $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$, dado que el comportamiento magnético de este compuesto puede ser entendido como el de dos bloques dinucleares con un estado fundamental predefinido $S = 2$, unidos a través de diversos puentes. Además, se debe resaltar que $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$ constituye el primer complejo con este tipo de puente μ_4 -carbonato magnéticamente caracterizado.

6.2.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de masas

Los espectros de masas de los compuestos $16 \cdot 2H_2O$, $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$, $19 \cdot H_2O$ y $20 \cdot 2H_2O$ se registraron en disolución metanólica mediante la técnica de electrospray, en su modo positivo. A modo de ejemplo se muestra el de $20 \cdot 2H_2O$, en la Figura 6.39. La asignación de los principales picos se recoge en el epígrafe 6.2.3.2.

Los espectros de los complejos dinucleares y del carbonato-complejo tetranuclear muestran picos de intensidad 100% correspondientes a fragmentos de masa $[Ni_2L^3]^+$ a aproximadamente 809 m/z . Estos fragmentos están de acuerdo con la presencia de unidades dinucleares en disolución.

En el caso de $20 \cdot 2H_2O$, además del pico dinuclear, se observa un pico a 942,7 m/z , asignable al fragmento $[Ni_3L^3(OAc)(OH)]^+$, lo cual pone de manifiesto la presencia de bloques trinucleares también en disolución.

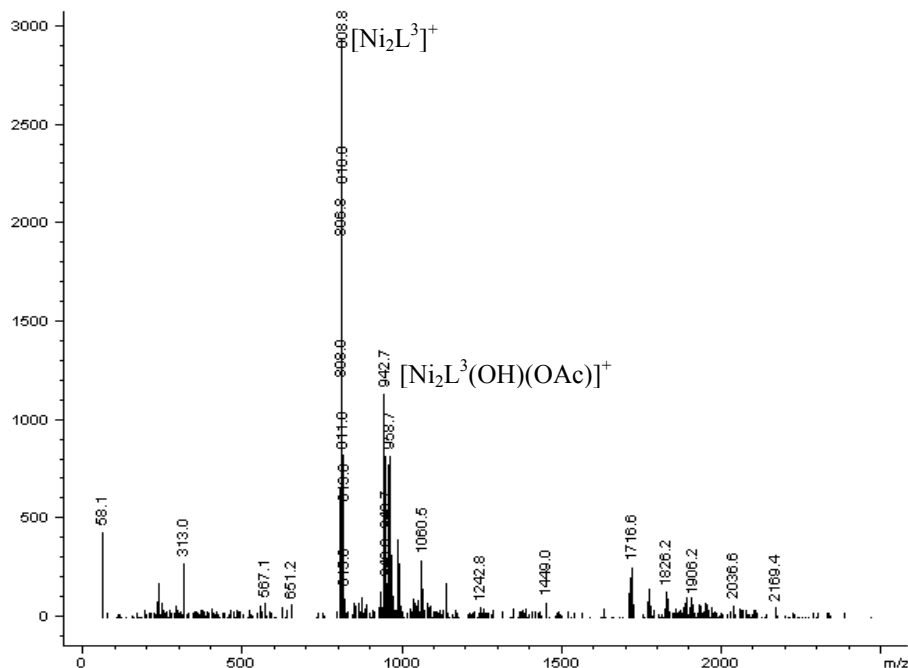


Figura 6.39. Espectro de masas ES^+ de $20 \cdot 2H_2O$.

Una vez más, indicar que no ha sido posible detectar picos correspondientes a las moléculas completas en ninguno de los casos.

6.2.3 Experimental

6.2.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallenkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro Bruker IFS-66v, en el rango de los $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de masas, utilizando la técnica de electrospray en su modo positivo, se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

6.2.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ y $NaCl$ son productos comerciales de alto grado de pureza, que fueron utilizados sin mayor purificación.

16·2H₂O

A una disolución de H_3L^3 (0,15 g, 0,22 mmol) en metanol/acetonitrilo (40 ml) se le añade $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,11 g, 0,44 mmol). La mezcla se agita en aire durante 6 h., tras las cuales la disolución resultante se deja evaporar lentamente (tres días) hasta que precipitan cristales de color verde claro de **16·2H₂O·3MeCN**, aptos para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y se secan al aire para recoger la muestra cristalina. El análisis elemental está de acuerdo con la estequiometría **16·2H₂O**, indicando que el complejo pierde el disolvente más volátil durante el secado. Rendimiento: 0,12 g (58,1%). Mm: 940,1 $g\ mol^{-1}$. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 36,67, H 3,24, N 5,90%; teórico para $C_{29}H_{35}Br_3N_4Ni_2O_9$: C 37,00, H 3,70, N 5,95%. EM (ES^+): m/z 808,8 [Ni_2L^3]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1641 (C=N), 3419 (OH).

17·H₂O·2,25MeCN

Una disolución diluida de **16·2H₂O** se dejó evaporar lentamente al aire durante un período de unas cuatro semanas. Al cabo de este tiempo se observó la aparición de algunos cristales verdes adecuados para ser estudiados por métodos de difracción de rayos X de monocristal. Como resultado de estos estudios se resolvió la estructura cristalina de **17·H₂O·2,25MeCN**, un compuesto fruto de la hidrólisis parcial de **16**, que contiene el aldehído libre como ligando.

18·H₂O·MeCN·1,5MeOH

A una disolución de **16·2H₂O** (0,200 g, 0,21 mmol) en metanol/acetonitrilo (40 ml) se le añade $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ (0,038 g, 0,21 mmol). La mezcla se agita en aire durante 8 h., y la disolución resultante se deja evaporar lentamente hasta que precipitan cristales de color verde claro de **18·H₂O·MeCN·1,5MeOH**, aptos para estudios de difracción de rayos X de monocristal. El sólido se filtra y se seca al aire. Rendimiento: 0,142 g (73,1%). Mm: 1849,2 $g\ mol^{-1}$. Color: verde claro. Pf >300°C. Análisis elemental: experimental: C 39,12, H 3,60, N 6,84%; teórico para $C_{60,5}H_{67}Br_6N_9Ni_4O_{13,5}$: C 39,20, H 3,60, N 6,80%. EM (ES^+): m/z 808,8 [Ni_2L^3]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1382, 1521 (CO_3), 1640 (C=N), 3390 (OH_2).

19·H₂O

Se añade bajo corriente de gas inerte NMe₄OH·5H₂O (0,019 g, 0,1 mmol) a una disolución metanólica (30 ml) de **16**·2H₂O (0,1 g, 0,1 mmol) en un balón Schlenk. Se desgasifica el balón y se vuelve a llenar con argón. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 h. La disolución de color verde resultante se concentra en línea de vacío hasta que precipitan cristales de **19**·4,16H₂O, aptos para la difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y secan al aire. El análisis experimental está de acuerdo con la estequiometría **19**·H₂O, indicando que el compuesto pierde agua de hidratación al ser secado. Rendimiento: 0,038 g (43,2%). Mm: 880,1 g mol⁻¹. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 36,96, H 3,33, N 6,16%; teórico para C₂₇H₃₁Br₃N₄Ni₂O₇: C 36,80, H 3,52, N 6,36%. EM (ES⁺): *m/z* 808,8 [Ni₂L³]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1638 (C=N), 3402 (OH₂).

20·2H₂O

Se mezclan 0,32 g (1,30 mmol) de Ni(OAc)₂·4H₂O y 15 ml de metanol y se agitan en una placa magnética hasta su disolución. Se añaden 0,30 g (0,43 mmol) de ligando y otros 15 ml de metanol. Se añaden 0,078 g (0,43 mmol) de NMe₄OH·5H₂O y 10 ml de acetonitrilo. A continuación se adiciona NaCl (0,013 g, 0,22 mmol) y se mide el pH = 7,10. Se agita durante 6 h. y la disolución resultante se deja reposar hasta la aparición de cristales de **21**·2H₂O·8,5MeOH, que se filtran y se secan al aire. El análisis elemental está de acuerdo con la estequiometría **20**·2H₂O, lo que indica que los cristales pierden el disolvente más volátil durante el secado. Rendimiento: 0,233 g (52,4%). Mm: 2021,70 g mol⁻¹. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 34,87, H 3,81, N 5,15%; teórico para C₅₉H₅₉Br₆ClN₈Ni₆O₁₇: C 35,61, H 3,21, N 5,54%. MS (ES⁺): *m/z* 808,8 [Ni₂L³]⁺, 942,7 [Ni₃L³(OH)(OAc)]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1646 (C=N), 3398 (OH₂).

6.2.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal de **16**·2H₂O·3MeCN, **17**·H₂O·2,25MeCN, **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH, **19**·4,16H₂O y

20·2H₂O·8,5MeOH, tal como se acaba de comentar. Los principales datos experimentales de la recogida y el tratamiento de los datos se muestran en la Tabla 6.23.

La toma de datos de las estructuras se llevó a cabo a 120 K (**16**·2H₂O·3MeCN, **17**·H₂O·2,25MeCN, **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH) y 100 K (**19**·4,16H₂O y **20**·2H₂O·8,5MeOH), usando un difractómetro Bruker SMART CCD-1000 y radiación monocromada Mo-K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) para todos los complejos excepto para **17**·H₂O·2,25MeCN, para el cual se empleó un difractómetro Bruker Nonius FR591-Kappa CCD2000 y radiación monocromada Cu-K_α ($\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$). Los datos fueron procesados y corregidos para los efectos de Lorentz y polarización. Se aplicaron correcciones de absorción usando el programa SADABS⁸² (**16**·2H₂O·MeCN, **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH, **19**·4,16 H₂O y **20**·2H₂O·8,5MeOH) ó SORTAV^{82b} (**17**·H₂O·2,25MeCN). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos estándar, empleando DIRDIF⁸³ (**16**·2H₂O·3MeCN), SIR-92⁸⁴ (**17**·H₂O·2,25MeCN, **19**·4,16 H₂O y **20**·2H₂O·8,5MeOH) o SHELXS-97⁸⁵ (**18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH) y se refinaron por técnicas de Fourier basadas en F^2 , utilizando el paquete de programas SHELXL-97.⁸⁵

Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, excepto algunos correspondientes a moléculas de solvatación con índices de ocupación parcial, que fueron tratados isotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de grupos orgánicos fueron incluidos en posiciones geométricas calculadas, con parámetros termales derivados de los átomos a los que se encuentran enlazados. Los átomos de hidrógeno unidos a moléculas de agua fueron localizados en mapas de Fourier.

En el caso de **16**·2H₂O·3MeCN, **18**·H₂O·MeCN·1,5MeOH, y **19**·4,16H₂O, los átomos de hidrógeno unidos a moléculas de agua fueron fijados y se les asignaron parámetros de desplazamiento isotrópico de 0,1, 0,08 ó 0,05 \AA^2 , respectivamente, mientras que en los casos de **17**·H₂O·2,25MeCN y **20**·2H₂O·8,5MeOH, los átomos de hidrógeno de moléculas de agua coordinada pudieron ser refinados y tratados isotrópicamente.

En cuanto a los índices de ocupación parcial para las moléculas de solvatación, se debe señalar que se refinaron individualmente, y en algunos casos se redondearon con el fin de simplificar las fórmulas.

6.2.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras microcristalinas $16 \cdot 2H_2O$, $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$ y $19 \cdot H_2O$ fueron tomadas en el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona, con un susceptómetro Quantum Design Squid MPMS-XL. Las medidas se registraron en el rango de temperaturas 2-300 K bajo campos magnéticos de 500 G (2-30 K) y 10000 G (30-300 K) para $16 \cdot 2H_2O$, 400 G (2-30 K) y 7000 G (2-300 K) para $18 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot 1,5MeOH$ y 400 G (2-30 K) y 7000 G (30-300K) para $19 \cdot H_2O$. El ajuste para los compuestos $16 \cdot 2H_2O$ y $19 \cdot H_2O$ fue realizado minimizando la función $R = \Sigma(\chi_M T_{exp} - \chi_M T_{cal})^2 / \Sigma(\chi_M T_{exp})^2$. Para las medidas de magnetización a 2K, se usaron campos magnéticos desde 0 hasta 50000 G. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas de Tablas de Pascal.

Tabla 6.23. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos **16·2H₂O·3MeCN-20·2H₂O·8,5MeOH**.

	16·2H₂O·3MeCN	17·H₂O·2,25MeCN	18·H₂O·MeCN·1,5MeOH
Fórmula empírica	C ₃₅ H ₄₂ Br ₃ N ₇ Ni ₂ O ₉	C _{38,50} H _{38,75} Br ₄ N _{6,25} Ni ₂ O ₇	C _{60,50} H ₆₇ Br ₆ N ₉ Ni ₄ O _{13,50}
Peso molecular	1061,91	1138,07	1850,53
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	<i>I2/a</i>	<i>Pbna</i>	<i>P-1</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	1,54180	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,27 x 0,23 x 0,17	0,61 x 0,10 x 0,03	0,28 x 0,16 x 0,07
Color, hábito	Verde, prisma	Amarillo, aguja	Verde, prisma
<i>T</i> (K)	120(2)	120(2)	120,0(1)
<i>a</i> (Å)	15,177(3)	14,6160(11)	12,7152 (11)
<i>b</i> (Å)	19,091(4)	24,349(2)	12,7462 (11)
<i>c</i> (Å)	29,883(7)	24,4841(13)	23,427 (2)
α (°)	90	90	77,946 (2)
β (°)	97,829(14)	90	84,651 (2)
γ (°)	90	90	68,156 (2)
Volumen (Å ³)	8578(3)	8713,5(12)	3446,0 (5)
<i>Z</i>	8	8	2
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	3,730	5,869	4,622
Nº total de reflens. medidas	37987	87978	58267
Reflexiones únicas	7317 [<i>R</i> _{int} = 0,0570]	7417 [<i>R</i> _{int} = 0,0915]	14090 [<i>R</i> _{int} = 0,0386]
Datos/restricciones/params.	7317 / 7 / 478	7417 / 0 / 543	14090 / 0 / 846
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0520, <i>wR</i> ₂ = 0,1273	<i>R</i> ₁ = 0,0495, <i>wR</i> ₂ = 0,1318	<i>R</i> ₁ = 0,0434, <i>wR</i> ₂ = 0,0950
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,0906, <i>wR</i> ₂ = 0,1520	<i>R</i> ₁ = 0,0578, <i>wR</i> ₂ = 0,1403	<i>R</i> ₁ = 0,0875, <i>wR</i> ₂ = 0,1176

Tabla 6.23. (Continuación).

	19·4,16H₂O	20·2H₂O·8,5MeOH
Fórmula empírica	C ₂₇ H _{34,67} Br ₃ N ₄ Ni ₂ O _{9,97}	C _{67,50} H ₉₃ Br ₆ ClN ₈ Ni ₆ O _{25,50}
Peso molecular	931,87	2291,67
Sistema cristalino	Trigonal	Monoclínico
Grupo espacial	<i>R</i> -3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,15 x 0,14 x 0,14	0,30 x 0,15 x 0,10
Color, hábito	Verde, prisma	Incoloro, prisma
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	31,865(2)	13,8111(3)
<i>b</i> (Å)	31,865(2)	25,1992(7)
<i>c</i> (Å)	18,941(2)	25,1121(7)
α (°)	90	90
β (°)	90	92,554(2)
γ (°)	120	90
Volumen (Å ³)	16656(2)	8731,1(4)
<i>Z</i>	18	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	4,309	4,120
Nº total de reflens. medidas	28801	92323
Reflexiones únicas	6635 [<i>R</i> _{int} = 0,0941]	15361 [<i>R</i> _{int} = 0,0463]
Datos/restricciones/params.	6635 / 0 / 411	15361 / 0 / 1024
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0511, <i>wR</i> ₂ = 0,1003	<i>R</i> ₁ = 0,0690, <i>wR</i> ₂ = 0,1623
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,1002, <i>wR</i> ₂ = 0,1129	<i>R</i> ₁ = 0,0846, <i>wR</i> ₂ = 0,1686

6.3 BIBLIOGRAFÍA

1. E. G. Bakalbassis, E. Diamantopoulou, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, T. F. Zafiropoulos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1347.
2. Z. Xu, L. K. Thompson, V. A. Milway, L. Zhao, T. Kelly, D. O. Miller, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2950.
3. N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5496.
4. S. C. Rawle, C. J. Harding, P. Moore, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1701.
5. (a) A. Escuer, R. Vicente, S. B. Kumar, X. Solans, M. Font-Bardía, A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3094. (b) A. Escuer, R. Vicente, S. B. Kumar, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 403. (c) A. Escuer, R. Vicente, S. B. Kumar, F. A. Mautner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3473.
6. H. Fu, W-L. Cheng, D-G. Fu, M-L. Tong, X-M. Chen, L-N. Ji, Z-W. Mao, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1285.
7. Y. Jiang, X. Wang, X. Ying, F. Zhong, J. Cai, K. He, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 1063.
8. A. A. Lozano, M. Sáez, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, G. López, G. García, M. D. Santana, *Dalton Trans.*, **2006**, 3906.
9. G. Parkin, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 699.
10. A. R. Pital, W. Tak Wong, G. Aromí, D. Ray, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5727.
11. L-P. Lu, X-P. Lu, M-L. Zhu, *Acta Cryst.*, **2007**, *C63*, m374.
12. A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, M. Heliwell, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 33.
13. (a) H. Adams, D. E. Fenton, S. R. Haque, S. L. Heath, M. Ohba, H. Okawa, S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1849. (b) H. Adams, S. Clunas, D. E. Fenton, S. E. Spey, *Dalton Trans.*, **2003**, 625.
14. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
15. N. A. Bailey, E. D. Mckenzie, J. M. Worthington, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, *25*, L137.
16. B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanelli, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 2781.
17. P. Copeland, I. A. Kahwa, J. T. Mague, G. L. McPherson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2849.

18. P. Wei, D. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1427.
19. M. Bera, W. T. Wong, G. Aromí, J. Ribas, D. Ray, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4787.
20. (a) M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3703. (b) M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas-Saiz, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, **2004**, 3503.
21. M. Bera, W. T. Wong, G. Aromí, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2535.
22. P. K. Nanda, G. Aromí, D. Ray, *Chem. Commun.*, **2006**, 3181.
23. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164.
24. R. C. Howell, K. V. N. Spence, I. A. Kahwa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2727.
25. (a) P. E. Kruger, G. D. Fallon, B. Moubaraki, K. J. Berry, K. S. Murria, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4808. (b) C. Fernandes, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, E. Schwingel, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *4*, 354. (c) Z. He, D. C. Craig, S. B. Colbran, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4224. (d) W. Schmitt, C. E. Anson, J. P. Hill, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11142.
26. U. Knof, A. Von Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 302.
27. L. J. Prins, F. De Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature*, **2000**, *408*, 181.
28. (a) K. Matsumoto, T. Ozawa, K. Jitsukawa, H. Einaga, H. Masuda, *Chem. Commun.*, **2001**, 978. (b) J. H. K. K. Hirschberg, R. A. Koevoets, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4222. (c) S. Takahashi, T. Katagiri, K. Uneyama, *Chem. Commun.*, **2005**, 3658. (d) M. Enamullah, A. Sharmin, M. Hasegawa, T. Hoshi, A-C. Chamayou, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2146. (e) C. T. Brewer, G. Brewer, R. J. Butcher, E. E. Carpenter, A. M. Schiemiedekamp, C. Viragh, *Dalton Trans.*, **2007**, 295.
29. C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, B. Keita, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5292.
30. M. Casarin, A. Cingolani, C. Di Nicola, D. Falcomer, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, *Cryst. Growth & Design*, **2007**, *7*, 676.
31. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6081. (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 985.
32. K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1337.

6.3 Bibliografia

33. X-H. Bu, M. Du, L. Zhang, D-Z. Liao, J-K. Tang, R-H. Zhang, M. Shionoya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 593.
34. C. Wang, K. Fink, V. Satemmler, *Chem. Phys.*, **1995**, 192, 25.
35. R. J. Butcher, C. J. O'Connor, E. Sinn., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3486.
36. D. Black, A. J. Blake, K. P. Dancey, A. Harrinson, M. McPartlin, S. Parson, P. A. Tasker, G. Whittaker, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3953.
37. N. Hoshino, T. Ito, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2002**, 844.
38. K. K. Nanda, R. Das, L. K. Thompson, K. Venkatsubramanian, P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1188.
39. K. K. Nanda, R. Das, K. Venkatsubramanian, P. Paul, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2515.
40. E. Berti, A. Caneschi, C. Daignebonne, P. Dapporto, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, A. Guerri, M. Micheloni, P. Paoli, R. Pontellini, P. Rossi, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 348.
41. M. Mimura, T. Matsuo, N. Matsumoto, S. Takamizawa, W. Mori, N. Re, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 1831.
42. S. Koizumi, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 812.
43. R. Das, K. Nag, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2831.
44. A. J. Downard, V. McKee, S. S. Tandon, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 173, 181.
45. K. K. Nanda, R. Das, J. Newlands, R. Hynes, E. J. Gabe, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 897.
46. M. J. Prushan, D. M. Tomezscko, S. Lcfland, M. Zelleck, A. D. Hunter, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2245.
47. H. Zhou, Z. H. Peng, Z. Q. Pan, Y. Song, Q. M. Huang, X. L. Hu, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3233.
48. L. Rodríguez, E. Labisbal, A. Sousa-Pedrares, J. A. García-Vázquez, J. Romero, M. L. Durán, J. A. Real, A. Sousa, *Inog. Chem.*, **2006**, 45, 7903.
49. A. R. Paital, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5360.
50. K. K. Nanda, R. Das, L. K. Thompson, K. Venkatsubramanian, K. Nag, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5934.
51. S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wiegardt, P. Chaudheon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 863.
52. R. J. Butcher, C. J. O'Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 616.

53. D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3792.
54. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5011.
55. T. K. Paine, E. Rentschler, T. Weyhermüller, P. Chaidhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3167.
56. V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, E. Diamantopoulou, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3142.
57. J. M. Clemente, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 55.
58. G. Chaboussant, R. Basler, H-U. Güdel, S. Ochsenein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, **2004**, 2758.
59. A. Escuer, M. S. El Fallah, S. B. Kumar, F. Mautner, R. Vicente, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 377.
60. Y. Dussart, C. Harding, P. Dalgaard, C. McKenzie, R. Kadirvelraj, V. McKee, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1704.
61. M. Mikuriya, I. Murase, E. Asato, S. Kida, *Chem. Lett.*, **1989**, 497.
62. A. Escuer, F. A. Mautner, E. Peñalba, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4190.
63. S. Youngme, N. Chaichit, P. Kongsaree, G. A. van Albada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *324*, 232.
64. A. Rodríguez-Fortea, P. Alemany, S. Álvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 627.
65. J. M. Clemente, B. Chanson, B. Bonnadieu, J. P. Tuchages, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5515.
66. V. V. Pavlishchuck, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, M. J. Prusham, D. Schollmeyer, L. K. Thompson, E. A. Goreshenik, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4734.
67. D. S. Cati, J. Ribas, J. Ribas-Ariño, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1021.
68. P. Chaudhuri, H-J. Kuppers, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 1367.
69. R. M. Buchanan, M. S. Mashuta, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, Q. Li, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4497.
70. T. Koga, H. Furutachi, T. Nakamura, N. Fukita, M. Ohba, K. Takahashi, H. Okawa, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 989.

6.3 Bibliografía

71. S. Uozumi, H. Furutachi, M. Ohba, H. Okawa, D. E. Fenton, K. Shindo, S. Murata, D. J. Kitko, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6281.
72. I. L. Eremenko, S. E. Nefedov, A. A. Sidorov, M. A. Golubnichaya, P. V. Danilov, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. M. Novotorsev, I. I. Moiseev, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3764.
73. H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *332*, 195.
74. I. L. Eremenko, M. A. Golubnichaya, S. E. Nefedov, A. A. Sidorov, I. F. Golovaneva, V. I. Burkov, O. G. Ellert, V. M. Novotorsev, L. T. Eremenko, A. Sousa, M. R. Bermejo, *Russ. Chem. Bull*, **1998**, 725.
75. H. Sakimaya, T. Suzuki, K. Ono, R. Ito, Y. Watanabe, M. Yamasaki, M. Mikuriya, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1897.
76. F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 609.
77. A. Escuer, E. Peñalba, R. Vicente, X. Solans, M. J. Font-Badía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2315.
78. M. Rodríguez, A. LLobet, M. Corbella, P. Müller, M. A. Usón, A. E. Martell, J. Reibenspens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2900.
79. D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3744.
80. M. Döring, M. Ciesielski, O. Walter, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1615.
81. B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, D. Vidovic, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 2152.
82. (a) SADABS, Area Detector, Absorption correction. Siemens Industrial Automation INC., Madison, WI, **1996**. (b) R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33.
83. DIRDIF 96 Program System. P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, **1996**.
84. SIR 92. Un programa para resolución de estructuras cristalinas. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Griagliardi. *J. Appl. Crystallography.*, **1993**, *26*, 343.
85. G. M. Sheldrick, SHELX-97 (SHELXS97 y SHELXL97), Program for Crystal Structure Analysis, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**.
86. (a) E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. M. Marín, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3365. (b) R. Álvarez, J. L. Atwood, E. Carmona, P. J. Pérez, M. L. Poveda, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1493.

87. H. K. Matan, S. L. Chang, J. R. Ruble, I. N. L. Black, P. B. Stein, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4976.
88. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
89. CLUMAG: D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazz. Ital.*, **1993**, 123, 231.

UN ACETATO-COMPLEJO DE COBRE DERIVADO DE H_3L^3 Y SU REACTIVIDAD EN MEDIO BÁSICO

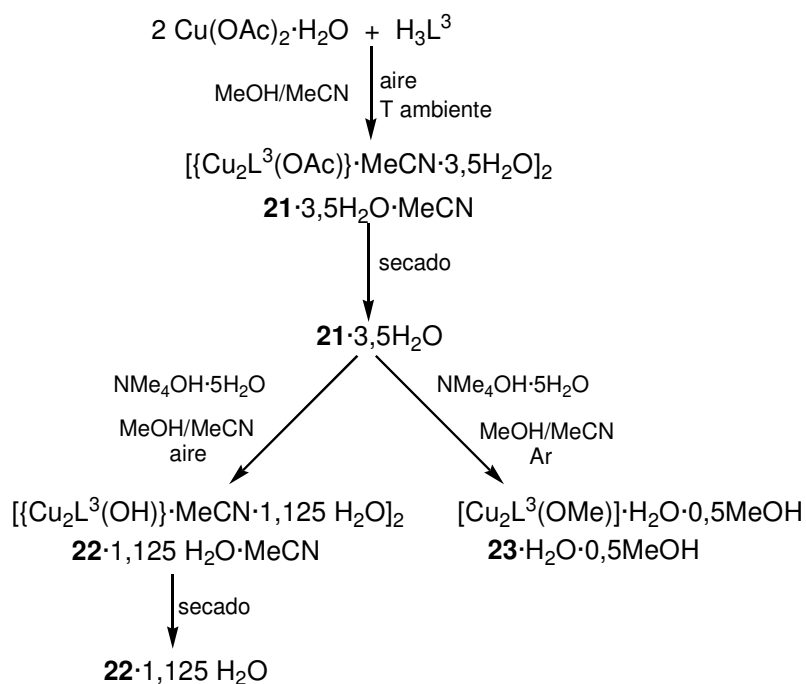
En este capítulo el objetivo planteado es la síntesis de un acetato-complejo de cobre con H_3L^3 , y el posterior estudio de su reactividad en medio básico. La síntesis del correspondiente acetato-complejo de cobre con H_3L^1 , junto con su reactividad en metanol en medio básico, había sido anteriormente estudiada por nuestro grupo de investigación.¹⁻³ Dichos estudios demostraron que el acetato-complejo de H_3L^1 presentaba distinta pauta de reactividad en aire y en atmósfera de argón: fijaba CO_2 en aire, generando un carbonato-complejo tetranuclear, y sufría una reacción de desplazamiento del ligando acetato por un ligando metanolato en atmósfera inerte.

7.1 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE $[Cu_2L^3(OAc)] \cdot 3,5H_2O$

Se intentó la obtención del correspondiente acetato-complejo de cobre derivado de H_3L^3 , y a continuación, se estudió su reactividad en medio básico de acuerdo con lo indicado en el Esquema 7.1. Los detalles de las reacciones llevadas a cabo se especifican en el apartado experimental (7.3) del presente capítulo.

7.1 Síntesis y reactividad de $[Cu_2L^3(OAc)] \cdot 3,5H_2O$

Como se puede deducir del Esquema 7.1, la reacción en metanol/acetonitrilo del acetato de cobre con H_3L^3 en aire, da lugar a cristales de $21 \cdot 3,5H_2O \cdot MeCN$, que pierden el disolvente más volátil durante el secado para generar $21 \cdot 3,5H_2O$, precursor sobre el cual se estudiará la reactividad.



Esquema 7.1. Síntesis y reactividad del acetato-complejo de cobre derivado de H_3L^3 .

En este punto, una vez más, se aprecia divergencia en los esquemas de reactividad en aire y bajo atmósfera de gas inerte. Así, cuando $21 \cdot 3,5H_2O$ reacciona en aire con $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ en metanol/acetonitrilo, el ligando acetato es desplazado por el ligando hidróxido, aislándose entonces cristales de $22 \cdot 1,125H_2O \cdot MeCN$. Estos cristales también pierden el disolvente más volátil durante el secado para dar lugar a $22 \cdot 1,125H_2O$.

Si la misma reacción se lleva a cabo en atmósfera de argón, asimismo tiene lugar una reacción de desplazamiento, pero, en este caso, el ligando acetato es reemplazado por un ligando metanolato, dando lugar a cristales de $23 \cdot H_2O \cdot 0,5MeOH$. Este esquema de reactividad difiere claramente del previamente observado para $[Cu_2L^1(OAc)] \cdot 6H_2O$,¹ en cuyo caso, si bien en atmósfera inerte se obtenía el correspondiente metanolato-complejo,² cuando la reacción tenía lugar en aire, se producía la absorción espontánea de dióxido de carbono, lo que conducía a la obtención del carbonato-complejo tetranuclear $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)] \cdot 8H_2O$.³ Por lo que parece que la introducción de un sustituyente aceptor

(Br) en el anillo aromático del ligando base de Schiff decrece la habilidad del complejo inicial para absorber CO_2 en medio básico, y nos reafirma en la hipótesis de que las reacciones de obtención de carbonato-complejos de zinc y níquel, anteriormente descritas, posiblemente transcurren a través de un hidrox-intermediario.

El hecho de que la tendencia de los acetato-complejos a fijar CO_2 disminuya con la presencia de sustituyentes aromáticos aceptores parece lógico, puesto que cuanto menor sea el carácter donador de la base de Schiff, menor será el carácter nucleófilo del ligando hidróxido puente. Esta tendencia, a la cual hasta el momento no habíamos hecho referencia, ya se podía intuir para los derivados de zinc, pues el acetato-complejo de zinc con H_3L^1 presenta tal habilidad para fijar CO_2 atmosférico en medio básico que, a pesar de los múltiples intentos para aislar algún intermedio de reacción, no resultó posible, llegando en todos los casos a formar el carbonato-complejo, aún cuando el CO_2 se encontraba como traza.⁴ Sin embargo, tal como se describe en la presente memoria, cuando se parte de $[Zn_2L^3(OAc)] \cdot H_2O$ y se estudia su reactividad en atmósfera inerte, se aísla el metanolato-complejo $[Zn_2L^3(OMe)] \cdot 4H_2O$ con gran pureza y facilidad, a pesar de las posibles trazas de CO_2 presentes en el disolvente de reacción, o una posible relativa carbonatación de la base.

7.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los tres complejos dinucleares fueron completamente caracterizados por técnicas analíticas, espectroscópicas y espectrométricas, por difracción de rayos X y mediante estudios magnéticos a temperatura variable. Debemos recordar que todos los compuestos fueron obtenidos como monocristales de fórmulas **21**·3,5 H_2O ·MeCN, **22**·1,125 H_2O ·MeCN y **23**· H_2O ·0,5MeOH pero que los cristales de los dos primeros compuestos pierden el disolvente más volátil durante el secado para dar lugar a **21**·3,5 H_2O y **22**·1,125 H_2O . Por lo tanto, todos los análisis, excepto la resolución estructural por difracción de RX, se realizaron sobre las muestras cristalinas menos solvatadas.

7.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Las frecuencias de vibración más características de los complejos preparados se listan en el apartado experimental. Los espectros se registraron en la región de los 400-4000 cm^{-1} , como pastillas de KBr. En la Figura 7.1 se muestra el espectro IR de $21 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, a modo de ejemplo.

Estos espectros no muestran diferencias significativas sobre lo comentado para los anteriores complejos de zinc, cobalto o níquel y, al igual que en los complejos con dichos metales, también en este caso se observan dos bandas comunes a los tres nuevos compuestos:

1. Una banda intensa en el entorno de los 1635 cm^{-1} , asignable a $\nu(\text{C}=\text{N})$, que está de acuerdo con la presencia de la base de Schiff en el complejo.
2. Una banda ancha en el entorno de 3400 cm^{-1} , asignable al modo de vibración $\nu(\text{OH})$ del agua.

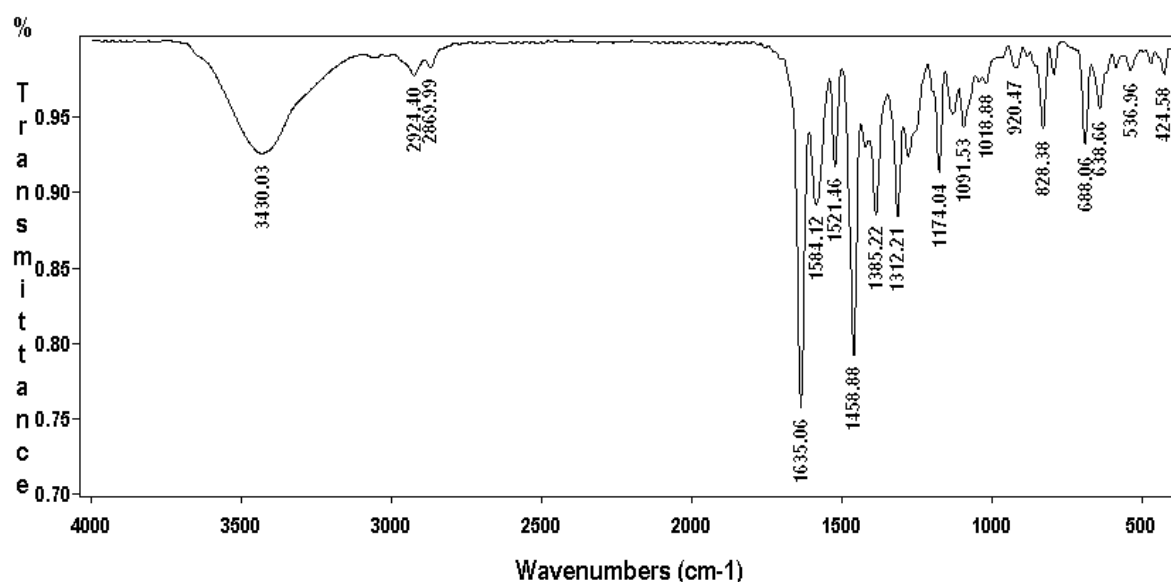


Figura 7.1. Espectro IR de $21 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Difracción de RX de monocristal

Se obtuvieron cristales de $21 \cdot 3,5H_2O \cdot MeCN$, $22 \cdot 1,125H_2O \cdot MeCN$ y $23 \cdot H_2O \cdot 0,5MeOH$, tal y como se especifica en el apartado 7.3.2 de este capítulo, de suficiente calidad para su resolución por difracción de RX de monocristal. Todos ellos son muy semejantes entre sí, pero debido a que tanto $21 \cdot 3,5H_2O \cdot MeCN$ como $22 \cdot 1,125H_2O \cdot MeCN$ contienen en su celda unidad dos complejos equivalentes químicamente pero no cristalográficamente, serán discutidos de manera separada, para evitar la complejidad de correlacionar un total de cinco moléculas distintas.

$21 \cdot 3,5H_2O \cdot MeCN$

Una visión ORTEP de **21** se muestra en la Figura 7.2. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 7.1, y los principales datos cristalinos y de refinado en la Tabla 7.10.

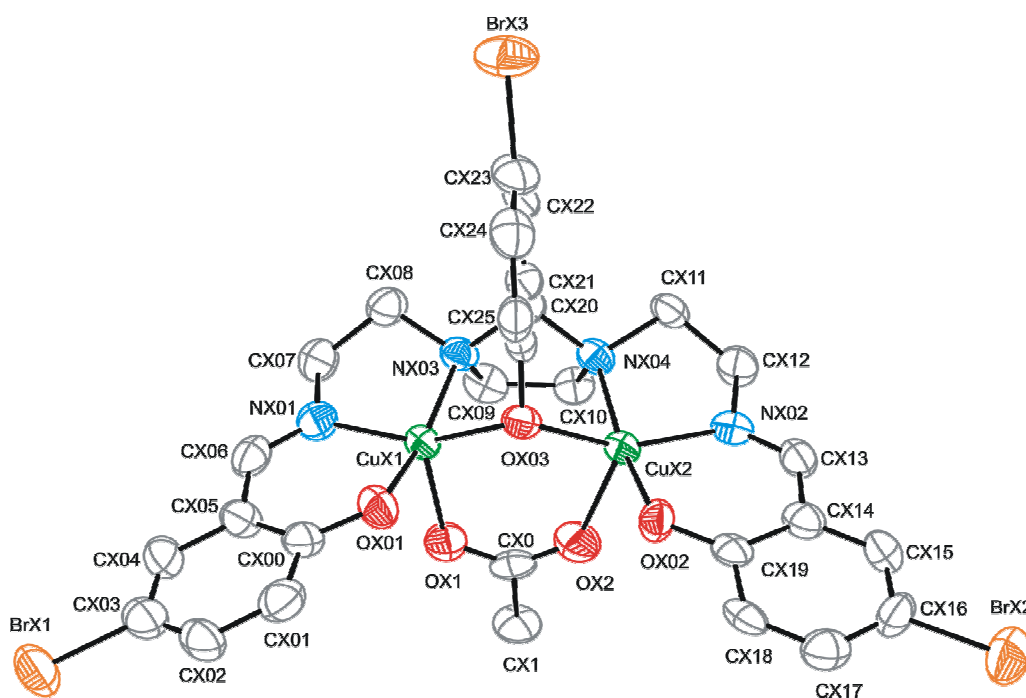


Figura 7.2. Diagrama ORTEP de la estructura molecular de **21** ($X = 1$ para **21a** y $X = 2$ para **21b**).

Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

$21 \cdot 3,5H_2O \cdot MeCN$ contiene en su unidad asimétrica dos moléculas de $[Cu_2L^3(OAc)]$, cristalográficamente diferentes, pero químicamente equivalentes, que

llamaremos **21a** y **21b**. Adicionalmente presenta agua y acetonitrilo como solvatos en la celda unidad.

Tanto **21a** como **21b** son moléculas dinucleares neutras, donde el ligando (L^3)³⁻ actúa en su modo más habitual, proporcionando por lo tanto un entorno N_2O_2 a cada centro metálico. Las esferas de coordinación de los átomos de cobre se completan con un ligando acetato exógeno, actuando como bidentado puente en un modo *syn-syn*. Este modo de coordinación difiere del encontrado para $[Cu_2L^1(OAc)] \cdot 6H_2O$,¹ en el que el ligando acetato se unía a los metales como puente monodentado. Según lo comentado, los iones cobre(II) se hallan triplemente puenteados (*NCN* imidazolidínico, oxígeno fenólico y acetato) con distancias Cu...Cu de aproximadamente 3,3 Å, más largas que la del compuesto derivado de H_3L^1 (aproximadamente 3,14 Å).¹

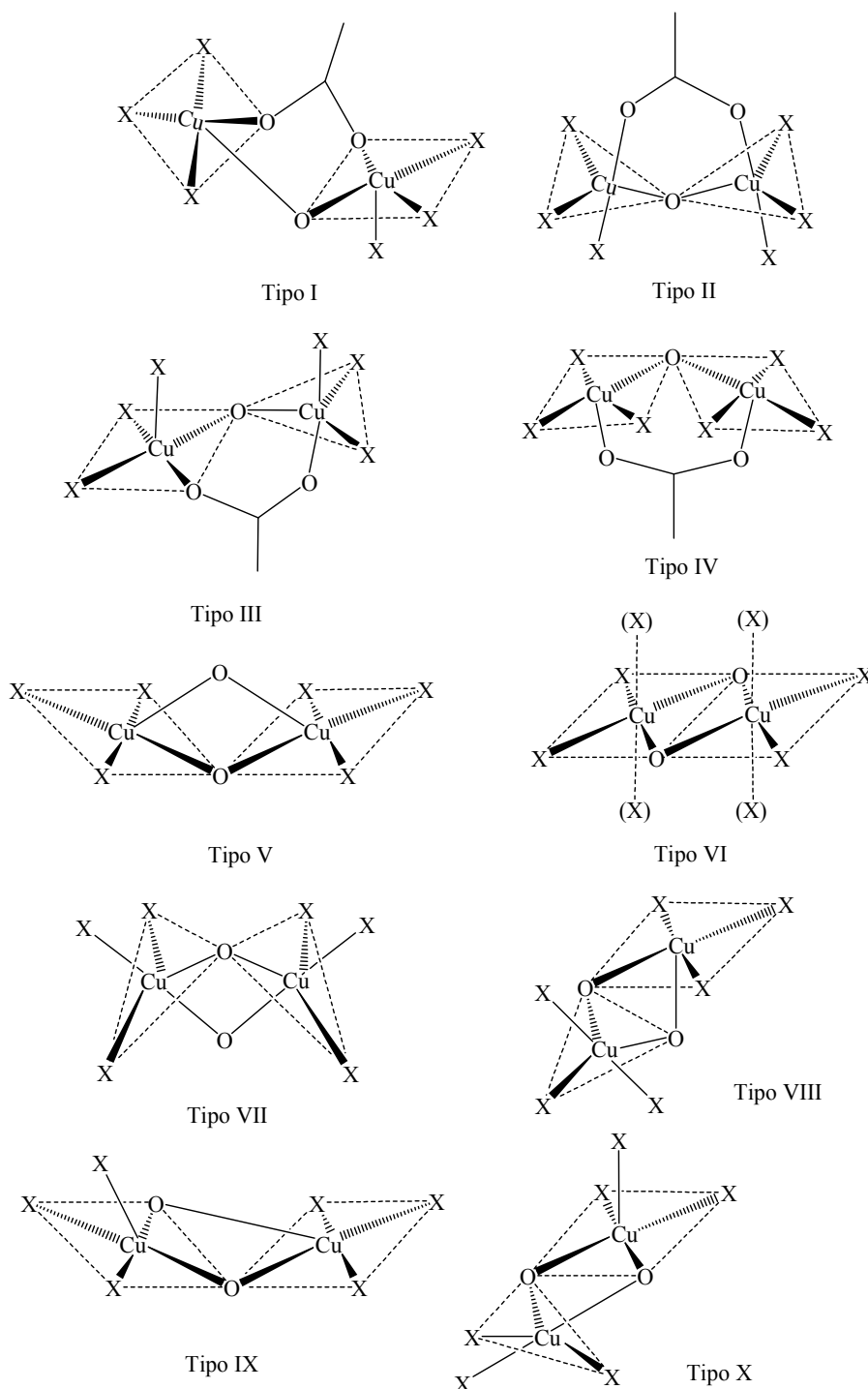
Tabla 7.1. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **21**·3,5H₂O·MeCN.*

21a		21b	
Cu11-O101	1,937(3)	Cu21-O202	1,942(3)
Cu11-N101	1,948(4)	Cu21-N201	1,967(4)
Cu11-O103	1,976(3)	Cu21-O203	2,001(3)
Cu11-N103	2,142(4)	Cu21-N203	2,138(4)
Cu11-O11	2,195(3)	Cu21-O21	2,167(3)
Cu12-O102	1,929(3)	Cu22-O201	1,939(3)
Cu12-N102	1,951(4)	Cu22-N202	1,964(4)
Cu12-O103	1,992(3)	Cu22-O203	2,017(3)
Cu12-N104	2,093(4)	Cu22-N204	2,104(4)
Cu12-O12	2,168(3)	Cu22-O22	2,143(3)
Cu11...Cu12	3,3099(9)	Cu21...Cu22	3,3772(10)
N101-Cu11-O103	156,38(14)	N201-Cu21-O203	157,84(13)
O101-Cu11-N103	167,70(14)	O202-Cu21-N203	166,23(14)
N102-Cu12-O103	152,73(13)	N202-Cu22-O203	154,10(13)
O102-Cu12-N104	169,64(13)	O201-Cu22-N204	168,68(13)
Cu11-O103-Cu12	113,06(14)	Cu21-O203-Cu22	114,40(14)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y enlace H, se pueden consultar en la Tabla 7.1 del CD que se adjunta.

Como resultado de la situación descrita, los átomos de cobre se encuentran en un entorno N_2O_3 , con un poliedro de coordinación de pirámide de base cuadrada distorsionada, como refleja su índice de trigonalidad τ (0,19 para Cu11, 0,28 para Cu12; 0,14 para Cu21 y 0,24 para Cu22), y con los átomos de oxígeno del grupo acetato ocupando los vértices apicales de las pirámides. Las distancias y ángulos Cu-O y Cu-N alrededor de los átomos de cobre están de acuerdo con dicha geometría.^{1-3,5-8} Ambas

pirámides comparten un vértice basal (OX03), con ángulos entre los planos basales de aproximadamente 33° ($33,31$ para **21a** y $32,92^\circ$ para **21b**). Consecuentemente, la geometría de este complejo puede ser referida como de Tipo IV, según lo descrito en el Esquema 7.2.



Esquema 7.2. Ordenamientos geométricos para complejos dinucleares de cobre cristalográficamente caracterizados con un core $Cu(\mu\text{-OPh})(\mu\text{-OAc})Cu$ ó $Cu(\mu\text{-OPh})(\mu\text{-OY})Cu$ ($Y = H, Me$; $X =$ heteroátomo).

Las distancias Cu-OX03 muestran la ligera asimetría del puente Cu-O_{fenólico}-Cu, con ángulos Cu-O-Cu de aproximadamente 114°, con una suma de ángulos alrededor de OX03 de *ca.* 333°, lo que pone de manifiesto el entorno piramidal de los átomos de oxígeno fenólicos puente.

Finalmente, es importante señalar que las moléculas de agua del disolvente dan lugar a un intrincado esquema de enlace hidrógeno, en el que también se hallan implicados los oxígenos fenólicos terminales y el ligando acetato, generando una doble cadena. En contraste, las moléculas de acetonitrilo están pobremente retenidas en la celda unidad, lo que está de acuerdo con su fácil eliminación durante el proceso de secado, si bien este hecho no debiera afectar sustancialmente a la estructura del complejo metálico, como se observa en compuestos similares.³⁻⁴

22·1,125H₂O·MeCN

Una representación ORTEP del complejo se muestra en la Figura 7.3. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la Tabla 7.2, mientras que datos cristalinos y detalles del refinado de los mismos se listan en la Tabla 7.10.

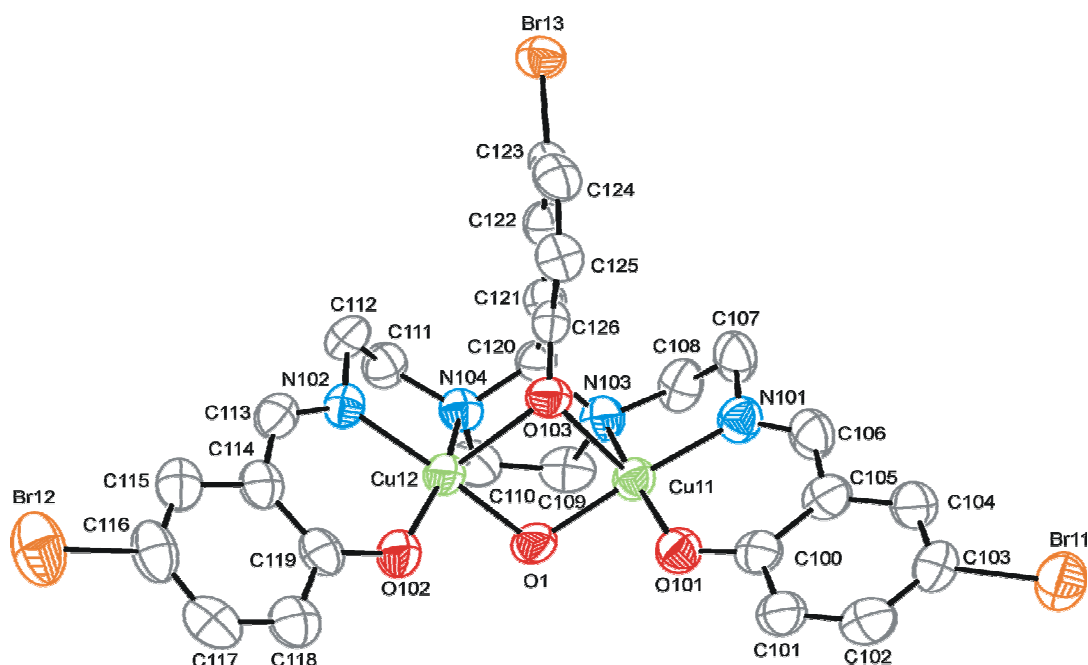


Figura 7.3. Diagrama ORTEP de la estructura molecular de **22a**, y equivalente para **22b**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 50% de probabilidad.

La celda unidad de $22 \cdot 1,125H_2O \cdot MeCN$ está formada por moléculas del complejo dinuclear neutro de cobre, con agua y acetonitrilo como solvatos. La unidad asimétrica contiene dos moléculas $[Cu_2L^3(OH)]$ (**22a** y **22b**) cristalográficamente diferentes pero químicamente equivalentes, como ocurría en **21**, pero en este caso con diferencias geométricas más significativas, que llevan a considerar las geometrías de los entornos de coordinación como diferentes, en función de sus coeficientes de trigonalidad ($\tau = 0,03$ para Cu11, 0,14 para Cu12, 0,11 para Cu21 y 0,65 para Cu22).

El ligando en **22** actúa como en **21**, pero en este caso los cromóforos N_2O_3 alrededor de cada ión cobre(II) se completan con un anión hidróxido externo puente. De esta forma, los centros metálicos en **22a** se encuentran en entornos de pirámide de base cuadrada, con el oxígeno fenólico O103 ocupando el vértice apical de ambas pirámides, por lo que el complejo está formado por dos pirámides de base cuadrada que comparten una arista, desde un vértice basal al apical (Tipo V, Esquema 7.2), con un ángulo de $63,34^\circ$ entre sus planos basales. Por su parte, en **22b**, Cu21 también se halla en un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada, con el oxígeno fenólico O203 en el ápice de la pirámide, mientras que Cu22 presenta una geometría de bipirámide trigonal con O2, N202 y O203 conformando el plano basal. Consecuentemente, la geometría del complejo consiste en una pirámide de base cuadrada distorsionada y una bipirámide trigonal también distorsionada, las cuales comparten O2 como vértice basal común y O103 como un dador basal-apical (Tipo VIII, Esquema 7.2). Los planos basales de ambas pirámides forman un ángulo de 105° .

Esta situación lleva, de nuevo, a centros de cobre triplemente puenteados, con el doble puente oxígeno generando un metalaciclo Cu_2O_2 casi plano, aunque presenta una ligera distorsión tetraédrica, y que conlleva típicas distancias $Cu \cdots Cu$ de aproximadamente $3,0 \text{ \AA}$. Ambos puentes $Cu-O_{\text{fenólico}}$ y $Cu-OH$ son asimétricos, como muestran las distancias $Cu-OX03$ y $Cu-OX$ (Tabla 7.2). La suma de ángulos alrededor de los átomos de oxígeno fenólico central y del grupo hidróxido caen en el rango $317-325^\circ$, mostrando el entorno piramidal de ambos puentes oxigenados, más marcado que en **21** (ca. 333°).

Finalmente indicar que el agua de hidratación y los oxígenos fenólicos terminales interaccionan por enlace hidrógeno, formando pseudo-dímeros tetranucleares.

Tabla 7.2. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **22**·1,125H₂O·MeCN.*

22a		22b	
Cu11-O1	1,929(3)	Cu21-O2	1,920(3)
Cu11-N101	1,950(3)	Cu21-N201	1,938(3)
Cu11-O101	1,917(3)	Cu21-O201	1,950(2)
Cu11-N103	2,098(3)	Cu21-N203	2,120(3)
Cu11-O103	2,249(2)	Cu21-O203	2,270(2)
Cu12-O1	1,908(3)	Cu22-O2	2,032(3)
Cu12-N102	1,944(3)	Cu22-N202	1,962(3)
Cu12-O102	1,955(3)	Cu22-O202	1,930(3)
Cu12-N104	2,159(3)	Cu22-N204	2,077(3)
Cu12-O103	2,243(2)	Cu22-O203	2,112(2)
Cu11...Cu12	2,9806(6)	Cu21...Cu22	2,9951(6)
O1-Cu11-N101	170,28(13)	O2-Cu21-N201	164,86(12)
O101-Cu11-N103	168,26(11)	O201-Cu21-N203	171,79(11)
O1-Cu12-N102	169,53(13)	O2-Cu22-N202	136,57(11)
O102-Cu12-N104	160,85(11)	O202-Cu22-N204	175,73(11)
Cu12-O1-Cu11	101,93(13)	Cu21-O2-Cu22	98,48(12)
Cu12-O103-Cu11	83,14(8)	Cu22-O203-Cu21	86,14(8)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 7.2 del CD que se adjunta.

23·H₂O·0,5MeOH

Una visión ORTEP de **23** se puede ver en la Figura 7.4. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la Tabla 7.3, y los detalles cristalográficos en la Tabla 7.10.

La unidad asimétrica de **23**·H₂O·0,5MeOH contiene moléculas de [Cu₂L³(OMe)] y moléculas de agua y metanol de solvatación. La estructura molecular de **23** es muy similar a la de **22a**, con el ligando hidróxido reemplazado por un ligando metanolato, que lleva a formar un nuevo triple puente, con una distancia Cu...Cu de aproximadamente 3,07 Å, y un metalacilo Cu₂O₂ casi plano. Asimismo, la pentacoordinación N₂O₃ para ambos átomos de cobre se enmarca en una geometría de pirámide de base cuadrada más distorsionada alrededor de Cu11 que de Cu12 ($\tau=0,25$ y $0,008$, respectivamente). Ambos poliedros comparten una arista basal-apical, y como en **22a**, la geometría del complejo puede ser descrita como de Tipo V (Esquema 7.2). Los planos basales de las pirámides distorsionadas forman un ángulo de 119,61°, con el fragmento metílico del grupo metanolato desplazado 30,7° respecto al plano Cu₂O_{metanolato}.

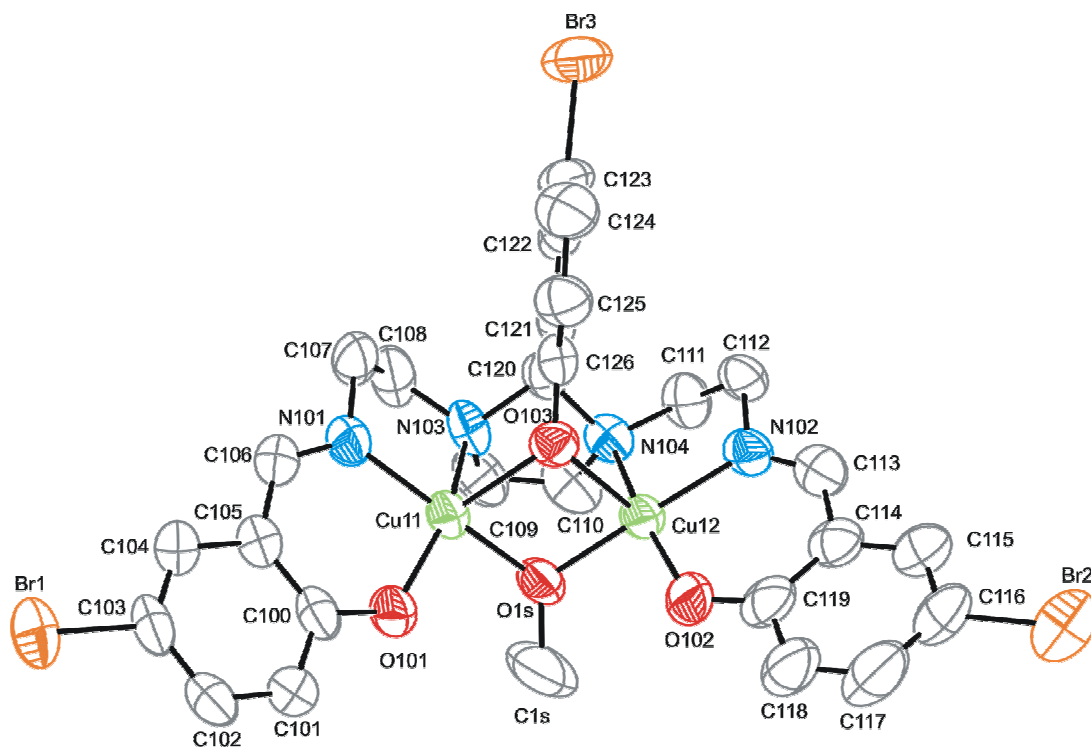


Figura 7.4. Diagrama ORTEP (probabilidad al 50%) de **23**, se han incluido sólo los átomos distintos de hidrógeno, para una mayor claridad.

Tabla 7.3. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) para **23**· H_2O · $0,5MeOH$.*

Cu11-O1S	1,916(3)	Cu12-O1S	1,934(3)
Cu11-O101	1,941(3)	Cu12-O102	1,930(3)
Cu11-N101	1,958(3)	Cu12-N102	1,956(3)
Cu11-N103	2,1723(4)	Cu12-N104	2,129(3)
Cu11-O103	2,236(3)	Cu12-O103	2,227(3)
Cu11...Cu12	3,0720(8)		
O1S-Cu11-N101	171,39(15)	O1S-Cu12-N102	169,48(14)
O101-Cu11-N103	156,13(13)	O102-Cu12-N104	169,90(13)
Cu11-O1S-Cu12	105,85(13)	Cu12-O103-Cu11	87,01(10)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y enlace H, se pueden ver en la Tabla 7.3 del CD que se adjunta.

Las distancias Cu-N y Cu-O están en el rango de las esperadas para esta geometría, y los ángulos alrededor de los átomos de cobre muestran poliedros bastante regulares, como ya se comentó. Las distancias Cu-O103 y Cu-O1S indican la ligera asimetría de los puentes Cu-O-Cu, con ángulos Cu-O_{fenolato}-Cu y Cu-O_{metanolato}-Cu de $87,01^{\circ}$ y $105,84^{\circ}$, respectivamente. La suma de ángulos alrededor de O103 ($320,91^{\circ}$) muestra que la

distorsión piramidal se debe a una tensión estérica, con el átomo de oxígeno del grupo metanolato (O1s) presentando una geometría más plana (suma de ángulos = 352,14°).

Estudios Magnéticos

Las propiedades magnéticas de **21**·3,5H₂O, **22**·1,125H₂O y **23**·H₂O·0,5MeOH se estudiaron en el rango de temperaturas 2-300 K, representándose las gráficas de $\chi_M T$ versus T en las Figuras 7.5 - 7.7. En los tres casos, la forma de las curvas es consistente con la presencia de especies dinucleares de Cu^{II} con acoplamiento ferromagnético intramolecular, atribuyéndose el decrecimiento en $\chi_M T$ a bajas temperaturas, para **21**·3,5H₂O y **23**·H₂O·0,5MeOH, a interacciones interdinucleares antiferromagnéticas y/o al desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental $S = 1$.

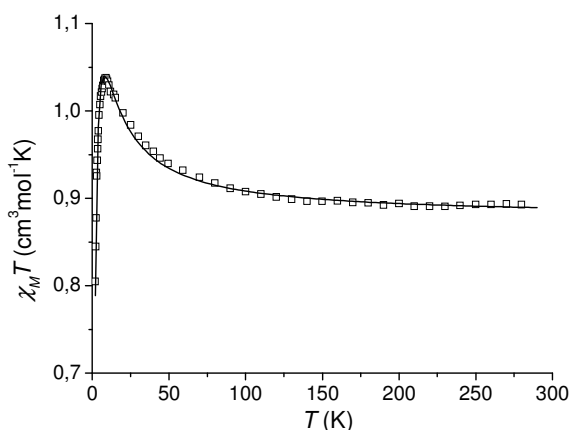


Figura 7.5. Representación de $\chi_M T$ vs T para **21**·3,5H₂O: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

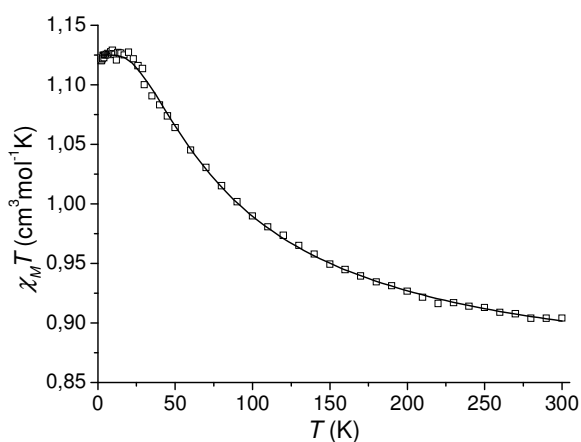


Figura 7.6. Representación de $\chi_M T$ vs T para **22**·1,125H₂O: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

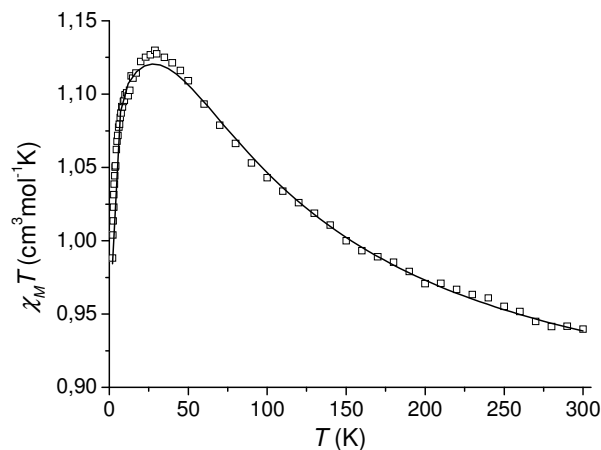


Figura 7.7. Representación de $\chi_M T$ vs T para $23 \cdot H_2O \cdot 0,5MeOH$: \square : datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

El acoplamiento ferromagnético se confirma por medidas de magnetización a campo variable (0-50000 G) a $T = 2$ K. La magnetización reducida $M/N\beta$ tiende a 2 (1,92 para $21 \cdot 3,5H_2O$, 2,026 para $22 \cdot 1,125H_2O$ y 2,069 para $23 \cdot H_2O \cdot 0,5MeOH$) a 50000 G, lo que está de acuerdo con un estado fundamental $S = 1$ en todos los casos (Figura 7.8).

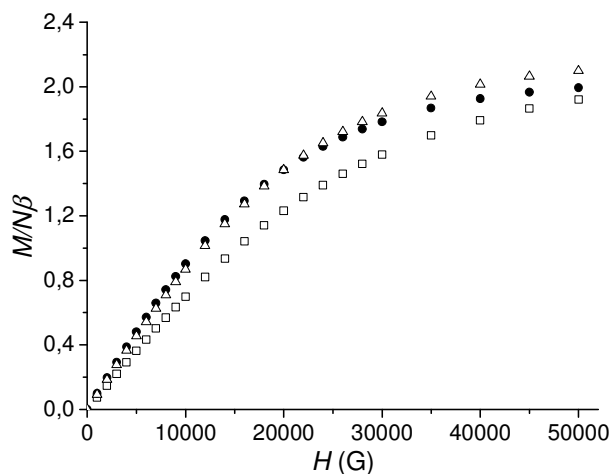


Figura 7.8. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2K para: \square $21 \cdot 3,5H_2O$, \bullet $22 \cdot 1,125H_2O$ y Δ $23 \cdot H_2O \cdot 0,5MeOH$.

Los datos experimentales de la curva $\chi_M T$ vs T fueron ajustados mediante la ecuación de Bleaney-Bowers,⁹ basada en el Hamiltoniano de espín $H = -JS_1S_2$, modificada para las interacciones intermoleculares (7.1), de acuerdo con el enlace hidrógeno observado en las redes cristalinas:

$$\chi_M T = \frac{Ng^2 \beta^2 TF(J, T)}{KT - J'F(J, T)} \quad (7.1) \quad \text{con } F(J, T) = \frac{2}{3 + \exp^{-J/kT}}$$

donde los símbolos tienen su significado habitual.

El mejor ajuste de los datos experimentales con la mencionada ecuación conduce a los valores mostrados en la Tabla 7.4. Como era de esperar a la vista de la curva $\chi_M T$, el mejor ajuste para **22**·1,125H₂O da un valor de J' muy pequeño.

Tabla 7.4. Parámetros obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados de los datos magnéticos.

Complejo	J / cm^{-1}	g	J' / cm^{-1}	R^a
21 ·3,5H ₂ O	+13,2	2,17	-0,83	$5,0 \times 10^{-5}$
22 ·1,125H ₂ O	+60,1	2,12	-0,015	$5,4 \times 10^{-6}$
23 ·H ₂ O·0,5MeOH	+97,7	2,13	-0,31	$1,0 \times 10^{-5}$

^a R es el factor de correlación definido como $\Sigma(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2 / \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}})^2$

Se intentaron comparar los parámetros magnéticos obtenidos para estos compuestos con otros previamente descritos, a fin de ver si resultaban lógicos. Dado que los compuestos contienen un puente *NCN* y puentes oxigenados entre los centros metálicos, su carácter ferromagnético podría adscribirse al efecto contracomplementario de dichos puentes, tal como ocurre en $[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2(\text{CO}_3)]$.³ Sin embargo, el acetato-complejo $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$,¹⁰ muy semejante a **21**, con la salvedad de que H₃L⁷ deriva de acetofenona en lugar de 5-bromosalicilaldehído, también presenta un anillo imidazolidínico y ligandos oxigenados puente y es antiferromagnético. Por ello, se realizó una búsqueda bibliográfica de compuestos dinucleares de cobre prescindiendo del puente imidazolidínico y teniendo sólo en cuenta los puentes oxigenados, con la intención de ver si ello era suficiente para justificar el ferromagnetismo de las muestras o, por el contrario, el puente *NCN* era determinante en dicho comportamiento. Esta búsqueda se complementó con un análisis mediante cálculos de Hückel extendidos, que permitieran una mayor comprensión del comportamiento magnético observado, y los resultados obtenidos se comentan a continuación.

Correlaciones magnetoestructurales

Los tres compuestos de cobre aquí estudiados contienen dos ligandos puente oxigenados: un oxígeno fenólico endógeno y un dador oxigenado exógeno, que varía para

21-23, además del puente *NCN* imidazolidínico. En el complejo **21** el puente exógeno es un ligando acetato bidentado, mientras que los otros dos complejos poseen un puente externo monoatómico μ_2 -OR (R = H para **22** y R = Me para **23**).

Los complejos dinucleares de cobre magnética- y estructuralmente caracterizados que poseen únicamente puentes μ -fenoxo- μ -acetato, μ -fenoxo- μ -hidroxo y μ -fenoxo- μ -metanolato se recogen en las Tablas 7.5 - 7.7, con la geometría de los cores de cobre descrita en el Esquema 7.2.

Los complejos con puente fenoxo/acetato son escasos en la bibliografía (Tabla 7.5),^{5,10-12} y no muestran tendencia magnética aparente, si bien se debe hacer notar que cada complejo tiene una disposición diferente de los dos poliedros de coordinación.

La mayoría de los complejos con puente fenoxo/hidroxo (Tabla 7.6) o fenoxo/metanolato (Tabla 7.7) presentan un ordenamiento de los poliedros muy similar (Tipo VI, Esquema 7.2), y un importante acoplamiento antiferromagnético. En esta geometría, los dos orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ son coplanares, y la interacción magnética depende del ángulo Cu-O-Cu.¹³ Para ángulos cercanos a 97° es posible encontrar ortogonalidad accidental y, consecuentemente, valores de J positivos (ó ≈ 0).¹³⁻¹⁴

Los compuestos **22** y **23** tienen una disposición geométrica poco habitual. Las dos moléculas diferentes de la celda unidad de **22** son de Tipo V y Tipo VIII, respectivamente (Esquema 7.2), mientras **23** presenta una disposición Tipo V. Esta última geometría, donde sólo uno de los ligandos puente oxigenados está en el plano xy , también fue encontrada para los compuestos análogos $[Cu_2L^1(OAc)]^1$ y $[Cu_2L^1(OMe)]$.²

Tabla 7.5. Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales para complejos conteniendo un core $Cu(\mu-OPh)(\mu-O, O_{AcO})Cu$.

Complejo ^a	Cu-O _{Ph} -Cu / °	J^b / cm ⁻¹	Tipo de geometría ^c	Ref.
$[Cu_2L^4(OAc)](PF_6)_2$	nd	-80	I	5
$(Et_4N)_2[Cu_2L^5(OAc)]$	127,7	+14	II	11
$[Cu_2L^6(OAc)](ClO_4)_2$	112,6	~ 0	III	12
$[Cu_2L^7(OAc)]^d$	115,2	-4,4	IV	10
$[Cu_2L^1(OAc)]^{d,e}$	102,5	+49,2	V	1
$[Cu_2L^3(OAc)]^d$ 21a	113,18	+13,7	IV	
21b	114,4			

nd: no descrito; ^a ligandos L^x (x = 4 - 6) son 2,6-R₂-fenol derivados con distintos brazos R; L^7 : ligando derivado de la condensación de trietilentetraamina y acetofenona; ^b valores referidos al Hamiltoniano $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$; ^c ver Esquema 7.2; ^d puente *NCN* adicional; ^e el puente acetato es monodentado.

Tabla 7.6. Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales para complejos conteniendo un core Cu(μ -OPh)(μ -OH)Cu.

Complejo ^a	Cu-O _H -Cu / °	Cu-O _{Ph} -Cu / °	J^b / cm ⁻¹	Geometría ^c	Ref.
[Cu ₂ L ⁸ (OH)](ClO ₄) ₂	99,2	104,1	~ 0	VI	15
[Cu ₂ L ⁹ (OH)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	96,5	91,5	~ 0	VI	16
[Cu ₂ L ¹⁰ (OH)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	98,4	100,1	-113	VI	17
[Cu ₂ L ¹¹ (OH)(ClO ₄)](ClO ₄)	100,4	99,2	-364	VI	18
[Cu ₂ L ¹² (OH)](ClO ₄) ₂	99,3	97,4	-367	VI	19
[Cu ₂ L ¹³ (OH)]	99,4	99,0	-380	VI	20
[Cu ₂ L ⁶ (OH)](BF ₄) ₂	103,6	101,9	-420	VI	21
[Cu ₂ L ¹¹ (OH)(H ₂ O)(NO ₃)](NO ₃)	102,2	99,9	-499	VI	18
[Cu ₂ L ¹⁴ (OH)](ClO ₄) ₂	101,3	100,9	-516	VI	22
[Cu ₂ L ¹⁴ (OH)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	102,9	101,1	-529	VI	23,24
[Cu ₂ L ¹² (OH)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	106,2	100,1	-581	VI	25
[Cu ₂ L ⁴ (OH)](PF ₆) ₂	104,4	102,5	-600	VI	25
[Cu ₂ L ¹⁵ (OH)(ClO ₄) ₂]	106,5	96,9	-809	VI	26
[Cu ₂ L ¹⁶ (OH)](ClO ₄) ₂	106,3	100,6	-852	VI	22 ^a
[Cu ₂ L ¹⁷ (OH)](ClO ₄) ₂	104,8	99,1	-675	VII	5
[Cu ₂ L ¹⁸ (OH)](ClO ₄) ₂	102,1	95,7	-224	VII	27
[Cu ₂ L ¹⁹ (OH)(OCIO ₃) ₂]	98,50	97,8	-280	VI	28
[Cu ₂ L ³ (OH)] 22a	101,9	83,1	+60,9	V	
22b	98,5	86,1		VIII	

^a Ligandos L^x (x = 4, 6, 8-19) son derivados de 2,6-R₂-fenol, con diferentes brazos R; ^b valores referidos al Hamiltoniano $H = -\sum J_{ij} S_i S_j$; ^c ver Esquema 7.2.

En **21**, con estructura Tipo IV (Esquema 7.2), el ligando acetato bidentado ocupa las posiciones apicales de las pirámides y, consecuentemente, sólo el puente fenólico endógeno está en el plano xy . Por lo tanto, este complejo parece comparable a aquellos con estructura Tipo V, en lo que concierne a las propiedades magnéticas, puesto que en los dos tipos de disposición sería de esperar que la interacción magnética fuera mediada únicamente por un puente oxígeno situado en el plano basal. Cabe señalar que, aunque el número de compuestos de este tipo (Tipo V) caracterizados estructural y magnéticamente es escaso, todos ellos presentan una importante interacción ferromagnética, tal como se puede observar en las Tablas 7.5-7.7.

Tabla 7.7. Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales para complejos conteniendo un núcleo $Cu(\mu\text{-OPh})(\mu\text{-OMe})Cu$.

Complejo ^a	Cu-O _{Me} -Cu / °	Cu-O _{Ph} -Cu / °	J^b / cm ⁻¹	Geometría ^c	Ref.
[Cu ₂ L ²⁰ (OMe)]	105,2	100,1	-299	VI	29
[Cu ₂ L ²¹ (OMe)(THF) ₂]	102,4	99,4	-384,2	VI	30
[Cu ₂ L ¹³ (OMe)]	101,8	99,3	-630	VI	20
[Cu ₂ L ²² (OMe)](ClO ₄) ₂	105,4	98,7	-94	VII	31
[Cu ₂ L ²³ (OMe)](ClO ₄) ₂	102,4	93,4	-312	VII	32
[Cu ₂ L ²⁴ (OMe)](ClO ₄) ₂	104,0	95,8	-38,3	IX	33
[Cu ₂ (HL ²⁴)(OMe)](BPh ₄)	103,9	99,9	-2,02	X	33
[Cu ₂ L ¹ (OMe)]	104,3	85,0	+82,1	V	2
[Cu ₂ L ³ (OMe)] 23	105,8	87,0	+97,7	V	

^a Ligandos L^x (x = 13, 20 - 24) son derivados de 2,6-R₂-fenol, con diferentes brazos R; ^b valores referidos al Hamiltoniano $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$; ^c ver Esquema 7.2.

Con la intención de comprobar si es cierta la suposición de que el oxígeno apical no contribuye a mediar el acoplamiento magnético, se llevaron a cabo cálculos de Hückel extendidos con el programa CACAO,³⁴ usando las coordenadas cristalográficas de los tres complejos (**21-23**), excluidas las correspondientes moléculas de solvatación. Los complejos **21** y **22** contienen dos moléculas diferentes en la celda unidad y por lo tanto se emplearon los parámetros de ambas.

Los orbitales HOMO y LUMO se muestran en la Figura 7.9 y sus energías se presentan en la Tabla 7.8, observándose una pequeña diferencia energética entre ambos orbitales en todos los casos, que podría justificar su ocupación parcial.

Excepto para **22b**, tal como se presuponía, no se observaron contribuciones de los ligandos apicales a los orbitales frontera. En **22b**, con estructura Tipo VIII, los dos puentes oxigenados están en el plano ecuatorial de una bipirámide trigonal y el orbital magnético de Cu22 (d_{z^2}) se dirige principalmente hacia los ligandos axiales y no hacia los oxígenos puente. De acuerdo con esto, la contribución antiferromagnética de **22b** a las propiedades magnéticas globales de **22** debe ser pequeña. En resumen, este estudio indica que el intercambio magnético semeja estar mediado principalmente por el puente oxigenado basal OR (donde R = fenilo para **21**, H para **22** y Me para **23**), tal como se avanzaba en base a un análisis de las estructuras cristalinas.

7.2 Caracterización de los compuestos

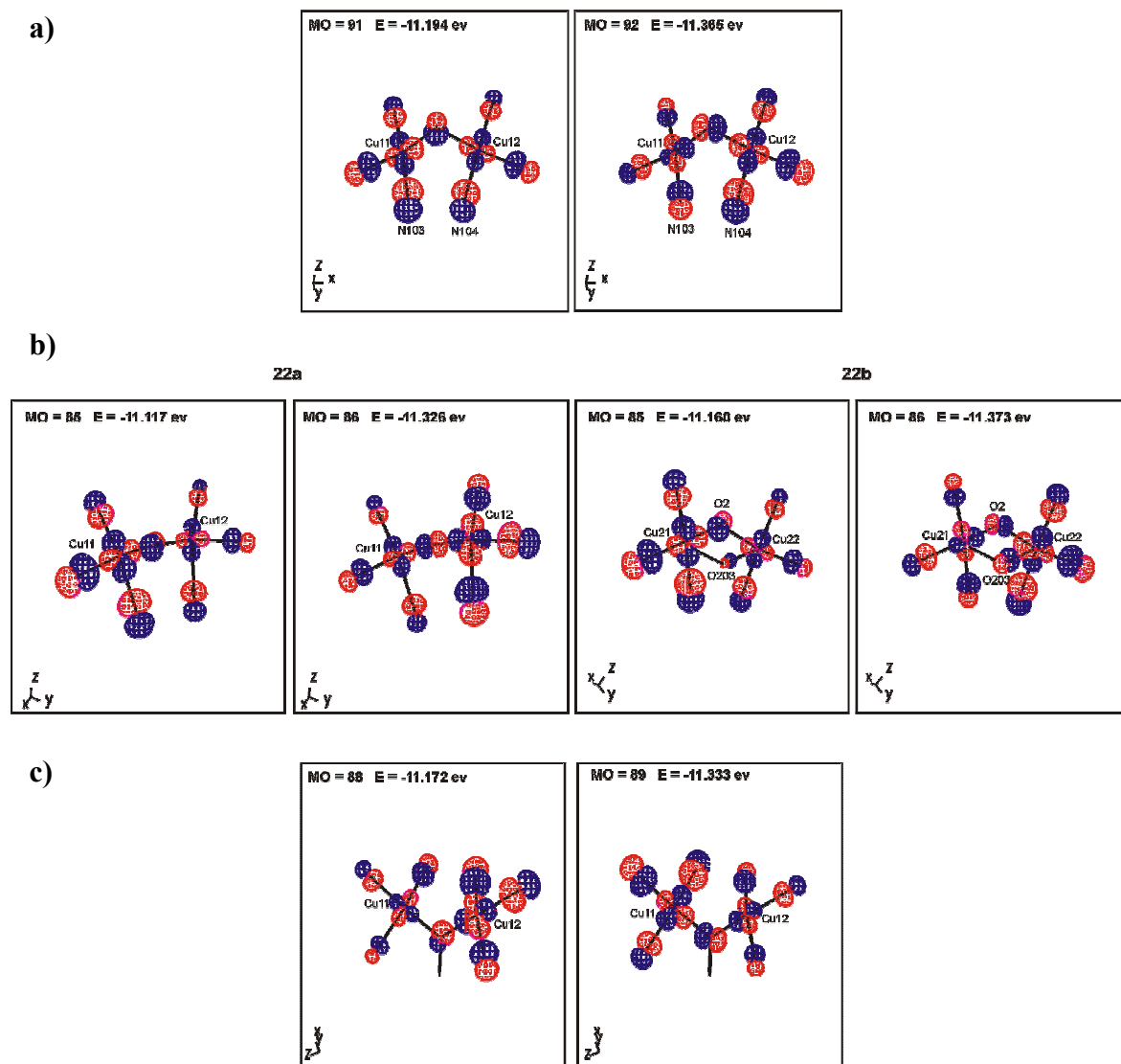


Figura 7.9. Orbitales frontera para: a) 21, ejemplificados para 21a, b) 22 y c) 23.

Tabla 7.8. Energías de los orbitales frontera (eV) calculados con los datos de coordenadas experimentales usando el programa CACAO.

	21		22		23
	21a	21b	22a	22b	
E (HOMO)	-11,365	-11,399	-11,326	-11,373	-11,333
E (LUMO)	-11,194	-11,241	-11,117	-11,160	-11,172
ΔE	0,171	0,158	0,209	0,213	0,161

Consecuentemente, los tres complejos, si excluimos el puente *NCN*, han de ser tratados como puenteados sólo por un oxígeno desde el punto de vista magnético. El número de complejos con un puente simple fenolato descritos en la bibliografía es limitado,^{5,16b,35-38} pero apunta hacia el acoplamiento antiferromagnético. De hecho, todos los complejos dinucleares de cobre de este tipo que comparten el átomo de oxígeno fenólico como vértice basal de las pirámides de base cuadrada son antiferromagnéticos.^{5,36b,38}

En este mismo sentido, los complejos con puente simple μ -hidroxo, magneto-estructuralmente caracterizados,³⁹⁻⁴⁹ siempre muestran un acoplamiento antiferromagnético. Finalmente, y hasta donde nosotros sabemos, no hay complejos en la bibliografía que contengan únicamente un puente metanolato, pero es bien sabido que los compuestos dinucleares de cobre doblemente puenteados por ligandos metanolato dan lugar a un core Cu_2O_2 con ángulos que favorecen el antiferromagnetismo.^{15,50}

Por lo tanto, el ferromagnetismo observado en los complejos **21** - **23** semeja ser un comportamiento anómalo si se excluye la participación del puente *NCN* imidazolidínico. Sin embargo, si dicho puente se tiene en cuenta, el acoplamiento ferromagnético es perfectamente explicable pues, tal como ya se ha comentado, en este grupo de investigación se han realizado estudios DFT para el carbonato-complejo tetranuclear $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)] \cdot 8H_2O$,³ que permitieron adscribir de forma inequívoca dicho acoplamiento ferromagnético a un efecto contracomplementario⁵¹⁻⁵² entre el puente basal oxigenado y la unión *NCN* suministrada por la base de Schiff. Por ello, el acoplamiento ferromagnético para **21** - **23** también puede ser atribuido a dicho efecto, puesto que la simple presencia de los puentes oxigenados debería conducir, según los datos bibliográficos citados, a un comportamiento global antiferromagnético.

Así, efectivamente, este tipo de base de Schiff semeja favorecer el acoplamiento ferromagnético de por sí, ya que, al estudio teórico previo mediante cálculos DFT, hay que añadir que los datos experimentales muestran que los seis complejos de cobre (Tabla 7.9) preparados por este grupo de investigación con ligandos H_3L^x ($x = 1,3$) presentan valores positivos de J , independientemente del ligando puente exógeno. Sorprendentemente, y como ya se mencionó, el complejo $[Cu_2(L^7)(OAc)]^{10}$ muestra un antiferromagnetismo débil.

Tabla 7.9. Algunos parámetros magneto-estructurales para complejos de Tipo IV y V con puente basal *NCN* adicional.

	$\alpha(\text{Cu-O}_R\text{-Cu}) / ^\circ$	$\theta^a / ^\circ$	$d(\text{Cu-O}_R) / \text{Å}$	$\mu\text{-O}_R$	J / cm^{-1}	Ref
$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OAc})]$ 21 ^b	113,7	33	2,0	PhO	13,2	
$[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2(\text{CO}_3)]^c$	112	37	1,97	PhO	~30	3
$[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{OAc})]$	102,5	46	2,01	PhO	49,2	1
$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OH})]$ 22a	101,9	63,3	1,95	OH	60,1	
22b ^d	98,5	105,0	1,98			
$[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{OMe})]$	104	117	1,92	MeO	82,1	2
$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OMe})]$ 23	106	119,6	1,93	MeO	97,7	

^a Ángulo entre los planos basales de las pirámides cuadradas; ^b distancias y ángulos medios de los dos complejos dinucleares; ^c complejo tetranuclear con dos entidades $[\text{Cu}_2\text{L}^1]^+$; ^d complejo Tipo VIII.

A pesar de que el ferromagnetismo de las muestras parece justificado, en un intento de ver si algún factor estructural pudiera ejercer influencia sobre el comportamiento magnético de este tipo de compuestos de cobre, se resumieron en la Tabla 7.9 algunos parámetros estructurales y magnéticos para complejos Tipo IV y V, con puente basal *NCN* adicional, estudiados por nosotros, donde θ representa el ángulo entre los planos basales de ambos poliedros. Dado que para **22**, los dos complejos dinucleares presentes en la unidad asimétrica muestran diferente geometría, tal como ya se discutió, θ en **22b** corresponde al ángulo entre los planos basales de una pirámide de base cuadrada y una bipirámide trigonal. De acuerdo con ello, el valor de J del compuesto **22** es la media de la contribución de ambos complejos **22a** y **22b**, y, por esta razón, **22** no resulta útil a nivel comparativo.

Los datos en la Tabla 7.9 muestran que el ángulo θ parece estar correlacionado con el ángulo $\text{Cu-O}_{\text{basal}}\text{-Cu}$. En general, cuanto más se desvía θ de la perpendicularidad (90°) más abierto es el ángulo $\text{Cu-O}_{\text{basal}}\text{-Cu}$. Dichos datos también parecen sugerir que un ángulo θ pequeño, indicativo de una mayor coplanaridad, está asociado con un valor de J menos positivo. Como el valor de J es la suma de dos contribuciones ($J = J_F + J_{AF}$), esta observación apunta a que cuanto más coplanares son las bases de las pirámides, mayor es la contribución antiferromagnética, como sería de esperar. Además, parece que la distancia $\text{Cu-OR}_{\text{basal}}$ es ligeramente mayor cuando $R = \text{Ph}$ que cuando $R = \text{H}$ ó Me . Con el objetivo de ver cómo influye este último parámetro en el acoplamiento magnético, se realizaron cálculos con el programa CACAO con el compuesto modelo $[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})\}_2(\mu\text{-OR})]^+$

(R = H, Me ó Ph). Este estudio muestra que la variación de la distancia Cu-OR no introduce cambios sustanciales en la diferencia energética HOMO-LUMO.

Se llevó a cabo un segundo cálculo con el mismo modelo con un puente simple μ -OR, para evaluar la influencia del ángulo Cu-OR-Cu en la energía de los orbitales frontera. Los cálculos fueron realizados para ángulos Cu-OR-Cu entre 90 y 150°, variando al mismo tiempo, como consecuencia, el ángulo θ . Este análisis indica que la energía del orbital HOMO aumenta con ángulos Cu-OR-Cu más abiertos, y que la energía del orbital LUMO decrece en el mismo sentido, tal como ocurre en compuestos con un core Cu_2O_2 .¹³⁻¹⁴ Ambos orbitales prácticamente alcanzan la misma energía para ángulos próximos a 127°.

Por tanto, y a modo de resumen podemos decir que, como resultado de los estudios teóricos y experimentales realizados, emerge que θ y el ángulo Cu-OR-Cu juegan un importante papel en el mecanismo de superintercambio magnético. De hecho, el ángulo entre planos (θ) puede explicar la mayor contribución antiferromagnética en **21** que en **23** y, en general, la tendencia de J en los compuestos Tipo IV y V descritos por nuestro grupo de investigación. De esta tendencia debe excluirse **22**, para el cual, debido a la presencia de dos tipos de complejos, no es posible comparar el valor de la J experimental con aquellos obtenidos para **21** y **23** y complejos similares.

7.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de masas

Se realizaron los espectros de masas en metanol de los complejos **21**·3,5H₂O-**23**·H₂O·0,5MeOH, usando la técnica de electroespray en su modo positivo. En la Figura 7.10 se muestra como ejemplo el espectro de masas de **23**·H₂O·0,5MeOH.

Los espectros de todos los compuestos presentan, básicamente, un único pico significativo (ver apartado experimental 7.3.2) de intensidad 100% a aproximadamente 819 m/z , correspondiente a fragmentos de masa $[Cu_2L^3]^+$, lo que está de acuerdo con la presencia de unidades dinucleares en disolución. La no detección de picos relacionados con las moléculas completas de los complejos $[Cu_2L^3X]$ (X = OAc, OH, OMe) puede ser debida, una vez más, a su carácter neutro.

7.3 Experimental

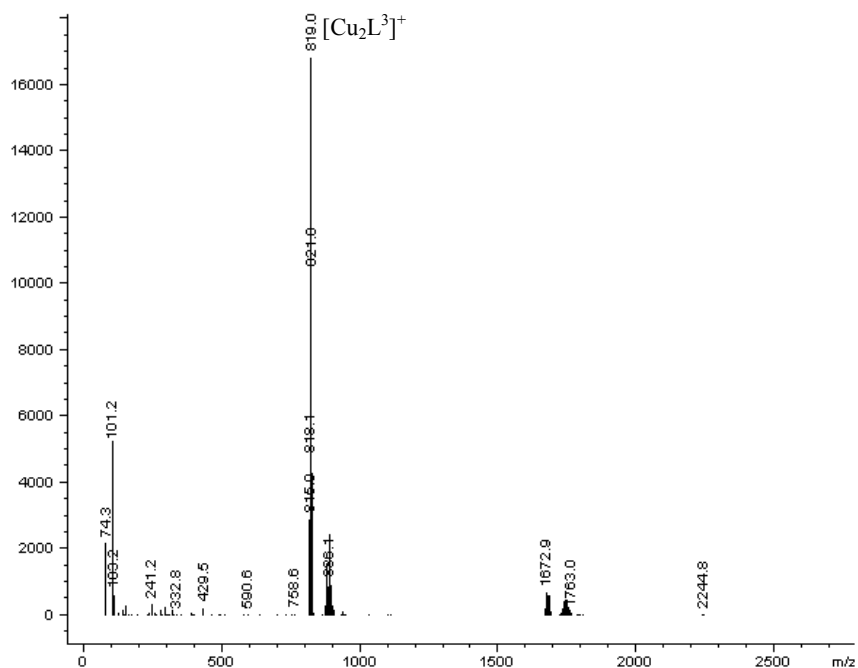


Figura 7.10. Espectro de masas de $23 \cdot H_2O \cdot 0,5MeOH$.

7.3 EXPERIMENTAL

7.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallenkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v, en el rango de los $400-4000\text{cm}^{-1}$. Los espectros de masas, utilizando la técnica de electrospray en su modo positivo, se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

7.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son productos comerciales de alto grado de pureza, que fueron utilizados sin mayor purificación.

21·3,5H₂O

Se añade una disolución de H_3L^3 (0,15 g, 0,216 mmol) en acetonitrilo (20 ml) a una disolución metanólica (20 ml) de $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0,086 g, 0,432 mmol). La disolución verde resultante se agita en aire durante 6 h., tras las cuales se filtra para eliminar cualquier posible impureza. Después se deja evaporar lentamente hasta que aparecen cristales de **21·3,5H₂O·MeCN**, adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y secan al aire. Su análisis elemental está de acuerdo con la estequiometría **21·3,5H₂O**, lo cual indica que los cristales pierden el disolvente más volátil durante el secado. Rendimiento: 0,132 g (65,0%). Mm: 940,7 $g\ mol^{-1}$. Color: verde. Pf > 300°C Análisis elemental: experimental: C 36,99, H 3,33, N 5,75%; teórico para $C_{29}H_{34}Br_3Cu_2N_4O_{8,5}$: C 36,99, H 3,61, N 5,95%. EM (ES^+): m/z 818,7 [Cu_2L^3]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1635 (C=N), 3430 (OH).

22·1,125H₂O

Se le añade $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ (0,0138 g, 0,076 mmol) a una disolución en metanol (30 ml)/acetonitrilo (30 ml) de **21·3,5H₂O** (0,072 g, 0,076 mmol). La disolución de color verde resultante se agita en aire durante 4 h., y se filtra para eliminar cualquier posible impureza. La disolución se deja evaporar lentamente hasta que aparecen cristales de **22·1,125H₂O·MeCN**, adecuados para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y se secan al aire. Su análisis elemental está de acuerdo con la estequiometría **22·1,125H₂O**, indicando que los cristales pierden el disolvente más volátil durante el secado. Rendimiento: 0,0476g (73,2%). Mm: 855,95 $g\ mol^{-1}$. Color: verde. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 37,49, H 3,28, N 6,24%; teórico para $C_{27}H_{27,25}Br_3Cu_2N_4O_{5,125}$: C 37,85, H 3,21, N 6,54%. EM (ES^+): m/z 818,8 [Cu_2L^3]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1639 (C=N), 3424 (OH).

23·H₂O·0,5MeOH

Se añade $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ (0,0192 g, 0,106 mmol) bajo corriente de argón (99,999%) a una disolución metanólica (60 ml) de **21·3,5H₂O** (0,1 g, 0,106 mmol). Se obtiene una disolución verde, que se agita durante 6 h. Posteriormente, la disolución se concentra a vacío, bajo atmósfera de Ar, hasta que aparecen cristales de **23·H₂O·0,5MeOH**, aptos para estudios de difracción de rayos X. Los cristales se filtran y lavan con dietiléter

7.3 Experimental

usando técnicas Schlenk estándar. Rendimiento: 0,0871 g (93,0%). Mm: 884,4 g mol⁻¹. Color: verde. Pf >300 °C. Análisis elemental: experimental: C 37,10, H 3,18, N 6,12%; teórico para C_{28,5}H₃₁Br₃Cu₂N₄O_{5,5}: C 37,34, H 3,51, N 6,33%. EM (ES⁺): *m/z* 819,0 [Cu₂L³]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1635 (C=N), 3379 (OH).

7.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron cristales aptos para este tipo de estudios de **21**·3,5H₂O·MeCN, **22**·1,125H₂O·MeCN y **23**·H₂O·0,5MeOH, tal como se acaba de comentar. Los principales datos cristalinos y de refinado de los datos se muestran en la Tabla 7.10.

La toma de los datos de las estructuras se llevó a cabo a 120 K para **21**·3,5H₂O·MeCN y **22**·1,125H₂O·MeCN y a 123 K para **23**·H₂O·0,5MeOH en un difractor BRUKER Smart-CCD-1000, empleando radiación monocromada Mo-K_α (λ = 0,71073 Å) en los tres casos. La intensidad de los datos fue procesada y corregida para los efectos de Lorentz y la polarización. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción utilizando el programa SADABS.⁵³ Las estructuras fueron resueltas mediante combinación de métodos estándar directos, usando SHELXS-97⁵⁴ o DIRDIF,⁵⁴ y se refinaron con técnicas de Fourier basadas en *F*² utilizando el paquete de programas SHELXL-97.⁵⁴ Todos los átomos distintos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, excepto aquellos átomos con ocupaciones parciales correspondientes a moléculas del disolvente, que fueron tratados isotrópicamente. Las moléculas de disolvente con ocupaciones parciales fueron refinadas individualmente como variables independientes. Los átomos de hidrógeno de los grupos orgánicos fueron incluidos en posiciones geométricamente calculadas, con parámetros térmicos derivados de los átomos vecinos. Respecto a los átomos de hidrógeno unidos a moléculas de agua, éstos pudieron ser, en general, encontrados en mapas de Fourier. En el caso de **21**·3,5H₂O·MeCN los átomos de hidrógeno fueron fijados y se les asignaron parámetros de desplazamiento isotrópico de 0,09 Å², mientras que en el caso de **22**·1,125H₂O·MeCN y **23**·H₂O·0,5MeOH, los átomos de hidrógeno del grupo hidróxido y de las moléculas de agua con valores de 1 para sus ocupaciones pudieron ser refinados y tratados isotrópicamente, pero aquellos unidos a moléculas de agua desordenadas y/o con bajos valores de ocupación no pudieron

ser localizados. Al final del refinado correspondiente a $21 \cdot 3,5H_2O \cdot MeCN$, el máximo de densidad electrónica (2,631) se localiza en el mapa de Fourier a $0,87 \text{ \AA}$ de Br11.

7.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras fueron realizadas por el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona, con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL, trabajando en el rango de 2-300 K bajo campos magnéticos de 500 G (2-30 K) y 10000 G (30-300 K). Las medidas de magnetización a 2 K entre 0 y 50000 G se realizaron con el mismo susceptómetro. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de Tablas de Pascal. El ajuste fue llevado a cabo minimizando la función $R = \Sigma(\chi_{MT_{exp}} - \chi_{MT_{cal}})^2 / \Sigma(\chi_{MT_{exp}})^2$. Los cálculos de Hückel extendidos se llevaron a cabo con el programa CACAO.³⁴ Las distancias en el compuesto modelo $[\{Cu(NH_3)_2(OH)\}_2(\mu-OR)]^+$ son: $d(Cu-OR) = 1,92 \text{ \AA}$; $d(Cu-N) = 1,95 \text{ \AA}$ y $d(Cu-OH) = 1,95 \text{ \AA}$. Todos los ángulos entre átomos adyacentes alrededor del centro metálico son de 90° y se consideraron variaciones entre 90 y 150° para el ángulo $Cu-O_R-Cu$.

Tabla 7.10. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de las estructuras **21**·3,5H₂O·MeCN-**23**·H₂O·0,5MeOH.

	21 ·3,5H ₂ O·MeCN	22 ·1,125H ₂ O·MeCN	23 ·H ₂ O·0,5MeOH
Fórmula	C ₆₂ H ₆₈ Br ₆ Cu ₄ N ₁₀ O ₁₇	C ₅₈ H _{60,5} Br ₆ Cu ₄ N ₁₀ O _{10,25}	C _{28,5} H ₃₁ Br ₃ Cu ₂ N ₄ O _{5,5}
Peso molecular	1964,93	1797,78	884,38
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,62 x 0,18 x 0,05	0,37 x 0,19 x 0,07	0,55 x 0,24 x 0,05
Color, hábito	Verde, prisma	Verde, prisma	Verde, lámina
T (K)	120(2)	120(2)	123(2)
<i>a</i> (Å)	18,547(3)	12,6006(14)	9,9213(12)
<i>b</i> (Å)	13,246(2)	16,1358(18)	11,4347(14)
<i>c</i> (Å)	29,374(4)	16,2462(18)	28,335(3)
α (°)	90	85,798(2)	90
β (°)	90,080(3)	80,565(2)	97,937(2)
γ (°)	90	77,818(2)	90
Volumen (Å ³)	7144,9(19)	3182,6(6)	3183,7(6)
<i>Z</i>	4	2	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	4,603	5,150	5,147
Nº total de reflens. medidas	45816	39645	30108
Reflexiones únicas	14553 [<i>R</i> _{int} = 0,0483]	15114 [<i>R</i> _{int} = 0,0302]	7709 [<i>R</i> _{int} = 0,0740]
Datos / restricciones / parámetros	14553 / 0 / 883	15114 / 0 / 824	7709 / 0 / 402
Índices R finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0402, <i>wR</i> ₂ = 0,0867	<i>R</i> ₁ = 0,0355, <i>wR</i> ₂ = 0,0670	<i>R</i> ₁ = 0,0386, <i>wR</i> ₂ = 0,0782
Índices R (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0785, <i>wR</i> ₂ = 0,1055	<i>R</i> ₁ = 0,0721, <i>wR</i> ₂ = 0,0786	<i>R</i> ₁ = 0,0813, <i>wR</i> ₂ = 0,0968

7.4 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3703.
2. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas-Saiz, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, **2004**, 3503.
3. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *14*, 5011.
4. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
5. Y. Nishida, H. Shimo, H. Marea, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, *131*, 1945.
6. Y. Yoshida, T. Tokii, Y. Mori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 675.
7. C. Fernández, A. Neves, A. J. Bortuluzzi, A. S. Mangrich, E. Rentschler, B. Szpoganicz, E. Schwingel, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *320*, 12.
8. T. M. Rajendiran, R. Kannappan, R. Venkatesan, P. S. Rao, M. Kandaswamy, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 3085.
9. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1952**, *214*, 451.
10. M. Bera, W-T. Wong, G. Aromí, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2526.
11. L. Cai, W. Xie, H. Mahmoud, Y. Han, D. J. Wink, S. Li, C. J. O'Connor, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 231.
12. T. N. Sorrell, C. J. O'Connor, O. P. Anderson, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4199.
13. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
14. W. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2017.
15. H. Ma, M. Allmendinger, U. Thewalt, A. Lentz, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2857.
16. (a) G. D. Fallon, K. S. Murray, B. Spethmann, J. K. Yandell, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1561. (b) K. Bertocello, G. D. Fallon, J. H. Hodgkin, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4750.
17. A. Asokan, B. Varghese, P. T. Manoharan, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4393.

7.4 Bibliografia

18. C. J. O'Connor, D. Firmin, A. K. Pant, B. R. Babu, E. D. Stevens, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2300.
19. T. Mallah, M-L. Boillot, O. Kahn, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3058.
20. M. Sakamoto, S. Itose, T. Ishimori, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2083.
21. T. N. Sorrel, D. L. Jameson, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 190.
22. (a) J. Lorösch, U. Quotschalla, W. Haase, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *131*, 229.
(b) J. Lorösch, W. Haase, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *108*, 35.
23. M. Maekawa, S. Kitagawa, M. Munakata, H. Masuda, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1904.
24. J. J. Grzybowski, P. H. Merrell, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3078.
25. (a) K. D. Karlin, A. Farooq, C. J. Hayes, B. I. Cohen, T. M. Rowe, E. Sinn, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1271. (b) K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultneh, R. W. Cruse, J. W. McKown, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2121.
26. A. Benzekri, P. Dubourdeaux, J-M. Latour, J. Laugier, P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3710.
27. S. Torelli, C. Belle, I. Gautier-Luneau, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, J. M. Latour, L. Le Pape, D. Luneau, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3526.
28. S. Mandal, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4019.
29. P. Amudha, M. Kandaswamy, L. Govindasamy, D. Velmurugan, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4486.
30. S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 863.
31. K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, J. K. McCusker, D. N. Hendrickson, J-M. Latour, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1357.
32. P. Dalgaard, A. Hazell, C. J. McKenzie, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1909.
33. R. A. Peralta, A. Neves, A. Bortoluzzi, A. dos Anjos, F. R. Xavier, B. Szpoganicz, H. Terenzi, M. C. B. de Oliveira, E. Castellano, G. R. Friedermann, A. S. Mangrich, M. A. Novak, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 992.
34. C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.*, **1990**, *67*, 399
35. H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 749.

36. (a) R. C. Holz, J. M. Brink, F. T. Gobena, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6086. (b) R. C. Holz, J. M. Bradshaw, B. Bennett, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1219.
37. M. Handa, T. Takemoto, L. K. Thompson, M. Mikuriya, S. Ikemi, J-W. Lim, T. Sugimori, I. Iromitsu, K. Kasuga, *Chem. Lett.*, **2001**, 316.
38. C. R. Coudhury, S. K. Dey, R. Karmakar, C-D. Wu, C-Z. Lu, M. S. El-Fallah, S. Mitra, *New J. Chem.*, **2003**, 1360.
39. M. S. Haddad, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 384.
40. P. L. Burk, J. A. Osborn, M-T. Youinou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1273.
41. P. K. Coughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3228.
42. (a) M. G. B. Drew, M. McCann, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1868. (b) C. J. Harding, V. McKee, J. Nelson, Q. Lu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1768.
43. J. V. Folgado, E. Coronado, D. Beltran-Porter, T. Rojo, A. Fuertes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 237.
44. I. Castro, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeannin, J. Vaisserman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 2207.
45. E. Spodine, J. Manzur, M. T. Garland, M. Kiwi, O. Pena, D. Grandjean, L. Toupet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 365.
46. H. Adams, N. A. Bailey, A. Neil, M. J. S. Dwyer, D. E. Fenton, P. C. Hellier, P. D. Hempstead, J. M. Latour, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1207.
47. D. Wang, H. Xiang, G. Wang, Z. Han, X. Yang, H. Hu, K. Yu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3325.
48. C-Y. Duan, Z-L. Lu, X-Z. You, T. C. W. Mak, *Transition Met. Chem.*, **1998**, *23*, 77.
49. A. K. Patra, M. Ray, R. Mukherjee, *Polyhedron*, **2000**, 1423.
50. Ver, por ejemplo: (a) B. Graham, M. T. W. Hearn, P. C. Junk, C. M. Kepert, F. E. Mabbs, B. Mourabaki, K. S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1536. (b) T. N. Doman, D. E. Williams, J. F. Banks, R. M. Buchanan, H-R. Chang, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1058. (c) M. G. B. Drew, P. C. Yates, F. S. Esho, J. Trocha-Grimshaw, A. Lavery, K. P. McKillop, S. M. Nelson, J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2995. (d) G. A. van Albada, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *260*, 151. (e) S. A. Komaei, G. A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk,

7.4 Bibliografía

- Polyhedron*, **1999**, *18*, 1991. (f) S. A. Komaei, G. A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1577.
51. A. Escuer, R. Vicente, F. A. Mautner, M. A. S. Goher, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1233.
52. L. Gutierrez, G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Borrás, A. Castiñeiras, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3608.
53. (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1996**. (b) R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33.
54. (a) G. M. Sheldrick, SHELX97 Programs for Crystal Structure Analysis, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**. (b) DIRDIF96 program system. P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.

CARBOXILATO-COMPLEJOS METÁLICOS DERIVADOS DE H_3L^1 y H_3L^3

En capítulos anteriores hemos visto que, en algunos casos, se pueden obtener compuestos tetranucleares por unión de dos unidades $[M_2L^x]^+$ a través de puentes carbonato. Por ello, se planteó el estudio de la potencial conectividad de estos bloques dinucleares por medio de ligandos carboxilato, ya que, entre los distintos ligandos puente, éstos han sido ampliamente estudiados.¹⁻⁴ De dichos estudios se infiere que los dicarboxilatos pueden expandir fácilmente bloques mononucleares en polímeros de coordinación, y es bien sabido que su actuación como ligandos puente se ve potenciada por la presencia de espaciadores rígidos, ya que en muchos casos hacen que la quelatación sea geoméricamente imposible.

Sin embargo, y hasta donde nosotros sabemos, no se han descrito pautas de comportamiento similares para el modo de actuación de los ligandos dicarboxílicos frente a bloques dinucleares. De hecho, el uso de tectones dinucleares como precursores en la obtención de complejos polinucleares, especialmente los derivados de ligandos compartimentales, es un campo poco explorado.⁵⁻⁷ Por dicho motivo, se estudiarán en este capítulo distintos carboxilato-complejos de Zn, Co, Ni y Cu, en un intento de analizar tanto la influencia de la rigidez del espaciador carboxilato, como de la naturaleza del metal sobre la nuclearidad de los complejos. Comenzaremos dedicando nuestra atención a los complejos de zinc(II).

8.1 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE ZINC DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3

8.1.1 Síntesis

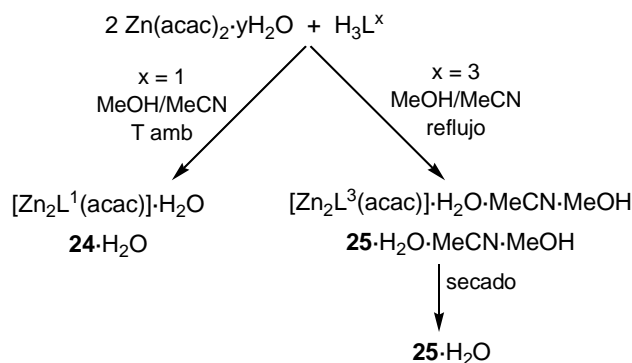
Los carboxilato-complejos de zinc aquí presentados se pueden obtener por dos vías alternativas:

- *Método A*: A partir de los correspondientes acetilacetonato-complejos, por reacción con el correspondiente ácido carboxílico.
- *Método B*: Por reacción directa entre acetilacetonato de zinc, H_3L^x ($x = 1, 3$) y el ácido carboxílico seleccionado.

Dado que el método A implica la obtención previa de los acetilacetonato-complejos, primeramente se discutirá la síntesis de estos precursores.

8.1.1.1 Síntesis de acetilacetonato-complejos de zinc

Estos compuestos se prepararon de acuerdo con un método anteriormente descrito,⁸ en el que la reacción se lleva a cabo a reflujo. En el presente caso, se fijaron condiciones de reacción distintas en función del ligando empleado. Así, la reacción de H_3L^1 con $Zn(acac)_2 \cdot nH_2O$ a temperatura ambiente da lugar al acetilacetonato-complejo $24 \cdot H_2O$ (Esquema 8.1), dado que si dicha reacción se lleva a cabo a reflujo se obtiene el acetato-complejo $[Zn_2L^1(OAc)] \cdot H_2O$, previamente descrito,⁹ y que fue identificado como tal por estudios de RMN de 1H y de difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 8.1. Síntesis de acetilacetonato-complejos de zinc.

Este resultado pone de manifiesto que al elevar la temperatura se produce la oxidación del ligando acetilacetonato a acetato. Esta reacción de oxidación no es novedosa, ya que existen algunos precedentes en la bibliografía,¹⁰⁻¹² si bien, hasta donde nosotros sabemos, en ninguno de los casos descritos aparece implicado zinc. Por lo que parece que $24 \cdot H_2O$ constituye el primer ejemplo de acetilacetonato-complejo de zinc que sufre este proceso de degradación del ligando acetilacetonato.

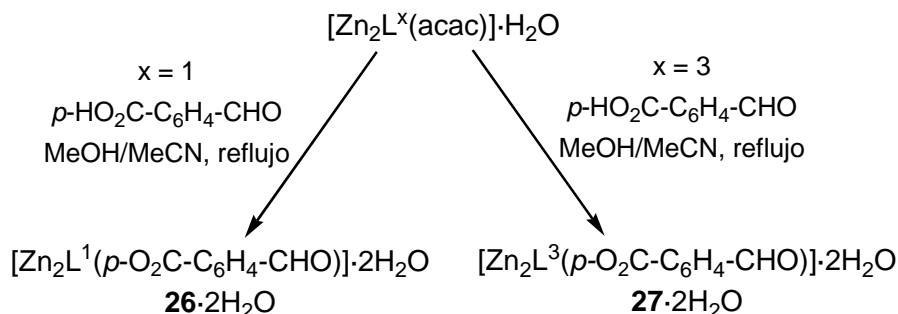
Para H_3L^3 , el método genérico, que utiliza reflujo, conduce a la obtención de cristales del correspondiente acetilacetonato-complejo $25 \cdot H_2O \cdot MeCN \cdot MeOH$, que al ser secados pierden los solvatos más volátiles, generando $25 \cdot H_2O$. En este caso no se tiene ninguna evidencia de la presencia del acetato-complejo, por lo que parece que la presencia de un sustituyente aceptor (Br) en el anillo aromático de la base de Schiff pudiera prevenir la reacción de oxidación del acetilacetonato.

8.1.1.2 Síntesis de carboxilato-complejos de zinc

Tal como se indicó anteriormente, se han seguido dos rutas de síntesis que se discutirán por separado.

Método A

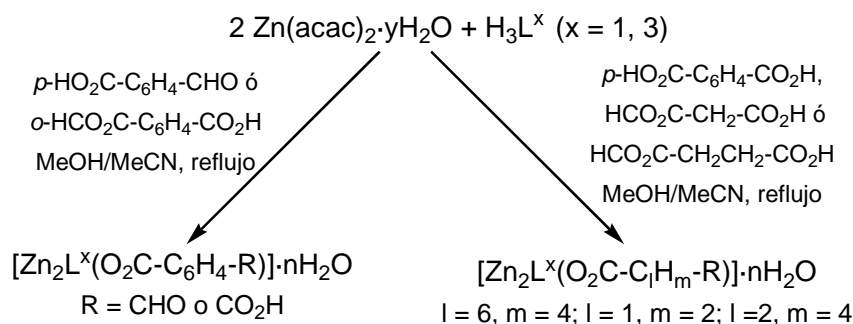
Del modo que se describe en el Esquema 8.2, y de acuerdo con un método publicado,¹³ los acetilacetonato-complejos previamente preparados se hacen reaccionar con ácido 4-formilbencenocarboxílico, lo que conduce al desplazamiento del ligando acac por el ácido carboxílico, obteniéndose $26 \cdot 2H_2O$ y $27 \cdot 2H_2O$ con alto grado de pureza.



Esquema 8.2. Obtención de carboxilato-complejos a partir de acetilacetonato-complejos.

Método B

Como alternativa al anterior proceso de síntesis, se intentó la síntesis directa de los carboxilato-complejos a partir de $Zn(acac)_2 \cdot yH_2O$, H_3L^x ($x = 1, 3$) y ácido 4-formilbencenocarboxílico, manteniéndose la mezcla a reflujo durante 4 h. Dado que la caracterización de los complejos obtenidos indica que ambas rutas de síntesis (A y B) conducen a los mismos productos (**26**·2H₂O y **27**·2H₂O), el método B fue el elegido para la síntesis de todos los demás carboxilato-complejos (Esquema 8.3).



Esquema 8.3. Obtención de carboxilato-complejos por síntesis directa.

Así, además de **26**·2H₂O y **27**·2H₂O se han podido obtener: $Zn_2L^1(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}) \cdot 6H_2O$, **28**·6H₂O; $[Zn_2L^3(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})] \cdot 3H_2O$, **29**·3H₂O; $[(Zn_2L^1)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)] \cdot 11H_2O$, **30**·11H₂O; $[(Zn_2L^3)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)] \cdot 2H_2O$, **31**·2H₂O; $[(Zn_2L^1)_2(O_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)] \cdot 10H_2O$, **32**·10H₂O; $[(Zn_2L^3)_2(O_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)] \cdot 6H_2O$, **33**·6H₂O; $[(Zn_2L^1)_2(O_2\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2)] \cdot 4,25H_2O$, **34**·4,25H₂O, y $[(Zn_2L^3)_2(O_2\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2)] \cdot 5H_2O$, **35**·5H₂O.

Debemos señalar que también se ha estudiado la influencia de la cantidad de ácido empleada sobre la nuclearidad de los compuestos, de modo que todas las reacciones se probaron en relaciones molares 4:2:2 y 4:2:1 para $Zn(acac)_2 \cdot yH_2O:H_3L^x$:ácido (mono- ó di)carboxílico. Sin embargo, para las distintas relaciones molares estudiadas se obtiene el mismo producto, lo que indica que la estequiometría de los complejos, así como su pureza, semeja ser independiente de la cantidad de ácido presente en el medio de reacción. Por lo que, en este caso, parece que la nuclearidad de los complejos sólo se ve afectada por la naturaleza del ligando carboxilato, obteniéndose en función de ella complejos dinucleares o tetranucleares. Así, mientras ftalato y 4-formilbencenocarboxilato conducen a la

obtención de complejos dinucleares, tereftalato, malonato y succinato son capaces de conectar dos bloques dinucleares $[Zn_2L^x]^+$, para dar lugar a compuestos tetranucleares.

8.1.2 Caracterización de los compuestos

Los principales datos experimentales obtenidos para la caracterización de los complejos se recogen en el apartado 8.1.3.2 de este capítulo. Todos los compuestos se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopia IR y de RMN, espectrometría de masas y, en el caso de **24**·H₂O, **25**·H₂O·MeCN·MeOH, **26**·2,5DMSO·2H₂O, **30**·6EtOH·2,5H₂O·MeOH, **34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH, por estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los monocristales de **24**·H₂O, **25**·H₂O·MeCN·MeOH, **34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH pudieron aislarse directamente de la mezcla de reacción. Todos los análisis posteriores demuestran que los tres últimos compuestos pierden el disolvente más volátil, e incluso agua durante el secado, para dar lugar a **25**·H₂O, **34**·4,25H₂O y **35**·5H₂O. Por su parte, los monocristales de **26**·2,5DMSO·2H₂O y **30**·6EtOH·2,5H₂O·MeOH se aislaron por recristalización de los compuestos iniciales (**26**·2H₂O y **30**·11H₂O) en DMSO y una mezcla de MeOH/EtOH, respectivamente.

8.1.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los acetilacetato- y carboxilato-complejos de zinc se registraron como pastillas de KBr en la región de los 400-4000 cm⁻¹. Las principales frecuencias de vibración se recogen en el epígrafe 8.1.3.2 de este capítulo. A modo de ejemplo, en las Figuras 8.1 y 8.2 se muestran dos espectros, correspondientes al acetilacetato-complejo **25**·H₂O y al tereftalato-complejo **31**·2H₂O, respectivamente.

Como ocurriera anteriormente, se distingue una típica banda intensa en el entorno de los 1615-1634 cm⁻¹, asignable a $\nu(C=N)$, así como la existencia de una banda ancha a *ca.* 3400 cm⁻¹, asignable al modo de vibración $\nu(OH)$ del agua, de acuerdo con la hidratación de los complejos. Sin embargo, no se han podido identificar de forma

8.1 Carboxilato-complejos de zinc derivados de H_3L^1 y H_3L^3

inequívoca los modos de vibración de los grupos carboxilato y/o carbonílicos, debido al múltiple número de bandas en la región de los 1600 cm^{-1} ($C=N$, $C-O_{\text{fenólico}}$, $C=C$).

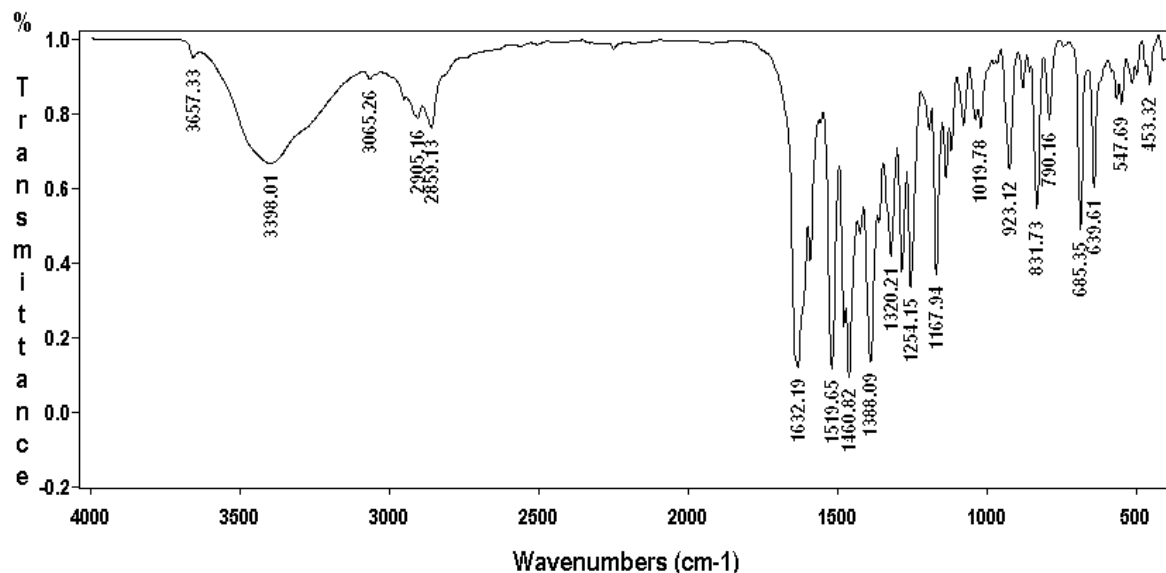


Figura 8.1. Espectro IR de 25·H₂O.

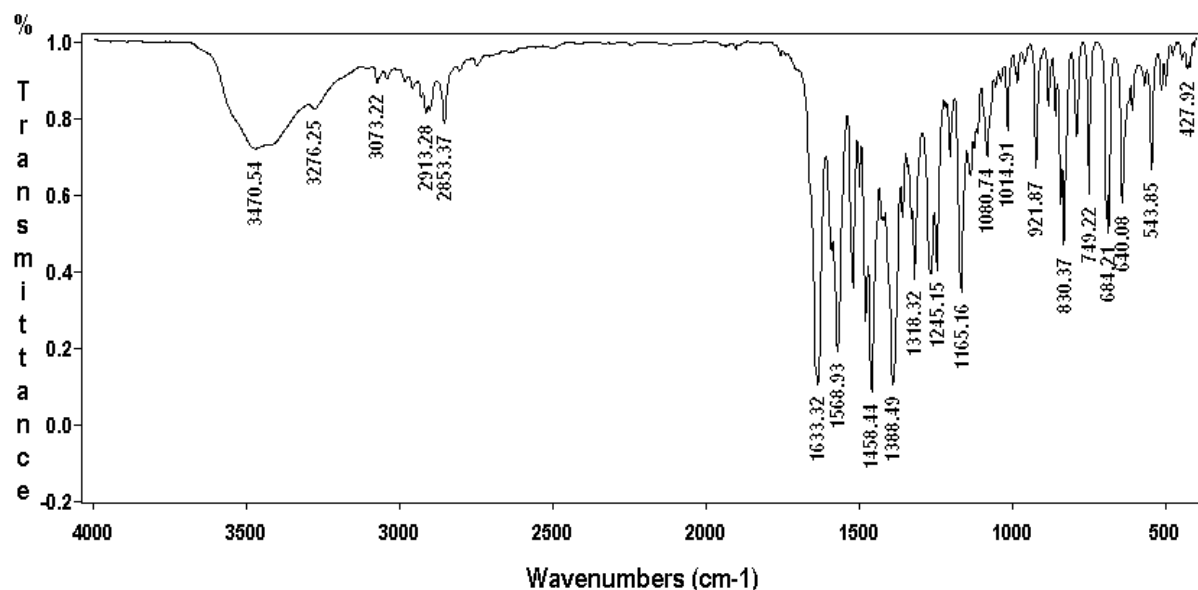


Figura 8.2. Espectro IR de 31·2H₂O.

Difracción de RX de monocristal

Tal como ya se ha comentado en 8.1.2, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal de 24·H₂O, 25·H₂O·MeCN·MeOH,

26·2,5DMSO·2H₂O, **30**·6EtOH·2,5H₂O·MeOH, **34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH, del modo que se describe en el epígrafe 8.1.3.2 de este capítulo.

Los dos acetilacetonato-complejos obtenidos (**24**·H₂O y **25**·MeCN·H₂O·MeOH) son muy similares, y por ello serán discutidos conjuntamente. Del mismo modo, ambos succinato-complejos (**34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH) también son muy semejantes entre sí.

24·H₂O y **25**·H₂O·MeCN·MeOH

Los dos complejos consisten en unidades dinucleares del tipo $[Zn_2L^x(acac)]$, acompañados por distintas moléculas de solvatación. En las Figuras 8.3 y 8.4 se muestran sendas representaciones ORTEP de **24** y **25**, respectivamente, en tanto que la Tabla 8.1 recoge una comparativa entre sus principales distancias y ángulos de enlace. En la Tabla 8.5 se resumen los principales aspectos cristalinos y de refinado de los datos.

Tabla 8.1. Comparativa de las principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **24**·H₂O y **25**·H₂O·MeCN·MeOH.*

	24	25		24	25
Zn11-O101	1,9812(17)	2,018(3)	Zn12-O102	1,9951(17)	1,978(3)
Zn11-N101	2,024(2)	2,061(3)	Zn12-N102	2,0388(19)	2,040(3)
Zn11-N103	2,335(2)	2,291(3)	Zn12-N104	2,290(2)	2,293(3)
Zn11-O103	1,9775(16)	2,089(3)	Zn12-O103	2,1764(17)	2,005(3)
Zn11-O10	2,0271(16)	2,113(3)	Zn12-O10	2,0762(16)	2,022(3)
Zn11-O11	-	2,086(3)	Zn12-O12	2,1832(18)	-
Zn11...Zn12	3,0622(5)	3,0804(7)			
O103-Zn11-N101	141,54(7)		O103-Zn12-O12	162,98(6)	
O101-Zn11-N103	169,95(7)	168,49(12)	N102-Zn12-O10	170,26(7)	
N101-Zn11-O10		171,38(13)	O102-Zn12-N104	172,20(7)	167,88(12)
O11-Zn11-O103		162,60(11)	O103-Zn12-N102		141,65(13)
Zn12-O103-Zn11	97,57(12)		Zn12-O103-Zn11	97,57(12)	
Zn12-O10-Zn11	-	96,28(12)	Zn12-O10-Zn11	-	96,28(12)

*Todas las demás distancias y ángulos de enlace, incluido esquema de enlace hidrógeno, se pueden ver en la Tabla 8.1 del CD que se adjunta.

24 y **25** contienen la base de Schiff actuando en su forma dicompartimental habitual, $ONNO + ONNO$, con lo que acomoda dos átomos metálicos puenteados por los típicos grupos fenólico y NCN imidazolidínico. Las esferas de coordinación de los átomos de zinc se completan con el acetilacetonato que actúa en un modo $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$. Por lo

que, este triple puente conduce a distancias típicas $Zn \cdots Zn$ próximas a los 3 Å (ver Tabla 8.1). La situación descrita implica que uno de los iones zinc(II) (Zn11 en **24** y Zn12 en **25**) se encuentre en un entorno de pirámide de base cuadrada muy distorsionada ($\tau = 0,473$ en **24** y 0,437 en **25**),¹⁴ mientras el otro (Zn12 en **24** y Zn11 en **25**) presenta un entorno hexacoordinado, con distancias y ángulos de enlace correspondientes a una geometría octaédrica distorsionada.

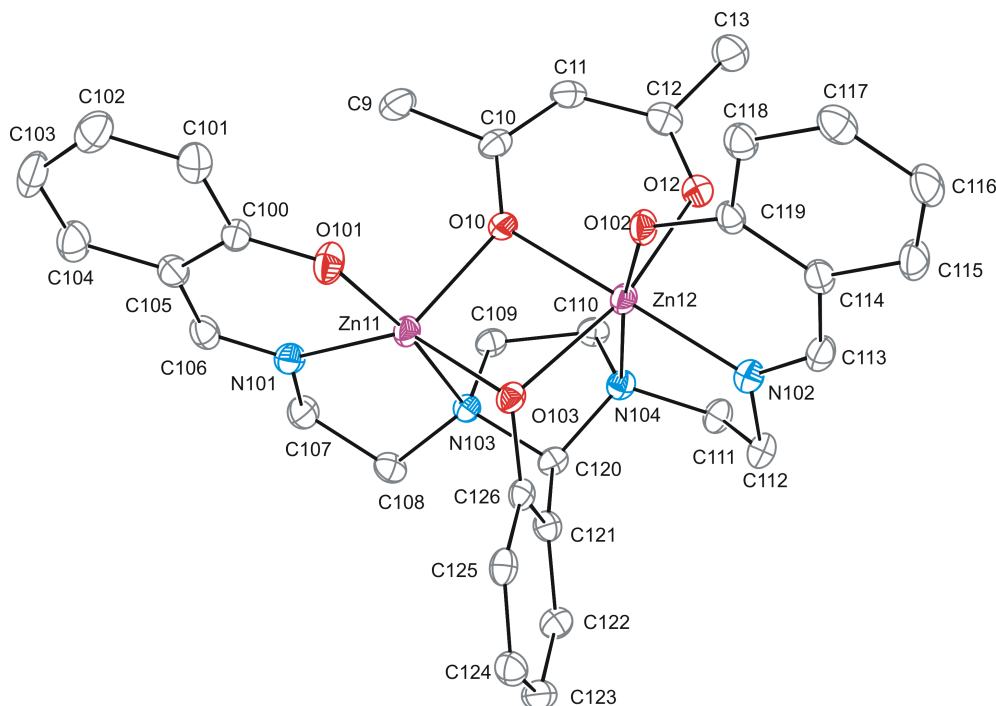


Figura 8.3. Representación ORTEP (50% de probabilidad) para **24**. Los átomos de hidrogeno se han omitido para mayor claridad.

La coordinación asimétrica del ión acetilacetato conduce, también en este caso, a que **24** y **25** presenten isomería óptica. Así, por ejemplo, las Figuras 8.3 y 8.4 nos muestran uno de los posibles enantiómeros para cada uno de los compuestos, y salvando las diferencias entre las dos bases de Schiff, uno resulta ser imagen especular del otro.

Dado que ambos cristales contienen los dos enantiómeros en la misma proporción, se trata de racematos, si bien cabe señalar que **24**·H₂O pertenece a un grupo espacial no centrosimétrico considerado como polar. Esto implica que cada uno de los enantiómeros está apilado en capas, en este caso perpendiculares a *c*, que se van alternando entre sí. Es decir, en esa dirección sí presenta propiedades ópticas, de las que carecen todas las otras posibles en el cristal.

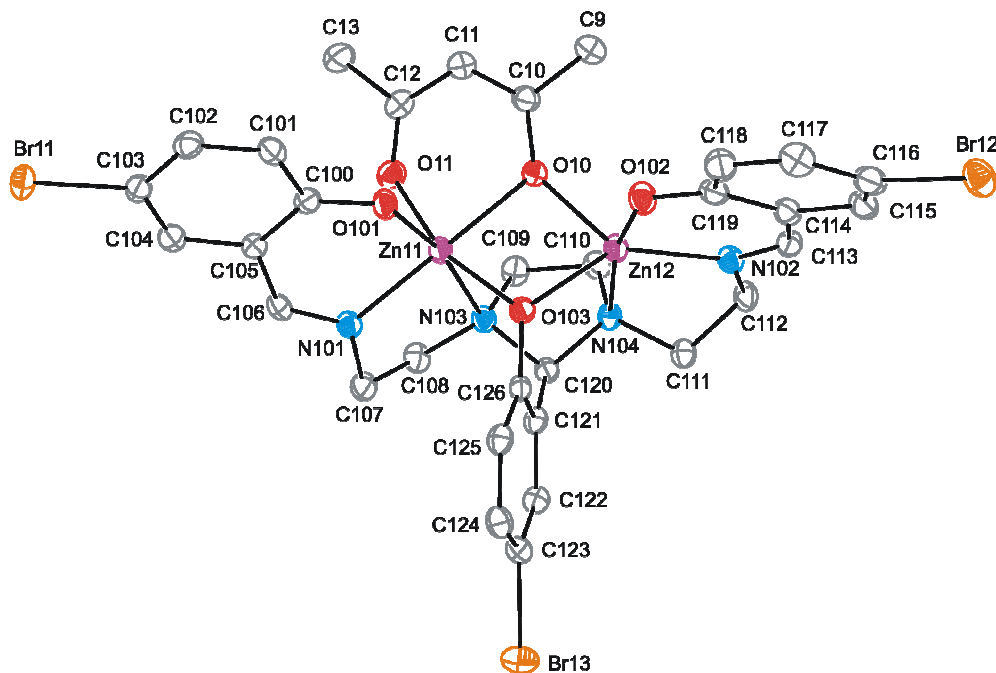


Figura 8.4. Diagrama ORTEP (50% probabilidad) para **25** omitiendo los átomos de hidrógeno.

26·2,5DMSO·2H₂O

En la Figura 8.5 se muestra un diagrama ORTEP de **26**. Sus datos geométricos de enlace más significativos se resumen en la Tabla 8.2, y los detalles de refinado y datos cristalinos se listan en la Tabla 8.6.

La unidad asimétrica de **26**·2H₂O·2,5DMSO contiene moléculas dinucleares neutras de $[Zn_2L^1(p-O_2C-C_6H_4-CHO)]$, con DMSO y agua como solvatos. **26** es muy similar a **1**, con la salvedad de que la base de Schiff en **1** es $(L^3)^{3-}$, y de que el ligando acetato presente en **1** ha sido sustituido por el ligando 4-formilbencenoicarboxilato. Así, $(L^1)^{3-}$ aloja un centro metálico en cada compartimento N_2O_2 , mientras el anión 4-formilbencenoicarboxilato actúa como puente $\mu_2-\eta^1:\eta^1-O,O'$, en un modo *syn-syn*, a través del grupo carboxilato, con el residuo aldehído libre de coordinación. En este caso el triple puente típico de estos complejos conlleva una distancia Zn...Zn de 3,2670(8) Å.

En esta situación los centros metálicos están pentacoordinados (N_2O_3), con parámetros τ (0,43 para Zn11 y 0,29 para Zn12) que son indicativos de geometrías distorsionadas de tipo pirámide de base cuadrada, que comparten un vértice basal (O103), y con los átomos de oxígeno del carboxilato en los vértices de las pirámides. Las distancias Zn-O y Zn-N, así como los ángulos en el entorno de los átomos de zinc, están de acuerdo

con la geometría propuesta. Las distancias Zn-O103 muestran la simetría del puente Zn-O_{fenólico}-Zn, con un ángulo Zn-O-Zn de aproximadamente 110°.

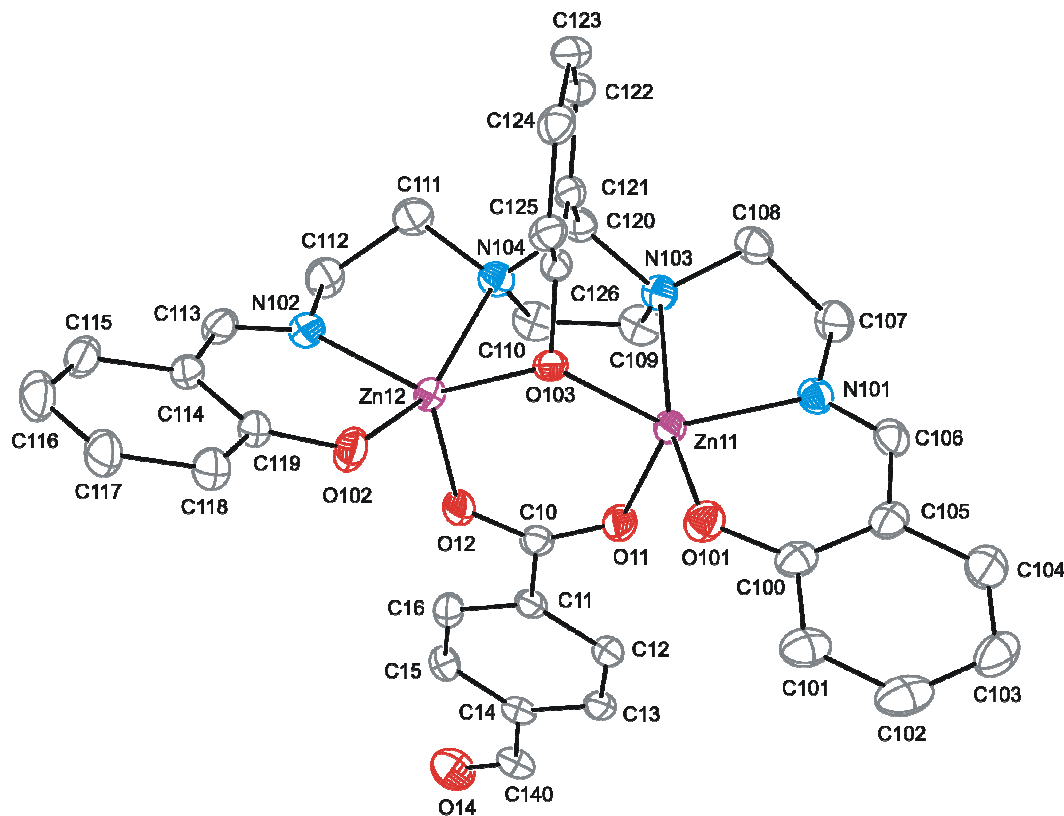


Figura 8.5. Representación ORTEP para **26**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Elipsoides al 50 % de probabilidad.

Tabla 8.2. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **26**·2H₂O·2,5DMSO.*

Zn11-O101	1,980(3)	Zn12-O102	1,981(3)
Zn11-N101	2,036(3)	Zn12-N102	2,032(3)
Zn11-N103	2,338(3)	Zn12-N104	2,381(3)
Zn11-O103	1,995(3)	Zn12-O103	1,995(3)
Zn11-O11	1,999(3)	Zn12-O12	1,972(3)
Zn11...Zn12	3,2670(8)		
O103-Zn11-N101	138,07(12)	O103-Zn12-N102	141,56(12)
O101-Zn11-N103	163,43(12)	O102-Zn12-N104	158,72(12)
Zn11-O103-Zn12	109,94(12)		

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.2 del CD que se adjunta.

30·6EtOH·2,5H₂O·MeOH

La Figura 8.6 muestra una visión ORTEP de este tereftalato-complejo. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 8.3 y los detalles cristalográficos se resumen en la Tabla 8.5.

30 puede ser entendido como resultado del auto-ensamblaje de dos nodos dinucleares $[Zn_2L^1]^+$ unidos por un ligando tereftalato, actuando en un modo $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-O,O',O'',O'''$, y donde cada grupo carboxilato está coordinado en un modo *syn-syn* a los átomos de zinc de una unidad $[Zn_2L^1]^+$. El complejo presenta un centro de inversión localizado en el centro del anillo aromático del ligando dicarboxilato, por lo que ambos nodos $[Zn_2L^1]^+$ son cristalográficamente equivalentes, y con características estructurales muy similares a las descritas en **26**, siendo equiparable también la distancia Zn...Zn (Tabla 8.3).

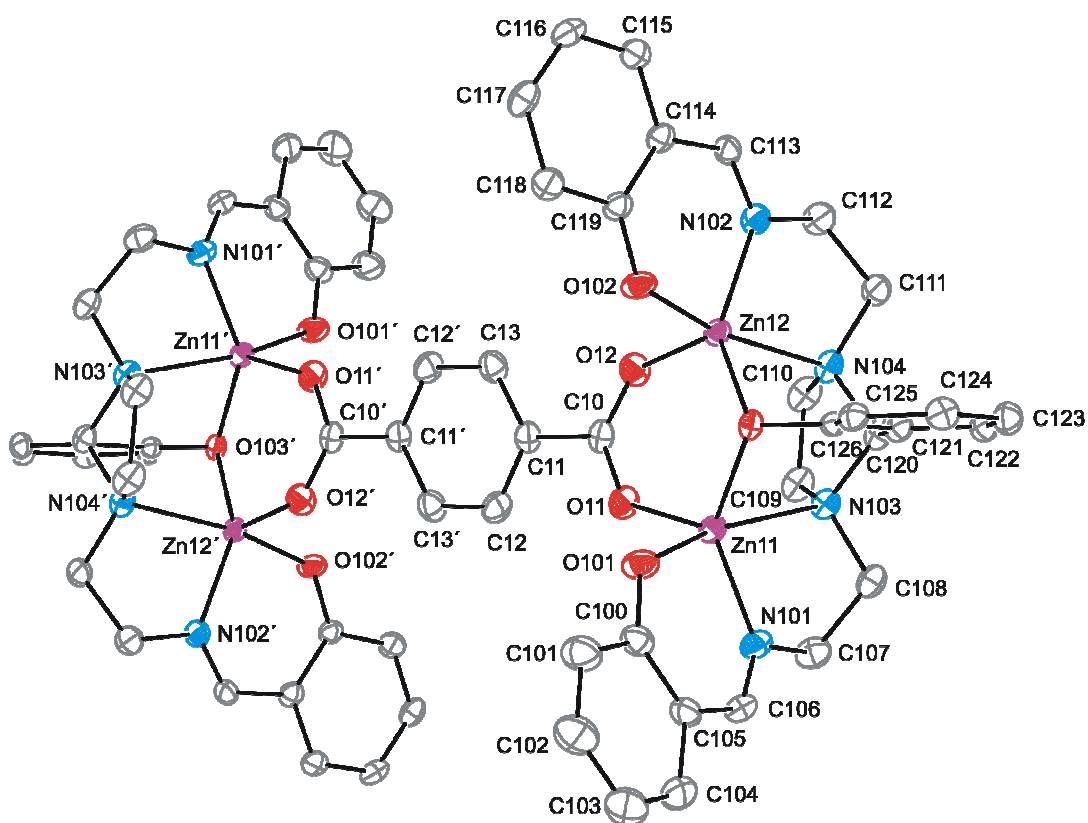


Figura 8.6. Representación ORTEP para **30** omitiendo los átomos de hidrógeno para simplificar.

Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad. Operación de simetría ' = -x + 2, -y + 1, -z.

Los cuatro iones zinc se hallan en un entorno N_2O_3 , con parámetros τ , indicativos de una alta distorsión del poliedro pirámide de base cuadrada ($\tau = 0,45$ para Zn11 y 0,44

para Zn12). En dichas pirámides, los átomos de oxígeno del grupo carboxilato ocupan los vértices apicales. Las distancias Zn11...Zn12' (entre átomos de zinc de unidades distintas) son próximas a los 10,7 Å, de modo que el complejo puede considerarse como un rectángulo molecular, con lados de aproximadamente 3,2 y 10,7 Å.

Tabla 8.3. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **30**·6EtOH·2,5H₂O·MeOH.*

Zn11-O101	1,990(3)	Zn12-O102	1,986(3)
Zn11-N101	2,001(3)	Zn12-N102	2,012(3)
Zn11-N103	2,382(3)	Zn12-N104	2,296(3)
Zn11-O103	1,993(3)	Zn12-O103	1,992(2)
Zn11-O11	1,978(3)	Zn12-O12	1,968(3)
Zn11...Zn12	3,2003(10)	Zn11...Zn12'	10,694(3)
O101-Zn11-N103	163,07(11)	O102-Zn12-N104	165,22(12)
O103-Zn11-N101	135,87(12)	O103-Zn12-N102	138,73(12)
Zn12-O103-Zn11	106,87(11)		

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.3 del CD que se adjunta; operación de simetría $\bar{1} = -x + 2, -y + 1, -z$.

34·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH

Estos dos succinato-complejos presentan numerosas semejanzas, por lo que se discutirán conjuntamente. Las Figuras 8.7 y 8.8 muestran sendas representaciones ORTEP de $[(Zn_2L^1)_2(O_2C-CH_2CH_2-CO_2)]$, **34**, y $[(Zn_2L^3)_2(O_2C-CH_2CH_2-CO_2)]$, **35**. La comparativa entre sus principales distancias y ángulos de enlace se resumen en la Tabla 8.4, mientras que algunos detalles cristalográficos se pueden ver en la Tabla 8.5.

Las estructuras moleculares de **34** y **35** guardan paralelismo con la de **30**, salvando las diferencias de rigidez del espaciador y la simetría cristalográfica de este último. Las subunidades $[Zn_2L^x]^+$, no son cristalográficamente equivalentes, pero sí completamente similares a las ya observadas anteriormente por lo que no merecen mayor comentario. Así como **30** presentaba un ligando tereftalato, en este caso es el ligando succinato el que actúa de nuevo como un dador $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-O,O',O'',O'''$.

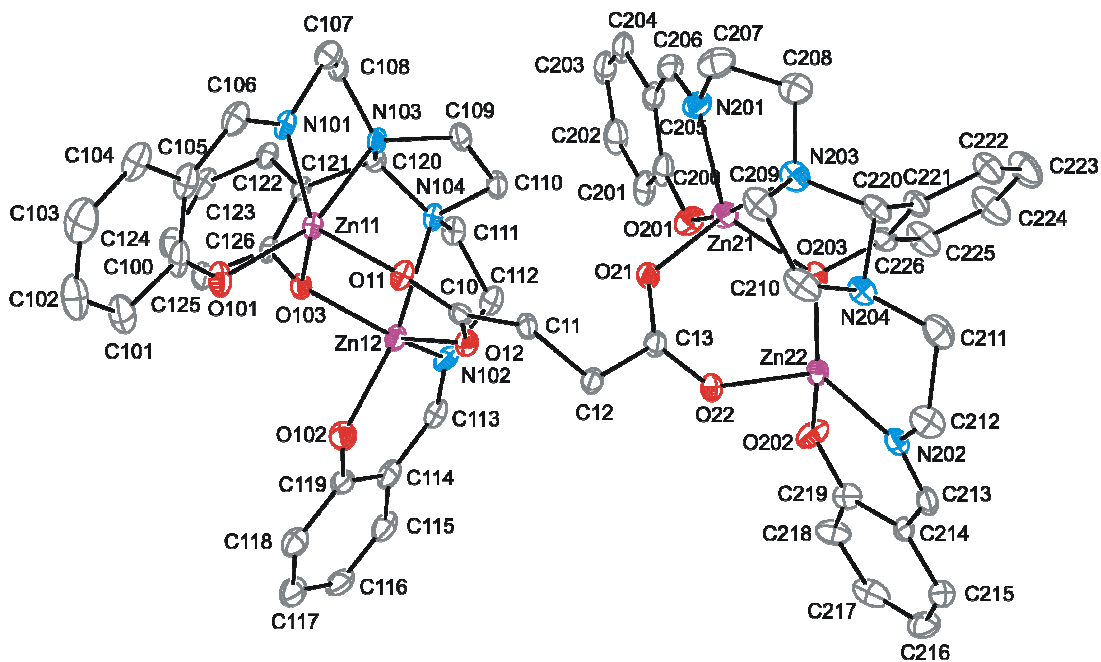


Figura 8.7. Estructura molecular de **34**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Elipsoides al 40% de probabilidad.

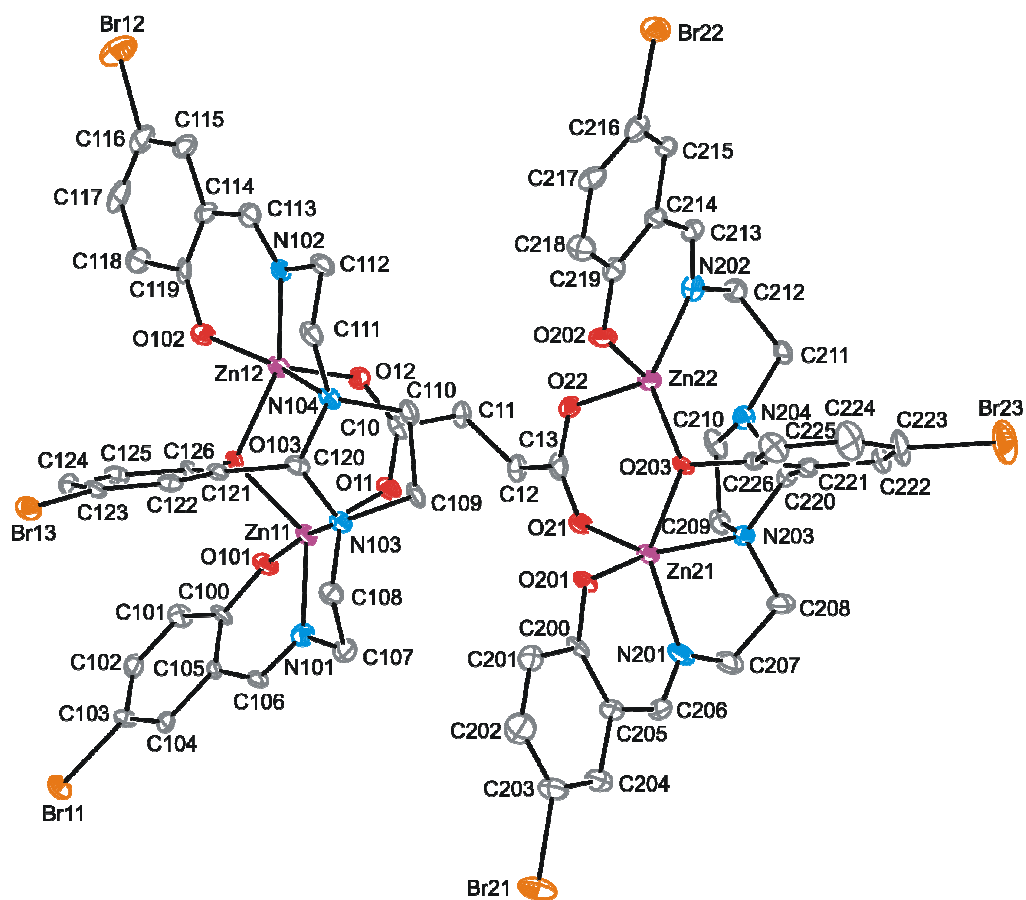


Figura 8.8. Representación ORTEP de **35** (40% de probabilidad) omitiendo los átomos de hidrógeno.

Tabla 8.4. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH.*

	34	35		34	35
Zn11-O11	1,970(4)	1,976(5)	Zn12-O12	1,989(5)	1,976(5)
Zn11-O103	1,970(4)	1,988(5)	Zn12-O103	1,987(4)	2,004(5)
Zn11-O101	1,990(5)	2,011(6)	Zn12-O102	1,993(5)	2,006(6)
Zn11-N101	2,017(5)	2,017(7)	Zn12-N102	1,997(6)	2,036(6)
Zn11-N103	2,287(6)	2,320(6)	Zn12-N104	2,403(6)	2,370(7)
Zn11...Zn12	3,2634(11)	3,2730(13)	Zn11...Zn21	7,2987(13)	6,6271(14)
Zn21...Zn22	3,2443(10)	3,2704(12)	Zn12...Zn22	7,6294(12)	7,0891(14)
Zn21-O21	1,980(5)	1,988(6)	Zn22-O22	1,977(5)	1,979(6)
Zn21-O203	1,991(5)	1,971(5)	Zn22-O203	1,960(5)	1,971(5)
Zn21-N201	2,008(6)	2,013(7)	Zn22-O202	1,985(5)	1,981(5)
Zn21-O201	2,012(5)	1,997(5)	Zn22-N202	2,000(5)	2,020(7)
Zn21-N203	2,378(6)	2,397(7)	Zn22-N204	2,459(5)	2,494(6)
O101-Zn11-N103	157,6(2)	166,5(2)	O201-Zn21-N203	162,0(2)	164,8(2)
O103-Zn11-N101	146,5(2)	126,1(2)	O203-Zn21-N201	136,8(2)	138,4(3)
O102-Zn12-N104	160,4(2)	154,7(2)	O202-Zn22-N204	164,5(2)	158,9(2)
O103-Zn12-N102	136,1(2)	142,9(2)	O203-Zn22-N202	137,4(2)	135,0(2)
Zn12-O103-Zn11	111,1(2)	110,1(2)	Zn22-O203-Zn21	110,4(2)	112,1(3)

*Los restantes parámetros geométricos, incluido esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.4 del CD que se adjunta.

Como resultado de la coordinación, los cuatro iones zinc(II) de cada complejo se hallan en entornos N_2O_3 con diferentes geometrías distorsionadas. En el caso de **34**, pueden ser descritas como pirámides de base cuadrada, de acuerdo con sus valores de τ ($\tau = 0,18$ para Zn11, 0,40 Zn12, 0,42 para Zn21 y 0,45 para Zn22), con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato ocupando los vértices apicales de las pirámides. En **35** ocurre lo mismo con tres de los átomos metálicos con valores de τ menores de 0,5 (0,20 para Zn12, 0,44 para Zn21 y 0,40 para Zn22). Por el contrario, el entorno de coordinación de Zn11 en este caso se debería describir como una bipirámide trigonal distorsionada, de acuerdo con su valor de τ de 0,67, con O101 y N103 en posiciones axiales. Los datos geométricos alrededor de los centros metálicos están de acuerdo con la elevada distorsión de los poliedros, y no merecen mayor discusión, ya que se encuentran dentro de los rangos habituales para este tipo de complejos de zinc(II).⁹

Finalmente se debe mencionar que, debido a la mayor flexibilidad del espaciador alifático del succinato comparada con la del tereftalato, la distancia de los pares Zn11...Zn22 y Zn21...Zn12 (Tabla 8.4) es menor que en el caso de **30**. Asimismo, esta

diferencia conduce a distintas disposiciones intramoleculares para estos tres compuestos tetranucleares, tal y como se aprecia en la Figura 8.9.

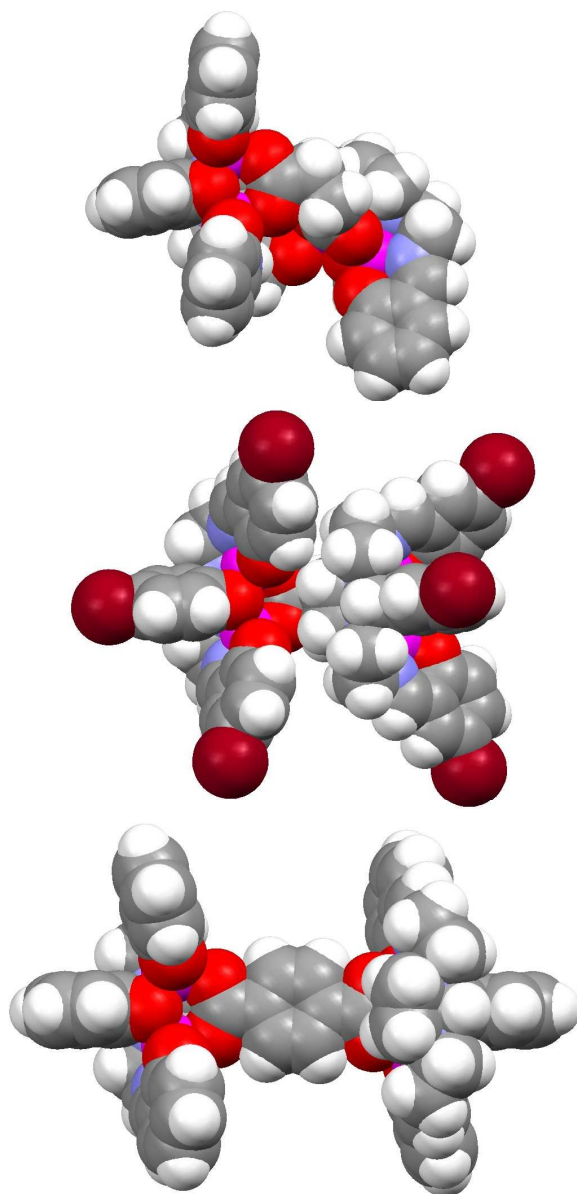


Figura 8.9. Diagramas moleculares de bolas compactas para **30** (abajo), **34** (arriba) y **35** (medio) comparando sus disposiciones espaciales.

Además, se observa que, aún a igualdad de carboxilato, como ocurre en **34** y **35**, la disposición espacial de ambas unidades dinucleares entre sí es distinta, dependiendo de la conformación adoptada por el espaciador etilénico (Figura 8.10). La flexibilidad de dicho espaciador hace que las unidades $[Zn_2L^x]^+$ puedan girar, una respecto de la otra, y por lo

tanto, provocar que ninguno de los dos compuestos (**34** y **35**) se pueda considerar como un rectángulo molecular (Figura 8.10, Tabla 8.4).

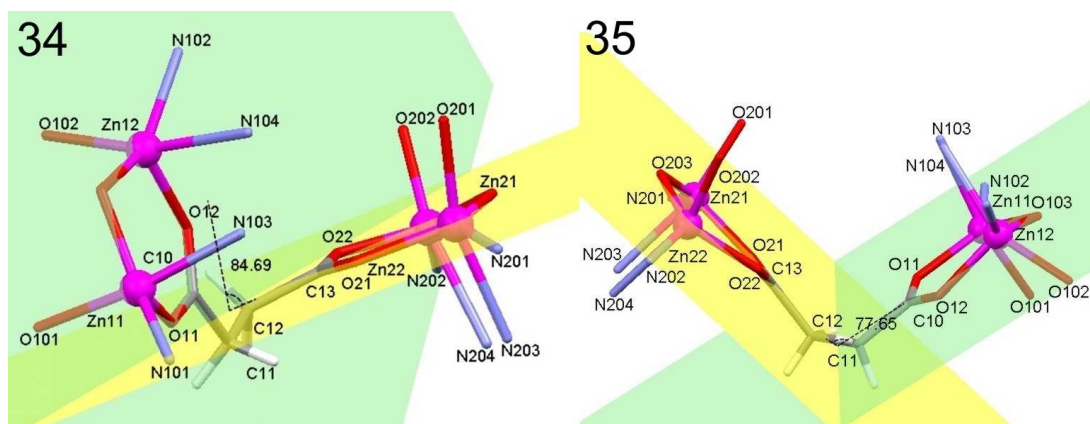


Figura 8.10. Entornos de coordinación para **34** y **35**, mostrando el ángulo entre los planos correspondientes a los metalaciclos Zn_2CO_3 , e indicativo del giro relativo de las unidades $[Zn_2L^x]^+$.

8.1.2.2 Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN

Se han realizado espectros de RMN de 1H para todos los complejos, y de ^{13}C para los carboxilato-complejos derivados de ácidos alifáticos, utilizando $DMSO-D_6$ como disolvente. Los datos experimentales más significativos se recogen en el epígrafe 8.1.3.2 del presente subcapítulo.

Como viene siendo habitual, los espectros de RMN de 1H muestran las señales típicas del ligando en la región aromática y alifática, junto con las correspondientes a los hidrógenos imínicos e imidazolidínico.^{9,15} La limpieza de los espectros resulta indicativa de la elevada pureza de los compuestos, y sugiere que son únicos en disolución. Dado que estos espectros no aportan nada nuevo sobre lo ya discutido en los Capítulos 4 y 5, en sus respectivas secciones de RMN, y que las principales novedades de este estudio se refieren a las señales propias de los ligandos exógenos, será sobre éstas sobre las que se centrará la discusión en este capítulo.

Acetilacetato-complejos

Para estos compuestos se observan dos nuevos singletes, uno a *ca.* 1,8 ppm (6H) y otro a 5,35 ppm (1H) (Figura 8.11), de acuerdo con la presencia del acetilacetato en el compuesto en disolución.¹⁶⁻¹⁸ Basándose en la estructura en estado sólido, cabría esperar dos señales distintas para los grupos metilo del ligando externo. El hecho de que no se observe desdoblamiento de dicha señal pudiera ser atribuido a un rápido intercambio de la posición del átomo de oxígeno terminal del acetilacetato, fluctuando entre ambos átomos de zinc dada la insaturación coordinativa de uno de los átomos metálicos.

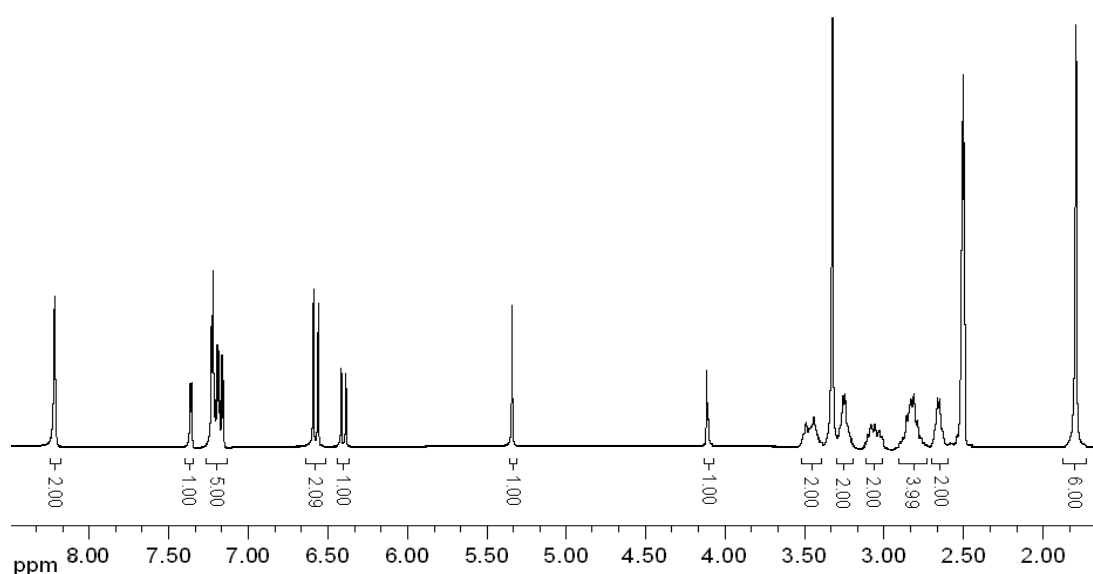


Figura 8.11. Espectro de RMN de 1H para $25 \cdot H_2O$ en $DMSO-D_6$.

Carboxilato-complejos

Debido a que en estos compuestos, en función de la naturaleza del ligando carboxilato, se observan varias pautas distintas, diferenciaremos el estudio entre aromáticos y alifáticos.

Carboxilato-complejos aromáticos

Como sería de esperar, estos espectros incluyen algunas señales nuevas en la región aromática. A modo de ejemplo, en la Figura 8.12 se puede ver una comparación del espectro de RMN de 1H de H_3L^3 con los espectros del 4-formilbencenocarboxilato- ($27 \cdot 2H_2O$) y el tereftalato-complejo ($31 \cdot 2H_2O$) correspondientes.

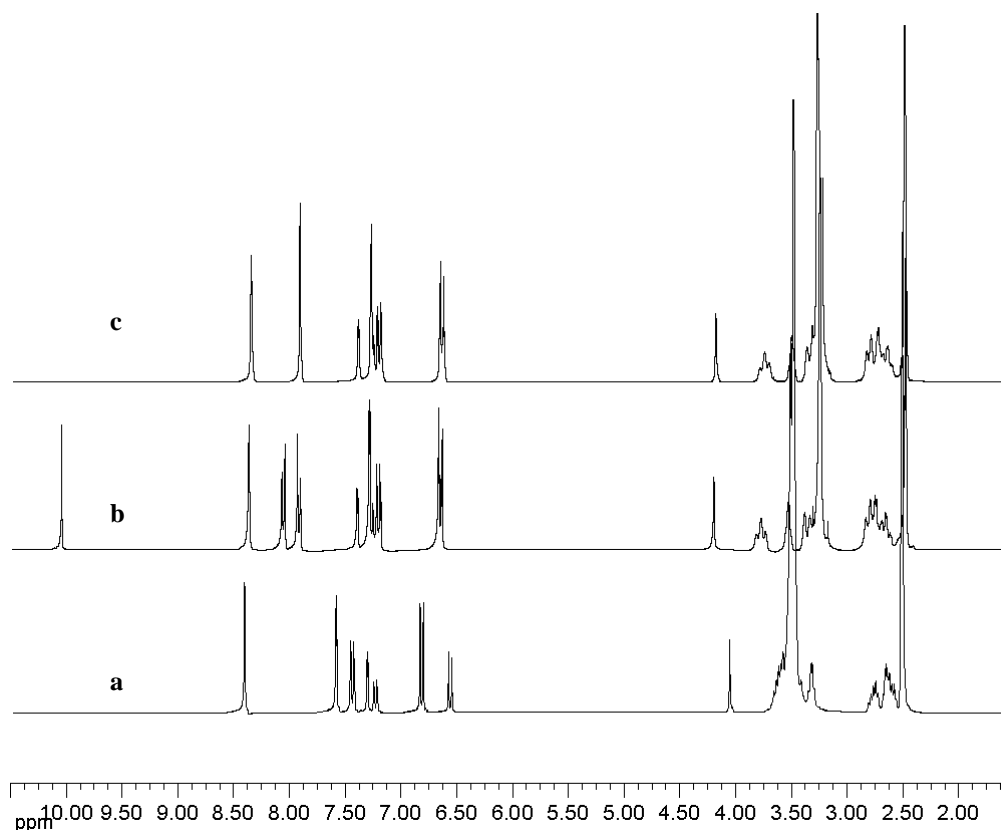


Figura 8.12. Espectros de RMN de 1H para: a) H_3L^3 ; b) $27 \cdot 2H_2O$ y c) $31 \cdot 2H_2O$ en $DMSO-D_6$.

A la vista de esta comparativa, para los carboxilato-complejos aromáticos se distinguen dos tipos de espectros:

1. Los espectros de los 4-formilbencenocarboxilato- y ftalato-complejos presentan dos nuevos dobletes (2H cada uno) en el entorno de los 8,0 ppm, tal como se ejemplifica en la Figura 8.12 (b) con $[Zn_2L^3(p-O_2C-C_6H_4-CHO)] \cdot 2H_2O$ ($27 \cdot 2H_2O$). En el caso de los 4-formilbencenocarboxilato-complejos, se observa además, con respecto al ligando libre, un nuevo singlete (1H) a *ca.* 10 ppm, asignable al protón del grupo aldehído.
2. Los espectros de los tereftalato-complejos, ejemplificados por $31 \cdot 2H_2O$ en la Figura 8.12 (c), muestran un nuevo singlete (4H) a aproximadamente 7,9 ppm, que implica la equivalencia de todos los protones aromáticos del carboxilato.

En todos los casos, la presencia de estas nuevas señales está de acuerdo con la coordinación del ligando carboxilato a los centros metálicos, también en disolución. Además, el estudio de la intensidad relativa de los hidrógenos imínicos (a *ca.* 8,5 ppm) y de los aromáticos pertenecientes al carboxilato permite establecer la nuclearidad de los

compuestos en disolución. Así, los complejos $[Zn_2L^x(p-O_2C-C_6H_4-CHO)]$ y $[Zn_2L^x(o-O_2C-C_6H_4CO_2H)]$ muestran una relación base de Schiff:carboxilato 1:1, de acuerdo con su naturaleza dinuclear. En el caso de los tereftalato-complejos la relación base de Schiff:tereftalato es 2:1, de acuerdo con una naturaleza tetranuclear también en disolución.

Carboxilato-complejos alifáticos

Los espectros de RMN de 1H de estos complejos no permiten establecer en todos los casos una relación base de Schiff:carboxilato:

1. Los espectros de los succinato-complejos $[(Zn_2L^x)_2(O_2C-CH_2CH_2-CO_2)]$ (Figura 8.13) muestran un nuevo singlete a aproximadamente 2,47 ppm (4H). La comparación de su intensidad relativa con la de los protones imínicos (1:1) indica una relación molar 2:1 base de Schiff:succinato y, por lo tanto, sugiere una naturaleza tetranuclear para estos compuestos en disolución, de acuerdo con los resultados obtenidos en estado sólido.

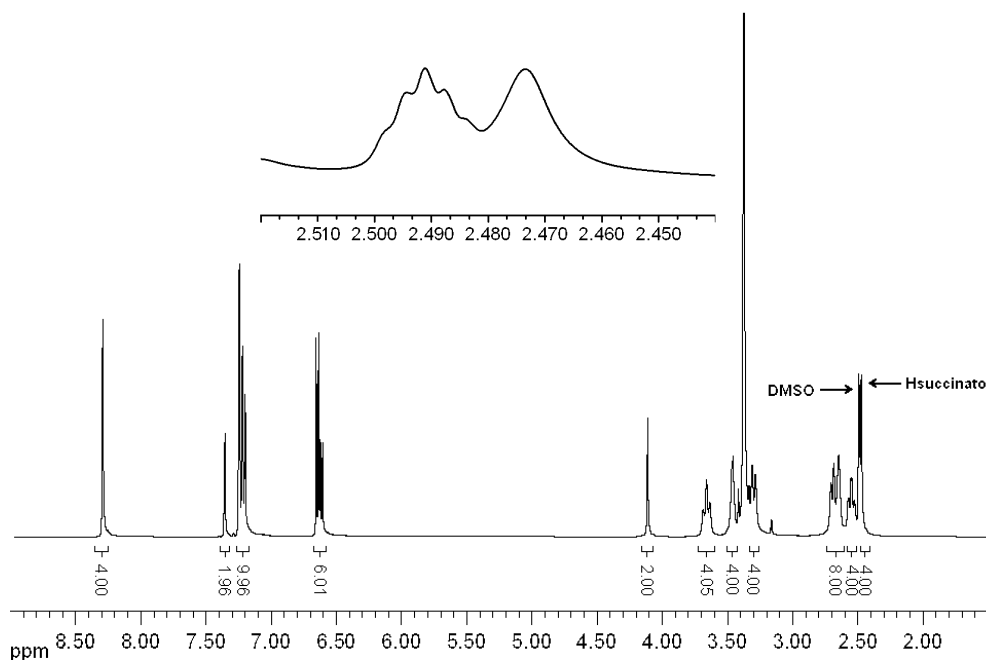


Figura 8.13. Espectro de RMN de 1H de $35 \cdot 5H_2O$. Interior: ampliación de la región próxima a 2,5 ppm.

2. En el caso de los malonato-complejos, debido al gran número de protones alifáticos y a las señales de disolvente en la región de los 2-4 ppm, el pico correspondiente al fragmento $-CH_2-$ del dador carboxilato, que suele aparecer sobre los 3 ppm,¹⁹ no ha podido ser detectado y asignado de forma inequívoca y, por lo tanto, no se puede ni tan siquiera aseverar la presencia del ligando malonato y mucho menos deducir la estequiometría de los complejos.

Por su parte, la espectroscopia de RMN de ^{13}C ha resultado útil a la hora de establecer la presencia del ligando malonato en $32 \cdot 10H_2O$ y $33 \cdot 6H_2O$, así como la del succinato en $34 \cdot 4,45H_2O$ y $35 \cdot 5H_2O$, ya que sus espectros de RMN de ^{13}C muestran dos nuevas señales a aproximadamente 46 y 175 ppm para los malonato-complejos, y a aproximadamente 32 y 180 ppm para los succinato-complejos, que pueden ser asignadas a los átomos de carbono alifáticos y carbonílicos de los ligandos carboxilato, respectivamente. A modo de ilustración se muestra el espectro del malonato-complejo $32 \cdot 10H_2O$ en la Figura 8.14.

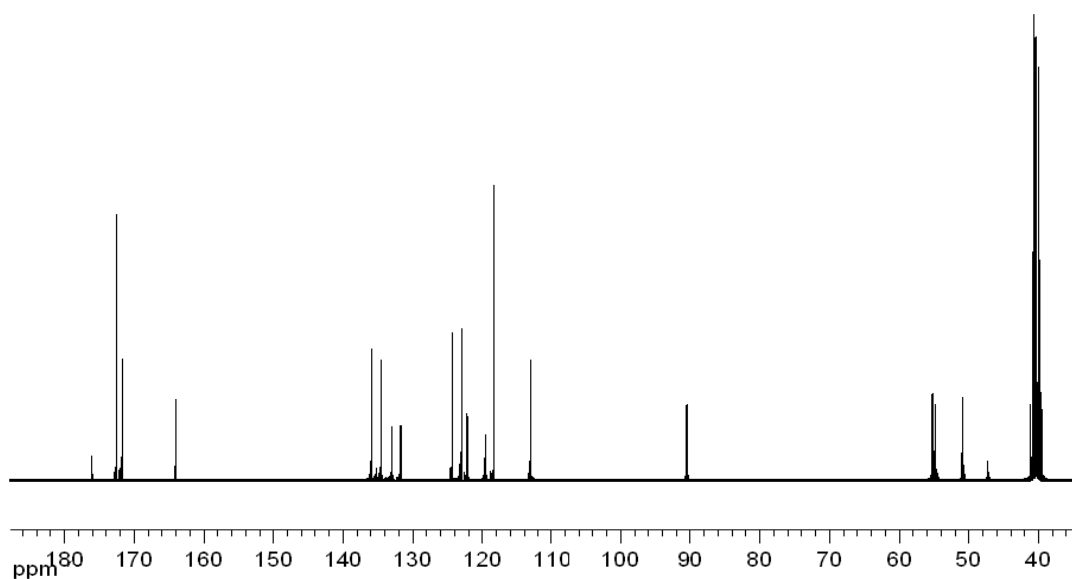


Figura 8.14. Espectro de RMN de ^{13}C para $32 \cdot 10H_2O$.

Como conclusión se puede decir que la espectroscopia de RMN permite detectar la presencia de los ligandos exógenos, estableciendo una relación base de Schiff:ligando exógeno, salvo para los malonato-complejos, y que indica una relativa estabilidad de estos complejos en disolución, ya que parece conservarse la misma nuclearidad que en estado sólido.

Espectrometría de masas

Se registraron espectros de masas ES^+ de los complejos utilizando como disolvente metanol (**24**· H_2O , **25**· H_2O , **28**· $6H_2O$ y **29**· $3H_2O$), o mezclas de metanol/DMSO (**26**· $2H_2O$, **27**· $2H_2O$, **30**· $11H_2O$, **31**· $2H_2O$, **32**· $10H_2O$, **33**· $6H_2O$, **34**· $4,25H_2O$ y **35**· $5H_2O$), y de cuyos principales resultados se da cuenta en el epígrafe 8.1.3.2 de este capítulo.

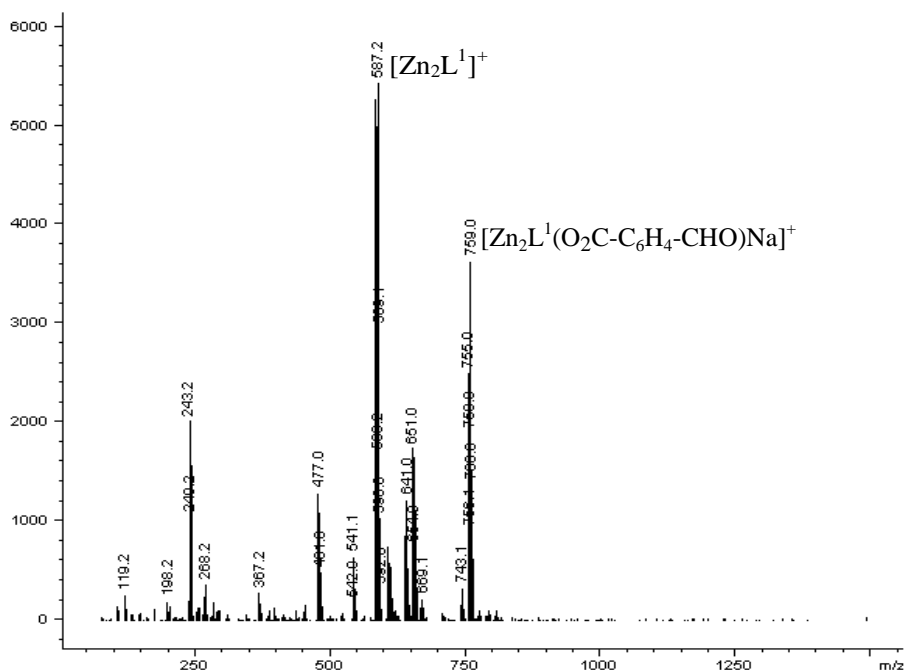


Figura 8.15. Espectro (ES^+) para **26**· $2H_2O$ en MeOH como disolvente.

Todos los espectros de masas de los compuestos muestran un pico intenso relacionado con fragmentos $[Zn_2L^x]^+$, de acuerdo con la presencia de nodos dinucleares básicos en disolución. Además, es posible observar los picos moleculares para todos los complejos. Así, los espectros de masas indican que los acetilacetato-, 4-formilbencenocarboxilato- y ftalato-complejos parecen dinucleares en disolución, con picos asignables a fragmentos $[M + H]^+$ o $[M + Na]^+$ (ver Figura 8.15). No se han podido detectar picos asociados a una mayor nuclearidad en estos casos. Sin embargo, los complejos derivados de los ácidos tereftálico, malónico y succínico presentan picos de alta intensidad atribuibles a fragmentos $[(Zn_2L^x)_2(O_2C-C_1H_m-CO_2H)]^+$ o $[(Zn_2L^x)_2(O_2C-C_1H_m-CO_2)Na]^+$ ($l = 1, m = 2$; $l = 2, m = 4$; $l = 6, m = 4$), de acuerdo con la naturaleza tetranuclear de los compuestos en disolución (ver Figura 8.16). Por lo tanto, la espectrometría de masas ha sido especialmente útil para establecer la nuclearidad de los

8.1 Carboxilato-complejos de zinc derivados de H_3L^1 y H_3L^3

malonato-complejos, que a todas luces parecen ser tetranucleares en disolución y, por ello, también muy probablemente en estado sólido.

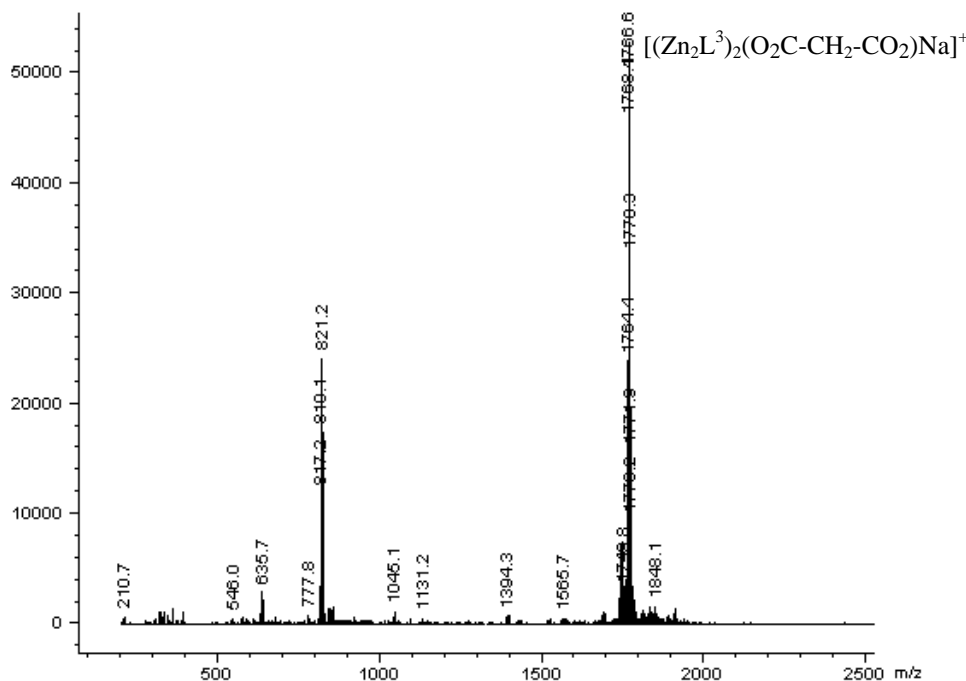


Figura 8.16. Espectro (ES^+) para $33 \cdot 6H_2O$ en MeOH/DMSO como disolvente.

Como resumen de todos los estudios llevados a cabo podemos decir que parece que los ligandos dicarboxilato con espaciador flexible puentean nodos dinucleares para dar lugar a complejos tetranucleares, mientras que la nuclearidad de los carboxilato-complejos de espaciador aromático rígido depende en gran medida de la posición relativa de las funciones carboxílicas. Así, parece que en *orto* sólo da lugar a complejos dinucleares, probablemente debido al impedimento estérico causado por el efecto envolvente de las bases de Schiff, que impiden así la conexión de los bloques iniciales, lo que no impide que el tereftalato, al mantener los bloques dinucleares suficientemente alejados, dé lugar a complejos tetranucleares, que pueden ser considerados como rectángulos moleculares en estado sólido. Del mismo modo, el ligando 4-formilbencenocarboxilato también conduce a la formación de complejos dinucleares, permaneciendo el grupo formilo sin coordinar.

A modo de conclusión, estos resultados sugieren que es fácil alcanzar la tetranuclearidad usando este tipo de nodos $[Zn_2L^x]^+$, pero no polímeros de coordinación, lo que está de acuerdo con la pauta de comportamiento más general encontrada en la bibliografía para tectones dinucleares de ligandos compartimentales.^{6,7c-d} Sin embargo, en

la bibliografía también se describe un pequeño número de polímeros de coordinación obtenidos a partir de este tipo de nodos dinucleares y dicarboxilatos.^{7a,c-d} En nuestro caso, el hecho de que no sea posible aumentar más la nuclearidad puede estar relacionado con el carácter envolvente de la base de Schiff, el cual sólo hace accesible los iones metálicos desde uno de los lados del nodo $[Zn_2L^x]^+$. De acuerdo con esto, parece que el papel de los carboxilatos como conectores de tectones dinucleares derivados de ligandos compartimentales está altamente influenciado por las características intrínsecas del dador compartimental *per se*, y que la relación carboxilato/nuclearidad no es tan simple como en los complejos construidos a partir de bloques mononucleares.

8.1.3 Experimental

8.1.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallenkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v, en el rango de los 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300 o en un Bruker AMX-500 (**34** y **35**), utilizando DMSO- D_6 como disolvente. Los espectros de masas, utilizando la técnica de electrospray en su modo positivo, se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol o mezclas de metanol/DMSO como disolvente.

8.1.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, $Zn(acac)_2 \cdot yH_2O$, ácidos 4-formilbencenocarboxílico, ftálico, tereftálico, malónico y succínico son productos comerciales de alta calidad, que fueron utilizados sin mayor purificación.

Síntesis de acetilacetonato-complejos

24·H₂O

Se añade H_3L^1 (0,334 g, 0,73 mmol) a una disolución de $Zn(acac)_2 \cdot yH_2O$ (0,384 g, 1,46 mmol) en metanol/acetonitrilo (20/20 ml). La mezcla se agita en aire a temperatura ambiente durante 4 h., y la disolución amarilla resultante se deja evaporar lentamente hasta que precipitan cristales amarillos, adecuados para su estudio por métodos de difracción de RX de monocristal. Los cristales se filtran y se dejan secar al aire. Todos los datos están de acuerdo con la obtención de 24·H₂O. Rendimiento: 0,20 g (38,9%). Mm: 703,4 g mol⁻¹. Color: amarillo claro. Pf: 285-287 °C. Análisis elemental: experimental: C 54,25, H 5,40, N 7,89%; teórico para C₃₂H₃₆N₄O₆Zn₂: C 54,63, H 5,12, N 7,96%. EM (ES⁺): *m/z* 585,0 [Zn₂L¹]⁺, 687,0 [Zn₂L¹(acacH)]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1615 (C=N), 3433 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 1,78 (s, 6H, CH_{3acac}); 2,68-3,51 (m, 12H, 4H1 + 4H2 + 4H3); 4,07 (s, 1H, H17); 5,36 (s, 1H, -CH_{acac}-); 6,39-6,47 (m, 3H, 2H7 + H14); 6,56-6,68 (m, 3H, 2H8 + H12); 7,05-7,18 (m, 6H, 2H6 + 2H9 + H11 + H13); 8,22 (s, 2H, 2H4).

25·H₂O

A una disolución de $Zn(acac)_2 \cdot yH_2O$ (0,24 g, 0,88 mmol) en un balón de 100 ml equipado con un refrigerante, se le añade H_3L^3 (0,30 g, 0,44 mmol) en metanol/acetonitrilo (20/20 ml). La mezcla se refluxa durante 4 h., tras las cuales la suspensión se ha transformado en una disolución amarilla. La disolución se filtra en caliente y se deja evaporar lentamente hasta que aparecen cristales de 25·H₂O·MeCN·MeOH, válidos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y secan al aire. Todos los datos están de acuerdo con la obtención de un compuesto de fórmula 25·H₂O, lo que indica que los cristales pierden los solvatos más volátiles durante el secado. Rendimiento: 0,28 g (68,0%). Mm: 939,2 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 41,18, H 3,99, N 6,21%; teórico para C₃₂H₃₃Br₃N₄O₆Zn₂: C 40,87, H 3,51, N 5,96%. EM (ES⁺): *m/z* 823,0 [Zn₂L³]⁺, 945,0 [Zn₂L³(acac)Na]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1632 (C=N), 3398 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 1,80 (s, 6H, CH_{3acac}); 2,62-2,69 (m, 2H), 2,73-2,86 (m, 4H), 2,99-3,11 (m, 2H), 3,22-3,28 (m, 2H), 3,42-3,53 (m, 2H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 4,06 (s, 1H, H17); 5,34 (s, 1H, -CH_{acac}-); 6,40 (d, 1H, H14); 6,58 (d, 2H, 2H9); 7,15-7,23 (m, 5H, 2H6 + 2H8 + H13); 7,37 (s, 1H, H11); 8,22 (s, 2H, 2H4).

Síntesis de carboxilato-complejos

Tal como se comentó anteriormente, los 4-formilbencenocarboxilato-complejos (**26**·2H₂O y **27**·2H₂O) fueron obtenidos, con resultados comparables, por dos métodos distintos: A) empleando los acetilacetato-complejos como precursores; y B) por síntesis directa a partir del ligando, Zn(acac)₂·yH₂O y el ácido carboxílico.

26·2H₂O

Método A: Se disuelve **24**·H₂O (0,16 g, 0,23 mmol), por agitación con calefacción durante 30 minutos, en 30 ml de MeOH en un balón de 100 ml al que se le acopla un refrigerante. A continuación se añade ácido 4-formilbencenocarboxílico (0,039 g, 0,23 mmol) y 30 ml de MeCN. La mezcla se refluxe durante 3 h., tras las cuales se forma un sólido amarillo, que se filtra en caliente y se seca al aire (0,09 g).

Método B: A una disolución metanólica (60 ml) de acetilacetato de zinc hidratado (0,54 g, 2,04 mmol) en un balón de 100 ml se le añade H_3L^1 (0,46 g, 1,02 mmol) y 20 ml de acetonitrilo. La mezcla se agita hasta que se forma una disolución amarilla. A continuación se añade ácido 4-formilbencenocarboxílico (0,15 g, 1,02 mmol) y el balón se equipa con un refrigerante. La mezcla se calienta a reflujo con agitación durante 4 h. y el sólido amarillo pálido que precipita se filtra y se seca al aire. Su análisis elemental está de acuerdo con la estequiometría **26**·2H₂O. Rendimiento: 0,51 g (65,0%), Mm: 770,8 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 54,15, H 4,36, N 7,43%; teórico para C₃₅H₃₆N₄O₈Zn₂: C 54,48, H 4,67, N 7,26%. EM (ES⁺): *m/z* 587,2 [Zn₂L¹]⁺, 759,0 [Zn₂L¹(*p*-O₂C-C₆H₄-CHO)Na]⁺. IR (KBr, ν /cm⁻¹): 1629 (C=N), 3425 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 2,62-2,79 (m, 6H), 3,31-3,39 (m, 2H), 3,52 (d, 2H), 3,77 (t, 2H) (4H₁ + 4H₂ + 4H₃); 4,14 (s, 1H, H₁₇); 6,39 (t, 2H, 2H₇); 6,69-6,80 (m, 4H, 2H₉ + H₁₁ + H₁₃); 7,17-7,07 (m, 6H, 2H₈ + 2H₆ + H₁₂ + H₁₄); 7,91 (d, 2H), 8,06 (d, 2H) (4H_{carboxilato}); 8,40 (s, 2H, 2H₄); 10,10 (s, 1H, CHO).

Se aislaron cristales de **26**·2H₂O·2,5DMSO, adecuados para estudios de difracción de rayos X de monocristal, por recristalización de **26**·2H₂O en DMSO. El mismo compuesto se obtiene si se mezcla Zn(acac)₂·yH₂O, H_3L^1 y el ácido en relación molar 2:1:1/2.

27·2H₂O

Método A: Se disuelve **25**·H₂O (0,15 g, 0,16 mmol) en 30 ml de MeOH en un balón de 100 ml, al que se le acopla un refrigerante, por agitación con calefacción durante aproximadamente 30 min. A continuación se le añade ácido 4-formilbencenocarboxílico (0,024 g, 0,16 mmol) y 30 ml de MeCN. Se calienta a reflujo durante 3 h., tras las cuales se forma un sólido amarillo que se filtra en caliente y se seca al aire (0,050 g).

Método B: A una disolución metanólica (60 ml) de Zn(acac)₂·yH₂O (0,4 g, 1,5 mmol) en un balón de 100 ml, se le añade H₃L³ (0,53 g, 0,75 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se forma una disolución amarilla. A la disolución se le añade ácido 4-formilbencenocarboxílico (0,11 g, 0,75 mmol) y el balón se equipa con un refrigerante. La mezcla así obtenida se refluje con agitación durante 4 h., precipitando un sólido amarillo que se filtra y seca al aire. Su análisis elemental está de acuerdo con la estequiometría **27**·2H₂O. Rendimiento: 0,49 g (65,0%). Mm: 1007,5 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 41,07, H 3,11, N 5,38%; teórico para C₃₅H₃₃Br₃N₄O₈Zn₂: C 41,62, H 3,27, N 5,55%. EM (ES⁺): m/z 820,8 [Zn₂L³]⁺, 994,6 [Zn₂L³(p-O₂C-C₆H₄-CHO)Na]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1632 (C=N), 3454 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 2,62-2,83 (m, 6H), 3,30-3,38 (m, 2H), 3,52-3,53 (m, 2H), 3,77 (t, 2H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 4,19 (s, 1H, H17); 6,63-6,66 (m, 3H, 2H9 + H14); 7,18-7,29 (m, 5H, 2H6 + 2H8 + H13); 7,39 (s, 1H, H11); 7,91 (d, 2H), 8,05 (d, 2H) (4H_{carboxilato}); 8,36 (s, 2H, 2H4), 10,04 (s, 1H, CHO).

El mismo compuesto se obtiene si se mezcla Zn(acac)₂·yH₂O, H₃L³ y el ácido en relación molar 2:1:1/2.

Todos los demás carboxilatos se obtienen por un procedimiento similar al método B descrito para **26**·H₂O y **27**·H₂O. En todos los casos se ensayaron relaciones molares Zn(acac)₂·yH₂O:H₃L^x:ácido carboxílico 2:1:1 y 2:1:1/2, obteniéndose en ambas síntesis el mismo compuesto.

28·6H₂O

Rendimiento: 0,64 g (74,5%), Mm: 858,8 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 48,88, H 4,73, N 6,33%; teórico para C₃₅H₄₄N₄O₁₃Zn₂: C 48,90, H 5,12, N 6,52%. EM (ES⁺): m/z 587,1 [Zn₂L¹]⁺, 751,2

$[Zn_2L^1(o-HO_2C-C_6H_4-CO_2H)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1633 (C=N), 3426 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 2,53-2,59 (m, 4H), 3,70 (t, 2H), 3,91-3,98 (m, 6H) (4H1 + 4H2 + 4H3); 4,02 (s, 1H, H17); 6,37 (t, 2H, 2H7); 6,67-6,76 (m, 4H, 2H9 + H11 + H13); 7,09-7,14 (m, 6H, 2H8 + 2H6 + H12 + H14); 7,37 (d, 2H), 7,58 (d, 2H) ($4H_{\text{carboxilato}}$); 8,22 (s, 2H, 2H4).

29·3H₂O

Rendimiento: 0,34 g (74,2%). Mm: 1041,5 $gmol^{-1}$. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 40,24, H 3,27, N 5,90%; teórico para $C_{35}H_{35}Br_3N_4O_{10}Zn_2$: C 40,32, H 3,26, N 5,38%. EM (ES⁺): m/z 822,8 $[Zn_2L^3]^+$, 988,8 $[Zn_2L^3(o-HO_2C-C_6H_4-CO_2H)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1634 (C=N), 3404 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 2,70-2,84 (m, 6H), 3,58-3,75 (m, 4H) (H1 + H2 + H3); 4,14 (s, 1H, H17); 6,53 (d, 1H, H14); 6,64 (d, 2H, 2H9); 7,19-7,25 (m, 5H, 2H8 + 2H6 + H13); 7,36 (s, 1H, H11); 7,46 (d, 2H), 7,76 (d, 2H) ($4H_{\text{carboxilato}}$); 8,26 (s, 2H, 2H4) ppm.

30·11H₂O

Rendimiento: 0,64 g (41,0%). Mm: 1533,6 $gmol^{-1}$. Color: amarillo. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 48,43, H 5,09, N 7,06%; teórico para $C_{62}H_{80}N_8O_{21}Zn_4$: C 48,56, H 5,22, N 7,31%. EM (ES⁺): m/z 587,2 $[Zn_2L^1]^+$, 1335,2 $[(Zn_2L^1)_2(p-O_2C-C_6H_5-CO_2H)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1628 (C=N), 3352 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 2,55-2,80 (m, 12H), 3,31-3,40 (m, 4H), 3,46-3,54 (m, 4H), 3,75 (t, 4H) (8H1 + 8H2 + 8H3); 4,12 (s, 2H, 2H17); 6,38 (t, 4H, 4H7); 6,68-6,80 (m, 8H, 4H9 + 2H12 + 2H14); 7,05-7,17 (m, 12H, 4H8 + 4H6 + 2H11 + 2H13); 7,93 (s, 4H, $4H_{\text{carboxilato}}$); 8,34 (s, 4H, 4H4) ppm.

Se obtuvieron cristales de $30 \cdot 6EtOH \cdot 2,5H_2O \cdot MeOH$, adecuados para difracción de RX de monocristal, al recrystalizar $30 \cdot 11H_2O$ en metanol/etanol.

31·2H₂O

Rendimiento: 0,34 g (54,0%). Mm: 1844,4 $gmol^{-1}$. Color: amarillo. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 40,10, H 2,99, N 6,07%; teórico para $C_{62}H_{56}Br_6N_8O_{12}Zn_4$: C 40,36, H 3,04, N 6,08%. EM (ES⁺): m/z 821,1 $[Zn_2L^3]^+$, 1829,6 $[(Zn_2L^3)_2(p-O_2C-C_6H_5-CO_2)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1633 (C=N), 3471 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 300 MHz, δ en ppm): 2,58-2,85 (m, 12H), 3,29-3,39 (m, 4H), 3,45-3,54 (m,

8.1 Carboxilato-complejos de zinc derivados de H_3L^1 y H_3L^3

4H), 3,75 (t, 4H) (8H1 + 8H2 + 8H3); 4,18 (s, 2H, 2H17); 6,60-6,66 (m, 6H, 4H9 + 2H14); 7,20 (d, 4H, 4H8); 7,23-7,29 (m, 6H, 4H6 + 2H11); 7,38 (d, 2H, 2H13); 7,90 (s, 4H, 4H_{ligando carboxilato}); 8,34 (s, 4H, 4H4) ppm.

32·10H₂O

Rendimiento: 0,3 g (71,0%). Mm: 1453,6 g mol⁻¹. Color: amarillo pálido. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 47,07, H 5,14, N 7,77%; teórico para C₅₇H₇₆N₈O₂₀Zn₄: C 47,05, H 5,23, N 7,70%. EM (ES⁺): *m/z* 587,2 [Zn₂L¹]⁺, 1275,3 [(Zn₂L¹)₂(O₂C-CH₂-CO₂H)]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1632 (C=N), 3429 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 2,34-2,41 (m, 4H), 2,52 (d, 4H), 3,35-3,39 (m, 4H), 3,42-3,58 (m, 12H) (8H1 + 8H2 + 8H3 + -CH₂); 3,98 (s, 2H, 2H17); 6,39 (t, 4H, 4H7); 6,64-6,67 (m, 8H, 4H9 + 2H12 + 2H14); 7,05-7,15 (m, 12H, 4H6 + 4H8 + 2H11 + 2H13); 8,29 (s, 4H, 4H4) ppm. RMN de ¹³C (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 47,2 (-CH₂-); 51,0, 54,9, 55,1 (C1 + C2 + C3); 90,6 (C17); 113,1, 118,4, 119,5, 122,2, 123,0, 124,3, 131,7, 132,9, 134,5, 135,9 (C5-C9 + C11-C14 + C16), 164,1, 171,6, 172,5 (C4 + C10 + C15), 175,2 (COO⁻) ppm.

33·6H₂O

Rendimiento: 0,29 g (71,0%). Mm: 1855,0 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 36,44, H 3,05, N 6,08%; teórico para C₅₇H₆₂Br₆N₈O₁₆Zn₄: C 36,87, H 3,34, N 6,04%. EM (ES⁺): *m/z* 821,2 ([Zn₂L²]⁺), 1766,6 ([Zn₂L³]₂(O₂C-CH₂-CO₂)Na]⁺). IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1627 (C=N), 3403 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 2,43-2,47 (m, 4H), 2,52-2,59 (m, 8H), 3,50-3,58 (m, 8H) (H1 + H2 + H3 + -CH₂); 4,06 (s, 2H, 2H17), 6,57 (d, 2H, 2H14); 6,65 (d, 4H, 4H9); 7,18-7,25 (m, 10H, 4H6 + 4H8 + 2H13); 7,35 (s, 2H, 2H11); 8,27 (s, 4H, 4H4) ppm. RMN de ¹³C (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 46,6 (-CH₂-); 51,1, 54,9, 55,1 (C1 + C2 + C3); 89,4 (C17); 102,7, 110,5, 120,0, 124,3, 125,4, 126,6, 134,5, 135,1, 136,7, 137,1 (C5-C9 + C11-C14 + C16), 163,5, 170,8, 171,24 (C4 + C10 + C15), 175,4 (COO⁻) ppm.

34·4,25H₂O

Rendimiento: 0,29 g (38,0%). Mm: 1364,1 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 51,86, H 4,68, N 8,14%; teórico para

$C_{58}H_{66,5}N_8O_{14,25}Zn_4$: C 51,02, H 4,87, N 8,21%. EM (ES^+): m/z 589,0 $[Zn_2L^1]^+$, 1288,0 $[(Zn_2L^1)_2(O_2C-CH_2CH_2-CO_2H)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1631 (C=N), 3438 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 500 MHz, δ en ppm): 2,48 (s, 4H, $-CH_2$ ácido); 2,51-2,54 (m, 2H), 2,60-2,66 (m, 8H), 3,27-3,32 (m, 4H), 3,40-3,48 (m, 4H), 3,65 (t, 4H) (H1 + H2 + H3); 4,04 (s, 2H, 2H17); 6,38 (t, 4H, 4H7); 6,69-6,75 (m, 8H, 4H9 + 2H12 + 2H14); 7,03-7,15 (m, 12H, 4H6 + 4H8 + 2H11 + 2H13); 8,28 (s, 4H, 4H4). RMN de ^{13}C (DMSO- D_6 , 500 MHz, δ en ppm): 32,9 ($-CH_2-$); 50,4, 54,2, 54,4 (C1 + C2 + C3); 89,6 (C17); 112,5, 117,7, 118,9, 121,5, 122,3, 123,7, 131,1, 132,4, 133,9, 135,3 (C5-C9 + C11-C14 + C16), 163,3, 171,0, 171,7 (C4 + C10 + C15), 180,2 (COO^-) ppm.

Se obtuvieron cristales de $34 \cdot 4,25H_2O \cdot 0,5MeCN \cdot 0,75MeOH$, adecuados para difracción de RX de monocristal, por lenta evaporación de la disolución de reacción. Los cristales se filtran y secan al aire y se procede a su análisis elemental, el cual está de acuerdo con la fórmula $34 \cdot 4,25H_2O$, mostrando que la muestra pierde los solvatos más volátiles durante el secado.

$35 \cdot 5H_2O$

Rendimiento: 0,37 g (36,0%). Mm: 1851,0 g/mol . Color: amarillo. Pf > 300. Análisis elemental: experimental: C 37,79, H 3,06, N 5,91%; teórico para $C_{58}H_{62}Br_6N_8O_{15}Zn_4$: C 37,60, H 3,35, N 6,05%. EM (ES^+): m/z 822,8 $[Zn_2L^3]^+$, 1782,6 $[(Zn_2L^3)_2(O_2C-CH_2CH_2-CO_2)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1632 (C=N), 3398 (OH). RMN de 1H (DMSO- D_6 , 500 MHz, δ en ppm): 2,47 (s, 4H, $-CH_2$ ácido), 2,51-2,59 (m, 4H), 2,64-2,71 (m, 8H), 3,38-3,35 (m, 4H), 3,41-3,46 (m, 4H), 3,66 (t, 4H) (8H1 + 8H2 + 8H3); 4,11 (s, 2H, 2H17), 6,61 (d, 2H, 2H14), 6,64 (d, 4H, + 4H9); 7,20-7,25 (m, 10H, 4H6 + 4H8 + 2H13); 7,36 (s, 2H, 2H11); 8,29 (s, 4H, 4H4) ppm. RMN de ^{13}C (DMSO- D_6 , 500 MHz, δ en ppm): 32,8 ($-CH_2-$); 50,5, 54,2, 54,4 (C1 + C2 + C3); 88,4 (C17); 102,2, 110,1, 119,3, 123,6, 124,6, 126,0, 133,8, 136,1, 136,5, (C5-C9 + C11-C14 + C16), 162,6, 170,2, 170,4 (C4 + C10 + C15), 180,3 (COO^-) ppm.

Se obtuvieron cristales de $35 \cdot 7H_2O \cdot 0,25MeOH$, adecuados para difracción de RX de monocristal, por lenta evaporación de las agua madres de reacción. Los cristales se filtran y secan y su estudio por análisis elemental está de acuerdo con la fórmula $35 \cdot 5H_2O$, mostrando que la sustancia cristalina pierde metanol y algo de agua durante el secado.

8.1.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron cristales de **24**·H₂O, **25**·H₂O·MeCN·MeOH, **26**·2,5DMSO·2H₂O, **30**·6EtOH·2,5H₂O·MeOH, **34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH, tal como se ha detallado. Los datos de difracción fueron recogidos a 120 K para **24**·H₂O, **25**·H₂O·MeCN·MeOH, **26**·2,5DMSO·2H₂O y **30**·6EtOH·2,5H₂O·MeOH, y a 100 K para **34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH, usando un difractorómetro Bruker SMART CCD-1000, o un Bruker X8 Kappa APEXII (**34**·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH y **35**·7H₂O·0,25MeOH), empleando radiación MoK_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Los datos fueron procesados y corregidos para los efectos de Lorentz y de polarización. Se aplicó una corrección de absorción multi-scan aplicando SADABS.²⁰

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos empleando DIRDIF96²¹ (para **25**·H₂O·MeCN·MeOH) ó SIR-92²² (todos los demás) y refinadas por mínimos cuadrados en F^2 usando el programa SHELXL-97.²³ Todos los átomos, excepto los hidrógenos y algunos átomos de disolvente, desordenados o con índices de ocupación bajos, se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron incluidos utilizando un modelo flotante, excepto aquellos unidos a moléculas de agua, que pudieron ser localizados en mapas de Fourier, fijados y con un parámetro de desplazamiento isotrópico de $0,08 \text{ \AA}^2$ o dependiente de aquellos átomos a los que se encuentran unidos. Las ocupaciones parciales de las moléculas de disolvente fueron refinadas individualmente, y retocadas con el fin de simplificar las fórmulas.

Tabla 8.5. Datos cristalográficos y condiciones experimentales en la determinación de las estructuras cristalinas de

24·H₂O 35·7H₂O·0,25MeOH.

	24·H₂O	25·H₂O·MeCN·MeOH	26·2,5DMSO·2H₂O
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₆ N ₄ O ₆ Zn ₂	C ₃₅ H ₄₀ Br ₃ N ₅ O ₇ Zn ₂	C ₄₀ H ₄₉ N ₄ O _{9,5} S _{2,5} Zn ₂
Peso molecular	703,39	1013,19	948,72
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,48 x 0,23 x 0,20	0,69 x 0,17 x 0,06	0,43 x 0,41 x 0,23
Color, hábito	Incoloro, prisma	Amarillo, prisma	Amarillo, prisma
<i>T</i> (K)	120(2)	120(2)	120(2)
<i>A</i> (Å)	10,1551(12)	12,0335(17)	15,004(2)
<i>B</i> (Å)	19,124(2)	11,6409(16)	14,696(2)
<i>C</i> (Å)	15,2374(18)	27,861(4)	20,069(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	94,400(2)	106,691(3)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	2959,2(6)	3891,3(9)	4238,6(11)
<i>Z</i>	4	4	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1,674	4,366	1,314
Nº total de reflens. medidas	27784	36166	35811
Reflexiones únicas	7141 [<i>R</i> _{int} = 0,0401]	9387 [<i>R</i> _{int} = 0,0015]	8693 [<i>R</i> _{int} = 0,0305]
Datos/restricciones/parámetros	7141 / 1 / 407	9387 / 0 / 482	8693 / 0 / 559
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0269, <i>wR</i> ₂ = 0,0561	<i>R</i> ₁ = 0,0445, <i>wR</i> ₂ = 0,0859	<i>R</i> ₁ = 0,0460; <i>wR</i> ₂ = 0,1128
Índices <i>R</i> [todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0,0368, <i>wR</i> ₂ = 0,0604	<i>R</i> ₁ = 0,0736, <i>wR</i> ₂ = 0,0965	<i>R</i> ₁ = 0,0802; <i>wR</i> ₂ = 0,1351

Tabla 8.5. (Continuación).

	30·6EtOH·2,5H₂O·MeOH	34·4,25H₂O·0,5MeCN·0,75MeOH	35·7H₂O·0,25MeOH
Fórmula empírica	C₇₅H₁₀₃N₈O_{19,5}Zn₄	C_{59,75}H₆₈N_{8,5}O_{1,5}Zn₄	C_{58,25}H_{61,5}Br₆N₈O_{17,25}Zn₄
Peso molecular	1682,13	1406,71	1850,59
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal (mm ³)	0,53 x 0,44 x 0,18	0,20 x 0,15 x 0,07	0,37 x 0,27 x 0,01
Color, hábito	Incoloro, prisma	Amarillo, prisma	Incoloro, lámina
T (K)	120(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	10,184(2)	16,690(1)	19,312(1)
<i>b</i> (Å)	11,268(3)	18,584(1)	22,964(1)
<i>c</i> (Å)	19,979(5)	23,409(1)	17,884(1)
α (°)	92,722(4)	90	90
β (°)	104,558(4)	97,59(1)	106,23(2)
γ (°)	111,284(4)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2043,1(9)	7197,5(3)	7615,0(7)
<i>Z</i>	1	4	4
Coef. de absorción. (mm ⁻¹)	1,231	1,380	4,458
Nº total reflens. medidas	35795	72041	74944
Reflexiones únicas	7165 [<i>R</i> _{int} = 0,0358]	12804 [<i>R</i> _{int} = 0,0666]	13562 [<i>R</i> _{int} = 0,0709]
Datos / restricciones / parámetros	7165 / 0 / 477	12804 / 0 / 823	13562 / 0 / 865
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0465; <i>wR</i> ₂ = 0,1411	<i>R</i> ₁ = 0,0770; <i>wR</i> ₂ = 0,2300	<i>R</i> ₁ = 0,0590; <i>wR</i> ₂ = 0,1432
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0594; <i>wR</i> ₂ = 0,1502	<i>R</i> ₁ = 0,1154; <i>wR</i> ₂ = 0,2555	<i>R</i> ₁ = 0,1147; <i>wR</i> ₂ = 0,1622

8.2 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE COBALTO DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3

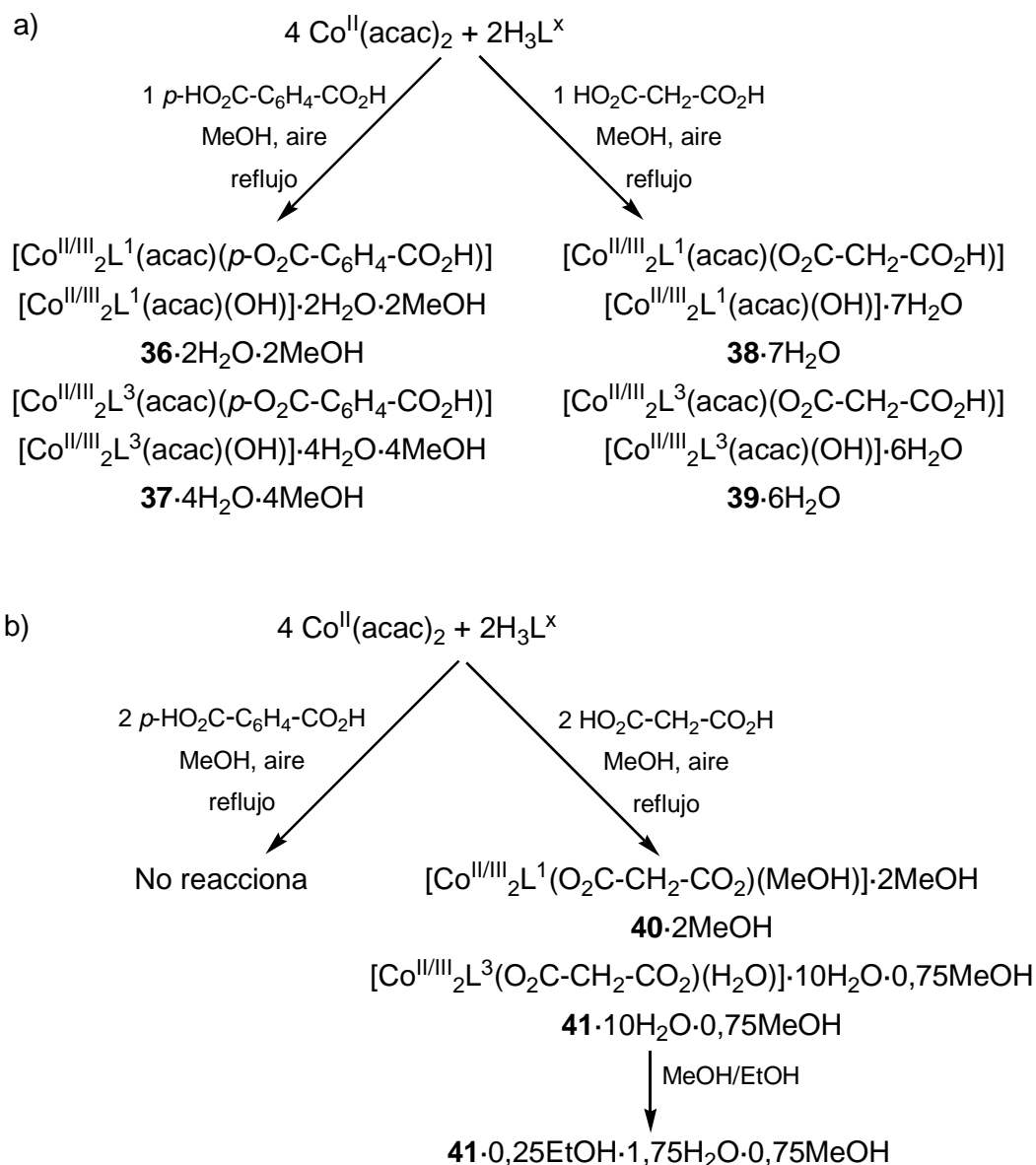
8.2.1 Síntesis

Se procedió a la síntesis directa de carboxilato-complejos de cobalto, y basándonos en los resultados obtenidos previamente con zinc. De este modo, se analizó la reactividad de acetilacetonato de cobalto(II) con H_3L^1 y H_3L^3 , en presencia de los ácidos dicarboxílicos tereftálico y malónico.

En un primer estudio, se mezclaron acetilacetonato de cobalto(II), H_3L^x ($x = 1,3$) y los ácidos tereftálico o malónico, en relación molar 4:2:1 (Esquema 8.4a). La mezcla de reacción, que resultó ligeramente ácida (ácido tereftálico: pH = 6,6 y 6,3 para H_3L^1 y H_3L^3 , respectivamente; ácido malónico: pH = 6,7 y 6,1 para H_3L^1 y H_3L^3 , respectivamente), condujo a la formación de los complejos de valencia mixta de cobalto(II/III) caracterizados como:

$[Co_2L^1(acac)(p-HO_2C-C_6H_4-CO_2)][Co_2L^1(acac)(HO)] \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$, **36**·2H₂O·2MeOH,
 $[Co_2L^3(acac)(p-HO_2C-C_6H_4-CO_2)][Co_2L^3(acac)(HO)] \cdot 4H_2O \cdot 4MeOH$, **37**·4H₂O·4MeOH,
 $[Co_2L^1(acac)(HO_2C-CH_2-CO_2)][Co_2L^1(acac)(HO)] \cdot 7H_2O$, **38**·7H₂O y
 $[Co_2L^3(acac)(HO_2C-CH_2-CO_2)][Co_2L^3(acac)(HO)] \cdot 6H_2O$, **39**·6H₂O

Estos productos muestran que parte de los iones cobalto(II) han sido oxidados a cobalto(III) por el oxígeno del aire. Así pues, la comparación de estas condiciones de reacción con las utilizadas en la obtención de acetato-complejos de cobalto(III) (Cap. 4) indica que el estado de oxidación alcanzado por los centros metálicos pudiera depender del pH del medio. A la vista de esto, y en un intento de evitar la oxidación del cobalto(II), se acidificó más el medio. Así, se repitieron las mismas reacciones, pero mezclando los mismos reactivos en relación molar 4:2:2 (Esquema 8.4b). En este caso, las disoluciones metanólicas resultantes presentaban valores de pH de 6,1 y 6,0 para H_3L^1 y H_3L^3 , respectivamente, con ácido tereftálico; y de pH = 5,3 (H_3L^1) y 4,8 (H_3L^3), con ácido malónico. La caracterización de los productos muestra que H_3L^1 y H_3L^3 no interaccionan con $Co(acac)_2$ en presencia de ácido tereftálico bajo estas condiciones, recuperándose la sal de partida como producto menos soluble. Sin embargo, cuando el ácido presente en el medio es ácido malónico, se obtienen los compuestos $[Co^{II/III}_2L^1(O_2C-CH_2-CO_2)(MeOH)] \cdot 2MeOH$, **40**·2MeOH y $[Co^{II/III}_2L^3(O_2C-CH_2-CO_2)(H_2O)]$, **41**·10H₂O·0,75MeOH.



Esquema 8.4. Síntesis de carboxilato-complejos de cobalto con H_3L^1 y H_3L^3 .

Este esquema de reactividad indica que aquellas mezclas de reacción con valores de pH comprendidos entre 6,7 y 4,8 han permitido aislar complejos de Co^{II}/Co^{III} de valencia atrapada, siendo este tipo de compuesto dinuclear relativamente poco común en la bibliografía.²⁴⁻²⁶

Este estudio también indica que, bajo estas condiciones de reacción, no se puede evitar completamente la oxidación atmosférica del ión metálico, si bien el éxito del proceso parece depender de la naturaleza del ácido empleado. Así, cuando se utiliza ácido malónico, el ligando acetilacetato inicial es reemplazado completamente por malonato cuando éste último se usa en cantidad suficiente (Esquema 8.4b). Sin embargo, esta reacción de

intercambio de ligando no tiene lugar totalmente cuando se emplea ácido tereftálico. Esto pudiera estar relacionado con sus modos de coordinación, pues tanto acetilacetato como malonato pueden actuar como dadores $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$, favoreciendo así su intercambio, pero siendo éste un modo de coordinación que parece poco factible para el tereftalato.

8.2.2 Caracterización de los compuestos

Todos los complejos fueron caracterizados por técnicas analíticas, espectroscópicas y espectrométricas. Los complejos **36**·2H₂O·2MeOH y **40**·2MeOH, fueron obtenidos como monocristales directamente a partir de la mezcla de reacción, en tanto que monocristales de **41**·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH, fueron obtenidos por recristalización de **41**·10H₂O·0,75MeOH en MeOH/EtOH. Estos tres compuestos pudieron ser caracterizados por técnicas de difracción de rayos X de monocristal. Asimismo, se analizó el comportamiento magnético de **36**·2H₂O·2MeOH y **40**·2MeOH.

8.2.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros de los complejos fueron recogidos como pastillas de KBr en la región de los 400-4000 cm⁻¹. La asignación realizada para las principales bandas se indican en el apartado experimental del presente epígrafe (8.2.3), mientras en la Figura 8.17 se muestra el espectro de **36**·2H₂O·2MeOH, a modo de ejemplo.

Además de la típica banda fuerte a aproximadamente 1635 cm⁻¹, asignada al modo de vibración $\nu(C=N)$, de estos espectros IR cabe destacar que para los compuestos **36**·2H₂O·2MeOH-**39**·6H₂O se observa en el rango de los 3500-3100 cm⁻¹, un total de tres bandas relativamente agudas, o una banda ancha y una aguda, que parecen concordar con la presencia de agua de hidratación, ligando hidróxido, y un grupo carboxílico del ácido protonado.

Por su parte, en el caso de **40**·2MeOH y **41**·10H₂O·0,75MeOH sólo es visible una banda ancha a *ca.* 3400 cm⁻¹, asignable a modos de vibración del agua de hidratación, sugiriendo la completa desprotonación del ligando dicarboxílico.

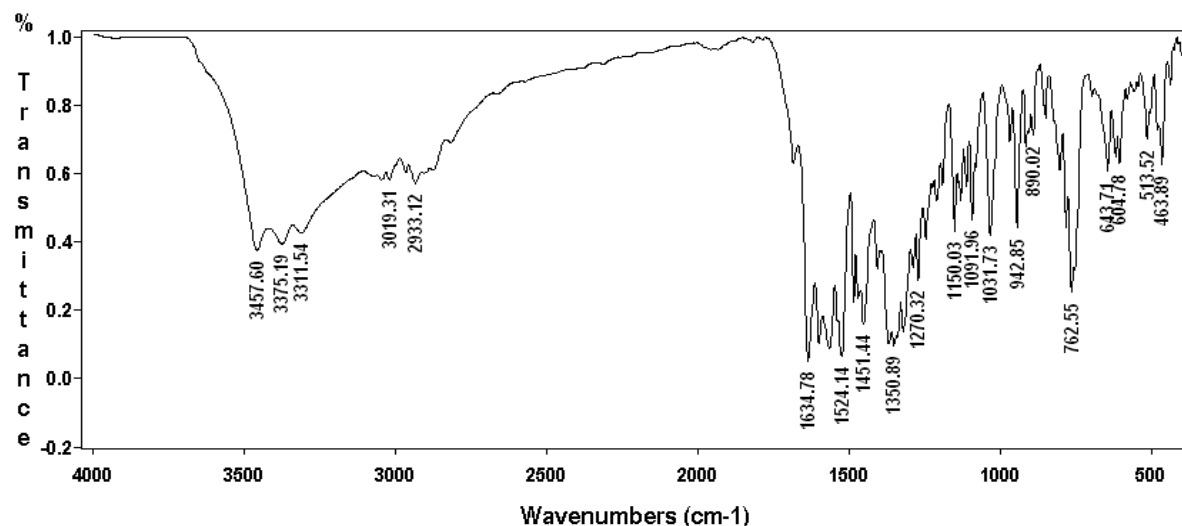


Figura 8.17. Espectro IR de $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$.

Difracción de RX de monocristal

Como se ha comentado, se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$, $40 \cdot 2MeOH$ y $41 \cdot 0,25EtOH \cdot 1,75H_2O \cdot 0,75MeOH$, de acuerdo con lo descrito en el apartado experimental (epígrafe 8.2.3). Una vez resueltas sus estructuras cristalinas, $40 \cdot 2MeOH$ y $41 \cdot 0,25EtOH \cdot 1,75H_2O \cdot 0,75MeOH$ resultaron ser muy semejantes, por lo que se discutirán conjuntamente.

$36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$

En la Figura 8.18 se muestra una representación ORTEP de $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$. Las principales distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 8.6 y los detalles cristalográficos, así como los de recogida y tratamiento de datos se resumen en la Tabla 8.9.

Como es sabido, los estudios cristalográficos estiman el contenido medio presente en la celda de cada cristal, y en este caso concreto, reflejan un significativo desorden en la misma. Así, en la unidad asimétrica aparece una única molécula de complejo con la parte correspondiente a $[Co_2L^1(acac)]^+$ perfectamente ordenada, mientras que sobre Co(12) aparecen simultáneamente coordinados un grupo hidróxido y un anión hidrógenotereftalato, actuando como monodentado terminal a través del grupo carboxílico desprotonado. Sus índices de ocupación una vez calculados, resultaron ser de 49,0(4) y 51,0(4)%.

De este modo, en los cristales de $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$, coexisten dos complejos neutros de valencia mixta diferentes: $[Co^{II/III}_2L^1(acac)(p-HO_2C-C_6H_4-CO_2)]$ (51%) y $[Co^{II/III}_2L^1(acac)(OH)]$ (49%). Ambos complejos están interaccionando entre sí, así como con las moléculas de solvatación presentes, mediante enlaces de hidrógeno (Figura 8.18), si bien con una orientación relativamente arbitraria a través de todo el cristal, y conducente al modelo de desorden detectado. Este esquema de enlace hidrógeno hace que **36** aparezca como una especie pseudo-tetranuclear (Fig. 8.18).

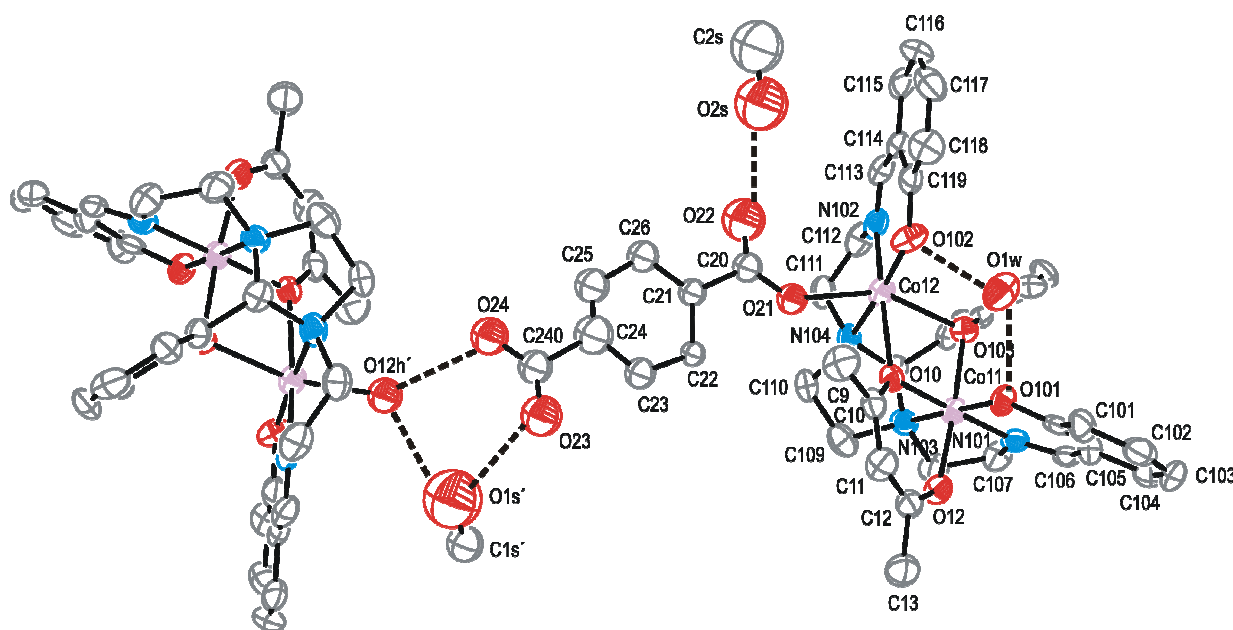


Figura 8.18. Representación ORTEP (40% de probabilidad) de los dos complejos co-cristalizados en $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$. Para ello sólo se ha representado uno de los dos ligandos desordenados coordinados a Co12 sobre cada una de las dos moléculas de complejo representadas. Ambos complejos están conectados a través de enlaces hidrógeno, representados como líneas punteadas. Sólo se han etiquetado los átomos pertenecientes a la unidad asimétrica, y algunos sometidos a la operación de simetría $' = 3-x, -y, 2-z$. Los átomos de hidrógeno y algunas de las moléculas de solvatación se han omitido por simplificación.

Dada la presencia de dos iones de diferente valencia en cada uno de los complejos, las distancias Co-N y Co-O difieren claramente para Co11 y Co12, pudiéndose deducir que se encuentran en estados de oxidación +III y +II, respectivamente, si bien ambos complejos, $[Co_2L^1(acac)(p-HO_2C-C_6H_4-CO_2)]$ y $[Co_2L^1(acac)(OH)]$ nos muestran sus centros metálicos hexacoordinados, en entornos N_2O_4 pseudo-octaédricos, y con la base de Schiff comportándose en la forma habitual

Al igual que ocurriera en otros acetilacetonato complejos ya presentados, *acac* actúa como puente asimétrico, en un modo $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$: un átomo de oxígeno carbonílico (O10) puenteando a ambos iones metálicos mientras que el otro (O12) sólo se coordina a un átomo de cobalto (Co11), y con la sexta posición de coordinación de Co12 ocupada por un átomo de oxígeno del hidrógenotereftalato o del grupo hidróxido, conduciendo a una distancia intramolecular Co11...Co12 de aproximadamente 3,17 Å

La asimetría del modo de coordinación del acetilacetonato, una vez más conduce a la estereoisomería del los complejos, siendo curioso que el esquema de enlace de hidrógeno que da lugar a las unidades pseudotetranucleares relacione a los enantiómeros de la misma naturaleza de los dos complejos. Debe comentarse que la simetría del cristal hace que estén presentes en el mismo ambos pares de enantiómeros de cada uno de los dos complejos cocrystalizados.

Tabla 8.6. Principales distancias [Å] y ángulos (°) de enlace para **36**·2H₂O·2MeOH.*

Co11-O101	1,886(4)	Co12-O102	1,972(4)
Co11-N101	1,894(5)	Co12-N102	2,031(5)
Co11-O12	1,896(4)	Co12-O21	2,102(13)
Co11-O103	1,905(4)	Co12-O103	2,139(4)
Co11-O10	1,914(4)	Co12-O10	2,199(4)
Co11-N103	2,009(5)	Co12-N104	2,260(5)
Co11...Co12	3,1685(14)	Co12-O12H	2,052(11)
O101-Co11-N103	178,98(19)	O102-Co12-N104	172,22(18)
N101-Co11-O10	178,8(2)	N102-Co12-O10	167,40(18)
O12-Co11-O103	174,83(17)	O21-Co12-O103	151,2(3)
Co11-O10-Co12	100,56(17)	O12H-Co12-O102	81,4(3)
Co11-O103-Co12	103,03(15)	O12H-Co12-O103	165,5(4)
		O12H-Co12-O10	98,0(3)
		O12H-Co12-N102	87,9(3)
		O12H-Co12-N104	87,8(3)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.6 del CD que se adjunta.

40·2MeOH y **41**·1,75H₂O·0,25EtOH·0,75MeOH

En las Figuras 8.19 y 8.20 se muestran sendas representaciones ORTEP de **40**·2MeOH y **41**·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH, respectivamente. Una comparativa de sus principales distancias de enlace se puede ver en la Tabla 8.7 y de los ángulos en la Tabla 8.8. Los detalles cristalográficos más significativos se recogen en la Tabla 8.9.

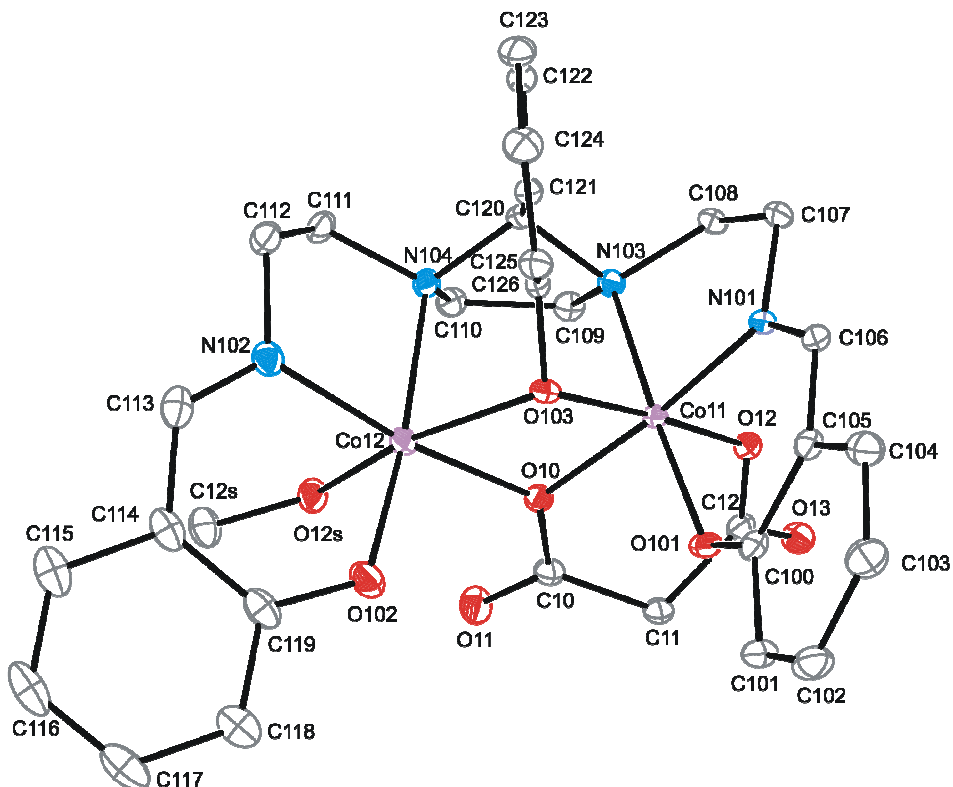


Figura 8.19. Representación ORTEP de **40**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. Los elipsoides han sido dibujados al 40% de probabilidad.

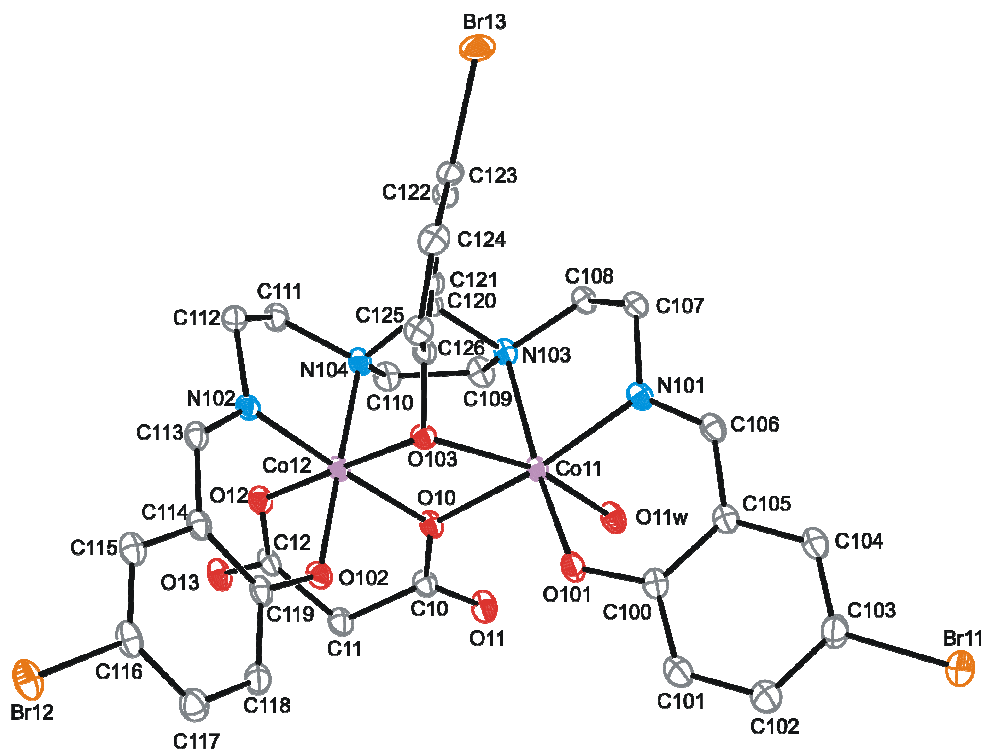


Figura 8.20. Representación ORTEP de **41**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. Los elipsoides han sido dibujados al 50% de probabilidad.

Las celdas unidad de ambos compuestos contienen moléculas dinucleares de tipo $[Co^{II/III}_2L^x(O_2C-CH_2-CO_2)(Y)]$ ($x = 1$ e $Y = MeOH$ para **40**; $x = 3$ e $Y = H_2O$ para **41**), además de diferentes solvatos. Estos complejos de cobalto, con distancias intramoleculares $Co11 \cdots Co12$ próximas a los 3,08 Å, se asemejan mucho a las unidades dinucleares presentes en **36**, donde el ligando acetilacetato ha sido reemplazado por un ligando malonato totalmente desprotonado, en tanto que los aniones HO^- ó $p-HO_2C-C_6H_4-CO_2^-$ se sustituyen por metanol o agua. En ambos casos, el ión malonato actúa como ligando puente de la misma manera que lo hacía el dador acetilacetato en **36**, $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$, lo que nuevamente conduce a presentar estereoisomería en ambas moléculas, tal y como se observa en las Figuras 8.19 y 8.20, donde se representan dos imágenes de dos de los enantiómeros, con diferente simetría especular, y salvando las claras diferencias estructurales en los respectivos ligandos.

De nuevo, como en **36**, las distancias Co-N y Co-O (Tabla 8.7) evidencian no sólo la geometría octaédrica distorsionada en el entorno de los centros metálicos, sino la clara diferencia en el estado de oxidación de los dos átomos de cobalto en los complejos. De este modo, **36**, **40** y **41** contribuyen a engrosar el escaso número de compuestos dinucleares de valencia mixta Co^{II}/Co^{III} .²⁴⁻²⁶

Tabla 8.7. Comparativa de las principales distancias (Å) de enlace para **40**·2MeOH y **41**·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH.*

	40	41
Co11-O101	1,8787(13)	1,9738(13)
Co11-N101	1,8793(16)	2,0244(14)
Co11-O103	1,9068(13)	2,1882(11)
Co11-O10	1,9308(13)	2,1110(12)
Co11-N103	2,0207(16)	2,2268(14)
Co11-O12	1,9015(13)	-
Co11-O11w	-	2,0986(13)
Co12-O102	1,9826(15)	1,8874(13)
Co12-N102	2,0127(17)	1,8790(14)
Co12-O103	2,1168(13)	1,9058(11)
Co12-O10	2,0824(13)	1,9243(12)
Co12-N104	2,2533(16)	2,0176(15)
Co12-O12S	2,1932(15)	-
Co12-O12	-	1,9051(12)
Co11...Co12	3,0707(8)	3,082(8)

*Todas las distancias de enlace se pueden consultar en la Tabla 8.7 del CD que se adjunta.

Tabla 8.8. Comparativa de los principales ángulos (°) de enlace para **40**·2MeOH y **41**·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH.*

	40	41
O101-Co11-N103	176,99(6)	172,00(5)
N101-Co11-O10	174,34(6)	168,69(5)
O12-Co11-O103	175,23(6)	-
O11w-Co11-O103	-	163,13(5)
O102-Co12-N104	173,24(6)	178,30(6)
N102-Co12-O10	169,24(6)	177,27(6)
O12S-Co12-O103	159,28(5)	-
O12 Co12 O103	-	178,41(5)
Co11-O103-Co12	99,35(6)	97,44(5)
Co11-O10-Co12	99,77(6)	99,49(5)

*Todos los demás ángulos, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.8 del CD que se adjunta.

Estudios magnéticos

El magnetismo dependiente de la temperatura de **36**·2MeOH·2H₂O y **40**·2MeOH se ha analizado en el intervalo de temperaturas 2-300 K. En las Figuras 8.21 y 8.22 se representan las gráficas de $\chi_M T$ vs T . El valor $\chi_M T$ para **36**·2MeOH·2H₂O, a 300 K, referido a un complejo dinuclear, es de 2,70 cm³mol⁻¹K, y para **40**·2MeOH de 2,63 cm³mol⁻¹K. Estos valores son mayores que el valor de 1,87 cm³mol⁻¹K de sólo espín esperado para cobalto(II) de alto espín ($S = 3/2$) con $g = 2$. El producto $\chi_M T$ decrece con la temperatura, alcanzando un valor de 1,65 cm³mol⁻¹K para **36**·2MeOH·2H₂O y de 1,74 cm³mol⁻¹K para **40**·2MeOH a 2 K. Este comportamiento es característico de un ión cobalto(II) hexacoordinado de alto espín, tal como cabría esperar en vista del análisis de las estructuras cristalinas.

Así, el Hamiltoniano completo que describe las propiedades magnéticas de un ión cobalto(II) aislado, teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita, la distorsión axial y la interacción de Zeeman, viene dado por:

$$\hat{H} = -A\kappa\lambda LS + \Delta \left[L_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1) \right] + \mu_B (-A\kappa L + g_e S) H \quad (8.1)$$

donde λ es la constante de acoplamiento espín-órbita, κ es la reducción del momento orbital causado por la deslocalización de los electrones desapareados, A es un parámetro que describe el grado de mezcla de los dos estados $^4T_{1g}$, que provienen de los términos fundamental 4F y

excitado 4P para un ión d^7 libre, y Δ es la diferencia energética entre los niveles 4A_2 y 4E , en los cuales se desdobra el estado fundamental orbital $^4T_{1g}$ cuando el complejo muestra distorsión axial. Sin embargo, no se pudo derivar una expresión analítica para la susceptibilidad magnética como función de A , κ , λ y Δ . Recientemente, Lloret y col.²⁷ desarrollaron un nuevo método para resolver este problema, y los valores de estos parámetros han sido determinados con el programa VPMAG FORTRAN.²⁷⁻²⁸

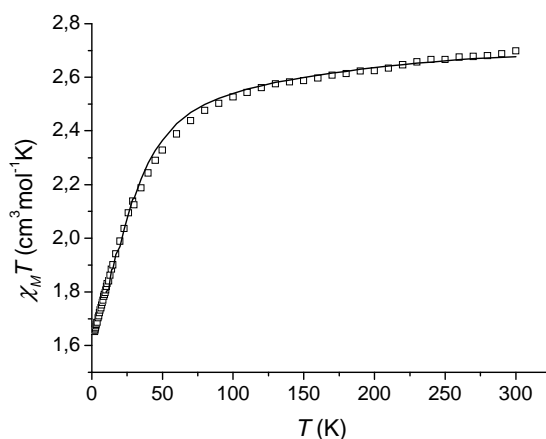


Figura 8.21. Representación de $\chi_M T$ vs T para $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$. La línea sólida se corresponde con el mejor ajuste obtenido para el compuesto de acuerdo con el método indicado en el texto.

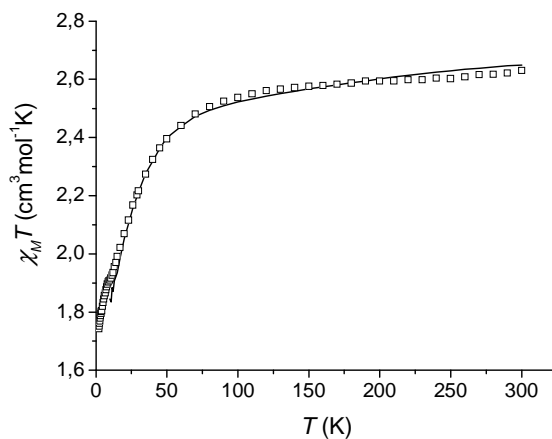


Figura 8.22. Representación de $\chi_M T$ vs T para $40 \cdot 2MeOH$. La línea sólida se corresponde con el mejor ajuste obtenido para el compuesto de acuerdo con el método indicado en el texto.

Como se muestra en la Figura 8.23, y por similitud con el Hamiltoniano de Heisenberg, el primer término de la ecuación 8.1 puede ser interpretado como el acoplamiento entre dos momentos de espín locales, con valores de L y S de 1 y $3/2$, respectivamente. Esta

interacción magnética estará gobernada por una constante, J_{so} , cuyo valor es $A\kappa\lambda$. De forma similar, el segundo término corresponde al desdoblamiento a campo nulo del momento local de espín triplete (L), que tiene en cuenta el efecto de las distorsiones geométricas. Finalmente, el último término de la ecuación 8.1 es el término Zeeman, donde están involucrados dos factores g diferentes, correspondientes a los momentos locales de espín triplete y cuadruplete ($-A\kappa$ y $g_e = 2,00$, respectivamente).

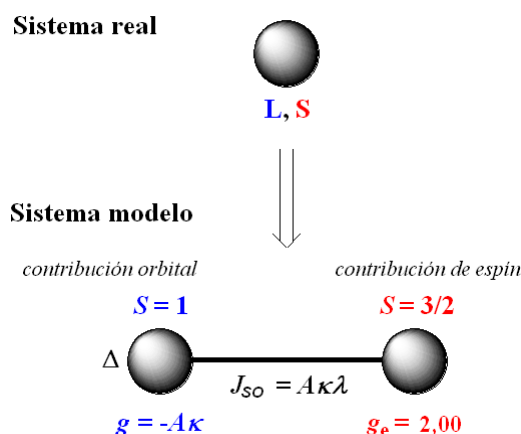


Figura 8.23. Representación esquemática del acoplamiento espín-órbita en un complejo mononuclear de Co^{II} .

El mejor ajuste de los datos experimentales para el compuesto $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$ generó los siguientes valores: $A\kappa = 1,24$, $\Delta = 628,7 \text{ cm}^{-1}$, $J_{so} = -146,0 \text{ cm}^{-1}$, con $R = 5,9 \times 10^{-5}$. Teniendo en cuenta que $A\kappa = 1,24$ y $J_{so} = A\kappa\lambda$, el valor real de λ en este complejo debe ser $-117,8 \text{ cm}^{-1}$ (λ para el ión libre es -175 cm^{-1}). El mejor ajuste de los valores experimentales para el compuesto $40 \cdot 2MeOH$ corresponde a: $A\kappa = 1,29$, $\Delta = 698,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_{so} = -138,0 \text{ cm}^{-1}$, con $R = 1,4 \times 10^{-4}$, con un valor de λ de $-107,0 \text{ cm}^{-1}$.

La magnetización reducida ($M/N\beta$) vs H a 2 K para los compuestos $36 \cdot 2H_2O \cdot 2MeOH$ y $40 \cdot 2MeOH$ se representa en la Figura 8.24. A 50000 G estos compuestos muestran un valor de magnetización de saturación de 2,15 MB. Este valor es menor que el valor de la magnetización de saturación esperado (3 MB) para $g = 2$. Esta diferencia está relacionada con el hecho de que sólo el doblete fundamental de Kramer está poblado a 2 K, al cual se le puede asociar un espín efectivo de $S' = 1/2$ con $g = (10 + 2A\kappa)/3$.²⁹ Así que, para $A\kappa = 1,24$ el valor de M_s , a 50000 G, debería ser 2,08 MB, cercano a los valores experimentales encontrados para

los compuestos **36**·2MeOH·2H₂O y **40**·2MeOH. Se obtiene una gráfica casi superponible con $A\kappa = 1,29$.

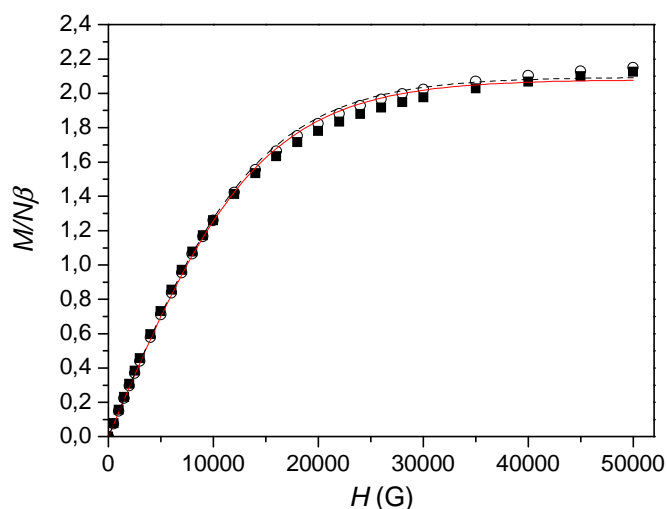


Figura 8.24. Representación de la magnetización ($M/N\beta$) a 2 K, para los compuestos **36** (○) y **40** (■). La ecuación de Brillouin para $S' = 0,5$ y $g = 4,16$ ($A\kappa = 1,24$) se representa como una línea sólida roja, y para $g = 4,9$ ($A\kappa = 1,29$) como una línea punteada.

Estos valores de los parámetros obtenidos de los ajustes están dentro del rango recogido para complejos octaédricos de cobalto(II) de alto espín.^{27,30-32} El parámetro de campo cristalino A debe estar entre 1,0 (para un campo cristalino fuerte) y 1,5 (para un campo cristalino débil), y en general, los valores de la reducción orbital κ , se encuentran en el rango 0,6-1,0. Por lo tanto, los valores $A\kappa$ para los compuestos **36**·2MeOH·2H₂O y **40**·2MeOH, al ser mayores de 1, son indicativos de un campo cristalino débil y de una reducción orbital relativamente pequeña. El parámetro de la distorsión axial, Δ , es un poco mayor para el compuesto **40**·2MeOH que para **36**·2H₂O·2MeOH, y la constante de acoplamiento espín-órbita $|\lambda|$ es un poco más pequeña para **40**·2MeOH, que para **36**·2H₂O·2MeOH. Estos resultados están de acuerdo con las pequeñas variaciones de estructura observadas entre ambos complejos, y esto probablemente se debe a la diferente naturaleza de uno de los ligandos puente (el ligando monoaniónico acetilacetato en **36** o el ligando dianiónico malonato en **40**). Las consecuencias de estas diferencias están, por un lado, en que la distancia Co(III)···Co(II) es más corta para **40** que para **36**, y, por otro lado, en que **36** muestra distancias Co(II)-O_{puente} más largas y distancias Co(III)-O_{puente} más cortas que en **40**.

Así, como resultado del estudio magnético se puede concluir que éste está en completo acuerdo con la naturaleza de complejos de valencia mixta para **36**·2H₂O·2MeOH y

40·2MeOH, ya que su comportamiento puede ser totalmente interpretado en términos de un ión cobalto(II) aislado.

8.2.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de masas

Se registraron los espectros de masas (ES^+) en metanol para los complejos **36**·2H₂O·2MeOH, **37**·4H₂O·4MeOH, **38**·7H₂O, **39**·6H₂O, **40**·2MeOH y **41**·10H₂O·0,75MeOH. Los picos más significativos se recogen en el apartado 8.2.3.2. En la Figura 8.25 se muestra el espectro de **40**·2MeOH, a modo de ejemplo. Los espectros de masas de los complejos **36**·2H₂O·2MeOH-**39**·6H₂O son bastante simples y están dominados por un pico de intensidad 100% a aproximadamente 672 ó 910,0 m/z , asignados a los fragmentos $[Co_2L^1(acac)]^+$ ó $[Co_2L^3(acac)]^+$, respectivamente. En estos casos no se han podido observar picos correspondientes a las moléculas completas $[Co_2L^x(acac)Y]$ ($Y = OH$ ó hidrógenotereftalato/hidrógenomalonato). Sin embargo, en el caso de **40**·2MeOH y **41**·10H₂O·0,75MeOH el espectro de masas muestra un pico de intensidad 100% a 676,2 ó 909,9 m/z , asignado al fragmento $[Co_2L^x(O_2C-CH_2-CO_2H)]^+$, el cual indica que el ligando dicarboxilato permanece coordinado a los iones metálicos en disolución.

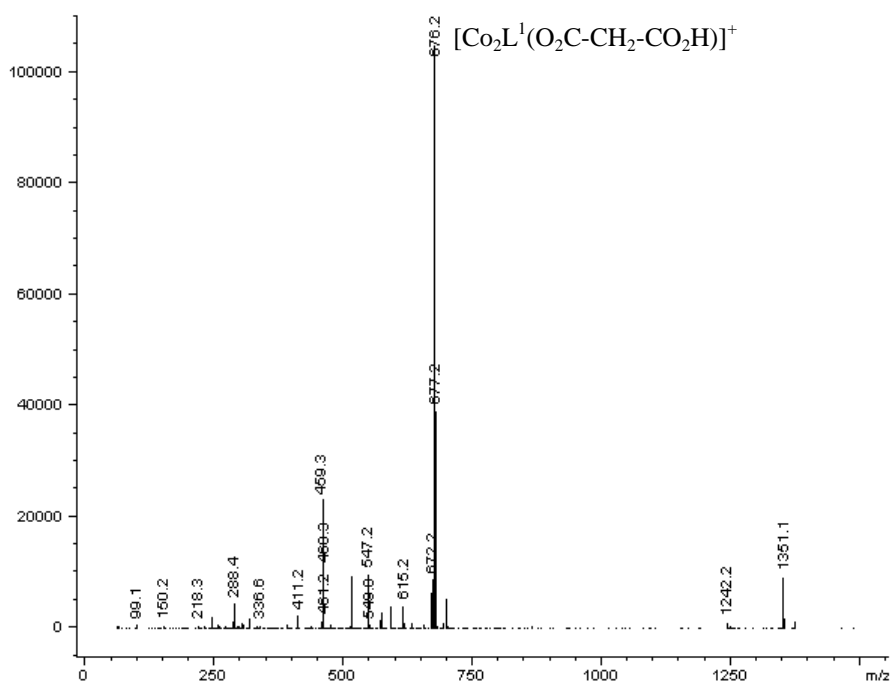


Figura 8.25. Espectro de masas (ES^+) para **40**·2MeOH.

Así, este estudio sugiere que los complejos son también dinucleares en disolución, y parece que los ligandos externos permanecen coordinados a los átomos metálicos. Por lo tanto, podemos suponer que las estructuras de los compuestos en disolución deben ser muy similares a las encontradas en estado sólido.

8.2.3 Experimental

8.2.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión de las muestras se midieron en un aparato digital Gallempkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v en el rango $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de masas (ES^+) se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

8.2.3.2 Síntesis

Todos los disolventes utilizados, $Co(acac)_2$, ácido tereftálico y ácido malónico son productos comerciales de alta pureza, por lo que fueron usados sin mayor purificación.

36·2H₂O·2MeOH

A una disolución de $Co(acac)_2$ (0,34 g, 1,31 mmol) en metanol (50 ml), se le añade H_3L^1 (0,3 g, 0,66 mmol). La mezcla se agita durante 10 min. hasta que se obtiene una disolución marrón. Se añade ácido tereftálico (0,054 g, 0,33 mmol), y la mezcla (pH = 6,6) se calienta a reflujo durante 3 h., tras las cuales se filtra para eliminar posibles impurezas. La disolución se deja evaporar lentamente (aproximadamente 7 días) hasta que aparecen cristales de **36·2H₂O·2MeOH**, válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y secan al aire. El análisis elemental de la muestra cristalina está de acuerdo con la estequiometría propuesta. Rendimiento (basado en ácido tereftálico): 0,21 g (39,1%). Mm: $1627,23\text{ g mol}^{-1}$. Pf > 300°C . Análisis elemental: experimental: C 53,37, H 5,58, N 6,7%; teórico para $C_{74}H_{86}Co_4N_8O_{19}$: C 54,57, H 5,28, N 6,88%. MS (ES^+): m/z 672,3 [$Co_2L^1(acac)$] $^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1634 (C=N), 3311, 3375 (OH), 3458 (H_2O).

37·4H₂O·4MeOH

A una disolución metanólica (50 ml) de $Co(acac)_2$ (0,15 g, 0,58 mmol), se le añade H_3L^3 (0,2 g, 0,29 mmol), y tras agitarse durante 10 min. se obtiene una disolución marrón, a la que se añade ácido tereftálico (0,024 g, 0,15 mmol). La mezcla (pH = 6,30) se calienta a reflujo durante 3 h. Después de filtrarla, la disolución resultante se deja evaporar lentamente (aproximadamente 7 días) hasta que precipita un sólido microcristalino que se filtra y se seca al aire. El análisis elemental de la muestra microcristalina se corresponde con la estequiometría propuesta **37·4H₂O·4MeOH**. Rendimiento (basado en ácido tereftálico): 0,14 g (42,4%). Mm: 2199,4 $g\ mol^{-1}$. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 41,33, H 4,02, N 4,96%; teórico para $C_{76}H_{92}Br_6Co_4N_8O_{23}$: C 41,46, H 4,00, N 5,09%. MS (ES⁺): m/z 910,0 [$Co_2L^3(acac)$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1635 (C=N), 3278 (OH), 3394 (H₂O + OH).

38·7H₂O

Se añade H_3L^1 (0,3 g, 0,66 mmol) sobre una disolución de $Co(acac)_2$ (0,34 g, 1,31 mmol) en metanol (30 ml). Tras agitación (10 min.) se obtiene una disolución marrón a la que se añade ácido malónico (0,034 g, 0,33 mmol). Esta mezcla (pH = 6,7) se calienta a reflujo durante 3 h., para finalmente filtrarla, y dejarla evaporar lentamente hasta que el volumen se reduce a unos 10 ml. **38·7H₂O** se precipita por adición de éter dietílico. Rendimiento (basado en ácido malónico): 0,25 g (48,1%). Mm: 1590,0 $g\ mol^{-1}$. Pf = 228°C. Análisis elemental: experimental: C 50,20, H 5,46, N 7,14%; teórico para $C_{67}H_{86}Co_4N_8O_{22}$: C 50,57, H 5,34, N 7,04%. MS (ES⁺): m/z 672,2 [$Co_2L^1(acac)$]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1634 (C=N), 3265, 3380 (OH), 3411 (H₂O).

39·6H₂O

A $Co(acac)_2$ (0,22 g, 0,86 mmol) disuelto en metanol (30 ml), se le añade H_3L^3 (0,30 g, 0,43 mmol) con agitación hasta obtener una disolución de color marrón, y a ésta se le añade ácido malónico (0,022 g, 0,21 mmol). Esta mezcla (pH = 6,1) se refluje durante 3 h., tras las cuales se filtra y se deja evaporar lentamente hasta reducir el volumen a unos 10 ml. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de **39·6H₂O**. Rendimiento (basado en ácido malónico): 0,15 g (34,9%). Mm: 2045,4 $g\ mol^{-1}$. Pf = 232°C. Análisis elemental: experimental: C 38,80, H 3,80, N 5,55 %; teórico para $C_{67}H_{78}Br_6Co_4N_8O_{21}$: C 39,30, H 3,81, N 5,47%.

8.2 Carboxilato-complejos de cobalto derivados de H_3L^1 y H_3L^3

MS (ES^+): m/z 910,0 $[Co_2L^3(acac)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1634 (C=N), 3274 (OH), 3395 ($H_2O + OH$).

40·2MeOH

A una disolución marrón de $Co(acac)_2$ (0,34 g, 1,31 mmol) y H_3L^1 (0,3 g, 0,66 mmol) en metanol (30 ml) se le añade ácido malónico (0,068 g, 0,66 mmol). Esta mezcla (pH = 5,3) se refluxe durante 3 h., tras las cuales se filtra y deja evaporar lentamente (aproximadamente 5 días) hasta que aparecen cristales marrones de **40·2MeOH**, apropiados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales se filtran y se secan al aire. El análisis elemental de la muestra cristalina está de acuerdo con la estequiometría propuesta. Rendimiento: 0,35 g (68,8%). Mm: 771,56 $g\ mol^{-1}$. Pf $>300^\circ C$. Análisis elemental: experimental: C 50,28, H 5,38, N 7,32%; teórico para $C_{33}H_{41}Co_2N_4O_{10}$: C 51,37, H 5,45, N 7,26%. MS (ES^+): m/z 676,3 $[Co_2L^1(O_2C-CH_2-CO_2H)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1632 (C=N), 3408 (H_2O).

41·10H₂O·0,75MeOH

A una disolución metanólica (30 ml) de $Co(acac)_2$ (0,22 g, 0,86 mmol) y H_3L^3 (0,3 g, 0,43 mmol) se le añade ácido malónico (0,044 g, 0,43 mmol), para mantener la mezcla (pH = 4,84) a reflujo durante 3 h., tras las cuales se filtra. Al cabo de unos 4 días precipita un sólido de color marrón que se filtra y se deja secar al aire. El análisis elemental de la muestra microcristalina está de acuerdo con la estequiometría propuesta. Rendimiento: 0,22 g (45,1%). Mm: 1133,5 $g\ mol^{-1}$. Pf $>300^\circ C$. Análisis elemental: experimental: C 32,88, H 3,12, N 4,64%; teórico para $C_{30,75}H_{51}Br_3Co_2N_4O_{18,75}$: C 32,55, H 4,50, N 4,94%. MS (ES^+): m/z 909,9 $[Co_2L^3(O_2C-CH_2-CO_2H)]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1635 (C=N), 3400 (H_2O).

La recrystalización de la muestra microcristalina en MeOH/EtOH da lugar a cristales de **41·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH**, adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

8.2.3.3 Difracción de RX

Se pudieron resolver la estructuras cristalinas, anteriormente presentadas, de **36·2H₂O·2MeOH**, **40·2MeOH** y **41·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH**, cuyos principales datos

cristalográficos y de refinado se recogen en la Tabla 8.9.

Los datos fueron tomados a baja temperatura en un difractor Smart-CCD-1000 BRUKER, empleando en todos los casos radiación monocromada Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La intensidad de los datos fue procesada y corregida para los efectos de Lorentz y la polarización. En todos los casos se aplicaron correcciones de absorción utilizando el programa SADABS.²⁰ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos empleando SIR-92,²² y los datos fueron refinados mediante el programa SHELX-97²³ usando F^2 .

En el caso del desordenado **36**·2H₂O·2MeOH, la proximidad del grupo hidrógenotereftalato a un elemento de simetría complicaba un refinado libre, por lo que a este grupo le fueron impuestas algunas restricciones. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico fueron refinados para todos los átomos diferentes de hidrógeno, excepto aquellos correspondientes a grupos desordenados con índices de ocupación parcial, que fueron refinados isotrópicamente. Los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono fueron incluidos en el modelo en posiciones calculadas geoméricamente y refinados usando un modelo flotante, pero aquellos unidos a átomos de oxígeno fueron localizados en mapas de Fourier y sus U fueron refinadas isotrópicamente.

8.2.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética para las muestras cristalinas de **36**·2H₂O·2MeOH y **40**·2MeOH se realizaron en el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL, trabajando en el rango 2-300 K bajo campos magnéticos de 300 G (2-30 K) y 5000 G (30-300K) y a 2 K desde 0 a 50000 G. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de Tablas de Pascal.

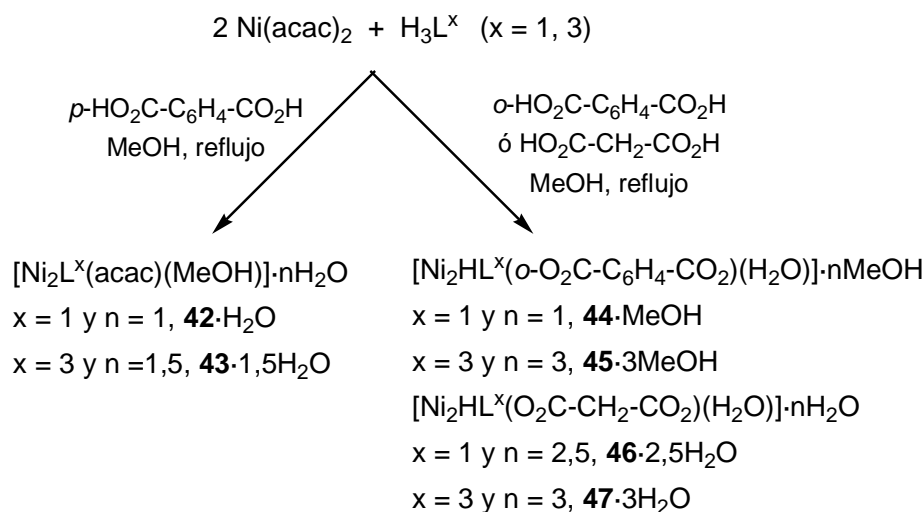
Tabla 8.9. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos de cobalto **36·2H₂O·2MeOH**, **40·2MeOH** y **41·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH**.

	36·2H₂O·2MeOH	40·2MeOH	41·0,25EtOH·1,75H₂O·0,75MeOH
Fórmula	C ₇₄ H ₈₆ Co ₄ N ₈ O ₁₉	C ₃₃ H ₄₁ Co ₂ N ₄ O ₁₀	C _{31,25} H ₃₆ Br ₃ Co ₂ N ₄ O _{10,75}
Peso molecular	1627,23	771,56	997,23
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71069
Tamaño del cristal(mm ³)	0,18 x 0,11 x 0,05	0,50 x 0,43 x 0,17	0,32 x 0,29 X 0,09
Color, forma	Amarillo, lámina	Marrón, prisma	Marrón, lámina
<i>T</i> (K)	120(2)	100(1)	100(2)
<i>a</i> (Å)	10,469(2)	9,962(2)	11,4138(2)
<i>b</i> (Å)	11,682(2)	15,323(3)	13,7692(2)
<i>c</i> (Å)	28,920(6)	21,652(5)	23,5447(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	90,541(4)	93,721(3)	97,9350(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3536,6(12)	3297,9(12)	3664,83(10)
<i>Z</i>	2	4	4
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1,002	1,071	4,236
Nº total de reflens. medidas	14928	60545	85675
Reflexiones únicas	5022 [<i>R</i> _{int} = 0,0602]	8243 [<i>R</i> _{int} = 0,0492]	17763 [<i>R</i> _{int} = 0,0306]
Datos / restricciones / parámetros	5022 / 1 / 463	8243 / 0 / 451	17763 / 0 / 499
Índices R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0555, <i>wR</i> ₂ = 0,1184	<i>R</i> ₁ = 0,0337, <i>wR</i> ₂ = 0,0854	<i>R</i> ₁ = 0,0381, <i>wR</i> ₂ = 0,0776
Índices R (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,1146, <i>wR</i> ₂ = 0,1375	<i>R</i> ₁ = 0,0468, <i>wR</i> ₂ = 0,0901	<i>R</i> ₁ = 0,0778, <i>wR</i> ₂ = 0,0851

8.3 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE NÍQUEL DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3

8.3.1 Síntesis

Continuando con el planteamiento expuesto para este trabajo, se procedió a la síntesis directa de carboxilato-complejos de níquel tal como se muestra en el Esquema 8.5. Los detalles de las síntesis se resumen en el apartado experimental 8.3.3.



Esquema 8.5. Ruta para la obtención de los acetilacetato- y carboxilato-complejos de níquel.

En todos los casos se procedió a mezclar la correspondiente base de Schiff, acetilacetato de níquel y los ácidos dicarboxílicos ftálico, tereftálico o malónico en relaciones molares 1:2:1 ó 1:2:1/2. La estequiometría de los compuestos obtenidos no parece depender de la relación molar ligando:sal:ácido carboxílico, ya que se aíslan carboxilato-complejos dinucleares derivados de ácido ftálico y malónico, independientemente de la cantidad de ácido empleada. En el caso del ácido tereftálico, este método de síntesis conduce a la obtención de los correspondientes acetilacetato-complejos, lo que parece indicar que no se reemplaza el ligando acetilacetato por el tereftalato, al menos con este procedimiento. De este modo, se obtuvieron los siguientes complejos: $[\text{Ni}_2\text{L}^1(\text{acac})(\text{MeOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, **42**· H_2O , $[\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{acac})(\text{MeOH})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, **43**· $1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2\text{HL}^1(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$, **44**· MeOH , $[\text{Ni}_2\text{HL}^3(o\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{MeOH}$, **45**· 3MeOH ,

$[Ni_2HL^1(O_2C-CH_2-CO_2)(H_2O)] \cdot 2,5H_2O$, **46**·2,5 H_2O , $[Ni_2HL^3(O_2C-CH_2-CO_2)(H_2O)] \cdot 3H_2O$, **47**·3 H_2O . Se debe señalar que las bases de Schiff en los complejos de ácidos dicarboxílicos parecen estar únicamente bidesprotonadas.

8.3.2 Caracterización de los compuestos

Todos los complejos fueron caracterizados mediante técnicas de análisis elemental, espectroscopia IR, espectrometría de masas y estudios magnéticos. Además, **42**· H_2O , **43**·1,5 H_2O , **44**·MeOH, **45**·3MeOH, y **46**·2,5 H_2O ·MeCN·0,25MeOH fueron obtenidos bajo la forma de monocristales directamente de la mezcla de reacción, por lo que también han sido caracterizados mediante métodos de difracción de rayos X de monocristal. **46**·2,5 H_2O ·MeCN·0,25MeOH pierde los solvatos más volátiles al ser secado, para generar **46**·2,5 H_2O , por lo cual todos los análisis de este compuesto, excepto el estudio de difracción de RX, se llevaron a cabo sobre la muestra menos solvatada.

8.3.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los complejos se registraron como pastillas de KBr en la región de los 400 a los 4000 cm^{-1} . En la Figura 8.26 se muestra el espectro IR de **46**·2,5 H_2O , recogiéndose la asignación de las principales bandas de todos ellos en el apartado experimental.

Aparte de la banda más típica del grupo imínico (en el rango de los 1635-1645 cm^{-1}) y de una banda ancha asociada a modos de vibración del agua (entre 3390-3441 cm^{-1}), se debe destacar la existencia de una tercera banda para los complejos **44**·MeOH-**47**·3 H_2O a aproximadamente 3270 cm^{-1} , que podría asignarse a vibraciones de uno de los grupos OH del ligando base de Schiff, de acuerdo con la protonación de uno de los grupos fenólicos.

Como para otros complejos anteriormente descritos en este capítulo, las bandas correspondientes a los grupos carboxilato no pudieron asignarse inequívocamente debido al gran número de bandas que aparecen en la región de los 1600 cm^{-1} .

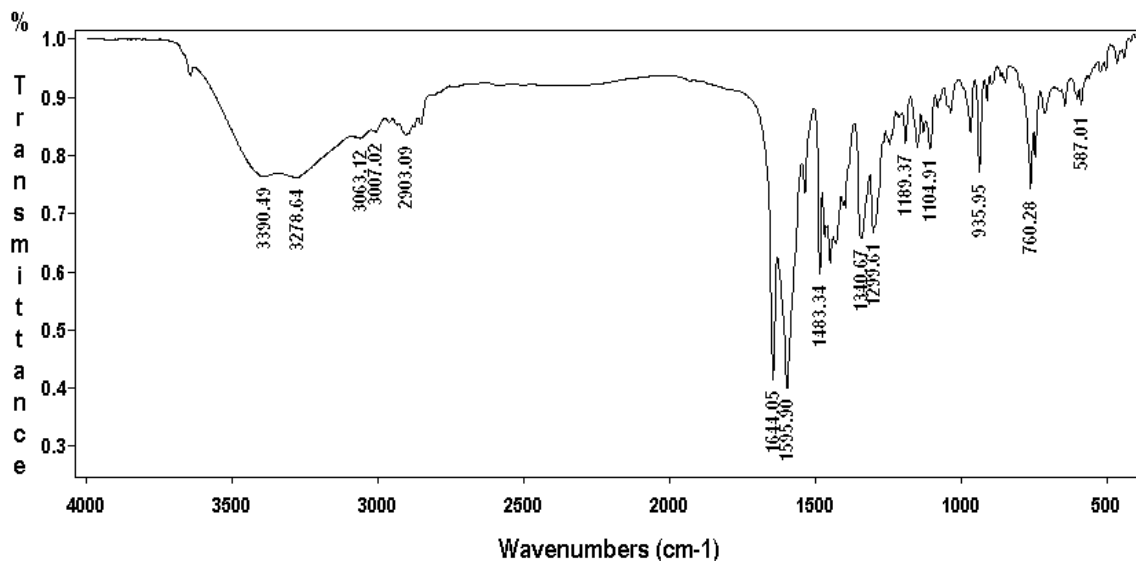


Figura 8.26. Espectro IR de $46 \cdot 2,5H_2O$.

Difracción de RX de monocristal

Se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos $42 \cdot H_2O$ al $46 \cdot 2,5H_2O \cdot MeCN \cdot 0,25MeOH$, tal y como se describe en el apartado experimental (8.3.3). Las similitudes encontradas entre los acetilacetonato-complejos $42 \cdot H_2O$ y $43 \cdot 1,5H_2O$ nos llevan a discutirlos conjuntamente, al igual que ocurre para los carboxilato-complejos $44 \cdot MeOH$, $45 \cdot 3MeOH$ y $46 \cdot 2,5H_2O \cdot MeCN \cdot 0,25MeOH$.

$42 \cdot H_2O$ y $43 \cdot 1,5H_2O$

La Figura 8.27 muestra una representación ORTEP de $42 \cdot H_2O$ y $43 \cdot 1,5H_2O$ y la Tabla 8.10 una comparación entre las distancias y ángulos de enlace de estos dos complejos. Los detalles cristalográficos más relevantes se resumen en la Tabla 8.14.

Dada la enorme similitud de ambos compuestos, cabe indicar como diferencia reseñable que en el caso de $43 \cdot 1,5H_2O$ el anillo aromático central, así como la cadena carbonada C107-C108, están desordenados entre dos posiciones. En las dos estructuras cristalinas se detecta la presencia de unidades dinucleares $[Ni_2L^x(acac)(MeOH)]$ (Figura 8.27), con algunas moléculas de agua de hidratación en sus redes cristalinas. Típicamente, la base de Schiff heptadentada y trianiónica $(L^x)^{3-}$ ($x = 1, 3$) acomoda dos iones níquel(II) en sus dos compartimentos *NNO*, con el átomo de oxígeno del brazo fenólico central O103 actuando como puente. Las esferas de coordinación de los centros metálicos se completan con una molécula de metanol y un ligando acetilacetonato actuando como puente bidentado

$\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$, similar a los ya descritos para los acetilacetato-complejos de zinc. De esta forma los centros metálicos (distancias Ni11...Ni12 de aprox. 3,08 Å) están triplemente puenteados por el grupo *NCN*, un átomo de oxígeno endógeno y otro exógeno, con un ángulo Ni-O_{fenolato}-Ni ligeramente más corto que el Ni-O_{carbonilo}-Ni.

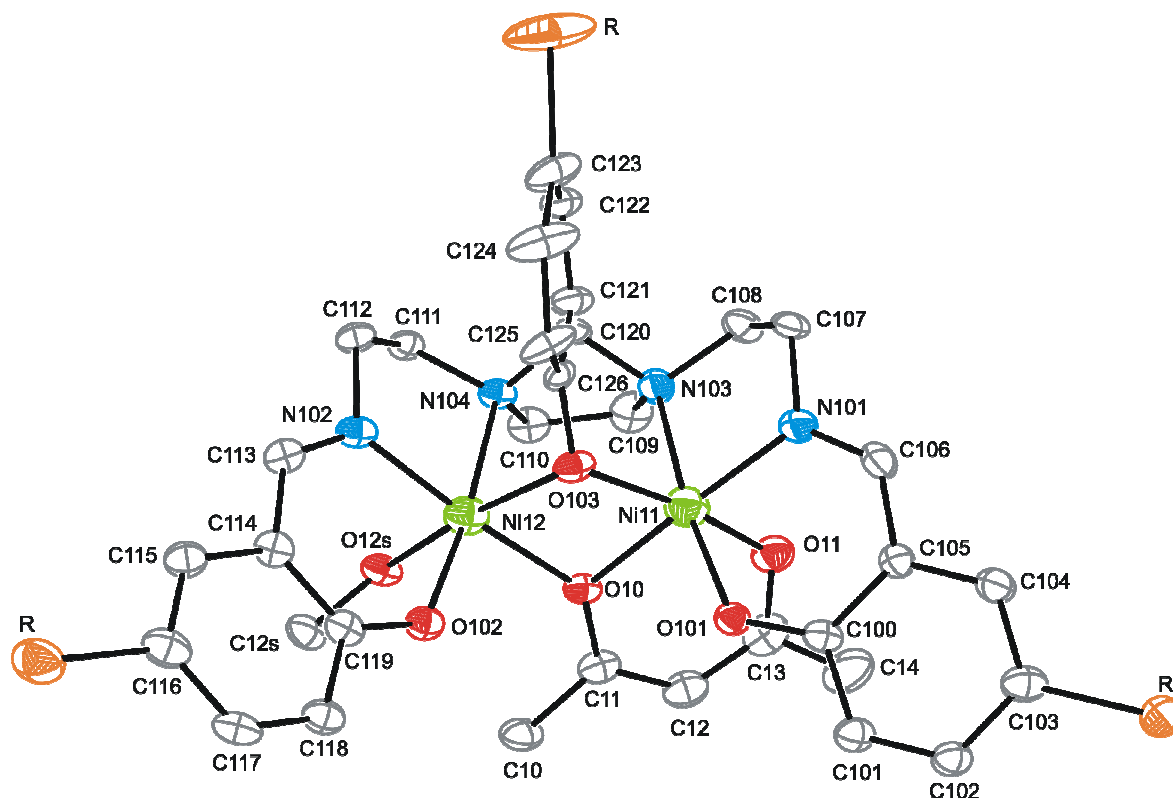


Figura 8.27. Representación ORTEP (50% de probabilidad) de la estructura cristalina de **43**, donde R = Br). La estructura molecular y el esquema de etiquetado atómico son enteramente similares para **42**, si bien en este caso R = H. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Como resultado de las características estructurales descritas, **42** y **43** son complejos asimétricos y quirales, con ambos átomos de níquel hexacoordinados en un entorno N_2O_4 . Las distancias y los ángulos alrededor de los centros metálicos están de acuerdo con geometrías octaédricas distorsionadas, con ambos poliedros compartiendo una arista. Del mismo modo que en los acetilacetato-complejos **24** y **25**, **42** y **43** presentan dos enantiómeros, que en su caso forman cristales racémicos.

Finalmente, es importante destacar que la molécula de metanol coordinada, así como la de agua de hidratación, están implicadas en enlaces hidrógeno, los cuales contribuyen a expandir los nodos dinucleares iniciales en cadenas a través de interacciones intermoleculares (Figura 8.28). De acuerdo con esto, la molécula de agua del disolvente da lugar a tres

interacciones: con ambos átomos de oxígeno fenólicos terminales de la unidad dinuclear [distancias O101...O1w y O102...O1w de aproximadamente 2,7 Å] y con la molécula de metanol coordinada a una unidad diferente [distancia O1w...O1s # de 2,634(3) Å].

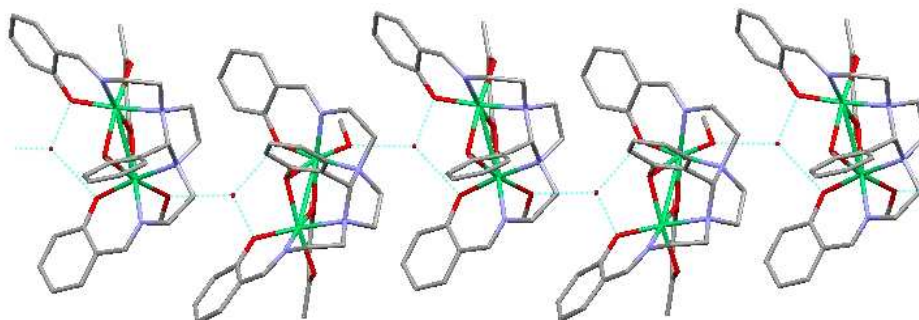


Figura 8.28. Una representación del empaquetamiento de **42**, mostrando la expansión de los bloques en cadenas. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Tabla 8.10. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **42**·H₂O y **43**·1,5H₂O.*

	42	43		42	43
Ni11-O101	1,997(2)	2,014(4)	Ni12-O102	1,995(2)	2,014(4)
Ni11-N101	2,004(2)	2,019(5)	Ni12-N102	1,998(3)	2,014(5)
Ni11-N103	2,157(2)	2,164(5)	Ni12-N104	2,175(2)	2,198(4)
Ni11-O11	2,064(2)	2,047(5)	Ni12-O12S	2,146(2)	2,128(4)
Ni11-O103	2,078(2)	2,093(4)	Ni12-O103	2,0618(19)	2,079(4)
Ni11-O10	2,029(2)	2,032(4)	Ni12-O10	2,086(2)	2,095(4)
Ni11...Ni12	3,0825(10)	3,0934(18)			
O101-Ni11-N103	172,72(9)	173,40(18)	O102-Ni12-N104	174,19(9)	173,31(17)
N101-Ni11-O10	175,95(9)	176,8(2)	N102-Ni12-O10	174,28(9)	174,35(18)
O103-Ni11-O11	169,19(8)	169,93(18)	O103-Ni12-O12S	170,87(9)	169,99(18)
Ni11-O103-Ni12	96,24(8)	95,71(16)	Ni11-O10-Ni12	97,00(8)	97,08(16)

*Todas las demás distancias y ángulos de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.10 del CD que se adjunta.

44·MeOH, **45**·3MeOH y **46**·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH

La Figura 8.29 muestra una representación ORTEP de **45**·3MeOH y la representación de **46**·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH aparece en la Figura 8.30. La Tabla 8.11 recoge una

comparativa de las principales distancias y ángulos de enlace para los tres complejos. Los detalles experimentales de la recogida y tratamiento de los datos se resumen en la Tabla 8.14.

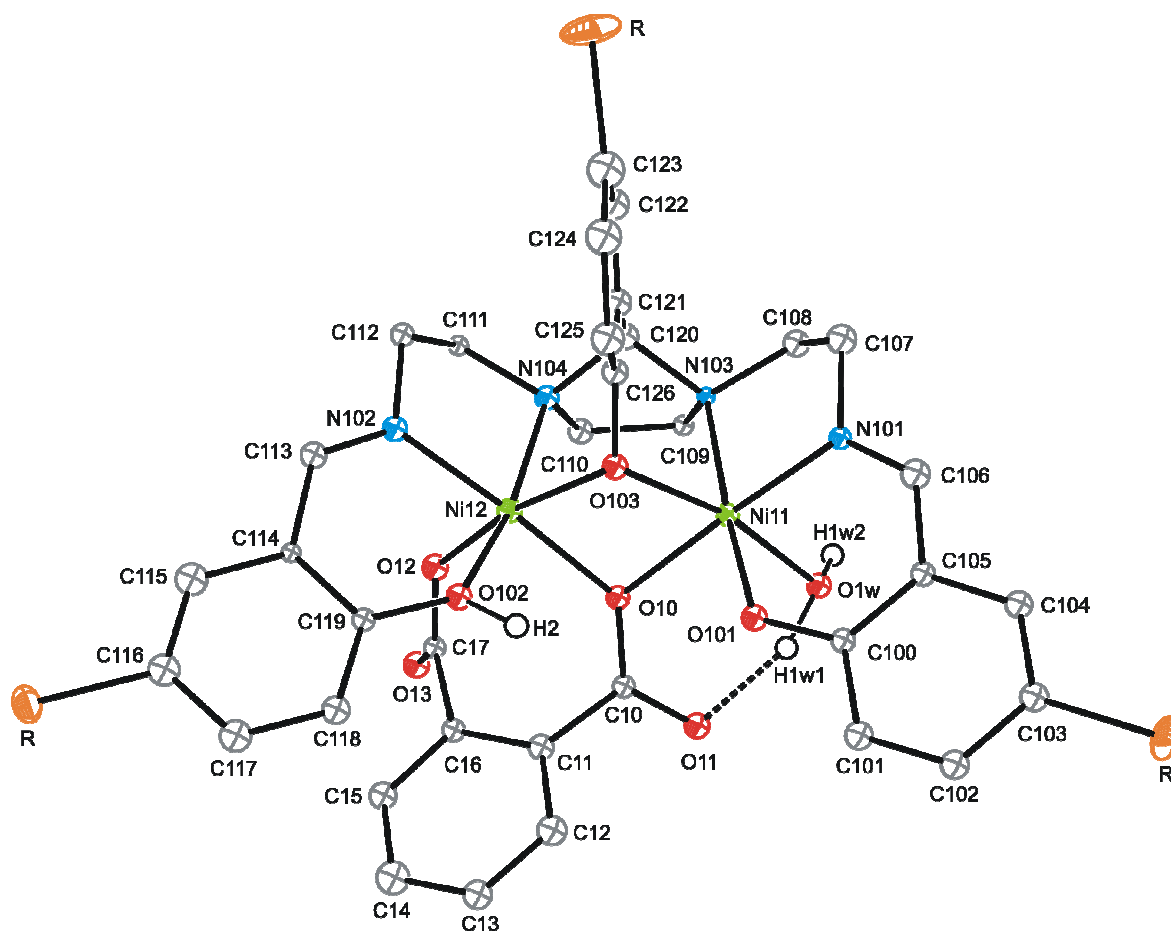


Figura 8.29. Representación ORTEP de la estructura cristalina de **45** ($R = Br$), que también ilustra la estructura molecular y esquema de etiquetado atómico de **44** ($R = H$). Los átomos de hidrógeno, excepto los que forman enlace hidrógeno intramolecular y el correspondiente al oxígeno fenólico protonado, se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 50% de probabilidad.

Las estructuras cristalinas de los tres complejos presentan en su unidad asimétrica moléculas dinucleares $[Ni_2HL^x(O_2C-C_nH_m-CO_2)(H_2O)]$ ($x = 1$ ó 3 ; $n = 6$ y $m = 4$ para **43** y **44**, ó $n = 1$ y $m = 2$ para **45**), con metanol, agua y/o acetonitrilo como solvatos. En todos los casos, la base de Schiff actúa de forma similar a como lo hace habitualmente, pero en estos casos su comportamiento es anómalamente dianiónico. Así, el ligando compartimental heptadentado genera un conjunto dador N_2O_2 alrededor de cada átomo de níquel, pero ambas cavidades no son equivalentes, ya que uno de los grupos fenólicos terminales, O102, permanece protonado. Aunque este tipo de ligando se comporta típicamente como trianiónico,^{15,33-35} tal como también se ha expuesto aquí, esta anomalía no es inusual para

otros ligandos O , N dadores multidentados.³⁶ La hipótesis del comportamiento dianiónico no sólo se ve corroborada por las distancias $C-O_{\text{fenol}}$ y $C-OH_{\text{fenol}}$, cuya media, de acuerdo con los datos extraídos de la Cambridge Structural Database,³⁷ es de 1,310 y 1,357 Å, respectivamente, y coincidentes con las encontradas en nuestro caso [$d(C100-O101) = ca.$ 1,31 Å y $d(C119-O102) = ca.$ 1,35 Å]. Además, también se observa que la distancia $Ni-O_{\text{term}}H$ es significativamente mayor que la distancia $Ni-O_{\text{term}}$ en todos los casos (Tabla 8.12), estando ambas dentro de los rangos típicos descritos para enlaces $Ni-O_{\text{fenolato}}$ protonados y desprotonados, respectivamente.³⁶

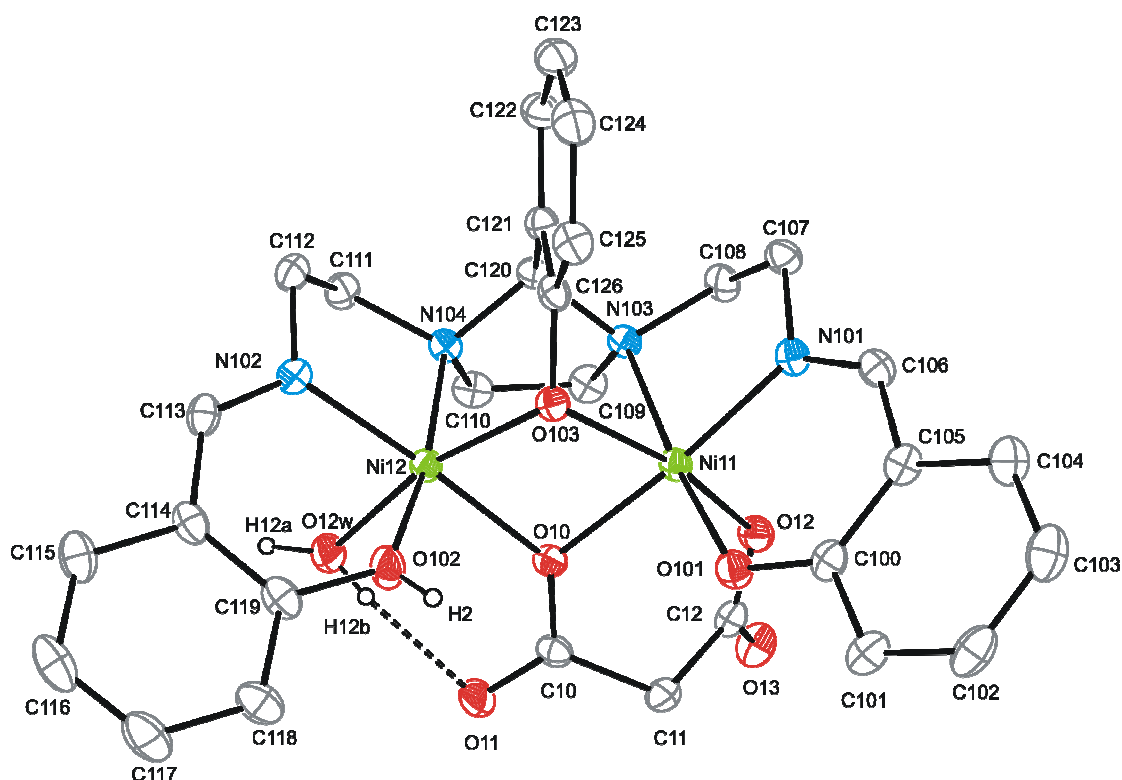


Figura 8.30. Representación ORTEP para la estructura cristalina de **46**. Los átomos de hidrógeno, excepto los que forman enlace hidrógeno intramolecular y el correspondiente al oxígeno fenólico protonado, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides se han dibujado al 20% de probabilidad.

Las esferas de coordinación de los iones níquel se completan con una molécula de agua η^1 dadora, y por un ligando exógeno dicarboxilato actuando como puente $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$, modo de coordinación bastante inusual para este tipo de ligando,³⁸ si bien ya se ha observado en **40** y **41**, y cuyos otros dos átomos de oxígeno carbonílicos (O11 y O13) permanecen sin coordinar, pero participan en enlaces hidrógeno intra- e intermoleculares.

Por tanto, los dos centros metálicos están hexacoordinados en entornos octaédricos N_2O_4 , y triplemente puenteados como en ocasiones anteriores. Las distancias Ni-O y Ni-N, así como los ángulos alrededor de los átomos metálicos, son indicativos de poliedros bastante regulares, con un ángulo Ni-O_{fenolato}-Ni ligeramente más abierto que el del puente Ni-O_{carboxilato}-Ni para **44** y **45**. Este doble puente oxigenado da lugar a un metalaciclo Ni_2O_2 casi plano, con distancias intramoleculares Ni...Ni en el rango 3,068-3,099 Å.

También para estos compuestos, su asimetría conduce a la quiralidad, de nuevo coexistiendo ambos enantiómeros en sus celdas unidad racémicas.

Tabla 8.11. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **44**·MeOH, **45**·3MeOH y **46**·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH.*

	44	45	46
Ni11-O101	1,9976(16)	1,987(5)	2,024(3)
Ni11-N101	1,9983(19)	1,994(6)	1,994(4)
Ni11-O1W	2,1154(17)	2,111(5)	-
Ni11-N103	2,1525(18)	2,162(6)	2,236(3)
Ni11-O103	2,0468(15)	2,049(5)	2,086(3)
Ni11-O10	2,1011(15)	2,089(5)	2,044(3)
Ni11-O12	-	-	2,083(3)
Ni12-O102	2,0534(16)	2,082(5)	2,061(4)
Ni12-N102	2,0076(19)	2,017(6)	2,016(4)
Ni12-O12	2,0568(16)	2,042(5)	-
Ni12-N104	2,1599(19)	2,154(6)	2,130(4)
Ni12-O103	2,0383(15)	2,033(5)	2,028(3)
Ni12-O10	2,0620(15)	2,059(5)	2,063(3)
Ni12-O12W	-	-	2,067(4)
Ni11...Ni12	3,0894(6)	3,0680(14)	3,0989(19)
O101-Ni11-N103	174,98(7)	173,2(2)	173,09(13)
N101-Ni11-O10	177,37(7)	177,5(2)	174,58(13)
O103-Ni11-O1W	168,70(7)	167,6(2)	-
O103-Ni11-O12	-	-	164,58(12)
O102-Ni12-N104	171,30(7)	165,2(2)	168,84(15)
N102-Ni12-O10	179,45(7)	174,7(2)	176,29(13)
O103-Ni12-O12	168,70(6)	166,5(2)	-
O103-Ni12-O12W	-	-	166,52(15)
Ni11-O103-Ni12	98,27(6)	97,5(2)	97,72(12)
Ni11-O10-Ni12	95,81(6)	95,4(2)	97,96(12)

*Todas las demás distancias y ángulos de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.11 del CD que se adjunta.

La principal diferencia entre los tres dicarboxilato-complejos se encuentra fundamentalmente en su empaquetamiento cristalino. En todos los casos, esquemas de enlace

de hidrógeno intrincados contribuyen a expandir los bloques dinucleares. En todos ellos destacan las interacciones intermoleculares entre la molécula de agua coordinada y un átomo de oxígeno carboxílico no coordinado de un bloque dinuclear adyacente. Sin embargo, la expansión de los bloques para los diferentes complejos es distinta. Así, en **44** esta interacción conduce a un complejo pseudo-tetranuclear (Figura 8.31), por interacción de dos nodos dinucleares e imagen especular uno de otro, mientras en **45** los nodos dinucleares se conectan para formar una cadena helicoidal en la que sólo se observa uno de los enantiómeros y está posicionada paralelamente al eje *b* (Figura 8.32). En el caso de **46**, el esquema de enlace de hidrógeno es mucho más complejo, uniendo ambos enantiómeros en las tres dimensiones del espacio.

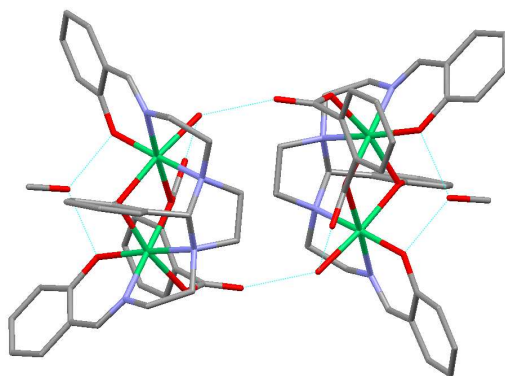


Figura 8.31. Representación (omitiendo los átomos de hidrógeno para mayor claridad) del complejo pseudo-tetranuclear formado por **44**·MeOH.

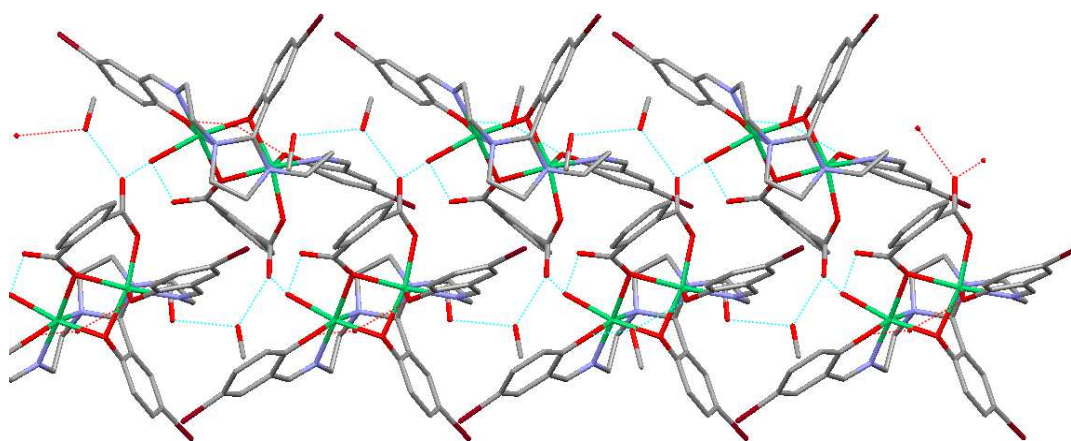


Figura 8.32. Representación (los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad) de un fragmento de cadena helicoidal de **45**·3MeOH paralela a *b*.

Estudios magnéticos

Se han estudiado las propiedades magnéticas de los complejos **42**·H₂O al **47**·3H₂O en el intervalo de temperaturas 2-300 K. Las gráficas de $\chi_M T$ versus T se muestran en las Figuras 8.33-8.35. En todos los casos, la forma de la curva es indicativa de una interacción ferromagnética entre los iones níquel(II), atribuyéndose, una vez más, el descenso en $\chi_M T$ a bajas temperaturas a interacciones interdinaucleares antiferromagnéticas y/o al efecto del desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental $S = 2$.

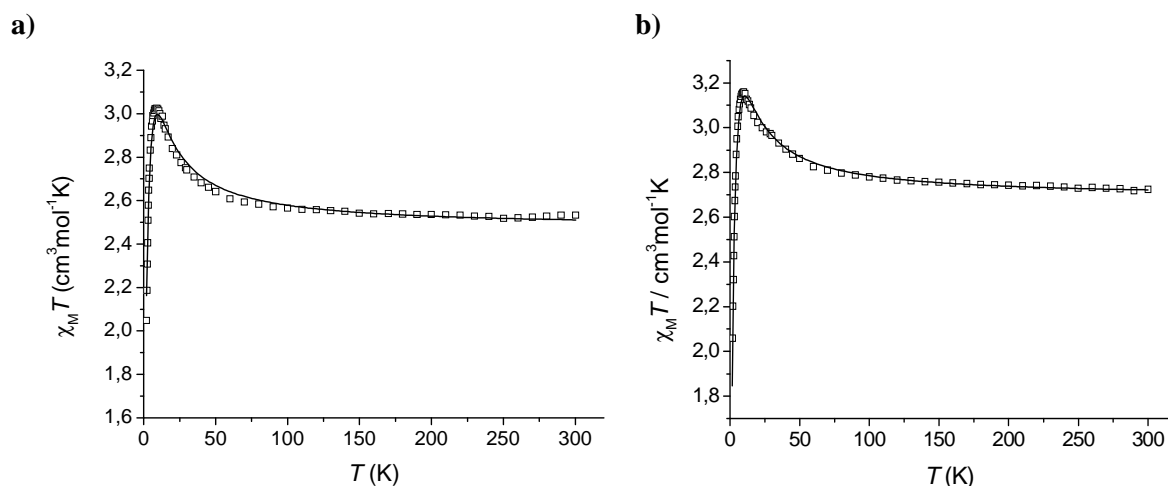


Figura 8.33. Representación de $\chi_M T$ vs T para : a) **42**·H₂O y b) **43**·1,5H₂O: □: resultados experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

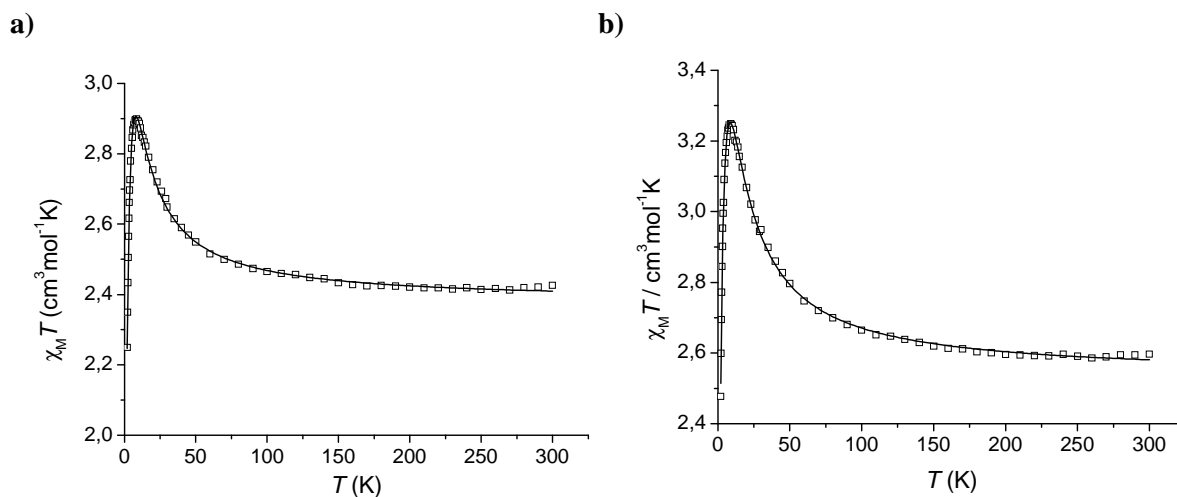


Figura 8.34. Representación de $\chi_M T$ vs T para: a) **44**·MeOH y b) **45**·3MeOH: □: resultados experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

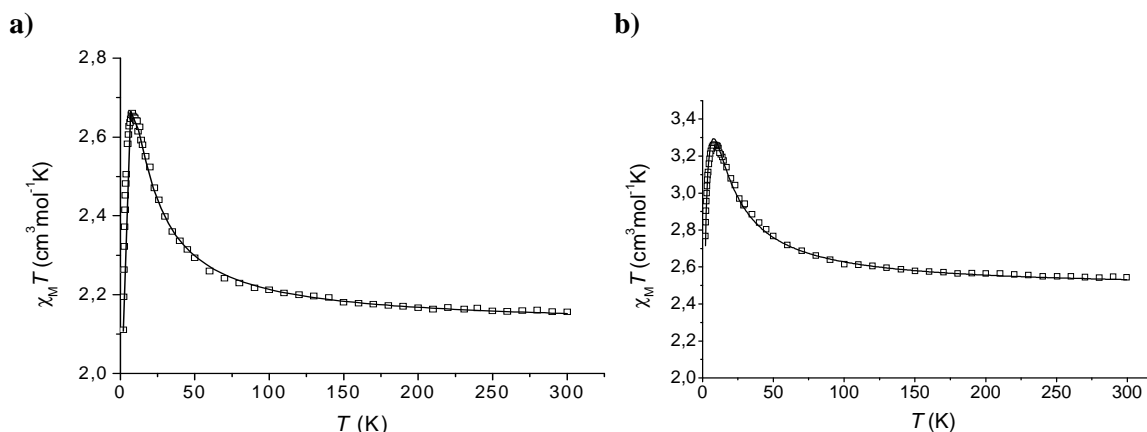


Figura 8.35. Una representación de $\chi_M T$ vs T para: a) $46 \cdot 2,5H_2O$ y b) $47 \cdot 3H_2O$: \square : resultados experimentales; línea sólida: mejor ajuste.

Los datos experimentales fueron ajustados con la expresión 8.2, derivada de la ecuación de Van Vleck para dos iones $S = 1$,³⁹ basada en el Hamiltoniano de espín $H = -JS_1S_2$, y modificada para interacciones intermoleculares, de acuerdo con las estructuras cristalinas, y donde los símbolos tienen su significado habitual.

$$\chi_M T = \frac{Ng^2\beta^2 T f(x)}{kT - J' f(x)} \quad (8.2) \quad \text{con } f(x) = \frac{2\exp^{J/kT} + 10\exp^{3J/kT}}{1 + 3\exp^{J/kT} + 5\exp^{3J/kT}}$$

Los parámetros deducidos del mejor ajuste de los datos experimentales se resumen en la Tabla 8.12, donde se observa que los valores de J sugieren interacciones ferromagnéticas de magnitud comparable en todos los casos.

Tabla 8.12. Parámetros magnéticos para $42 \cdot H_2O$ - $47 \cdot 3H_2O$.

Complejo	J / cm^{-1}	J' / cm^{-1}	g	R^a
$42 \cdot H_2O$	5,53	-0,50	2,22	$9,6 \times 10^{-4}$
$43 \cdot 1,5H_2O$	5,23	-0,62	2,31	$3,6 \times 10^{-4}$
$44 \cdot 3MeOH$	4,88	-0,41	2,18	$7,0 \times 10^{-5}$
$45 \cdot 3MeOH$	6,60	-0,35	2,25	$8,0 \times 10^{-5}$
$46 \cdot 2,5H_2O$	5,48	-0,35	2,06	$2,3 \times 10^{-4}$
$47 \cdot 3H_2O$	6,91	-0,26	2,23	$4,4 \times 10^{-4}$

$$^a R = \frac{\sum(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2}{\sum(\chi_M T_{\text{exp}})^2}$$

El acoplamiento ferromagnético se confirma por la dependencia de la magnetización con el campo $M = f(H)$ a 2 K, que se ejemplifica para **43**·3MeOH en la Figura 8.36. En ella, la magnetización reducida $M/N\beta$ varía linealmente a campos bajos, hasta aproximadamente 10000 G, y después tiende progresivamente a 4,0, lo cual apunta a un estado fundamental $S = 2$ para todos los complejos.

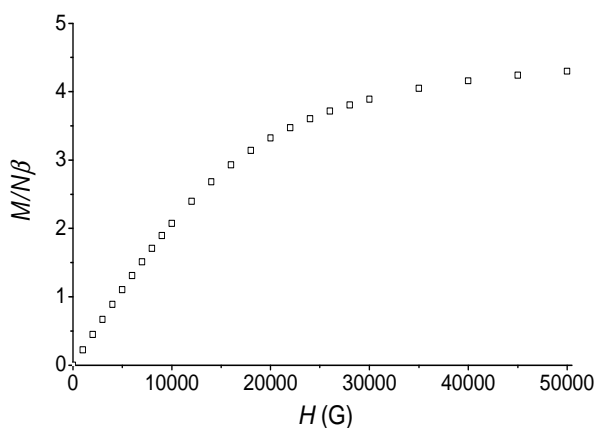


Figura 8.36. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2 K para **8**·3,25H₂O: □: datos experimentales.

Como en casos anteriores, estos complejos son ferromagnéticos. Esto resulta lógico si tenemos en cuenta que todos ellos contienen un metalacido Ni_2O_2 , además del puente NCN , tal como ocurría para los acetato- e hidroxio-complejos de níquel descritos en el Capítulo 6. Ya se ha comentado que el número de compuestos de este tipo previamente descritos es muy pequeño,⁴⁰⁻⁴¹ pero que todos los compuestos dinucleares de níquel en los que coexisten dos puentes oxo y uno NCN , incluidos los descritos en este trabajo, son ferromagnéticos. Tratando de profundizar en las razones de este sistemático acoplamiento ferromagnético, se realizaron cálculos de Hückel extendidos, con el programa CACAO,⁴² usando las coordenadas cristalográficas para los cinco complejos resueltos (**42-46**), y los orbitales frontera típicos se muestran en la Figura 8.37, ejemplificados para **42**.

Los resultados más interesantes de estos cálculos son aquellos que demuestran que el átomo de oxígeno del puente O_{acac} u $O_{carboxilato}$ está en el plano ecuatorial mientras que el átomo de oxígeno puente $O_{fenólico}$ es un vértice apical común de ambos octaedros para todos los complejos. Por tanto, de estos cálculos emerge que en este tipo de complejos el metalacido Ni_2O_2 no se encuentra en el plano xy , sino que contienen un puente oxigenado y una unión NCN en el plano basal, adicionalmente al puente apical $O_{fenólico}$ (Figura 8.38).

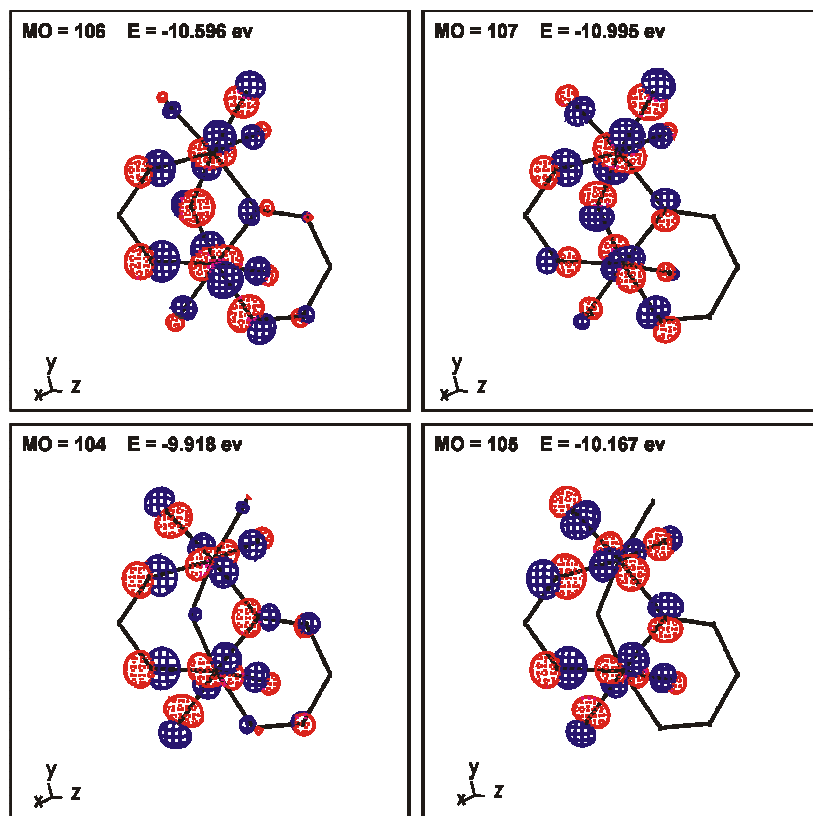


Figura 8.37. Orbitales moleculares frontera para **45**, ejemplificando la situación encontrada para todos los complejos y mostrando la disposición basal-apical de los puentes oxigenados.

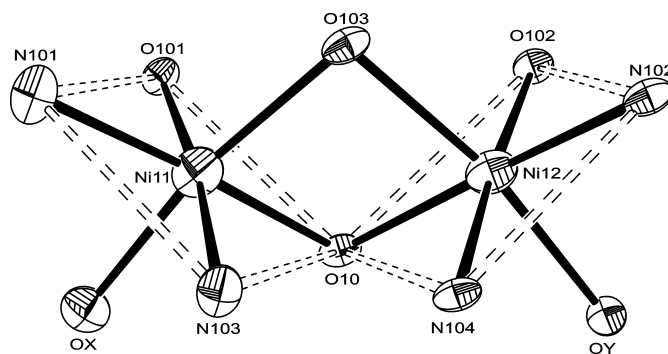


Figura 8.38. Disposición geométrica de los entornos de níquel.

De acuerdo con ello, y dado que todos estos compuestos muestran características estructurales semejantes, se analizaron varios parámetros para **42-46** y los complejos relacionados descritos en el Capítulo 6 (**8, 12-13, 16, 19**), así como para los tres complejos descritos en la bibliografía,⁴⁰⁻⁴¹ a fin de ver si existe algún factor estructural que afecte especialmente el intercambio magnético. Los principales parámetros analizados se resumen

Tabla 8.13. Algunos parámetros estructurales y magnéticos para los complejos **42-47**, **8**, **12-13**, **16**, **19** y compuestos similares descritos.^a

Complejo	Ni-O _{Ph} -Ni (°)		$\alpha_{\text{planos basales}}$ (°)	$\alpha_{\text{NiO}_2 \text{ planos}}$ (°)	Ni...Ni dist. (Å)	Media dist. (Å)		<i>J</i> (cm ⁻¹)
	Ni-O _x -Ni (°)	Ni-O-Ni (°)				Ni-O _{fenol} (Å)	Ni-O _x (Å)	
[Ni ₂ L ¹ (acac)(MeOH)]·H ₂ O, 42	96,2/97,0	96,60	75,22	155,74	3,082	2,070	2,057	5,53
[Ni ₂ L ³ (acac)(MeOH)], 43	95,7/97,1	96,40	75,04	155,62	3,093	2,086	2,063	5,23
[Ni ₂ HL ¹ (<i>o</i> -O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂)(H ₂ O)], 44	98,3/95,8	97,05	76,99	154,21	3,089	2,042	2,081	4,88
[Ni ₂ HL ³ (<i>o</i> -O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂)(H ₂ O)], 45	97,4/95,3	96,35	75,28	152,30	3,068	2,041	2,075	6,60
[Ni ₂ HL ¹ (O ₂ C-CH ₂ -CO ₂)(H ₂ O)], 46	97,8/98,0	97,90	75,74	154,42	3,099	2,057	2,053	5,48
[Ni ₂ L ¹ (OAc)(H ₂ O) ₂][Ni ₂ L ¹ (OAc)(HOAc)(H ₂ O)], 8-3,25H₂O	98,67/96,77	97,72	79,16	153,80	3,137	2,076	2,093	3,40
[Ni ₂ L ¹ (OH)(H ₂ O)(MeOH)], 12	97,94/96,49	97,22	79,75	155,56	3,093	2,043	2,074	8,00
[Ni ₂ L ¹ (OAc)(MeOH) ₂], 13	98,34/97,35	97,84	75,74	154,31	3,161	2,071	2,106	3,60
[Ni ₂ L ³ (OAc)(H ₂ O) ₂], 16-2H₂O	99,5/97,3	98,40	78,72	147,69	3,161	2,070	2,105	3,60
[Ni ₂ L ³ (OH)(H ₂ O) ₂], 19-H₂O	97,19/96,30	96,75	78,43	155,18	3,091	2,039	2,075	6,40
[Ni ₂ L ¹ (fp)Na(H ₂ O) ₂][ClO ₄] ^b	96,3/96,9	96,6	nd	nd	3,042	2,037	2,074	6,08 ⁴¹
[Ni ₂ L ¹ (fp)(H ₂ O)] ^b	95,7/97,8	96,8	nd	nd	3,083	2,079	2,045	5,7 ⁴⁰
[Ni ₂ L ¹ (dfp)] ^b	95,1/96,8	95,9	nd	nd	3,054	2,070	2,042	3,9 ⁴⁰

^a O_{Ph} = O_{fenólico}, O_x = puente O_{acac}, O_{carboxilato}, O_{fenólico} ó OH; *H* = $-\Sigma J_{ij}S_iS_j$; ^b Hfp = salicilaldehído, Hdcpf = 2,6-diformil-4-metilfenol

en la Tabla 8.13 y de ellos se deduce que, desafortunadamente, a pesar de los esfuerzos realizados en el intento de racionalizar la tendencia en el valor de J , no parece haber una correlación simple entre los parámetros estructurales analizados y el valor de J .

8.3.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de masas

Los espectros de masas (ES^+) de los complejos $42 \cdot H_2O$ al $47 \cdot 3H_2O$ fueron registrados utilizando metanol como disolvente. En la Figura 8.39 se muestra el espectro de $46 \cdot 2,5H_2O$ a modo de ejemplo. La asignación de los principales picos se recoge en el epígrafe 8.3.3.2.

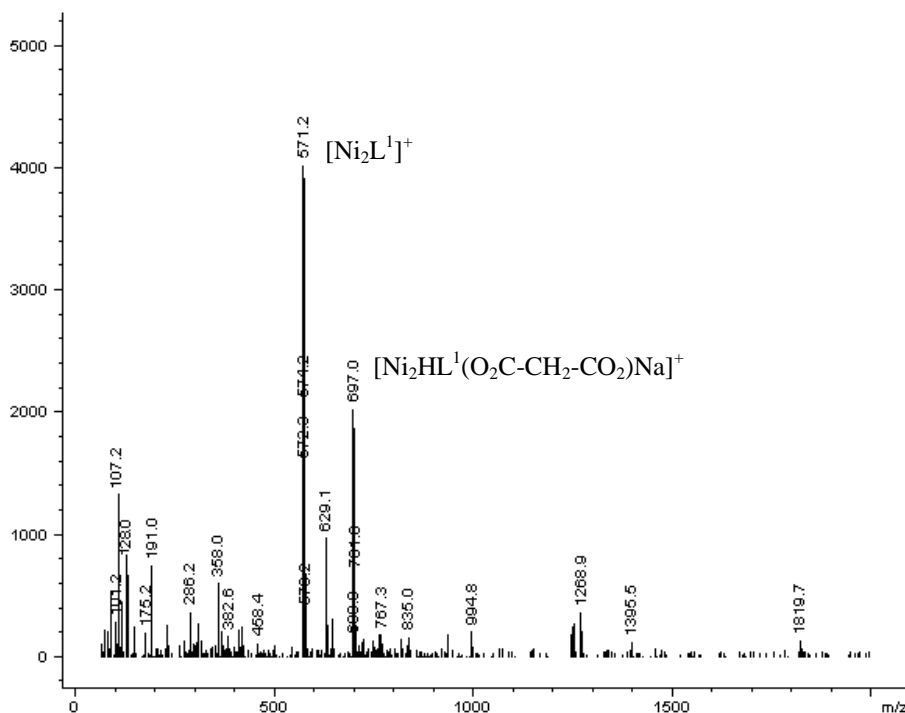


Figura 8.39. Espectro de masas (ES^+) para $46 \cdot 2,5H_2O$.

Todos los espectros muestran un pico de intensidad 100% a aproximadamente 571 ó 809 m/z , relacionado con la presencia de fragmentos $[Ni_2L^1]^+$ ó $[Ni_2L^3]^+$, respectivamente. También pueden observarse picos de menor intensidad asignados a fragmentos $[Ni_2L^x(acac)Na]^+$ ó $[Ni_2HL^x(dicarboxilato)Na]^+$, indicando que el ligando externo permanece coordinado a los átomos metálicos en disolución. Por lo tanto, la estructura de los compuestos en disolución debe ser semejante a la que muestran en estado sólido.

8.3.3 Experimental

8.3.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión se midieron en un aparato digital Gallemkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron como pastillas de KBr en un espectrofotómetro Bruker IFS-66v en el rango 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de masas, realizados mediante la técnica de electroespray en su modo positivo, se registraron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, utilizando metanol como disolvente.

8.3.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, así como los reactivos utilizados: Ni(acac)₂, ácidos ftálico, tereftálico y malónico, son productos comerciales de alta pureza, por lo que fueron utilizados sin mayor purificación.

42·H₂O

Se añade H_3L^1 (0,30 g, 0,66 mmol) a una disolución de Ni(acac)₂ (0,34 g, 1,31 mmol) en metanol/acetonitrilo (40 ml), y se calienta con agitación durante media hora. A la disolución resultante de color verde se le agrega ácido tereftálico (0,054 g, 0,33 mmol), y se refluxe durante aproximadamente 4 h. La disolución verde obtenida se deja evaporar lentamente hasta que aparecen cristales de color verde claro, adecuados para su estudio por difracción de RX de monocristal. Los cristales se filtran y secan al aire. El análisis elemental de la muestra está de acuerdo con la estequiometría propuesta. Rendimiento: 0,43 g (90,0%). Mm: 722,11 $g\ mol^{-1}$. Pf = 255-256°C. Análisis elemental: experimental. C 54,20, H 5,43, N 7,91%; teórico para C₃₃H₄₀N₄Ni₂O₇: C 54,83, H 5,54, N 7,76%. EM (ES⁺): m/z 571,2 [Ni₂L¹]⁺, 695,2 [Ni₂L¹(acac)Na]⁺; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1637 (C=N), 3348 (OH).

El mismo compuesto se puede obtener mezclando H_3L^1 , Ni(acac)₂ y ácido tereftálico en relación molar 1:2:1.

43·1,5H₂O

Se obtiene en un proceso totalmente similar al anterior, si bien en este caso se mezclan H_3L^3 (0,30 g, 0,43 mmol), $Ni(acac)_2$ (0,22 g, 0,86 mmol) y ácido tereftálico (0,036 g, 0,215 mmol). También para esta síntesis la lenta evaporación de disolución de color verde obtenida tras reflujo, permitió la formación de monocristales de color verde, adecuados para difracción de RX, que se filtraron y secaron al aire. El análisis elemental de la muestra está de acuerdo con la estequiometría propuesta. Rendimiento: 0,37 g (88,9 %). Mm: 967,82 $gmol^{-1}$. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 40,90, H 3,75, N 5,79 %; teórico para $C_{33}H_{38}Br_3N_4Ni_2O_{7,5}$: C 40,92, H 3,93, N 5,79 %. EM (ES⁺): m/z 808,8 $[Ni_2L^3]^+$, 930,8 $[Ni_2L^3(acac)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1644 (C=N), 3393 (OH).

El mismo compuesto fue obtenido por interacción de H_3L^3 , $Ni(acac)_2$ y ácido tereftálico en relación molar 1:2:1

44·MeOH

Se aísla siguiendo el mismo procedimiento utilizado en los dos casos anteriores, si bien ahora en disolución de metanol/acetonitrilo (30ml/30ml) y empleando H_3L^1 (0,25 g, 0,55 mmol), $Ni(acac)_2$ (0,29 g, 1,1 mmol) y ácido ftálico (0,09g, 0,55 mmol). La disolución verde obtenida tras el reflujo de 4 h, se deja evaporar lentamente hasta que precipitan cristales verdes de **44·MeOH**, válidos para su estudio por difracción de RX de monocristal. Rendimiento: 0,27 g, (64,0%). Mm: 788,12 $gmol^{-1}$. Pf >300 °C. Análisis elemental: experimental: C 54,08, H 5,05, N 7,27%; teórico para $C_{36}H_{38}N_4Ni_2O_9$: C 54,85, H 4,82, N 7,11%. EM (ES⁺): m/z 571,2 $[Ni_2L^1]^+$, 759,1 $[Ni_2HL^1(O_2C-C_6H_4-CO_2)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1644 (C=N), 3270, 3400 (OH). Resultados similares fueron obtenidos al mezclar H_3L^1 , $Ni(acac)_2$ y ácido ftálico en relación molar 1:2:1/2.

45·3MeOH

Este complejo se preparó de forma enteramente similar al anterior, empleando en este caso: H_3L^3 (0,25 g, 0,36 mmol), $Ni(acac)_2$ (0,18 g, 0,72 mmol) y ácido ftálico (0,06 g, 0,36 mmol). La evaporación de la mezcla de reacción permitió recolectar monocristales verdes de **45·3MeOH**, que difractaron adecuadamente la radiación X. Rendimiento: 0,21 g (54,0 %). Mm: 1088,91 $gmol^{-1}$. Pf >300 °C. Análisis elemental: experimental: C 41,21, H 3,70, N 5,16 %; teórico para $C_{38}H_{43}Br_3N_4Ni_2O_{11}$: C 41,87, H 3,95, N 5,14 %. EM (ES⁺): m/z 808,8

8.3 Carboxilato-complejos de níquel derivados de H_3L^1 y H_3L^3

$[Ni_2L^3]^+$, 996,7 $[Ni_2HL^3(O_2C-C_6H_4-CO_2)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1643 (C=N), 3270, 3394 (OH).

El mismo complejo también se pudo obtener al mezclar H_3L^3 , $Ni(acac)_2$ y ácido ftálico en relación molar 1:2:1/2.

46·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH

El mismo procedimiento de síntesis, utilizando H_3L^1 (0,30 g, 0,65 mmol), $Ni(acac)_2$ y ácido malónico resultó en la obtención de cristales verdes de **49·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH**, adecuados para su estudio por difracción de R-X de monocristal. Dichos cristales una vez secos se caracterizaron como **46·2,5H₂O**, al perder los solvatos más volátiles. Rendimiento: 0,17 g (48,0%). Mm: 739,12 $g\ mol^{-1}$. Pf >300 °C. Análisis elemental: experimental: C 47,38, H 5,39, N 7,52%; teórico para $C_{30}H_{37}N_4Ni_2O_{10,5}$: C 48,75, H 5,01, N 7,58%. EM (ES^+). m/z 571,2 $[Ni_2L^1]^+$, 697,0 $[Ni_2HL^1(O_2C-CH_2-CO_2)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1644 (C=N), 3278, 3390 (OH).

El mismo complejo se obtiene también al mezclar H_3L^1 , $Ni(acac)_2$ y ácido malónico en relación molar 1:2:1.

47·3H₂O

De acuerdo con el método presentado, la mezcla de H_3L^3 (0,30 g, 0,43 mmol), $Ni(acac)_2$ (0,22 g, 0,86 mmol) y ácido malónico (0,045 g, 0,43 mmol), permite obtener un sólido microcristalino de color verde con un rendimiento de 0,16 g (38,0%). También se obtienen similares resultados al mezclar H_3L^3 , $Ni(acac)_2$ y ácido malónico en relación molar 1:2:1/2. Su caracterización aporta los siguientes datos: Mm: 984,1 $g\ mol^{-1}$. Pf >300 °C. Análisis elemental: experimental: C 36,58, H 3,52, N 5,46%; teórico para $C_{30}H_{35}Br_3N_4Ni_2O_{11}$: C 36,58, H 3,55, N 5,69%. EM (ES^+): m/z 808,8 $[Ni_2L^3]^+$, 936,8 $[Ni_2HL^3(O_2C-CH_2-CO_2)Na]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1645 (C=N), 3274, 3409 (OH).

8.3.3.3 Difracción de RX

Se obtuvieron monocristales de **42·H₂O** a **46·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH**, tal y como se acaba de especificar. Los principales datos cristalográficos se recogen en la Tabla 8.14. Los datos fueron recogidos, usando un difractómetro Bruker SMART CCD-1000 (**42·H₂O**, **44·MeOH** hasta **46·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH**) o un Bruker-Nonius Kappa CCD2000

(**43**·1,5H₂O), empleando radiación monocromática MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), en todos los casos. Los datos fueron corregidos para los efectos de Lorentz y la polarización. Las correcciones de absorción se llevaron a cabo utilizando SADABS.²⁰ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos estándar, empleando SIR-92,²² y refinadas mediante técnicas de Fourier basadas en F^2 , usando SHELXL-97.²³

Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, excepto aquellos correspondientes a algunos átomos desordenados de **43**·1,5H₂O (con índices de ocupación de aproximadamente 0,65 y 0,35), o a moléculas de solvatos con índices de ocupación parcial de **46**·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH, los cuales fueron tratados isotrópicamente. Desafortunadamente, las finas agujas correspondientes a **45**·3MeOH sólo permitieron recoger conjuntos de datos de difracción muy débiles, por lo que algunos datos geométricos no tienen toda la exactitud que hubiésemos deseado. Los átomos de H de grupos orgánicos fueron incluidos en posiciones geométricas calculadas y tratados mediante un modelo flotante. Los átomos de hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua y a los grupos fenólicos terminales de los ligandos (**44**·MeOH-**46**·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH) pudieron ser localizados en mapas de Fourier y tratados isotrópicamente (**43**·H₂O, **44**·MeOH y **46**·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH), o con coordenadas y parámetros termales fijados (**43**·1,5H₂O y **45**·3MeOH).

8.3.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras microcristalinas se realizaron en el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona, con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL, trabajando en el rango de temperaturas de 2-300 K bajo campos magnéticos de 400 G (2-30 K) y 5000 G (30-300K), y a 2 K desde 0 a 50000 G. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de Tablas de Pascal. El ajuste de los datos fue realizado minimizando la función $R = \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2 / \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}})^2$.

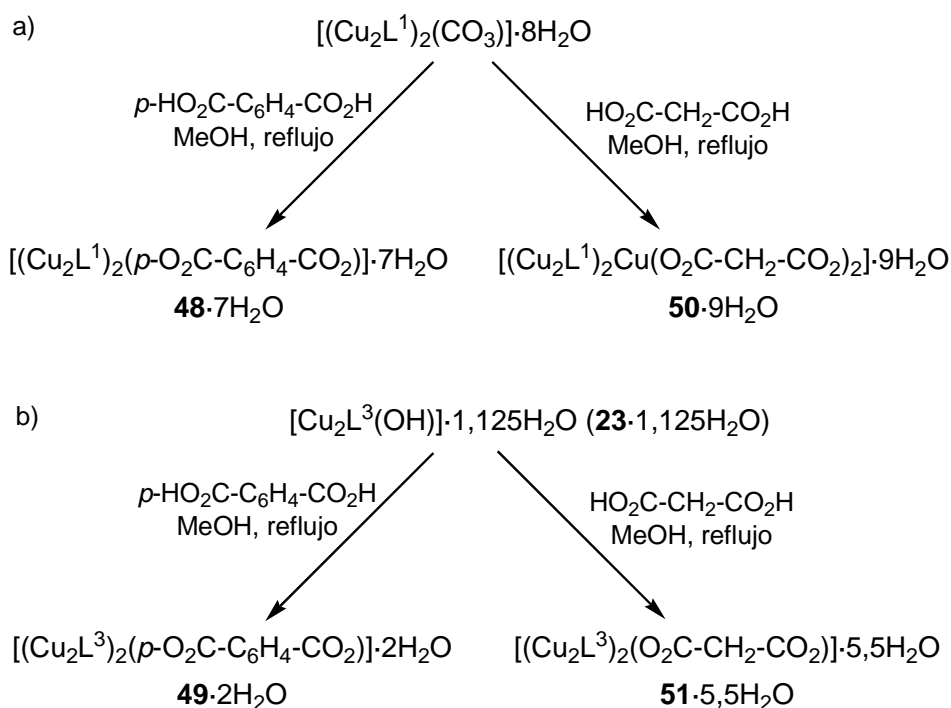
Tabla 8.14. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos **42·H₂O - 46·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH**.

	42·H₂O	43·1,5H₂O	44·MeOH	45·3MeOH	46·2,5H₂O·MeCN·0,25MeOH
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₄₀ N ₄ Ni ₂ O ₇	C ₃₃ H ₃₈ Br ₃ N ₄ Ni ₂ O _{7,5}	C ₃ H ₃₈ N ₄ Ni ₂ O ₉	C ₃₈ H ₄₃ Br ₃ N ₄ Ni ₂ O ₁₁	C _{32,25} H ₄₁ N ₅ Ni ₂ O _{10,75}
Peso molecular	722,11	967,82	788,12	1088,91	788,12
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Tamaño del cristal	0,40 x 0,16 x 0,06	0,25 x 0,10 x 0,03	0,33 x 0,26 x 0,15	0,43 x 0,06 x 0,04	0,3 x 0,253 x 0,25
Color, forma	Verde, lámina	Verde, lámina	Azul, prisma	Verde, aguja	Verde, prisma
Temperatura (K)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	293(2)
a (Å)	11,569(3)	20,515(5)	15,899(2)	16,646(2)	44,353(5)
b (Å)	20,834(5)	14,726(5)	11,4993(17)	10,622(1)	8,850(5)
c (Å)	14,508(3)	24,311(5)	19,048(3)	23,150(2)	19,517(5)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	112,486(3)	90	108,36(1)	100,27(1)	112,433(5)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	90	90	90
Volumen (Å ³)	3231,0(12)	7344(3)	3305,2(8)	4027,8(7)	7081(4)
Z	4	8	4	4	8
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1,219	4,342	1,204	3,976	1,128
Nº total de reflens. medidas	52423	131465	31327	6184	43860
Reflexiones únicas	6682 [<i>R</i> _{int} = 0,0503]	6491 [<i>R</i> _{int} = 0,0848]	7984 [<i>R</i> _{int} = 0,0327]	5811 [<i>R</i> _{int} = 0,0579]	6581 [<i>R</i> _{int} = 0,0581]
Datos / restric. / parámetros	6682 / 0 / 429	6491 / 0 / 491	7984 / 0 / 477	5811 / 0 / 260	6581 / 1 / 466
Índices <i>R</i> [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0401 <i>wR</i> ₂ = 0,0904	<i>R</i> ₁ = 0,0767 <i>wR</i> ₂ = 0,2122	<i>R</i> ₁ = 0,0337 <i>wR</i> ₂ = 0,0666	<i>R</i> ₁ = 0,0537 <i>wR</i> ₂ = 0,1083	<i>R</i> ₁ = 0,0558 <i>wR</i> ₂ = 0,1311
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0668 <i>wR</i> ₂ = 0,0988	<i>R</i> ₁ = 0,0809 <i>wR</i> ₂ = 0,2173	<i>R</i> ₁ = 0,0599 <i>wR</i> ₂ = 0,0770	<i>R</i> ₁ = 0,1082 <i>wR</i> ₂ = 0,1228	<i>R</i> ₁ = 0,0917 <i>wR</i> ₂ = 0,1489

8.4 CARBOXILATO-COMPLEJOS DE COBRE DERIVADOS DE H_3L^1 Y H_3L^3

8.4.1 Síntesis

Se ha intentado la obtención de malonato- y tereftalato-complejos de cobre conteniendo H_3L^1 y H_3L^3 por síntesis directa, tal como se ha ya descrito para Zn, Ni y Co. En este caso, este procedimiento conduce a una mezcla de productos, entre los que ha sido posible identificar la sal de partida. Por lo que, finalmente, se ha recurrido a probar una reacción de desplazamiento de ligando, partiendo de los complejos $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)] \cdot 8H_2O$ ³⁴ y $[Cu_2L^3(OH)] \cdot 1,125H_2O$ (**22**·1,125 H_2O), y haciéndolos reaccionar con los ácidos dicarboxílicos correspondientes (tereftálico y malónico), según se resume en el Esquema 8.6.



Esquema 8.6. Síntesis de carboxilato-complejos de cobre.

Cuando se mezclan los reactivos manteniendo una relación Cu:ácido de 4:1 (epígrafe 8.4.3.2), se ha podido observar que el ligando exógeno (carbonato o hidróxido) del complejo inicial es efectivamente desplazado por el correspondiente dicarboxilato. Se

obtienen así los complejos tetranucleares $48 \cdot 7H_2O$, $49 \cdot 2H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O$. Como novedad significativa, $50 \cdot 9H_2O$ es un compuesto pentanuclear y no tetranuclear, como cabría esperar.

8.4.2 Caracterización

Los cuatro complejos obtenidos fueron caracterizados por técnicas analíticas, espectroscópicas y espectrométricas. Además, la recristalización en metanol/etanol de la muestra microcristalina $48 \cdot 7H_2O$, o en metanol de $50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O$, permitió aislar monocristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X de $48 \cdot 2EtOH \cdot 2H_2O$, $50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,25MeOH$, respectivamente. También se ha analizado el comportamiento magnético de $48 \cdot 7H_2O$, $50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O$.

8.4.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros de los complejos se registraron como pastillas de KBr en la región de los $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. La asignación de las principales bandas se recogen en el epígrafe 8.4.3.2. En la Figura 8.40 se muestra el espectro de $48 \cdot 7H_2O$, a modo de ejemplo.

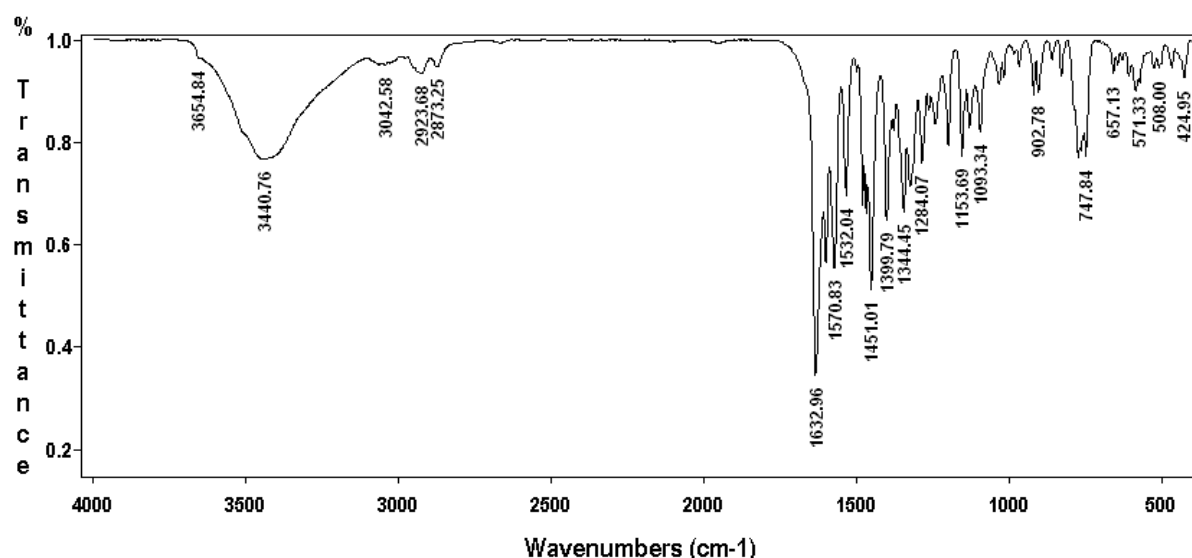


Figura 8.40. Espectro IR de $48 \cdot 7H_2O$

Tal como se ha comentado en casos anteriores, se pueden observar dos bandas muy características: una fuerte entre $1633-1636\text{ cm}^{-1}$, asignada al modo de vibración $\nu_{\text{asim}}(\text{C}=\text{N})$, y una ancha entre $3429-3441\text{ cm}^{-1}$, que está de acuerdo con la hidratación de los complejos. Como en los demás casos, las bandas correspondientes a vibraciones de los grupos carboxilato no se han asignado, dada su ambigua identificación en una zona donde existen un gran número de bandas.

Difracción de RX de monocristal

Se han podido resolver las estructuras cristalinas correspondientes a $48 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $50 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $51 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,25\text{MeOH}$, y cuyos cristales se han obtenido del modo descrito en el apartado experimental (8.4.3.2) del presente capítulo.

$48 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En la Figura 8.41 se muestra una representación ORTEP del complejo. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 8.15, y los detalles cristalográficos en la Tabla 8.19.

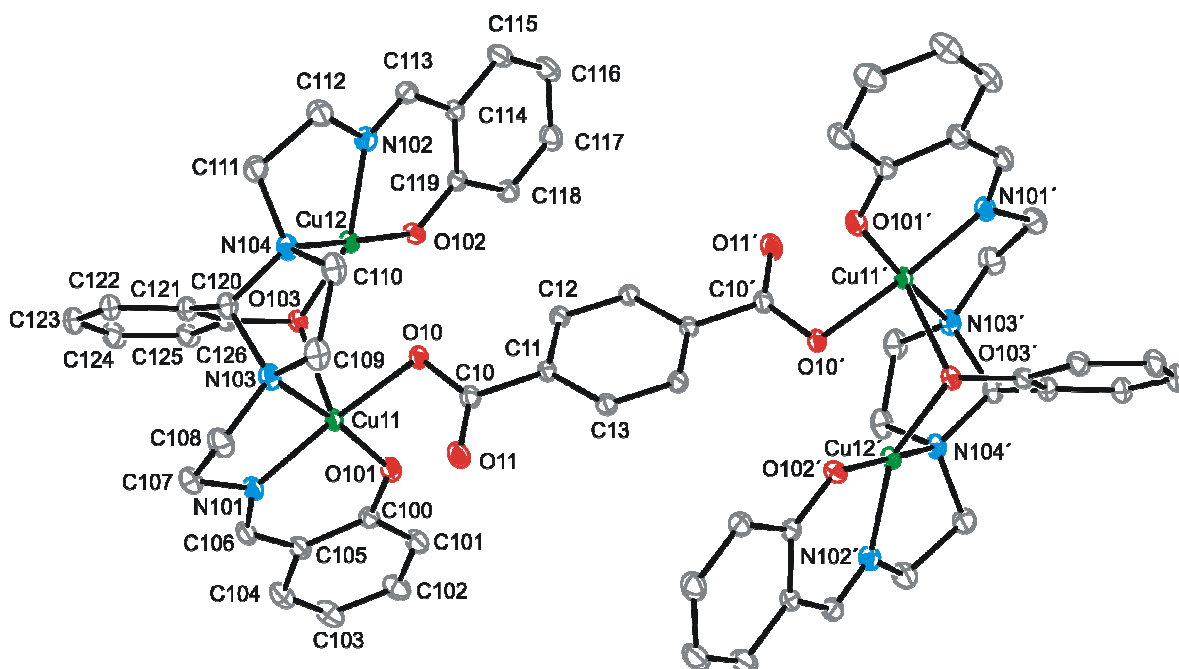


Figura 8.41. Representación ORTEP de **48**, prescindiendo de los átomos de hidrógeno para mayor claridad. Elipsoides al 50% de probabilidad. Operación de simetría $' = -x, -y, -z$.

Tal como se ha comentado, **48**·2EtOH·2H₂O es un compuesto tetranuclear, cuya celda unidad contiene moléculas neutras de $[(Cu_2L^1)_2(p-O_2C-C_6H_4-CO_2)]$, junto con algunas de etanol y agua como solvatos. Como ocurría con el correspondiente tereftalato de zinc (**30**), la molécula de complejo puede considerarse como ensamblada a partir de dos unidades $[Cu_2L^1]^+$ unidas a través de un ligando tereftalato bidesprotonado. También en este caso, la molécula del complejo presenta un centro de inversión que se encuentra en el centro del anillo bencénico del tereftalato, por lo que ambas unidades $[Cu_2L^1]^+$ son cristalográficamente equivalentes. En dichas unidades, el ligando $(L^1)^{3-}$ actúa de la forma dicompartimental habitual, mientras los dos nodos $[Cu_2L^1]^+$ se unen a través del ligando tereftalato, actuando como ligando puente μ_2 , que así se une a uno de los átomos metálicos de cada nodo.

Tabla 8.15. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **48**·2EtOH·2H₂O.*

Cu11-O101	1,9339(12)	Cu12-O102	1,9126(11)
Cu11-N101	1,9446(13)	Cu12-O103	1,9425(10)
Cu11-O10	1,9495(11)	Cu12-N102	1,9448(13)
Cu11-N103	2,1101(13)	Cu12-N104	2,0580(13)
Cu11-O103	2,2762(11)		
Cu11...Cu12	3,2454(3)	Cu11...Cu12'	10,2545(4)
N101-Cu11-O10	173,83(5)	O103-Cu12-N102	155,97(5)
O101-Cu11-N103	171,92(5)	O102-Cu12-N104	172,83(5)
Cu11-O103-Cu12	100,28(5)		

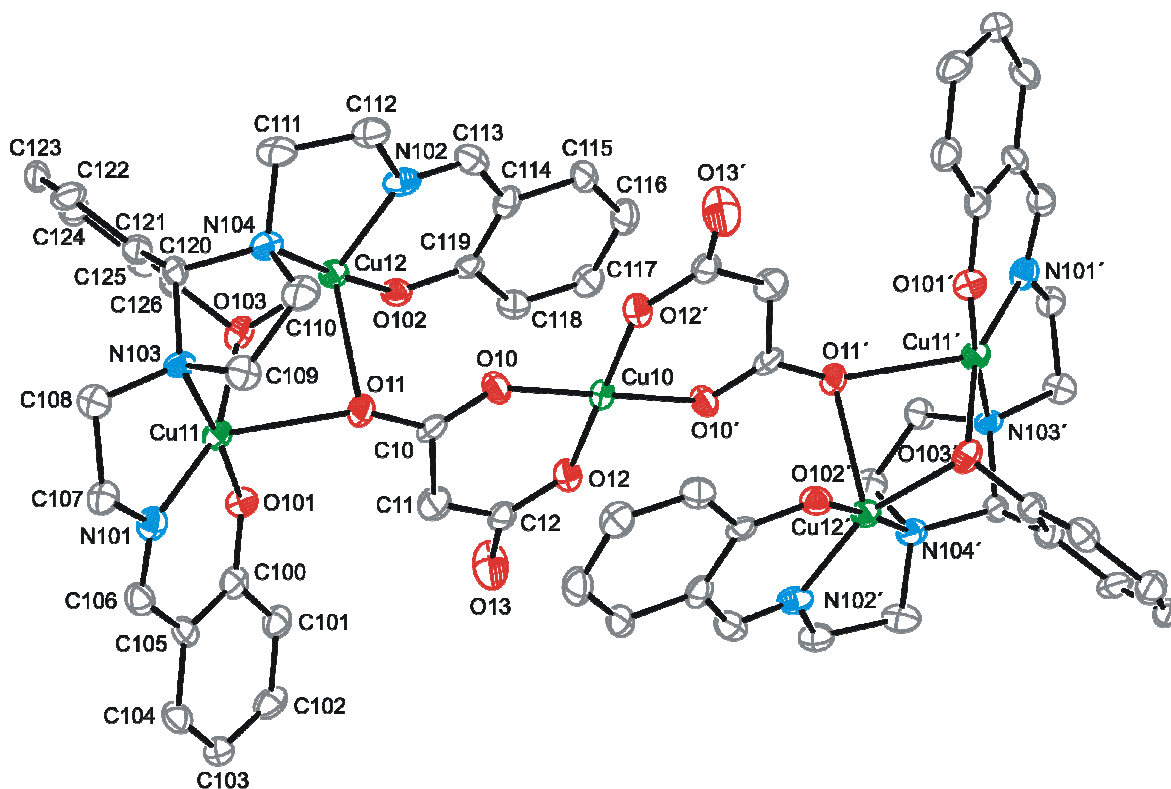
*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.15 del CD que se adjunta. Operación de simetría ' = -x, -y, -z.

Esta situación lleva a que los entornos coordinativos de los iones cobre(II) dentro de cada unidad sean diferentes: Cu11 se encuentra en un entorno pentacoordinado, con un valor del parámetro τ (0,03) muy acorde con una geometría de pirámide de base cuadrada, ocupando O103 el vértice apical de la pirámide. Sin embargo, Cu12 se puede decir que está tetracoordinado, con una geometría plano-cuadrada, si bien existe un cierto grado de interacción secundaria con O10, ya que distan unos 2,55 Å. Por lo tanto, ambos átomos de cobre de la unidad dinuclear comparten O103 como vértice basal-apical, hallándose únicamente el puente imidazolidínico N103C120N104 en el plano basal de ambos poliedros de coordinación. Este doble puente conduce a una distancia entre los átomos de cobre de cada unidad de 3,2454(3) Å, mientras que la distancia entre los iones metálicos más próximos de unidades distintas (Cu11...Cu12') es de 10,2545(4) Å. Este valor es

semejante al encontrado en otros complejos de cobre con puente tereftalato coordinado del mismo modo.⁴³⁻⁴⁴ De esta forma, el compuesto puede considerarse como un rectángulo molecular de aproximadamente 3,2 y 10,2 Å de lado, una disposición inducida por la rigidez del tereftalato coordinado.

$50 \cdot 9H_2O$

Una representación ORTEP de $50 \cdot 9H_2O$ se muestra en la Figura 8.42. Las principales distancias y ángulos de enlace se pueden ver en la Tabla 8.16. Los detalles de la recogida y tratamiento experimental de los datos se resumen en la Tabla 8.19.



Los fragmentos $[Cu_2L^1]^+$ son muy semejantes a los ya descritos para **48**, de forma que cada ión cobre(II) se halla en un entorno N_2O_2 . En el fragmento mononuclear puente, el átomo de cobre se encuentra tetracoordinado en un entorno plano-cuadrado, proporcionado por dos ligandos malonato que actúan como ligandos bidentados quelato: únicamente un átomo de oxígeno (O10 y O12) de cada uno de los grupos carboxilato se une a Cu10.

Los fragmentos $[Cu_2L^1]^+$ y $[Cu(O_2C-CH_2-CO_2)_2]^{2-}$ se unen a través de átomos de oxígeno de los ligandos malonato que no se han enlazado a Cu10. Así, O11 se coordina a ambos átomos de cobre de una unidad dinuclear, mientras O13 permanece sin coordinar. De este modo Cu1X (X = 1,2) y Cu10 interaccionan a través de un grupo carboxilato, siendo la disposición *syn-anti* entre Cu12 y Cu10 y *anti-anti* entre Cu11 y Cu10.

Tabla 8.16. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **50**·9H₂O.*

Cu11-O101	1,909(5)	Cu12-O102	1,910(5)
Cu11-N101	1,948(6)	Cu12-N102	1,921(7)
Cu11-O103	1,986(5)	Cu12-O103	1,981(5)
Cu11-N103	2,073(6)	Cu12-N104	2,067(7)
Cu11-O11	2,391(5)	Cu12-O11	2,372(5)
Cu11...Cu12	3,2124(13)		
Cu10-O12#1	1,900(5)		
Cu10-O12	1,900(5)		
Cu10-O10#1	1,919(5)		
Cu10-O10	1,919(5)		
N101-Cu11-O103	158,8(2)	N102-Cu12-O103	159,3(3)
O101-Cu11-N103	175,1(2)	O102-Cu12-N104	176,4(2)
O10'-Cu10-O10	180,0(4)		
O12'-Cu10-O12	180,0(3)		
Cu11-O103-Cu12	108,1(2)		
Cu11-O11-Cu12	84,82(18)		

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.16 del CD que se adjunta. Operación de simetría ' = -x + 1, -y, -z.

Como resultado de esta disposición, los átomos de cobre de las unidades dinucleares se hallan en un entorno pentacoordinado N_2O_3 , cuyos valores del parámetro τ (0,272 para Cu11 y 0,285 para Cu12) indican una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Ambas pirámides comparten O103 como vértice basal, y O11 como vértice apical, lo que conduce a una distancia entre los átomos de cobre triplemente puenteados (Cu11...Cu12) de 3,2124(13) Å. Además, las distancias entre los átomos de cobre de los

fragmentos dinucleares y del mononuclear, puenteados únicamente a través del ligando malonato, reflejan la distinta disposición de los fragmentos Cu-OCO-Cu. Así, la distancia entre los átomos de cobre ligados a través del carboxilato en un modo *anti-anti* [distancia Cu11...Cu10 = 6,2814(12) Å] es significativamente más larga que la distancia entre los átomos de cobre ligados a través del carboxilato en un modo *syn-anti* [distancia Cu12...Cu10 = 4,7861(11) Å], como es habitual en malonato-complejos de cobre con este modo de coordinación.⁴⁵

5I·5,5H₂O·1,25MeOH

En la Figura 8.43 se muestra un diagrama ORTEP de este compuesto. Las principales distancias y ángulos de enlace se pueden ver en la Tabla 8.17, mientras los detalles cristalográficos se recogen en la Tabla 8.19.

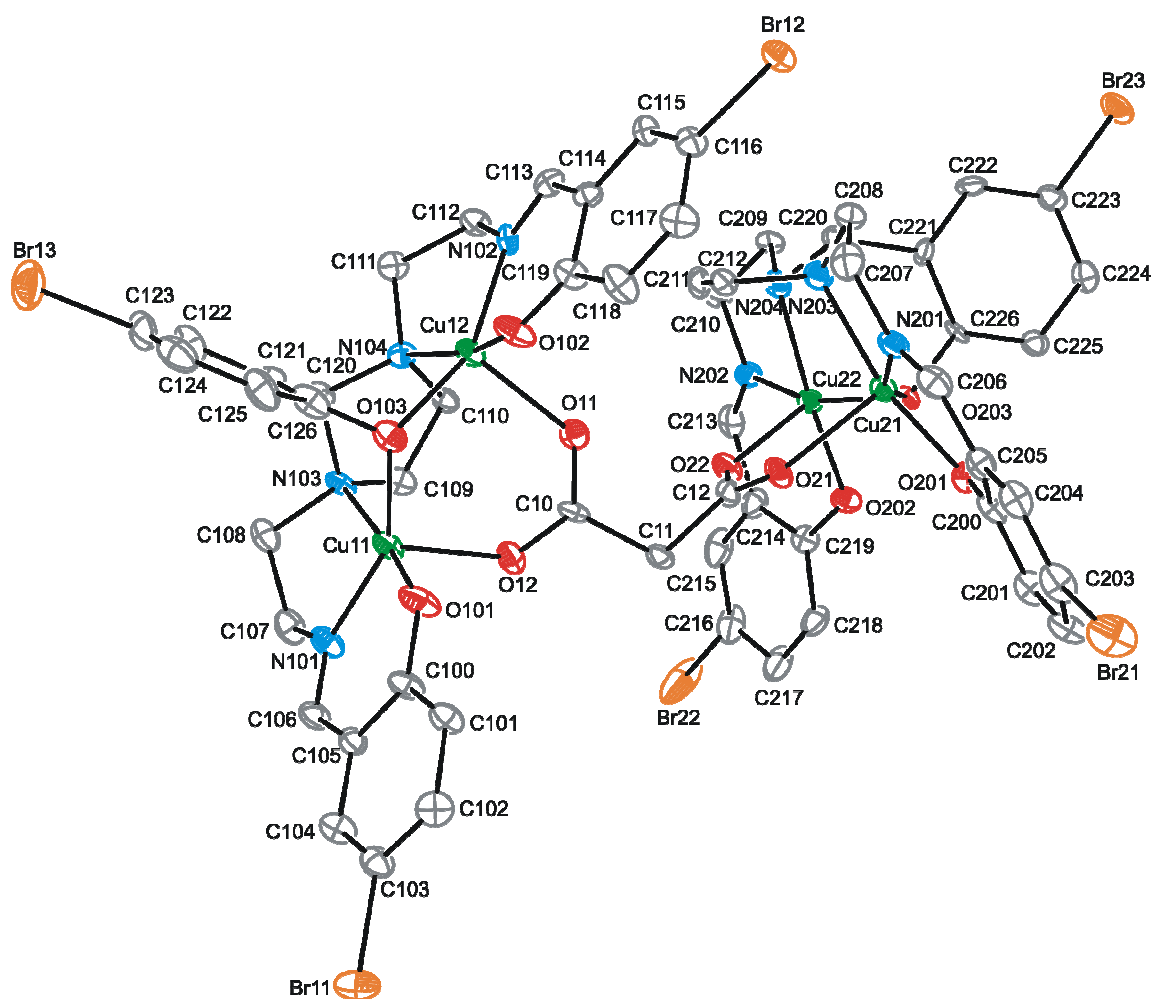


Figura 8.43. Representación ORTEP de **5I**. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente se omiten para mayor claridad. Elipsoides al 40% de probabilidad.

51·5,5H₂O·1,25MeOH es nuevamente un complejo tetranuclear, que contiene en su celda unidad moléculas neutras de [(Cu₂L³)₂(O₂C-CH₂-CO₂)], junto con algunas moléculas de metanol y agua, como solvatos. Al igual que en **48**, la entidad tetranuclear se puede entender como la unión de dos tectones dinucleares [Cu₂L³]⁺ a través de un ligando malonato bidesprotonado. Por lo tanto, la situación es bastante semejante a la vista en **48**, con algunas diferencias significativas o aspectos remarcables que se comentarán a continuación.

Tabla 8.17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **51**·5,5H₂O·1,5MeOH.*

Cu11-O101	1,903(7)	Cu21-O201	1,932(6)
Cu11-N101	1,922(7)	Cu21-N201	1,948(7)
Cu11-O103	1,964(6)	Cu21-O203	1,975(5)
Cu11-N103	2,112(7)	Cu21-N203	2,110(8)
Cu11-O11	2,112(6)	Cu21-O21	2,136(6)
Cu12-O102	1,911(6)	Cu22-O202	1,936(6)
Cu12-O103	1,963(6)	Cu22-N202	1,965(7)
Cu12-N102	1,967(7)	Cu22-O203	1,988(5)
Cu12-N104	2,088(7)	Cu22-N204	2,075(7)
Cu12-O12	2,154(6)	Cu22-O22	2,162(6)
Cu11...Cu12	3,2944(15)	Cu21...Cu22	3,3356(15)
O101-Cu11-N103	172,7(3)	O201-Cu21-N203	166,8(3)
N101-Cu11-O103	150,0(3)	N201-Cu21-O203	157,2(3)
O102-Cu12-N104	166,2(3)	O202-Cu22-N204	170,1(2)
O103-Cu12-N102	155,0(3)	N202-Cu22-O203	155,3(2)
Cu11-O103-Cu12	114,1(3)	Cu21-O203-Cu22	114,7(3)

*Todos los demás ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace H, se pueden ver en la Tabla 8.17 del CD que se adjunta.

De este modo, el ligando base de Schiff suministra un entorno coordinativo N_2O_2 a cada átomo de cobre de cada catión [Cu₂L³]⁺. Ambos cationes se unen a través del ión malonato, que completa las esferas de coordinación de los centros metálicos, a través del ligando dicarboxílico, que actúa como puente $\mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-O,O',O'',O'''$. Así, los cuatro iones cobre(II) presentan una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada (valores del parámetro τ 0,378 para Cu11, 0,187 para Cu12, 0,160 para Cu21 y 0,248 para Cu22), con los oxígenos del anión malonato ocupando posiciones apicales, y donde las pirámides de cada unidad dinuclear comparten el oxígeno fenólico del brazo central (OX03, para X = 1, 2) como vértice basal.

Esta disposición de los ligandos conduce a que las distancias entre los átomos de cobre triplemente puenteados sean próximas a los 3,3 Å. Las distancias más cortas entre iones cobre(II) de unidades dinucleares distintas difieren significativamente (distancias Cu12...Cu22 de 6,7104(18) Å y Cu11...Cu21 de 8,194(2) Å) debido a la flexibilidad del espaciador metilénico del malonato, y que hace que **51** no se pueda considerar como un rectángulo molecular.

Estudios magnéticos

Se estudió el comportamiento magnético de los compuestos **48**·7H₂O, **50**·9H₂O y **51**·5,5H₂O en el intervalo de temperaturas 2-300 K, tratando de modelizar sus propiedades utilizando el programa MAGPACK.⁴⁶ Nuevamente, los valores de J se han transformado como si fuesen función del Hamiltoniano de espín $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$.

La gráfica de $\chi_M T$ vs T para **48**·7H₂O se muestra en la Figura 8.44. Se observa que el valor de $\chi_M T$ se mantiene prácticamente constante en el rango 300-100 K, y que luego aumenta al disminuir la temperatura hasta alcanzar un máximo de 1,99 cm³mol⁻¹K a 8 K, para finalmente decrecer con la temperatura. Por lo tanto, el comportamiento observado indica un acoplamiento ferromagnético intramolecular neto. Asimismo, las medidas de magnetización a 2 K y campo variable (Figura 8.45) muestran que $M/N\beta$ a 50000 G tiende a 4 (4,05), confirmando el acoplamiento ferromagnético, e indicando un estado fundamental $S = 2$.

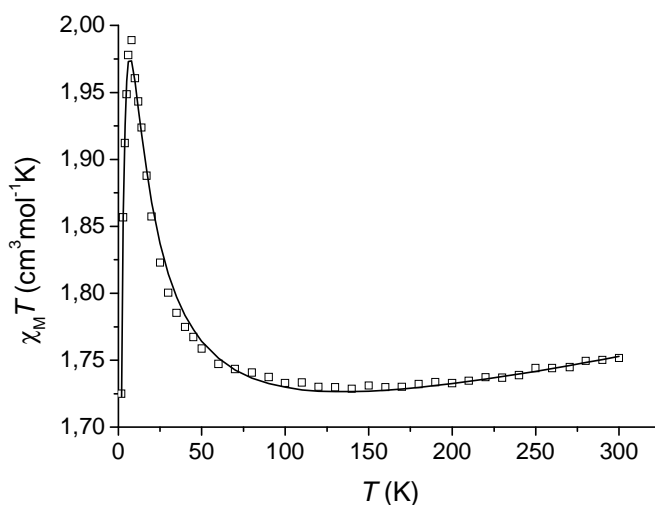


Figura 8.44. Representación de $\chi_M T$ vs T para **48**·7H₂O. □: datos experimentales; —: mejor ajuste.

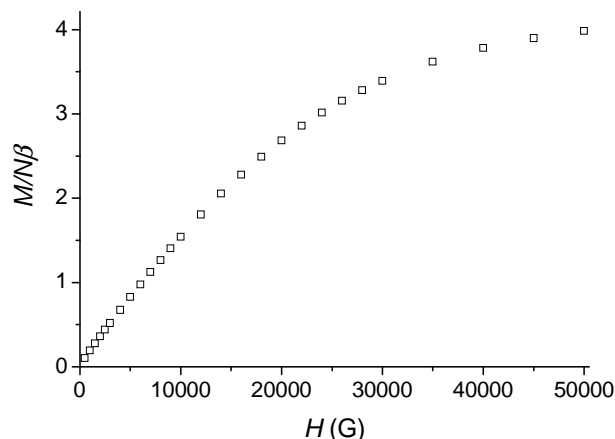
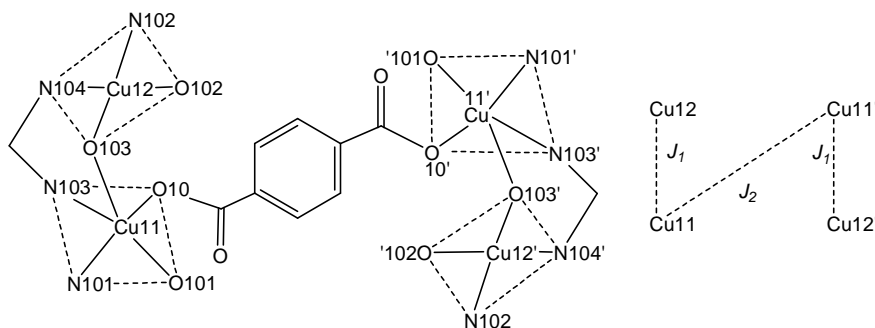


Figura 8.45. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2 K para $48 \cdot 7H_2O$.

Se hicieron algunos cálculos preliminares con el programa CLUMAG,⁴⁷ utilizando el modelo de J_s que se muestra en el Esquema 8.7. Dichos cálculos demuestran que cualquier valor negativo de J_2 , por muy pequeño que sea, rinde un estado fundamental $S = 0$. Por lo tanto, el decrecimiento en $\chi_M T$ a bajas temperaturas debe corresponder a las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas, y/o al desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental.



Esquema 8.7.

Con estas premisas, el ajuste de la curva de susceptibilidad se llevó a cabo con el modelo de $2J$, utilizando el programa MAGPACK, con las siguientes particularidades: se incluyó el parámetro de fuerzas intermoleculares (J'), puesto que este programa considera la $|D_{local}|$, y no la $|D_{global}|$, y se limitó inferiormente el valor de J_2 a cero. El mejor ajuste de los datos (Figura 8.44) genera los valores $J_1 = 10,9 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,09$ y $J' = -0,37 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 2,95 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 1,18 \times 10^{-4}$). Una curva de susceptibilidad

prácticamente superponible se logra si se fija el valor de $J_2 = 0$, lo que genera los valores $J_1 = 11,1 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,09$ y $J' = -0,28 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 1,20 \times 10^{-4}$).

Se intentó ver la consistencia de los datos, comparándolos con los previamente descritos en este trabajo y los narrados en la bibliografía. J_1 está relacionada con el intercambio magnético entre Cu11 y Cu12 a través de un puente *NCN* imidazolidínico y un puente $O_{\text{fenólico}}$. Se debe resaltar que este último ocupa una posición apical de una pirámide de base cuadrada, y basal de la otra (Esquema 8.7). Por lo tanto, el intercambio magnético a través de esta vía debe ser en cualquier caso pequeño. De este modo, la principal vía de intercambio magnético entre Cu11 y Cu12 es el puente *NCN*, que, basándonos en los cálculos DFT realizados para $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)]$,³⁴ debe transmitir una interacción ferromagnética neta, y su valor es del orden del que cabría esperar para este tipo de situación ($\sim 11 \text{ cm}^{-1}$).³⁴ J_2 representa la interacción entre Cu11 y Cu11', mediada por el ligando tereftalato actuando en el modo que se indica en el Esquema 8.7. Dada la larga distancia entre los iones cobre(II) (*ca.* $10,25 \text{ \AA}$), es de esperar que el acoplamiento sea débil, tal como refleja J_2 . Señalar que este valor está dentro del rango de los referidos para compuestos dinucleares de cobre con el ligando tereftalato coordinado de la forma descrita.⁴⁴

$50 \cdot 9H_2O$ es un compuesto pentanuclear, cuya gráfica de $\chi_M T$ vs T (Figura 8.46) indica, una vez más, un acoplamiento intramolecular predominantemente ferromagnético. Además, las medidas de magnetización a campo variable a 2 K (Figura 8.47) están de acuerdo con dicho acoplamiento ferromagnético y apuntan a una mezcla de estados $S = 2,5$ y $S = 1,5$ ($M/N\beta = 4,1$ a 50000 G).

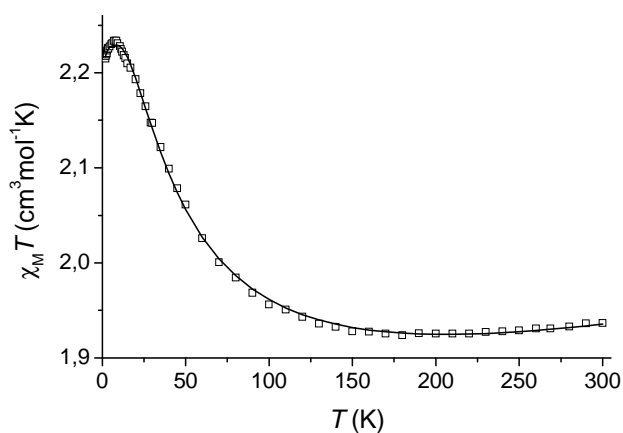


Figura 8.46. Representación de $\chi_M T$ vs T para $50 \cdot 9H_2O$: \square : datos experimentales; —: mejor ajuste.

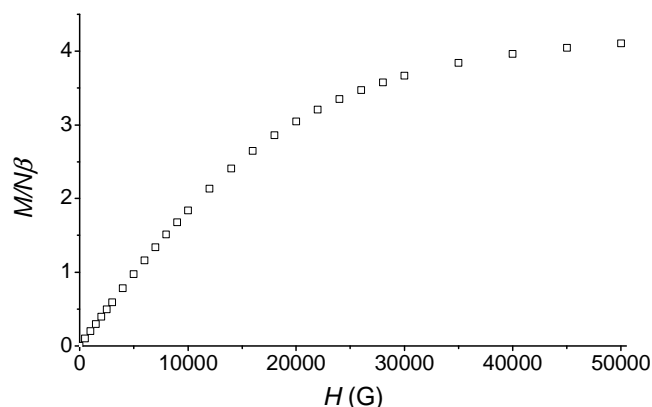
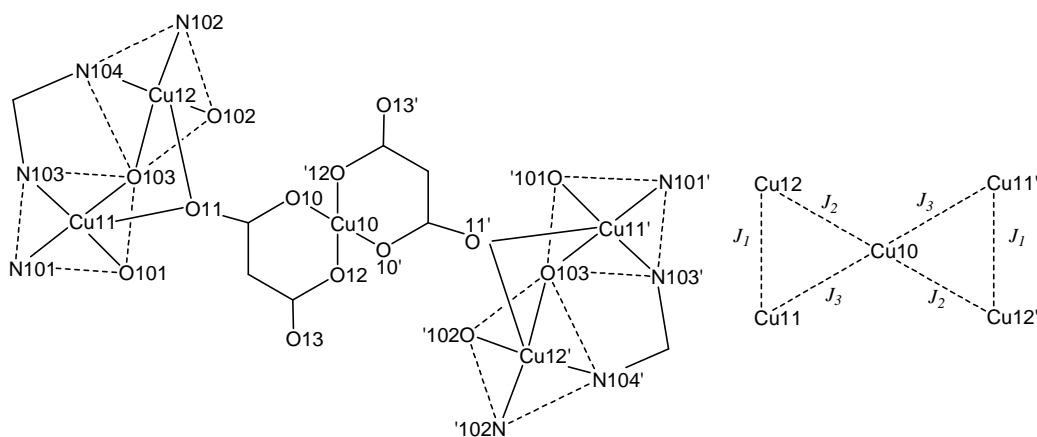


Figura 8.47. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2 K para $50\cdot 9H_2O$.

Las posibles vías de interacción magnética se muestran en el Esquema 8.8. Por ello, el ajuste de los datos experimentales de $\chi_M T$ vs T se realizó con un modelo de $3Js$ e incluyendo el parámetro de las interacciones intermoleculares, utilizando el programa MAGPACK. El mejor ajuste obtenido arroja los siguientes valores: $J_1 = 37,34 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 0,28 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -0,45 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,94$, $J' = 0 \text{ cm}^{-1}$ y $TIP = 3,87 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 2,06 \times 10^{-6}$). Estos valores parecen consistentes con los que cabría esperar y podrían justificar una mezcla de estados $S = 2,5$ y $S = 1,5$ ($\Delta E = 0,17 \text{ cm}^{-1}$): J_1 representa la interacción mediada entre $CuX1 \cdots CuX2$ ($X = 1, 2$) por el puente NCN y $O103$, situados en el plano basal de las pirámides de base cuadrada. Además, existe un puente $O_{\text{carboxilato}}$ entre ambos átomos de cobre que ocupa el vértice apical común de ambas pirámides, con lo cual debería contribuir escasamente al intercambio magnético.



Esquema 8.8.

Así pues, esta situación es muy semejante a una de las vías de intercambio descrita para $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)]$,³⁴ donde los cálculos DFT muestran que se transmite una interacción ferromagnética neta, con un valor de J próximo a los 30 cm^{-1} . Por su parte, J_2 y J_3 representan el intercambio magnético entre los átomos de cobre terminales y el central (Cu10) a través de los grupos carboxilato, dispuestos en modos *syn-anti* y *anti-anti*, tal como habíamos observado.

Es bien sabido que los carboxilatos puente coordinados a iones cobre(II) en un modo *syn-anti* transmiten interacciones ferromagnéticas mientras los coordinados en un modo *anti-anti* transmiten interacciones antiferromagnéticas.⁴⁸ Sin embargo, en nuestro caso la disposición de los átomos de oxígeno del carboxilato es apical para Cu11 ó Cu12, y basal para Cu10 (Esquema 8.8). De acuerdo con ello, los valores de J_2 y J_3 deben ser bajos, tal como son, pero la bibliografía parece indicar que en este caso particular de disposición del ligando malonato, las interacciones *anti-anti* pueden también ser ferromagnéticas,⁴⁹⁻⁵⁰ al igual que las *syn-anti*.^{45,51} Dada esta posibilidad, se ha intentado un nuevo ajuste con el modelo de $3Js$ limitando inferiormente J_2 y J_3 a 0, atribuyéndose entonces el pequeño descenso de $\chi_M T$ a baja temperatura a las interacciones intermoleculares. Dicho cálculo permite reproducir la curva $\chi_M T$ vs T , pero conlleva un estado fundamental $S = 2,5$, muy alejado en energía del estado $S = 1,5$. De hecho, se ha comprobado que cualquier ajuste que no implique que J_2 y J_3 sean de signos opuestos (J_2 y $J_3 > 0$, J_2 y $J_3 < 0$) no justifica una mezcla de estados $S = 2,5$ y $S = 1,5$, si bien permite obtener curvas que reproducen la variación experimental de $\chi_M T$ vs T . En todo caso, se debe señalar que cualquiera de los diversos ajustes conduce a un valor de J_1 próximo a los 37 cm^{-1} .

En lo que concierne a **51**·5,5H₂O, podemos decir que es un compuesto tetranuclear con las posibles interacciones que se representan en el Esquema 8.9. La forma de su gráfica $\chi_M T$ vs T (Figura 8.48) muestra que, también en este caso, el acoplamiento intramolecular es predominantemente ferromagnético, siendo la disminución de $\chi_M T$ por debajo de los 6 K mucho más pronunciada que para **50**·9H₂O. Además, la variación de $M/N\beta$ frente a H a 2 K también sugiere que el estado fundamental es $S = 2$ (Figura 8.49).

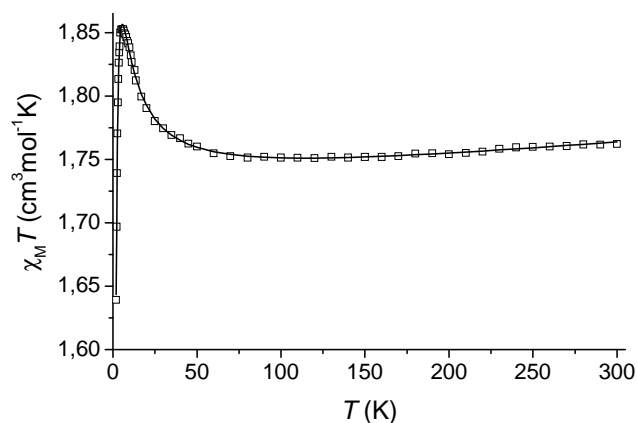


Figura 8.48. Representación de $\chi_M T$ vs T para $51 \cdot 5,5H_2O$: \square : datos experimentales; —: mejor ajuste.

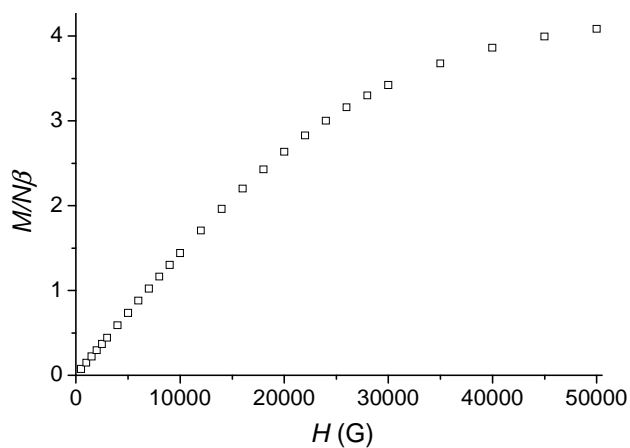
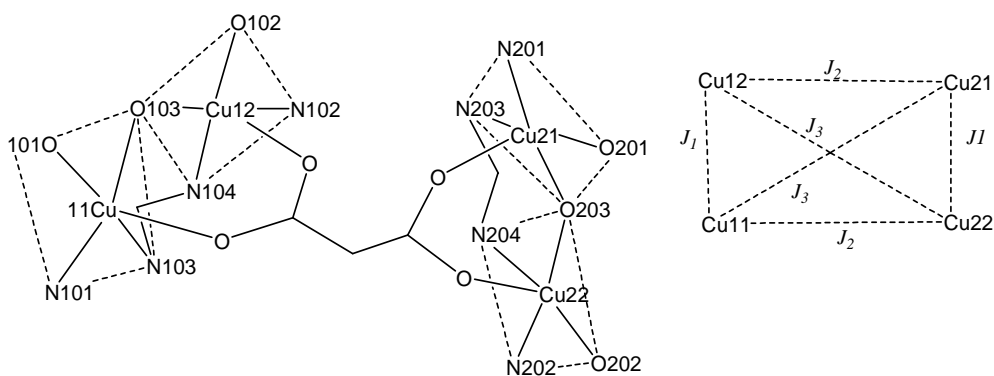


Figura 8.49. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2 K para $51 \cdot 5,5H_2O$.



Esquema 8.9.

Como ocurría en $48 \cdot 7H_2O$, si se utiliza el programa CLUMAG para intentar ajustar los datos de $\chi_M T$ vs T , se observa que J_2 y J_3 deben ser positivas, puesto que cualquier valor negativo de estas variables conduce a un estado fundamental $S = 0$. Por lo tanto, la

disminución de $\chi_M T$ por debajo de 6 K se puede atribuir a las interacciones intermoleculares y/o al desdoblamiento a campo nulo. Puesto que para el ión cobre(II) no existe $|D_{Cu}|$, el ajuste de la curva de susceptibilidad se llevó a cabo con el programa MAGPACK, incluyendo el parámetro J' y limitando inferiormente J_2 y J_3 a cero, tal como en **49**·7H₂O. Así planteado, el mejor ajuste obtenido para estos datos, con el modelo de $3J_S$ (Esquema 8.9) conduce a los parámetros $J_1 = 3,34 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 1,44 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 0,39 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,14$, $J' = -0,63 \text{ cm}^{-1}$ y $TIP = 1,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 1,05 \times 10^{-6}$).

El análisis de estos datos muestra que son consistentes con lo esperado. Así, J_1 representa una interacción magnética entre dos iones cobre(II) mediada por un sistema de puentes muy semejante al descrito para **50**·9H₂O, con puentes NCN , $O_{\text{fenólico}}$ y carboxilato en modo *syn-syn*, este último ocupando posiciones apicales de las pirámides de base cuadrada. De forma que el puente carboxilato debería contribuir pobremente a la interacción magnética entre CuX1 y CuX2 ($X = 1, 2$). Según esto, en principio, se esperaría que el valor de J_1 fuese positivo, y de magnitud semejante al hallado en **50**·9H₂O.

Sin embargo, se debe resaltar que, tal como ya hemos discutido (Capítulo 7, epígrafe 7.2.1), la constante de acoplamiento en sistemas de este tipo (estructura IV ó V del Esquema 7.2, pág. 201) depende del ángulo Cu-O_{basal}-Cu y del ángulo entre planos de las pirámides de base cuadrada (θ). Cuando se analizan ambos factores (Tabla 8.18), se observa que el valor de $J_1 = 3,34 \text{ cm}^{-1}$ está de acuerdo con el ángulo Cu-O103-Cu tan abierto (114,4 °), y el ángulo θ tan agudo (ángulo medio de 31,3 °) para **51**·9H₂O, el menor de los descritos para compuestos de cobre de esta naturaleza.

Tabla 8.18. Algunos parámetros estructurales y magnéticos para complejos de cobre de Tipo IV y V.^a

	$\alpha(\text{Cu-O}_R\text{-Cu})/^\circ$	$\theta^b/^\circ$	$\mu\text{-OR}$	J/cm^{-1}	Ref.
$[(\text{Cu}_2\text{L}^3)_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)]$, 51	114,4	31,3	PhO	3,3	*
$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{OAc})]$, 21	113,7	33,0	PhO	11,5	*
$[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2(\text{CO}_3)]$	112,0	37,0	PhO	~30	34
$[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2\text{Cu}(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)_2]$, 50	108,1	45,3	PhO	37,3	*
$[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{OAc})]$	102,5	46,0	PhO	49,2	33a
$[\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{CH}_3\text{O})]$	104,0	117,0	MeO	82,1	33b
$[\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{CH}_3\text{O})]$, 23	106,0	119,6	MeO	99,9	*

^a Tipo de complejos en Esquema 7.2, pág. 201; ^b ángulo entre los planos basales de las pirámides de base cuadrada; * este trabajo

Los valores de J_2 y J_3 representan interacciones entre los átomos de cobre a través del ligando malonato. Una vez más, se debe destacar que los átomos de oxígeno del ligando malonato ocupan posiciones apicales. Por ello, J_2 y J_3 deberían ser pequeñas. Sin embargo, los valores de ambas constantes podrían ser intercambiables, puesto que no se han podido comparar, pues, en nuestro conocimiento, no existe ningún compuesto de cobre caracterizado magnéticamente con el ligando malonato coordinado en el modo $\mu_4:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-O,O',O'',O'''$ en posiciones apicales, tal como en **51**.

Como resumen final resaltar que, también en este caso, los compuestos tetranucleares muestran un estado fundamental de espín que es suma de los estados de los bloques que los componen.

8.4.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de masas

Se registraron los espectros de masas empleando la técnica de electroespray, en su modo positivo, utilizando metanol como disolvente. La asignación de los principales picos se consigna el apartado 8.4.3.2 y, a modo de ejemplo, se muestra el espectro de $49 \cdot 2H_2O$ en la Figura 8.50.

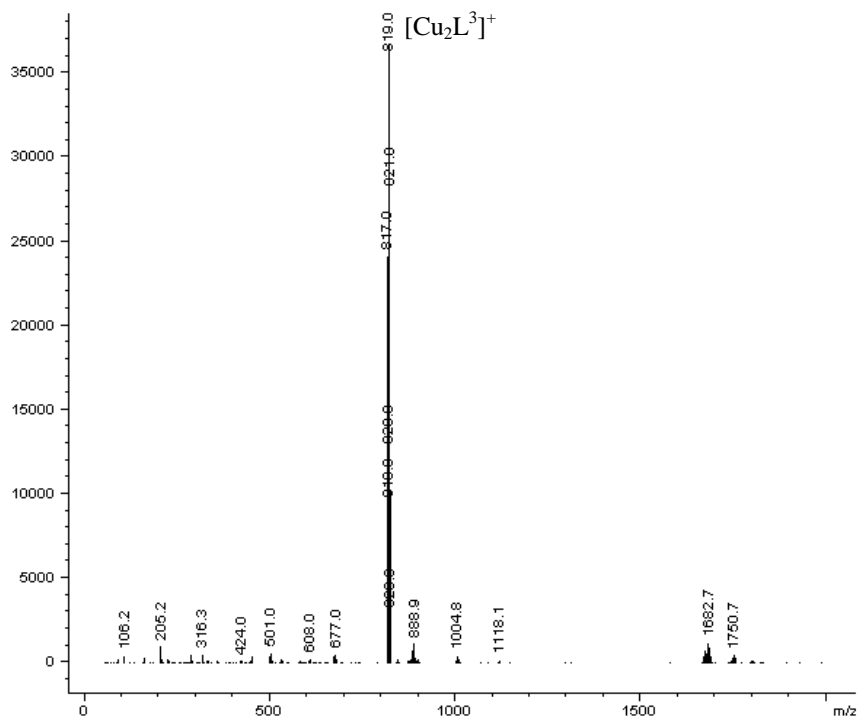


Figura 8.50. Espectro de masas (ES^+) de $49 \cdot 2H_2O$.

Todos los espectros son bastante simples y están dominados por un pico de intensidad máxima a aproximadamente 582 ó 818 m/z , asignado a los fragmentos $[Cu_2L^1]^+$ ó $[Cu_2L^3]^+$, respectivamente. En ningún caso se han podido detectar picos correspondientes a las moléculas completas. Así, estos estudios únicamente sugieren la presencia de unidades dinucleares, pero no permiten determinar si los ligandos externos permanecen coordinados a los átomos metálicos en disolución.

8.4.3 Experimental

8.4.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión se midieron en un aparato digital Gallemkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR fueron recogidos como pastillas de KBr en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v en el rango 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de masas mediante la técnica de electroespray en su modo positivo fueron recogidos con un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

8.4.3.2 Síntesis

Todos los disolventes y reactivos utilizados son productos comerciales de alta pureza y no fueron purificados previamente a su uso. $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)] \cdot 8H_2O$ fue sintetizado anteriormente por este grupo de investigación³⁴ y la síntesis de $[Cu_2L^3(OH)] \cdot 1,125H_2O$ ($22 \cdot 1,125H_2O$) se ha descrito anteriormente en esta tesis.

$48 \cdot 7H_2O$

A una disolución de $[(Cu_2L^1)_2(CO_3)] \cdot 8H_2O$ (0,19 g, 0,14 mmol) en metanol (40 ml), se le añade ácido tereftálico (0,023 g, 0,14 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante 3 h., tras las cuales aparece un precipitado de color verde, que se filtra y se seca al aire. El análisis elemental de la muestra cristalina está de acuerdo con la fórmula propuesta. Rendimiento: 0,15 g (73,7%). Mm: 1454,13 $gmol^{-1}$. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 50,69, H 4,20, N 7,58%; teórico para $C_{62}H_{76}Cu_4N_8O_{17}$:

8.4 Carboxilato-complejos de cobre derivados de H_3L^1 y H_3L^3

C 51,16, H 4,95, N 7,70%. MS (ES⁺): m/z 582,1 [Cu₂L¹]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1633 (C=N), 3441 (OH).

La recristalización de la muestra microcristalina cruda en MeOH/EtOH permitió la obtención de monocristales de **48**·2EtOH·2H₂O, aptos para la difracción de rayos X.

49·2H₂O

En un proceso enteramente similar al anterior, pero utilizando [Cu₂L³(OH)]·1,125H₂O (0,14 g, 0,16 mmol) y ácido tereftálico (0,014 g, 0,08 mmol) se obtuvo un precipitado de color verde oscuro, que se filtra y se seca al aire. El análisis elemental de la muestra microcristalina se corresponde con la estequiometría propuesta: **49**·2H₂O. Rendimiento: 0,092 g (62,6%). Mm: 1837,6 gmol⁻¹. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 40,04, H 2,99, N 5,91%; teórico para C₆₂H₅₆Br₆Cu₄N₈O₁₂: C 40,49, H 3,05, N 6,09%. MS (ES⁺): m/z 818,5 [Cu₂L³]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1633 (C=N), 3441 (OH).

50·9H₂O

A una disolución de [(Cu₂L¹)₂(CO₃)]·8H₂O (0,1 g, 0,07 mmol) en MeOH/MeCN (40 ml) se le añade ácido malónico (0,007 g, 0,07 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo durante 3 h., tras las cuales se ha formado un sólido de color verde, que se filtra y se deja secar al aire. El análisis elemental está de acuerdo con la formulación propuesta: **50**·9H₂O. Rendimiento: 0,038 g (68,1%). Mm: 1593,75 gmol⁻¹. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 45,86, H 4,48, N 7,01%; teórico para C₆₀H₇₆Cu₅N₈O₂₃: C 45,18, H 4,77, N 7,03%. MS (ES⁺): m/z [Cu₂L¹]⁺. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1636 (C=N), 3429 (OH).

La recristalización del precipitado en MeOH ha permitido la formación de cristales de **50**·9H₂O, adecuados para estudios difracción de rayos X de monocristal.

51·5,5H₂O

Repetiendo el proceso descrito para **50**·9H₂O, utilizando en este caso [Cu₂L³(OH)]·1,125H₂O (0,14 g, 0,16 mmol) y ácido malónico (0,0085 g, 0,08 mmol), se obtiene un crudo verde cuya caracterización lleva a su formulación como **51**·5,5H₂O. Rendimiento: 0,079 g (53,7%). Mm: 1838,4 gmol⁻¹. Pf > 300 °C. Análisis elemental:

experimental: C 37,6, H 3,17, N 6,05%; teórico para $C_{57}H_{61}Cu_4N_8Br_6O_{15,5}$: C 37,2, H 3,32, N 6,09%. MS (ES⁺): m/z 910,0 $[Cu_2L^3]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1635 (C=N), 3436 (OH).

Se obtuvieron cristales de $51 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,25MeOH$, adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, por recristalización de la muestra microcristalina en MeOH.

8.4.3.3 Difracción de RX

Se han podido resolver satisfactoriamente las estructuras cristalinas de $48 \cdot 2EtOH \cdot 2H_2O$, $50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,25MeOH$, obtenidos según lo anteriormente descrito, y cuyos principales datos se resumen en la Tabla 8.19.

Los datos fueron recogidos a 100 K para los tres compuestos, utilizando difractómetros BRUKER X8 KappaAPEXII ($48 \cdot 2EtOH \cdot 2H_2O$) ó Smart-CCD-1000 ($50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,25MeOH$), con radiación monocromática Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) en los tres casos. Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y polarización. En todos los casos se aplicó una corrección de absorción multi-scan usando SADABS.²⁰ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos empleando SIR-92,²² y refinadas por mínimos cuadrados basados en F^2 , usando el programa SHELXL-97.²³

Todos los átomos, excepto los de hidrógeno y de algunas moléculas de disolvente de $50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,25MeOH$, se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron mayoritariamente incluidos utilizando un modelo flotante. Las ocupaciones parciales de las moléculas de disolvente fueron refinadas individualmente y luego fueron retocadas para simplificar las fórmulas.

8.4.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética para $48 \cdot 7H_2O$, $50 \cdot 9H_2O$ y $51 \cdot 5,5H_2O$ se realizaron en el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL. Dichas medidas se registraron en el intervalo de temperaturas 2-300 K a campos magnéticos de 300 G (2-30 K) y 5000 G (30-300 K). También se realizaron medidas de magnetización de las tres muestras a 2 K entre 0 y 50000 G. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de las Tablas

8.4 Carboxilato-complejos de cobre derivados de H_3L^1 y H_3L^3

de Pascal. El factor de concordancia se calculó según la ecuación

$$R = \frac{\sum(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2}{\sum(\chi_M T_{\text{exp}})^2}.$$

Tabla 8.19. Datos cristalográficos para **48**·2EtOH·2H₂O, **50**·9H₂O y **51**·5,5H₂O·1,25MeOH

	48 ·2EtOH·2H ₂ O	50 ·9H ₂ O	51 ·5,5H ₂ O·1,25MeOH
Fórmula	C ₆₆ H ₇₄ Cu ₄ N ₈ O ₁₄	C ₆₀ H ₆₁ Cu ₅ N ₈ O ₂₃	C _{58,25} H ₆₆ Br ₆ Cu ₄ N ₈ O _{16,75}
Peso molecular	1457,49	1579,87	1879,81
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Tamaño (mm ³)	0,19 x 0,15 x 0,14	0,38 x 0,05 x 0,05	0,37 x 0,29 x 0,26
Color, hábito	Verde, prisma	Verde, aguja	Verde, prisma
<i>a</i> (Å)	20,0314(7)	9,6724(9)	15,951(3)
<i>b</i> (Å)	9,6076(3)	18,2891(16)	16,340(3)
<i>c</i> (Å)	16,1353(5)	18,9534((17)	27,028(4)
β (°)	95,650(2)	101,133(2)	90
Volumen (Å ³)	3090,21(17)	3289,75(87)	7045(2)
<i>Z</i>	2	2	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1,433	1,674	4,664
Nº total de refl. medidas	71533	28190	63580
Reflexiones únicas	11875 [R _{int} = 0,0264]	6238 [R _{int} = 0,0599]	15597 [R _{int} = 0,0548]
Datos/restric./parámetros	11875 / 0 / 418	6238 / 0 / 431	15597 / 0 / 833
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0354, <i>wR</i> ₂ = 0,0952	<i>R</i> ₁ = 0,0772, <i>wR</i> ₂ = 0,2018	<i>R</i> ₁ = 0,0611, <i>wR</i> ₂ = 0,1578
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,0470, <i>wR</i> ₂ = 0,0994	<i>R</i> ₁ = 0,1339, <i>wR</i> ₂ = 0,2343	<i>R</i> ₁ = 0,0734, <i>wR</i> ₂ = 0,1639

8.5 BIBLIOGRAFÍA

1. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334.
2. A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, S. J. Teat, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 813.
3. C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1466.
4. (a) B-H. Ye, X-Y. Li, I. D. Williams, X-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6426.
(b) B-H. Ye, M-L. Tong, X-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 545.
5. B-H. Ye, X-Y. Li, I. D. Williams, X-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6426.
6. (a) D. Visinescu, M. Andruh, A. Muller, M. Schmidtman, Y. Journaux, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 42. (b) D. Visinescu, G. I. Pascu, M. Andruh, J. Magull, H. W. Roesky, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *340*, 201. (c) D. Visinescu, A. M. Madalan, V. Kravtsov, Y. A. Simonov, M. Schmidtman, A. Muller, M. Andruh, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1385.
7. (a) M. Pascu, M. Andruh, A. Mueller, M. Schmidtman, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 673.
(b) M. Pascu, F. Lloret, N. Avarvari, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5189. (c) R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J-P. Costes, B. Donnadiu, S. Shova, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 187. (d) M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2007**, 2565.
8. E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3810.
9. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
10. N. Kitajima, H. Amagai, N. Tamura, M. Ito, Y. Moro-oka, K. Heerwegh, A. Pénicaud, R. Mathur, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3583.
11. T. Kemmitt, M. Daglish, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2063.
12. S. J. Eng, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *299*, 9.
13. M. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAulife, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 31.
14. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C. G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
15. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164.
16. P. Werndrup, V.G. Kessler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 574.
17. H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 12.

18. S. Patra, B. Mondal, B. Sarkar, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1322.
19. E. Pretsch, T. Clero, J. Saibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd. ed., Springer-Verlag, **1989**.
20. (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation INC., Madison, WI, **1996**. (b) R. H. Blesing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33-38.
21. DIRDIF96 program system. P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, **1996**.
22. SIR92. A program for crystal structure solution. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343.
23. G. M. Sheldrick, SHELX97 Programs for Crystal Structure Analysis, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**.
24. P. Chaudhuri, J. Querbach, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 271.
25. C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 949.
26. B. Chiari, A. Cinti, O. Crispu, F. Demartin, A. Passini, O. Piovesana, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3611.
27. J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7052.
28. J. Cano, VPMAG package, B.1 revision, Universidad de Valencia, **2003**.
29. E. Colacio, F. Lloret, I. Ben Maimoun, R. Kivekaes, R. Sillanpää, J. Suarez-Varela, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2720.
30. H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida, M. Yamasaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2027;
31. V. Mishra, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4053.
32. A. B. Blake, E. Sinn, A. Yavari, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *229*, 281.
33. (a) M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3703. (b) M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas-Saiz, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, **2004**, 3503.
34. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *14*, 5011.

35. Ver, por ejemplo: (a) P. K. Nanda, G. Aromí, D. Ray, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3143. (b) R. C. Howell, K. V. N. Spence, I. A. Kahwa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1998**, 2727. (c) L-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164. (d) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2444.
36. Ver, por ejemplo: (a) M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1991**, *30*, 193. (b) H. Ohta, K. Harada, K. Irie, S. Kashino, T. Kambe, G. Sakane, T. Shibahara, S. Takamizawa, W. Mori, M. Nonoyama, M. Hirotsu, M. Kojima, *Chem. Lett.*, **2001**, 842. (c) N. Okabe, Y. Muranishi, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *C58*, m475. (d) X. Cui, M. J. Calhorda, P. J. Costa, R. Delgado, M. G. B. Drew, V. Felix, *Helv. Chim. Acta*, **2004**, *87*, 2613. (e) Z.-L. You, H.-L. Zhu, W.-S. Liu, *Acta Crystallogr.*, 2004, **E60**, m805. (f) H. Adams, D. E. Fenton, P. E. McHugh, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3641. (g) J. B. Fontecha, S. Goetz, V. McKee, *Dalton Trans.*, **2005**, 923.
37. (a) F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380. (b) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edginton, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**, *58*, 389.
38. B. Prelesnik, R. Herak, D. Stojakovic, D. Poleti, *Monatsh. Chem.*, **1986**, *117*, 47.
39. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
40. A. R. Paital, W. Tak Wong, G. Aromí, D. Ray, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5727.
41. A. R. Paital, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5360.
42. C. Mealli, D.M. Proserpio, *J. Chem. Educ.*, **1990**, *67*, 399.
43. A. Company, L. Gómez, J. P. López Valbuena, R. Mas-Ballesté, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, M. Costas, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2501.
44. S. S. Massoud, F. A. Mautner, R. Vicente, H. N. Sweeney, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1489 y referencias.
45. (a) C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. Hernández Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1363. (b) J. Sanchiz, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruiz-Pérez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1624.
46. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6081. (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 985.
47. CLUMAG. D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazz. Ital.*, **1993**, *123*, 231.

8.5 Bibliografía

48. A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Álvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 627.
49. J. Pasán, F. S. Delgado, Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2153.
50. M. R. Montney, R. L. LaDuca, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1518.
51. (a) F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**, 8, 507. (b) F. S. Delgado, J. Sanchiz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5938 y referencias.

COMPLEJOS DE ZINC DERIVADOS DE H_3L^5 , H_3L^7 , H_6L^8 Y H_3L^9

Tal como hemos visto en el capítulo anterior, el uso de conectores dicarboxilato entre unidades dinucleares formadas a partir de los ligandos compartimentales seleccionados, apenas nos ha permitido alcanzar más que tetranuclearidad, y en algún caso pentanuclearidad. Así pues, con la intención de superar este objetivo, se ha planteado como opción el posible incremento de la denticidad potencial de las bases dicompartimentales derivadas de trietilentetraamina. Así, se han seleccionado los ligandos acíclicos potencialmente nonadentados H_3L^5 y H_3L^7 (Esquema 3.1 y separador) resultado de la condensación de trietilentetraamina con 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído o 2-hidroxi-5-tercbutil-3-bencenodicarboxialdehído, respectivamente.

La razón de esta selección se ha basado en la posibilidad de que, tras interactuar con algún ión metálico, los grupos carbonilo presentes en los nuevos complejos, pudiesen ser condensados con nuevas aminas, de forma que estos nuevos compuestos pudiesen actuar a modo de ligandos en la síntesis de complejos de mayor nuclearidad. Los resultados obtenidos en las distintas fases de este proceso preparativo se describirán a continuación.

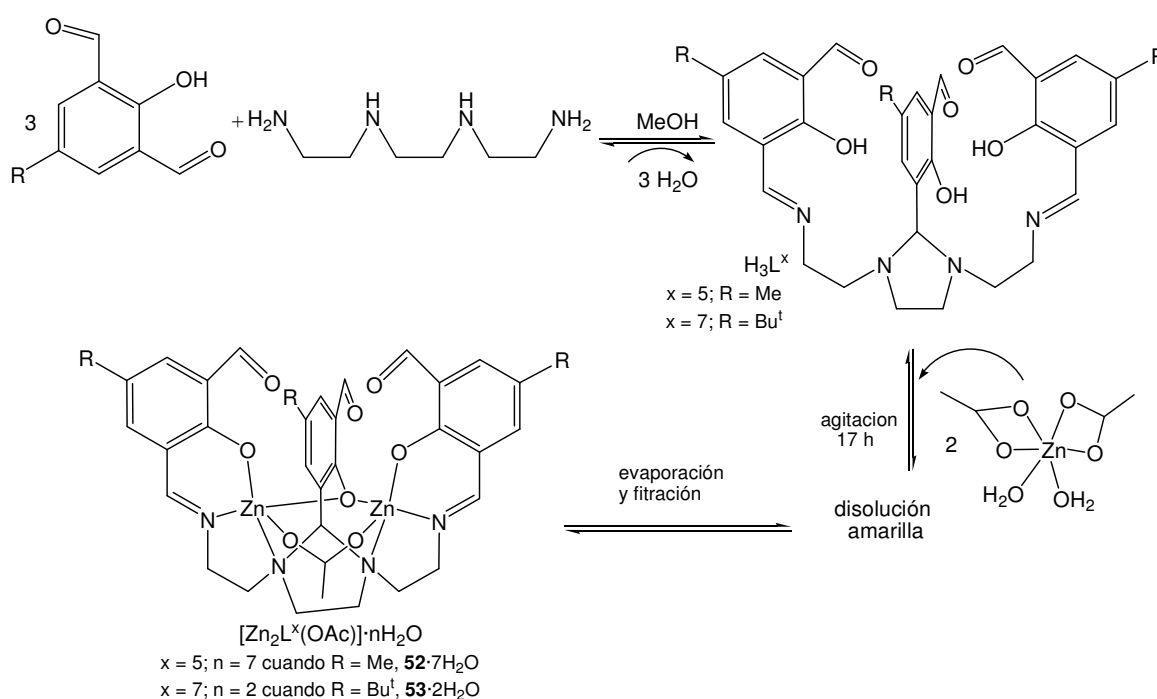
9.1 SÍNTESIS

Tal como se ha comentado en el Capítulo 3, la reacción de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído o 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-bencenodicarboxialdehído y trietilentetraamina en relación molar 3:1 parece conducir a una mezcla de productos. Por tanto, dado que no fue posible aislar los ligandos libres con un grado de pureza aceptable, se procedió, inicialmente, a intentar la obtención de acetato-complejos de zinc mediante síntesis plantilla, tal como se muestra en el Esquema 9.1. De este modo, mezclando en metanol 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído:amina:acetato de zinc, en relación molar 3:1:2, se obtiene el complejo dinuclear $[\text{Zn}_2\text{L}^5(\text{OAc})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**52** $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$). De forma equivalente pudo obtenerse $[\text{Zn}_2\text{L}^7(\text{OAc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**53** $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La recristalización de ambos compuestos en MeCN/MeOH ha proporcionado monocristales de **52** $\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{MeCN}$ y **53**, respectivamente. Ambos compuestos dinucleares presentan una naturaleza semejante, y también pueden ser obtenidos cuando se utilizan relaciones molares 1,5:1:2, o incluso 1:1:2 de dialdehído:amina:acetato de zinc. De esta forma, parece que la estequiometría de la reacción, así como el sustituyente alifático del dialdehído, no son un factor determinante para obtener este tipo de compuesto con los ligandos compartimentales acíclicos.

En contraste, el orden de adición de los reactivos a la mezcla de reacción sí parece tener una influencia importante, al menos para los derivados de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído. Así, como acabamos de ver, cuando se mezclan este aldehído, trietilentetraamina y la sal de zinc(II), por este orden y en relación molar 1:1:2, se obtiene el complejo dinuclear **52** $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, cuando se cambia el orden de adición de reactivos, disolviendo primero el aldehído, sobre el que se añade primero la sal metálica y finalmente la amina, se llega a aislar bajo la forma de monocristales $[\{\text{Zn}_4\text{H}_4\text{L}^8(\text{OAc})_4\}\{\text{Zn}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})\}(\text{OAc})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**54** $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), y donde H_6L^8 (ver separador) es una base de Schiff macrocíclica, descrita por primera vez por Kahwa *et al.* en complejos dinucleares con lantánidos.¹ La concentración de las aguas madres resultado de esta última reacción, de coloración amarillo bastante intenso, permite, sin embargo, obtener nuevamente **52**, tal como se pudo comprobar de forma inequívoca mediante espectroscopia de RMN.

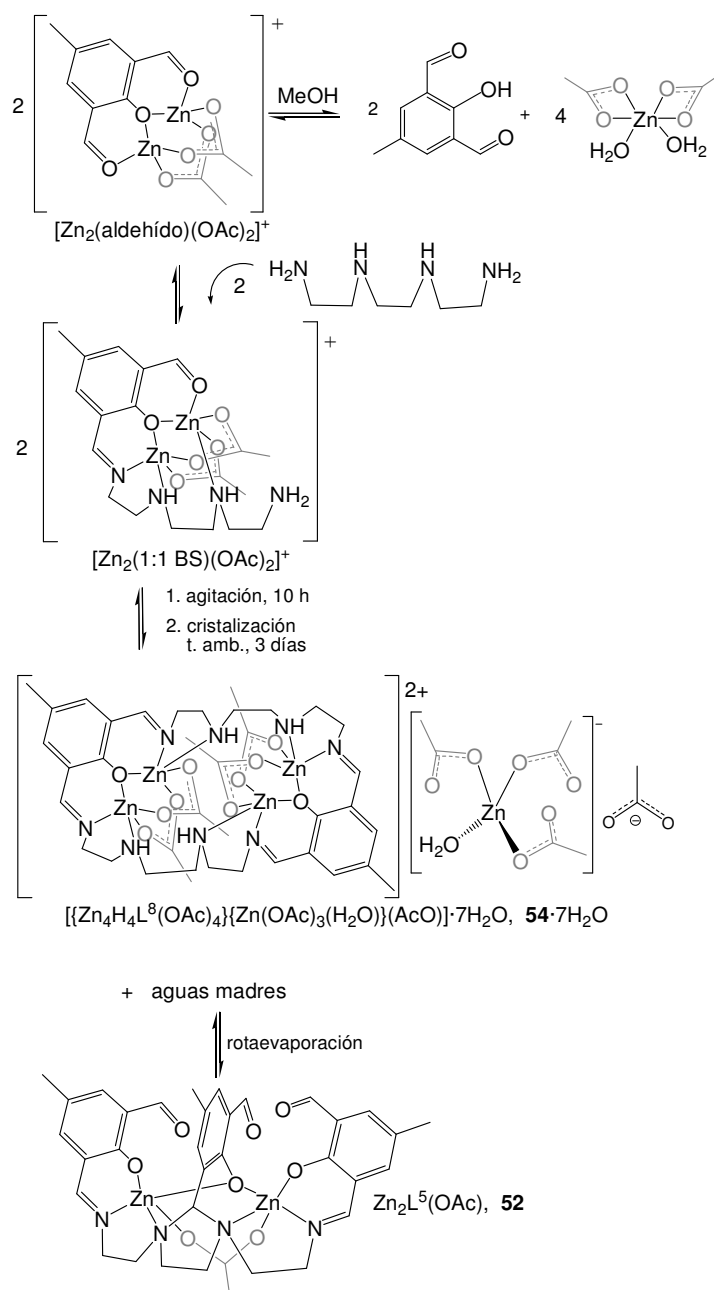
El hecho de que se obtengan compuestos derivados de ligandos acíclicos o macrocíclicos en función del orden de adición de los reactivos, y que este macrociclo evolucione con formación del derivado acíclico, puede tener una explicación plausible, que se ha intentado resumir en los Esquemas 9.1 y 9.2.

Así, a la vista de los resultados descritos en el Capítulo 3, la interacción previa de aldehído y amina puede permitir formar cantidades significativas de la base de Schiff acíclica en disolución (Esquema 9.1), de forma que ésta se pueda posteriormente coordinar a los iones metálicos, para formar los complejos dinucleares esperados, **52** y **53**.



Esquema 9.1. Posible mecanismo de reacción en la obtención de **52**·7H₂O y **53**·2H₂O.

Por otra parte, para la formación del complejo con el macrociclo se propone el mecanismo que se muestra en el Esquema 9.2, habiendo sido parte del mismo ya descrito en la bibliografía para la formación de estos macrociclos.² Esencialmente, la reacción pudiera transcurrir a través de la formación de dos intermedios,² denominados como $[Zn_2(\text{aldehído})(OAc)_2]^+$ y $[Zn_2(1:1BS)(OAc)_2]^+$, de forma que la dimerización del segundo de los intermedios, por doble condensación imínica, conduciría a la obtención del catión complejo tetranuclear $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$.



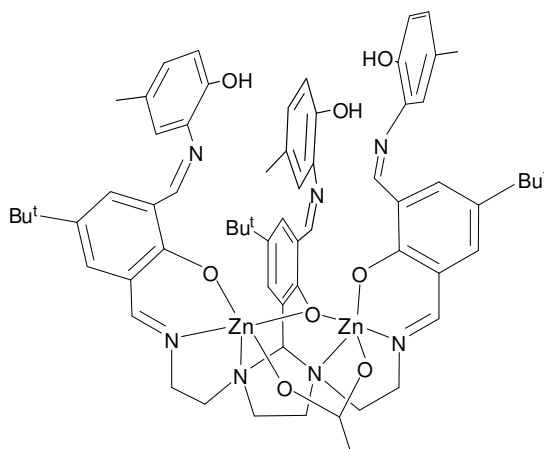
Esquema 9.2. Posible mecanismo de reacción en la obtención de $54 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y su conversión en **52**. La formación de las especies $[\text{Zn}_2(\text{aldehyde})(\text{OAc})_2]^+$ y $[\text{Zn}_2(1:1 \text{ BS})(\text{OAc})_2]^+$ como intermedios ha sido propuesta por Sakiyama y Okawa, para la formación de complejos macrocíclicos.²

Aunque las temperaturas elevadas y la humedad no parecen factores cruciales para poder llegar a aislar complejos del ligando H_6L^8 , estas condiciones pueden favorecer su hidrólisis. De hecho, la bibliografía recoge que la hidrólisis parcial en disolución alcohólica de complejos de lantánidos derivados de H_6L^8 da lugar a complejos de la base de Schiff acíclica H_3L^5 .³ Este hecho podría justificar que la concentración a vacío con calefacción de

las aguas madres resultantes de la reacción de obtención de $54 \cdot 7H_2O$ generen **52**. Mientras que la caracterización de **54** como heptahidrato, avala suficientemente la presencia de agua en el medio.

Así pues, parece deducirse que, mediante síntesis plantilla, y utilizando un orden de adición de reactivos adecuado, se pueden obtener, con un buen rendimiento y alta pureza, complejos dinucleares acíclicos como $52 \cdot 7H_2O$ y $53 \cdot 2H_2O$. Ambos presentan un grupo carbonilo libre en cada anillo aromático, susceptibles de ser condensados con nuevas aminas, tal como se planteaba inicialmente en este capítulo. Esta condensación podría permitir un sensible aumento de la denticidad del ligando presente en el complejo, pudiendo actuar como potencial complejo ligando, capaz así de aumentar su nuclearidad, por interacción con nuevos iones metálicos.

De acuerdo con este planteamiento, se procedió a ensayar la condensación de los grupos carbonílicos de $53 \cdot 2H_2O$ con 2-amino-4metilfenol, a fin de obtener un compuesto del tipo que se muestra en el Esquema 9.3.

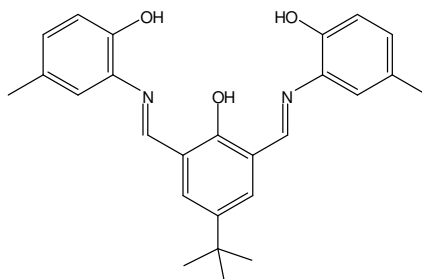


Esquema 9.3.

Sin embargo, esta síntesis no ha conducido al compuesto deseado, ya que lo que se produce es un intercambio entre la tetraamina y la nueva amina aromática, aislándose el complejo $[Zn_2L^9(OAc)(HOAc)] \cdot 2H_2O$ ($55 \cdot 2H_2O$), donde H_3L^9 es la base de Schiff pentadentada acíclica representada en el Esquema 9.4, y probablemente más estable que H_3L^7 .

A la vista de este resultado, se procedió a utilizar una amina alifática, esperando que ésta no desplazase a la tetraamina. Así, se hizo reaccionar $53 \cdot 2H_2O$ con 2-aminoetanol

pero, tampoco en este caso, los resultados fueron los esperados. Desafortunadamente, esta mezcla forma un aceite del que no se pudo extraer ninguna información satisfactoria, por lo cual se decidió abandonar esta línea de trabajo.



Esquema 9.4. H_3L^9 .

9.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los complejos $52 \cdot 7H_2O$ - $55 \cdot 2H_2O$ fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopias IR y de RMN de 1H , y por espectrometría de masas. $54 \cdot 7H_2O$ fue obtenido directamente bajo la forma de monocristales a partir de la mezcla de reacción, mientras que $52 \cdot 7H_2O$ y $53 \cdot 2H_2O$ se recrystalizaron en metanol/acetonitrilo para generar monocristales de $52 \cdot 1,25H_2O \cdot 0,5MeCN$ y 53 , respectivamente. Gracias a estos resultados, se ha podido resolver su estructura cristalina mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal.

9.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Los espectros IR de los compuestos se registraron en KBr entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$. La Figura 9.1 recoge, como ejemplo, el espectro de $53 \cdot 2H_2O$, si bien en todos ellos se puede observar una típica banda ancha, causada por la presencia de agua, entre 3419 y 3450 cm^{-1} , y otra más aguda e intensa asignada a la vibración de tensión del grupo imínico (entre 1615

y 1647 cm^{-1}), de acuerdo con la presencia de ligando base de Schiff en todos los compuestos. Mientras que tan sólo en los espectros de $52 \cdot 7H_2O$ y $53 \cdot 2H_2O$ se puede observar una banda muy fuerte a *ca.* 1675 cm^{-1} , asignable a $\nu(C=O)_{\text{aldehído}}$, que está de acuerdo con presencia de los grupos aldehído libres de los ligandos compartimentales.

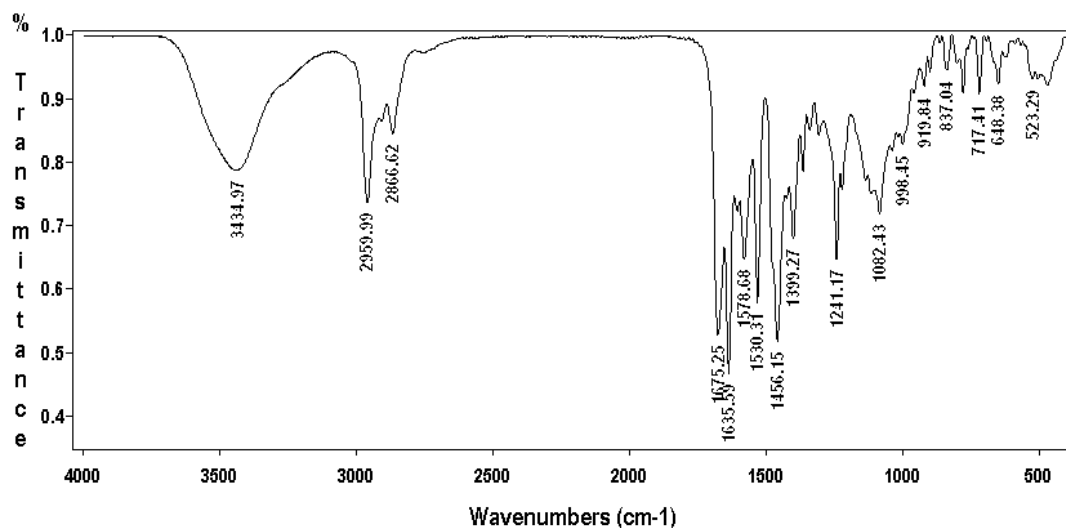


Figura 9.1. Espectro IR de $53 \cdot 2H_2O$.

Difracción de RX de monocristal

Dada la similitud entre las estructuras moleculares de $52 \cdot 1,25H_2O \cdot 0,5MeCN$ y 53 se discutirán de forma conjunta.

$52 \cdot 1,25H_2O \cdot 0,5MeCN$ y 53

Las Figuras 9.2 y 9.3 muestran sendas representaciones ORTEP de estos dos complejos dinucleares, cuyas principales distancias y ángulos de enlace se recogen en las Tablas 9.1 y 9.2, respectivamente, mientras la Tabla 9.4 resume los detalles cristalográficos.

El análisis de estas dos estructuras pone de manifiesto que su celda unidad contiene moléculas neutras de tipo $[Zn_2L^x(OAc)]$ ($x = 5$ ó 7) acompañadas de diferentes solvatos, que en el caso de 53 , se encuentran en tal estado de desorden que debieron ser excluidos del refinamiento, al no poder modelizarse, tal como se comentará en el epígrafe experimental 9.3.3. Se debe resaltar también que en 52 , uno de los átomos de oxígeno carbonílico (O18) está desordenado sobre dos posiciones, con índices de ocupación parcial

del 52% (O18a) y 48% (O18b). Por su parte, la unidad asimétrica de **53** posee dos moléculas del complejo, químicamente equivalentes, pero no cristalográficamente, que denominaremos **53a** y **53b**.

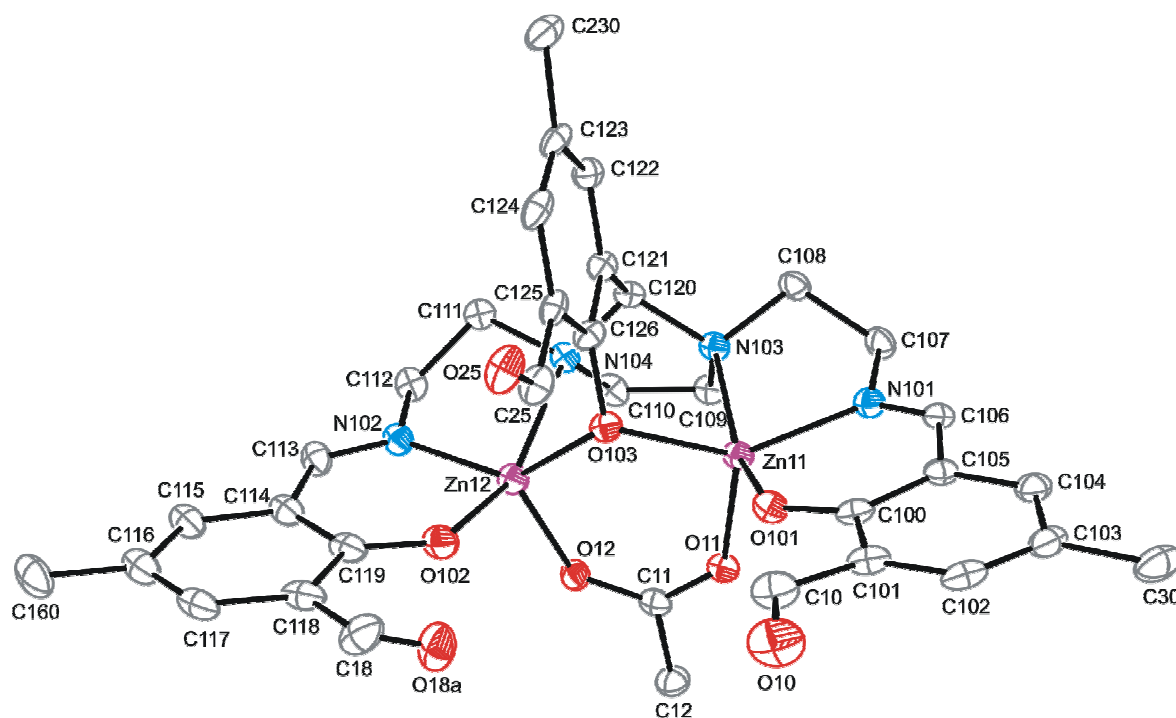


Figura 9.2. Representación ORTEP de la estructura molecular de **52**, mostrando únicamente la posición mayoritaria para O18 (O18a, 52% de ocupación). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Elipsoides dibujados al 40% de probabilidad.

Tabla 9.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos para **52**·1,25H₂O·0,5MeCN.

Zn11-O11	1,976(2)	Zn12-O12	1,943(2)
Zn11-O101	2,004(2)	Zn12-O102	1,987(3)
Zn11-O103	2,012(2)	Zn12-O103	1,981(2)
Zn11-N101	2,043(3)	Zn12-N102	2,018(3)
Zn11-N103	2,285(3)	Zn12-N104	2,438(3)
Zn11...Zn12	3,346(3)		
O103-Zn11-N101	144,35(11)	O103-Zn12-N102	138,05(11)
O101-Zn11-N103	155,96(10)	O102-Zn12-N104	157,74(10)
Zn11-O103-Zn12	113,84(11)		

*Todos los ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y enlace H, se pueden ver en la Tabla 9.1 del CD que se adjunta.

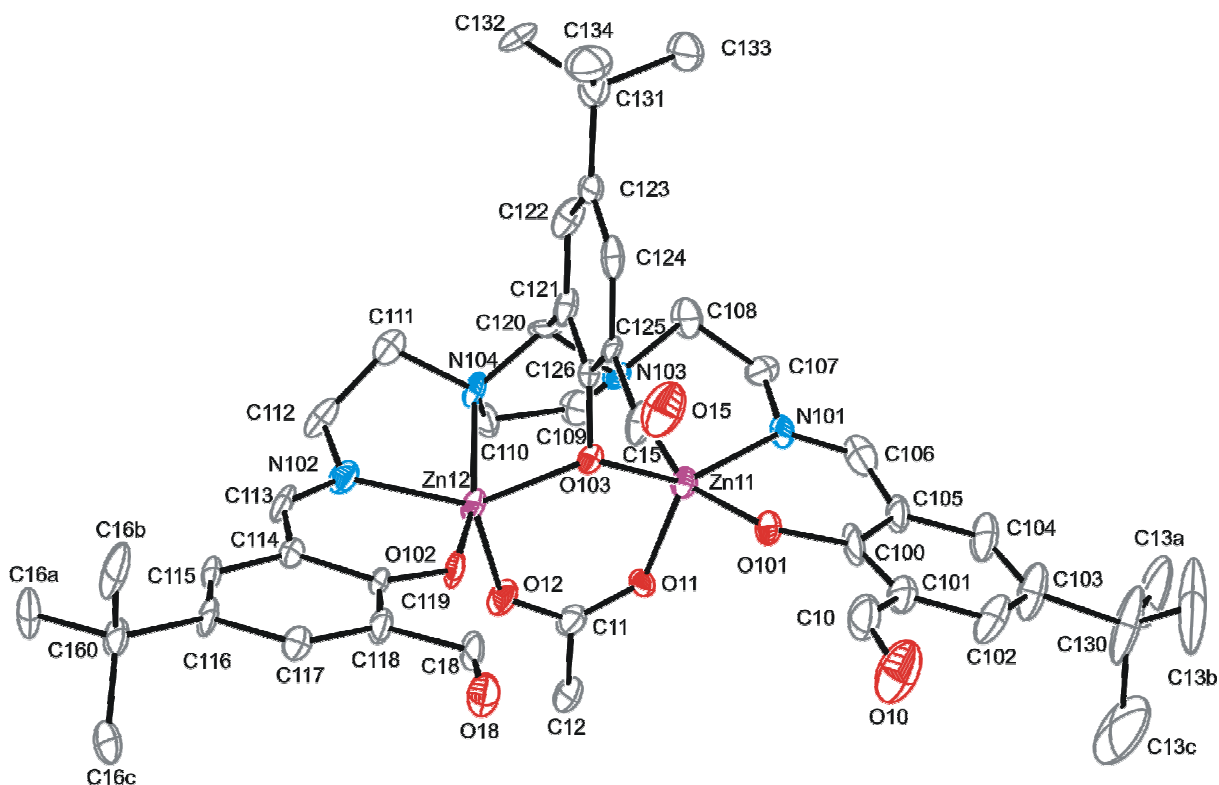


Figura 9.3. Representación ORTEP (20% de probabilidad) de una de las dos moléculas de complejo presentes en la unidad asimétrica de **53**, concretamente **53a**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por simplificación.

Tabla 9.2. Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace para **53**.

53a				53b			
Zn11-O11	1,972(5)	Zn12-O12	1,982(5)	Zn21-O21	1,953(6)	Zn22-O22	1,974(5)
Zn11-O101	1,993(5)	Zn12-O102	1,991(5)	Zn21-O201	1,982(6)	Zn22-O202	1,985(5)
Zn11-O103	1,999(5)	Zn12-O103	2,010(5)	Zn21-O203	1,988(4)	Zn22-O203	1,997(5)
Zn11-N101	2,022(6)	Zn12-N102	2,028(6)	Zn21-N201	2,013(4)	Zn22-N202	2,018(6)
Zn11-N103	2,349(6)	Zn12-N104	2,322(6)	Zn21-N203	2,388(7)	Zn22-N204	2,294(6)
Zn11...Zn12	3,334(5)			Zn21...Zn22	3,276(6)		
O103-Zn11-N101	144,9(2)			O203-Zn21-N201	142,9(2)		
O101-Zn11-N103	153,9(2)			O201-Zn21-N203	155,2(2)		
O103-Zn12-N102	143,0(2)			O203-Zn22-N202	142,0(2)		
O102-Zn12-N104	156,5(2)			O202-Zn22-N204	157,6(2)		
Zn11-O103-Zn12	112,5(2)			Zn22-O203-Zn21	111,0(2)		

*Todos los ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y enlace H, se pueden ver en la Tabla 9.2 del CD que se adjunta.

En ambos compuestos, la base de Schiff $[(L^5)^{3-}$ o $(L^7)^{3-}]$ adopta una disposición similar, y se coordina a los centros metálicos de modo idéntico a como hemos visto

comúnmente para $(L^1)^{3-}$ y $(L^3)^{3-}$, mientras sus grupos aldehído permanecen sin coordinar. Esto último está en claro contraste con lo descrito para complejos de lantánidos con ligandos similares.³ Así, las esferas de coordinación de los átomos de zinc tetracoordinados se completan con un ligando acetato exógeno, unido en un modo $\mu_2-\eta^1:\eta^1-O,O'$, que dan lugar a cromóforos ZnN_2O_3 . Éstos adoptan una disposición de pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau(Zn11) = 0,19$, $\tau(Zn12) = 0,32$ en **52**; $\alpha(Zn11) = 0,15$, $\alpha(Zn12) = 0,23$ en **53a** y $\alpha(Zn21) = 0,20$, $\alpha(Zn21) = 0,26$ en **53b**), con los átomos de oxígeno del grupo acetato en posiciones apicales de sus respectivas pirámides distorsionadas. Todas las distancias y ángulos de enlace están dentro del rango que cabría esperar para este tipo de complejos.^{4,5} Sólo cabe resaltar que las distancias apicales Zn-O_{acetato} son las más cortas, lo hace que los poliedros de coordinación se encuentren achatados.

Un rasgo curioso de **52** surge de la diferente conformación que puede adoptar el átomo de oxígeno mayoritario del grupo carbonílico desordenado (O18a). Dicha disposición conduce a que parte de las moléculas de este complejo (52%) sean quirales en estado sólido, puesto que evita que presente una simetría puntual de tipo C_s , que es la asignable al restante 48% de las moléculas (con O18b), que son aquirales. De hecho, este cristal pertenece al grupo polar no centrosimétrico $R3c$, y la corrección de la estructura absoluta se demuestra con el bajo valor del parámetro de Flack (Tabla 9.4).

54·7H₂O

La estructura cristalina de **54**·7H₂O incluye en su celda unidad, además de algunas moléculas de agua desordenadas atrapadas en la red, las especies $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$, $[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$ y acetato libre, en relación molar 2:2:2. Su unidad asimétrica sólo contiene la mitad de dos cationes $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$, un anión $[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$, y un anión acetato libre. En las Figura 9.4 y 9.5 se pueden ver sendas representaciones ORTEP de uno de los dos cationes $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$ y del anión mononuclear $[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$. Las principales distancias y ángulos de enlace se resumen en la Tabla 9.3 y los detalles cristalográficos en la Tabla 9.4.

En el catión $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$, la base de Schiff macrocíclica está bidesprotonada, tal como sucede habitualmente con este ligando en otros complejos,^{1,2,6-7} y actúa como tetranucleante, una nuclearidad también descrita para complejos de cobre con este mismo ligando.⁶⁻⁷

En cada uno de los dos cationes presentes en la celda unidad, los átomos de zinc están unidos a un átomo de nitrógeno amínico y a uno imínico, a un átomo de oxígeno de un grupo fenolato que actúa como puente μ_2 , y a dos correspondientes a grupos acetato puente $\mu_2-\eta^1:\eta^1-O,O'$. Esta disposición lleva a un entorno pentacoordinado N_2O_3 para los átomos de zinc, que poseen una geometría bipiramidal trigonal irregular [$\alpha(Zn11) = 0,76$, $\alpha(Zn12) = 0,75$, $\alpha(Zn21) = 0,72$ y $\alpha(Zn22) = 0,76$], con los átomos de oxígeno fenólico y de nitrógeno amínico en los vértices apicales. Las distancias Zn-O_{fenólico} y Zn-O_{acetato} están dentro del rango esperado,^{4,5} al igual que ocurre con las distancias Zn-N_{imínico} y Zn-N_{amínico}, que son similares a las encontradas en complejos con ligandos acíclicos derivados de trietilentetraamina.⁴

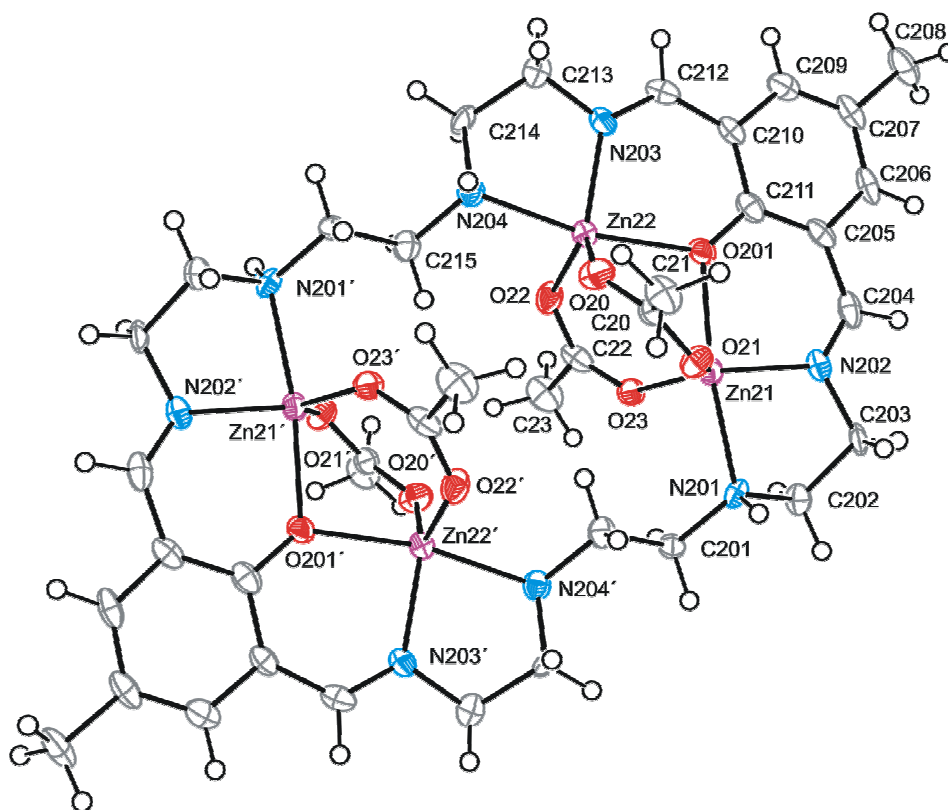


Figura 9.4. Representación ORTEP (probabilidad al 50%) de la estructura molecular de uno de los cationes $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$ presentes en $54 \cdot 7H_2O$. El otro catión presente en la celda unidad es totalmente equivalente, si bien su esquema de etiquetado comienza con 1 como primera cifra.

En el anión $[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$ el ión metálico se halla tetracoordinado en un entorno tetraédrico irregular de átomos de oxígeno, proporcionados por una molécula de agua coordinada y tres aniones acetato monodentados (Figura 9.5). Se debe resaltar que O4

y O6 presentan interacciones de segundo orden con el ión zinc (distancias $Zn3 \cdots O4 = 2,745(7)$ Å y $Zn3 \cdots O6 = 2,548(6)$ Å), y que probablemente pudieran ser responsables de la distorsión del poliedro de coordinación. Las distancias y ángulos de enlace (Tabla 9.3) están de acuerdo con dicha distorsión y las longitudes Zn-O_{acetato} están dentro del rango esperado para complejos de zinc tetracoordinados por grupos carboxilato,⁸ al igual que ocurre con la distancia Zn-O_{agua}.⁹

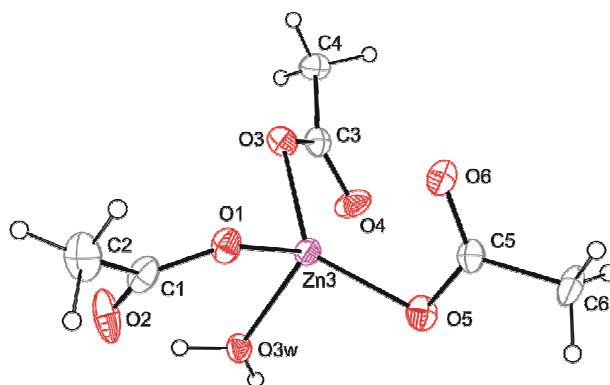


Figura 9.5. Representación ORTEP de la estructura molecular de $[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$. Los elipsoides se han dibujado al 30% de probabilidad.

Tabla 9.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para $54 \cdot 7H_2O$.*

$[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$		$[Zn(OAc)_3(H_2O)]^-$			
Zn11-O13	1,970(5)	Zn21-O23	1,961(5)	Zn3-O5	1,964(5)
Zn11-O11	1,974(5)	Zn21-O21	1,946(5)	Zn3-O3	1,984(5)
Zn11-N102	2,008(5)	Zn21-N202	2,006(6)	Zn3-O1	1,984(5)
Zn11-O101	2,075(5)	Zn21-O201	2,119(5)	Zn3-O3W	2,021(5)
Zn11-N101	2,151(6)	Zn21-N201	2,164(6)		
Zn12-O10	1,981(5)	Zn22-O20	1,983(5)	O5-Zn3-O3	131,3(2)
Zn12-O12	1,996(5)	Zn22-O22	1,970(5)	O5-Zn3-O1	111,9(2)
Zn12-N103	2,012(6)	Zn22-N203	2,024(6)	O3-Zn3-O1	102,6(2)
Zn12-O101	2,097(4)	Zn22-O201	2,092(5)	O5-Zn3-O3W	101,0(2)
Zn12-N104	2,149(5)	Zn22-N204	2,133(6)	O3-Zn3-O3W	110,2(2)
Zn11 \cdots Zn12	3,334(5)	Zn21 \cdots Zn22	3,276(6)	O1-Zn3-O3W	93,7(2)
O13-Zn11-O11	125,69(19)	O21-Zn21-O23	126,1(2)	AcO⁻	
O101-Zn11-N101	171,09(19)	O201-Zn21-N201	169,19(19)	O7-C7	1,280(10)
O10-Zn12-O12	124,3(2)	O22-Zn22-O20	122,8(2)	O8-C7	1,260(9)
O101-Zn12-N104	169,3(2)	O201-Zn22-N204	168,2(2)	O7-C7-O8	124,3(8)
Zn11-O101-Zn12	100,12(18)	Zn22-O201-Zn21	99,95(19)		

*Todos los ángulos y distancias de enlace, incluidos ángulos de torsión y enlace H, se pueden ver en la Tabla 9.3 del CD que se adjunta.

9.2.2 Estudios en disolución

Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de 1H de $52 \cdot 7H_2O$, $53 \cdot 2H_2O$, $54 \cdot 7H_2O$ y $55 \cdot 4H_2O$ se registraron en $DMSO-D_6$. Los datos más significativos se resumen en el apartado experimental (9.3), y los espectros de $52 \cdot 7H_2O$, $54 \cdot 7H_2O$ y $55 \cdot 4H_2O$ se muestran en las Figuras 9.6, 9.7 y 9.8.

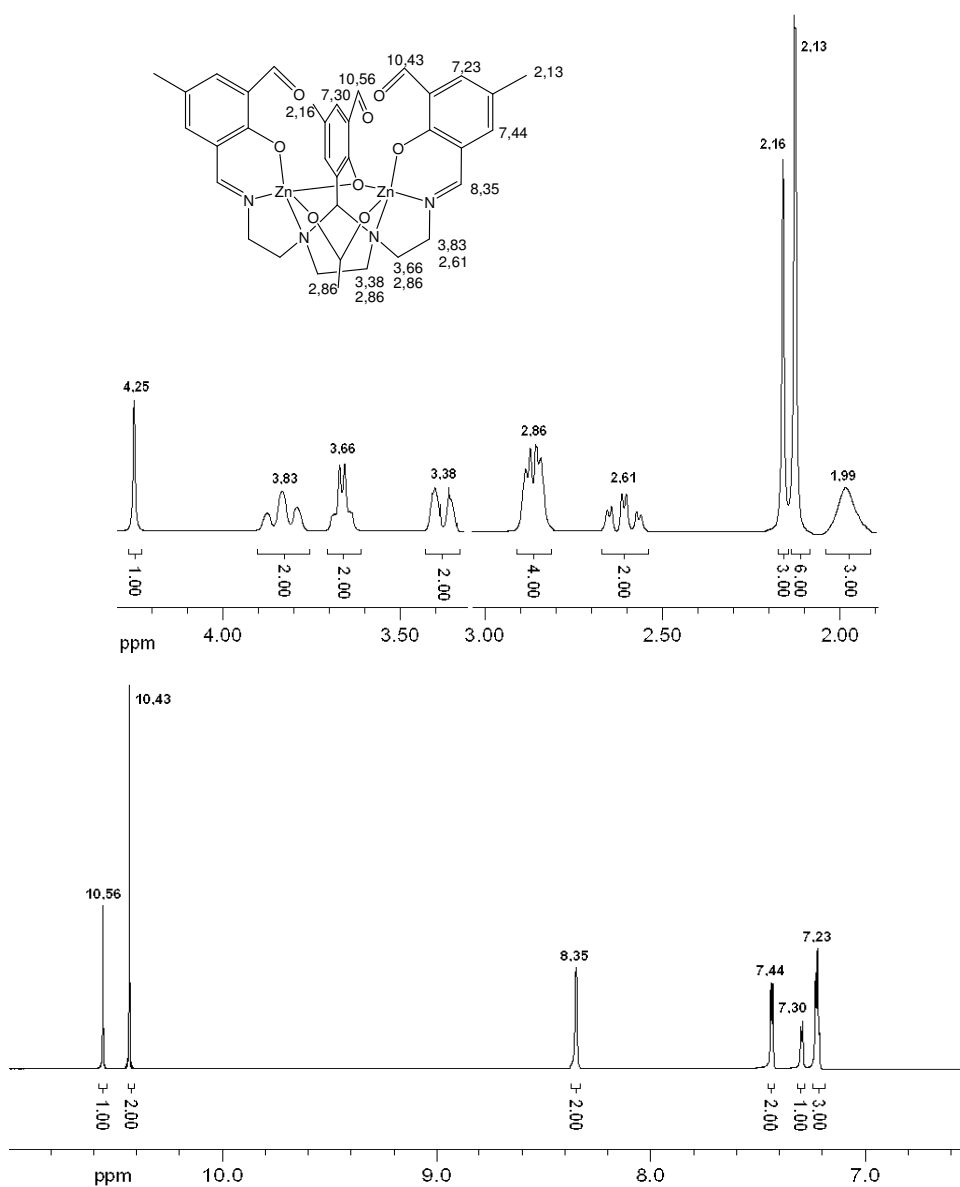


Figura 9.6. Regiones alifática (arriba) y aromática (abajo) del espectro de RMN de 1H de $52 \cdot 7H_2O$ y asignación de sus señales.

De ellos podemos destacar:

1. Todos los complejos muestran un singlete entre 8-9 ppm, que indica que en todos ellos existen ligandos bases de Schiff. Además, la presencia de una señal cercana a los 2 ppm está de acuerdo con la existencia de acetato en todos los compuestos.
2. Los espectros de **52**·7H₂O y **53**·2H₂O muestran dos singletes a aproximadamente 10,4 (2H) y 10,6 (1H) ppm, asignables a tres grupos aldehído libres, dos de ellos químicamente equivalentes. Este hecho, unido a la presencia de un singlete cercano a los 4 ppm (1H), asignable a un hidrógeno imidazolidínico (H17), pone de manifiesto la presencia inequívoca de los ligandos acíclicos en los complejos. Estas señales no aparecen en los espectros de **54**·7H₂O y **55**·4H₂O, lo que sugiere la formación de ligandos resultado de la dicondensación del dialdehído. Además, la no equivalencia química de los grupos alquilo en **52**·7H₂O y **53**·2H₂O también demuestra la tricondensación acíclica de la amina.
3. El espectro de **54**·7H₂O es muy simple en la región aromática (Figura 9.7): muestra dos únicos singletes de intensidad relativa 1:1, de acuerdo con la existencia de cuatro átomos de hidrógeno imínicos y cuatro aromáticos. Además, la observación de las señales correspondientes a los grupos metilo en el espectro sustenta la idea de la preservación del ligando macrocíclico (H₄L⁸)²⁻, aunque no se han podido identificar todos los hidrógenos de la cadena metilénica, probablemente por hallarse ocultos bajo la señal del agua y/o del DMSO.
4. El limitado número de picos observables en el espectro de **55**·2H₂O (Figura 9.8) permite una asignación completa e inequívoca de las señales correspondientes a (L⁹)³⁻. Así, la presencia de los picos asignables a los átomos de H imínicos y del tercbutilo, que ya habían sido observadas en el espectro de **53**·2H₂O, son dos claras evidencias que sustentan la formación de la base de Schiff trifenólica. Un pico adicional a 2,20 ppm revela la presencia de los grupos metilo de los residuos de 2-amino-4-metilfenol de (L⁹)³⁻. Además, el valor de la integral para la señal asignada al grupo metilo del ligando acetato es coherente con la

relación 6:2 para los protones metilo:imínicos y sustenta la fórmula $[Zn_2L^9(OAc)(HOAc)] \cdot 2H_2O$. Las restantes señales, dos singletes y dos dobletes, se hallan a desplazamientos químicos esperados.

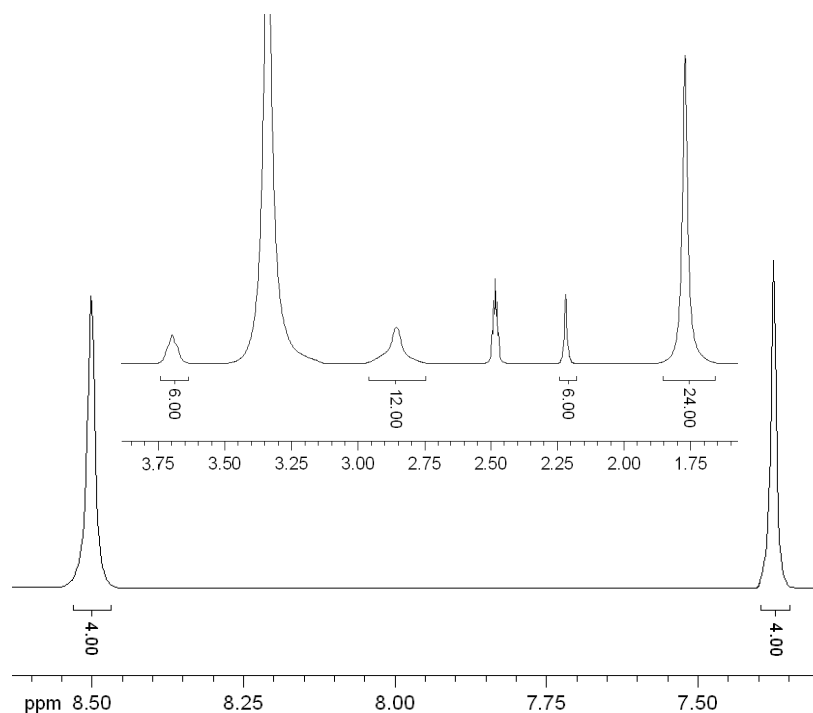


Figura 9.7. Espectro de RMN de 1H de $54 \cdot 7H_2O$ en $DMSO-D_6$: abajo región de los protones aromáticos; arriba región alifática.

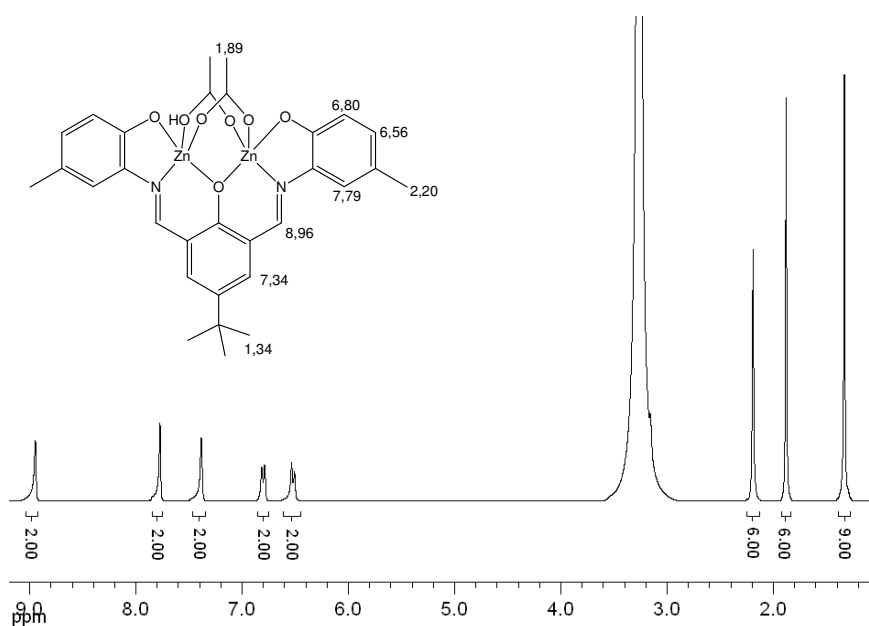


Figura 9.8. Espectro de RMN de 1H de $55 \cdot 2H_2O$ en $DMSO-D_6$ y su asignación.

Espectrometría de masas

Se registraron los espectros de masas (ES^+) de $52 \cdot 7H_2O$, $53 \cdot 2H_2O$, $54 \cdot 7H_2O$ y $55 \cdot 2H_2O$ en metanol/acetonitrilo, resumiéndose la asignación de los picos más significativos en el apartado 9.3. A modo de ejemplo, se puede ver el espectro de $52 \cdot 7H_2O$ en la Figura 9.9.

Los espectros de $52 \cdot 7H_2O$ y $53 \cdot 2H_2O$ muestran picos de intensidad máxima a aproximadamente 793,2 y 921,2 m/z , correspondientes a fragmentos de masa $[Zn_2L^x(OAc) + Na]^+$ (para $x = 5$ ó 7 , respectivamente), lo que resulta indicativo de su estabilidad en disolución.

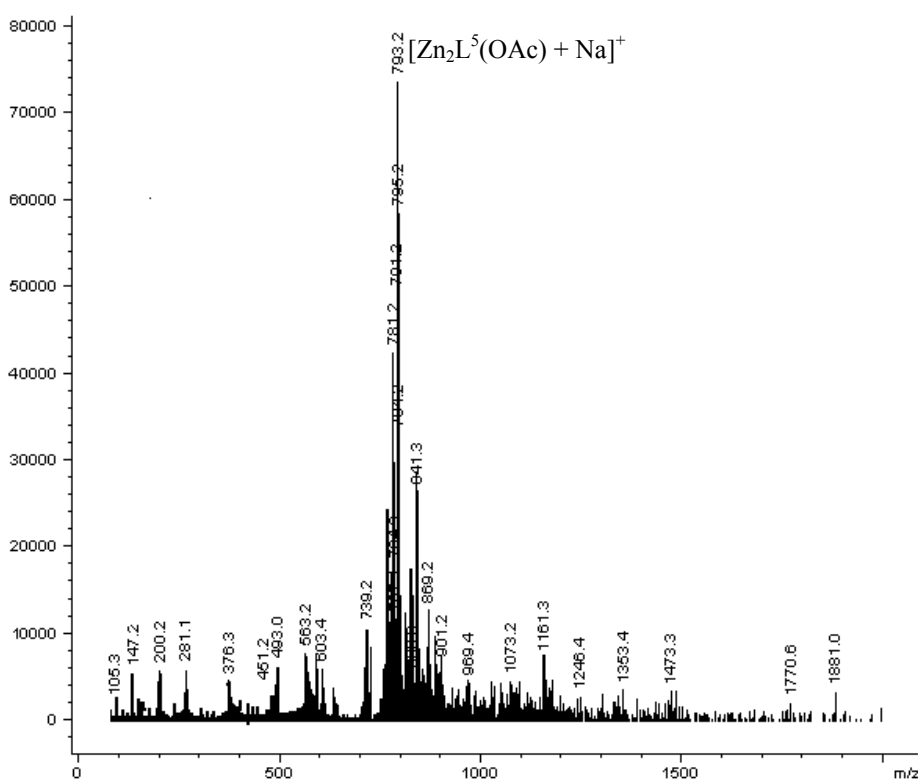


Figura 9.9. Espectro de masas (ES^+) de $52 \cdot 7H_2O$.

El espectro de $54 \cdot 7H_2O$ está dominado por un pico de gran intensidad a 522,1 m/z , que se corresponde con el fragmento $[Zn_4H_4L^8(OAc)_4]^{2+}$. El espectro de $55 \cdot 2H_2O$ sólo muestra un pico de alta intensidad a 663,0 m/z , asignado al fragmento $[Zn_2L^9(OAc)(HOAc)H]^+$. Este resultado avala la formulación propuesta para $55 \cdot 2H_2O$.

9.3 EXPERIMENTAL

9.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión se midieron en un aparato Gallenkamp digital. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR se recogieron, bajo la forma de pastillas de KBr, en un espectrofotómetro Bruker IFS-66v, en el rango de los 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300, utilizando $\text{DMSO-}D_6$ como disolvente. Los espectros de masas (ES^+), se midieron en un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando metanol como disolvente.

9.3.2 Síntesis

Todos los disolventes, $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, trietilentetraamina hidratada, 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído, 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-bencenodicarboxialdehído y 2-amino-4-metilfenol son productos comerciales de alta pureza, que fueron utilizados sin mayor purificación.

52·7H₂O

A una disolución metanólica (20 ml) de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarboxialdehído (0,196 g, 1,20 mmol) en metanol, se le añade trietilentetraamina hidratada (0,058 g, 0,40 mmol), obteniéndose una suspensión aceitosa. Después de aproximadamente 15 minutos de agitación, a dicha suspensión se le añade $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,176 g, 0,80 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante unas 17 h., obteniéndose una disolución amarilla. La concentración a vacío de esta disolución hasta aproximadamente la mitad de su volumen, y la posterior adición de dietiléter da lugar a un sólido de color amarillo, que se filtra, se lava con dietiléter y se seca al aire. La recrystalización de este sólido en una mezcla 1:1 de acetonitrilo:metanol genera cristales de ***52·1,25H₂O·0,5MeCN***, adecuados para difracción de rayos X de monocristal.

9.3 Experimental

Reacciones plantilla similares, empleando las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, pero con relaciones molares 1,5:1:2 ó 1:1:2 (aldehído:amina:sal metálica) conducen a la formación de **52**·6H₂O, aunque sus rendimientos no son tan buenos como los obtenidos para **52**·7H₂O.

52·7H₂O: Rendimiento: 0,20 g (56,0%). Mm: 896,80 gmol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 46,72, H 4,85, N 6,19%; teórico para C₃₅H₅₀N₄O₁₅Zn₂: C 46,83, H 5,57, N 6,24%. EM (ES⁺): *m/z* 793,4 [Zn₂L⁵(OAc) + Na]⁺. IR (KBr, *v*/cm⁻¹): 1635 (C=N), 1673 (C=O)_{aldehído}, 3450 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, *δ* en ppm): 1,99 (s, 3H, CH₃(OAc)); 2,13 (s, 6H, CH₃); 2,16 (s, 3H, CH₃); 2,55-2,66 (m, 2H, 2H3); 2,84-2,87 (m, 4H, 2H2 + 2H1); 3,33-3,41 (m, 2H, 2H1); 3,64-3,69 (m, 2H, 2H2); 3,76-3,88 (m, 2H, 2H3); 4,25 (s, 1H, H17); 7,20-7,23 (m, 3H, 2H8 + H11); 7,30 (s, 1H, H13); 7,44 (s, 2H, 2H6); 8,35 (s, 2H, 2H4); 10,43 (s, 2H, CHO); 10,56 (s, 1H, CHO).

52·6H₂O: Rendimiento: 0,13 g (18%). Mm: 878,80 gmol⁻¹. Color: amarillo, Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 47,22, H 5,02, N 6,41%; teórico para C₃₅H₄₈N₄O₁₄Zn₂: C 47,79, H 5,46, N 6,37%. El resto de datos de la caracterización son exactamente iguales que aquellos correspondientes a **52**·7H₂O.

53·2H₂O

De forma similar a la descrita para **52**·7H₂O, utilizando 2-hidroxi-5-tercbutil-1,3-bencenodicarboxialdehído (0,247 g, 1,20 mmol), trietilentetraamina hidratada (0,058 g, 0,40 mmol) y Zn(OAc)₂(H₂O)₂ (0,176 g, 0,80 mmol), se obtiene **53**·7H₂O. La recristalización de este sólido en una mezcla 1:1 de acetonitrilo:metanol genera cristales de **53**, adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. También en este caso, reacciones plantilla con las mismas condiciones de reacción, pero con relaciones molares 1,5:1:2 ó 1:1:2 (aldehído:amina:sal metálica) conducen a la formación de **53**·6H₂O, asimismo, con menor rendimiento que el obtenido para **53**·2H₂O

53·2H₂O: Rendimiento: 0,24 g (64,3%). Mm: 932,76 gmol⁻¹. Color: Amarillo. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 56,01, H 6,20, N 5,65%; teórico para C₄₄H₅₈N₄O₁₀Zn₂: C 56,61, H 6,22, N 6,00%; EM (ES⁺): *m/z* 921,2 [Zn₂L⁷(OAc) + Na]⁺. IR (KBr, *v*/cm⁻¹): 1635 (C=N), 1676 (C=O)_{aldehído}, 3440 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆,

300 MHz, δ en ppm): 1,19 (s, 9H, CH₃); 1,20 (s, 18H, CH₃); 2,04 (s, 3H, CH₃(OAc)); 2,47-2,61 (m, 2H, 2H₃); 2,86-2,89 (m, 4H, 2H₁ + 2H₂); 3,35-3,44 (m, 2H, 2H₁); 3,62-3,74 (m, 2H, 2H₂); 3,78-3,94 (m, 2H, 2H₃); 4,35 (s, 1H, H₁₇); 7,42 (s, 1H, H₁₁); 7,50 (s, 2H, 2H₈); 7,55 (s, 1H, H₁₃); 7,65 (s, 2H, 2H₆); 8,46 (s, 2H, 2H₄); 10,46 (s, 2H, CHO); 10,62 (s, 1H, CHO).

53·6H₂O: Rendimiento: 0,13 g (30,0%). Mm: 1004,82 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300 °C. Análisis elemental: experimental: C 52,43, H 5,77, N 5,57%; teórico para C₄₄H₆₆N₄O₂₀Zn₂: C 52,55, H 6,57, N 5,57%. El resto de datos de la caracterización son exactamente iguales que aquellos correspondientes a **53·2H₂O**.

54·7H₂O

A una disolución metanólica (60 ml) de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benceno-dicarboxialdehído (0,110 g, 0,67 mmol) se le añade Zn(AcO)₂·2H₂O (0,295 g, 1,34 mmol). A esta disolución amarilla, se le añade trietilentetraamina hidratada (0,098 g, 0,67 mmol), manteniendo su agitación durante unas 10 horas, tras las cuales se deja evaporar al aire a temperatura ambiente. Al cabo de tres días se forman monocristales aptos para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal. La disolución sobrenadante se decanta, y su concentración a vacío rinde un sólido amarillo, cuya caracterización mediante RMN de ¹H permite identificarlo como **52**.

54·7H₂O también puede ser obtenido como sólido pulverulento en un tiempo menor y con mayor rendimiento cuando se utiliza una menor cantidad de metanol (25 ml), se deja evaporar la disolución final durante 12 h. y se precipita por adición de éter. Rendimiento (basado en Zn(OAc)₂(H₂O)₂): 0,14 g (35,1%). Mm: 1489,0 g mol⁻¹. Color: amarillo. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 38,28, H 5,22, N 6,91%; teórico para C₄₆H₈₂N₈O₂₆Zn₅: C 37,07, H 5,51, N 7,52%. EM (ES⁺): *m/z* 522,1 [Zn₄(H₄L⁸)(OAc)₄]⁺². IR (KBr, ν /cm⁻¹): 1647 (C=N), 3419 (OH). RMN de ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 1,74-1,80 (m, 24H, CH₃(OAc)); 2,22 (s, 6H, CH₃); 2,75-2,95 (m, 12H), 3,65-3,75 (m, 6H (H₁-H₃)); 7,36 (s, 4H, 4H₆); 8,49 (s, 4H, 4H₄).

55·2H₂O

A una disolución metanólica (20 ml) que contiene **53·2H₂O** (0,58 g, 0,622 mmol) se le añade 2-amino-4-metilfenol (0,23 g, 1,865 mmol), obteniéndose una suspensión

9.3 Experimental

anaranjada. Dicha suspensión se agita durante 1 h. a temperatura ambiente, generándose una disolución de color rojo intenso. La disolución se concentra a vacío hasta la mitad de su volumen. Al añadirle dietiléter, precipita un sólido de color rojo que se filtra, se lava con dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento: 0,31 g (71,3 %). Mm: 698,8 g mol^{-1} . Color: rojo. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 51,85, H 5,64, N 4,08; teórico para $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9\text{Zn}_2$: C 51,52, H 5,15, N 4,01. EM (ES^+): m/z 663,0 $[\text{Zn}_2\text{L}^9(\text{OAc})(\text{HOAc})\text{H}]^+$. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1615 (C=N), 3429 (OH). RMN de ^1H ($\text{DMSO-}D_6$, 300 MHz, δ en ppm): 1,34 (s, 9H, $\text{H}_3\text{C}_{\text{Bu}}^t$); 1,89 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{OAc})$); 2,20 (s, 6H, CH_3); 6,56 (d, 2H, 2H8); 6,80 (d, 2H, 2H9); 7,34 (s, 2H, 2H2); 7,79 (s, 2H, 2H6); 8,96 (s, 2H, H4).

9.3.3 Difracción de RX

Los datos cristalográficos correspondientes a $\mathbf{52} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN}$ y $\mathbf{53}$ se recogieron a 100 K en un difractor APEX-II CCD Bruker, y los de $\mathbf{54} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 120 K en un difractor Smart CCD-1000. En los tres casos se ha utilizado radiación monocromada Mo- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). El tratamiento de los datos, con correcciones para los efectos de Lorentz y polarización, se realizó utilizando el software XPREP.¹⁰ Los detalles de la toma de los datos se resumen en la Tabla 9.4.

La estructura de $\mathbf{54} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue identificada como la de una macla no merohédrica usando RLATT. Las reflexiones recogidas se procesaron con el programa CELLNOW, que encontró dos componentes en la macla. La corrección de absorción se aplicó usando TWINABS.¹¹ Los refinados finales se realizaron con todas las reflexiones únicas, usando el formato HKLF 5 en SHELXL-97.¹² La relación entre los dos componentes de la macla es de aproximadamente 0,73:0,27.

Las correcciones de absorción de tipo multi-scan para $\mathbf{52} \cdot 1,25\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN}$ y $\mathbf{53}$ fueron realizadas con la ayuda del programa SADABS.¹³ En el caso de $\mathbf{53}$, la contribución de la densidad electrónica de las moléculas de disolvente desordenadas (metanol, acetonitrilo y/o agua) hubo de ser eliminada de los factores de estructura usando SQUEEZE.¹⁴ Una vez eliminada esta contribución, los datos convergen hacia valores de los factores R y parámetros de error significativamente mejores que aquellos obtenidos en todos los intentos realizados para modelizar el desorden del disolvente. Se encontraron en

la celda unidad de **53** más de once huecos ($2594,5 \text{ \AA}^3$, 25,3% del volumen), pero sólo dos de ellos, alrededor de dos posiciones especiales, fueron significativos. Estos dos huecos son de aproximadamente 1207 \AA^3 , equivalentes a 90 electrones cada uno, por lo que es difícil determinar la naturaleza de las moléculas de disolvente, especialmente para este tipo de complejos, que normalmente favorecen un intrincado esquema de enlaces de hidrógeno y una solvatación considerable.⁴ A pesar de estos inconvenientes, la calidad del refinado parece razonable, ya que estos datos permiten determinar la estructura molecular de este complejo, la cual está claramente definida y es muy similar para ambas moléculas de complejo encontradas en la unidad asimétrica (Tabla 9.2).

Tabla 9.4. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos **52**·2,5H₂O·0,5MeCN-**54**·7H₂O.

	52 ·1,25H ₂ O·0,5MeCN	53	54 ·7H ₂ O
Fórmula empírica	C ₃₆ H _{39,83} N _{4,50} O _{9,25} Zn ₂	C ₄₄ H ₅₄ N ₄ O ₈ Zn ₂	C ₄₆ H ₇₆ N ₈ O ₂₆ Zn ₅
Peso molecular	814,30	897,65	1484,00
Sistema cristalino	Trigonal	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>R3c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
Dimensiones (mm ³)	0,26 x 0,10 x 0,08	0,67 x 0,15 x 0,04	0,34 x 0,12 x 0,07
Color, hábito	Amarillo, prisma	Amarillo, prisma	Amarillo, lámina
<i>T</i> (K)	100	100	120
<i>a</i> (Å)	27,3374(8)	25,816(2)	15,363(2)
<i>b</i> (Å)	27,3374(8)	13,0040(11)	15,466(2)
<i>c</i> (Å)	26,3641(7)	31,171(3)	16,084(2)
α (°)	90	90	73,622(2)
β (°)	90	102,008(4)	65,784(2)
γ (°)	120	90	63,607(2)
Volumen (Å ³)	17063,1(13)	10235,6(15)	3098,7(7)
<i>Z</i>	18	8	2
Coef. absorción (mm ⁻¹)	1,324	0,985	1,993
Nº total de refl. medidas	228502	73831	63209
Reflexiones únicas	7725 [<i>R</i> _{int} = 0,0630]	14778 [<i>R</i> _{int} = 0,0950]	10741 [<i>R</i> _{int} = 0,0626]
Datos/restric./parám.	7728 / 1 / 498	14778 / 0 / 1080	10741 / 0 / 790
Parámetro Flack	-0,008(9)	-	-
Índices <i>R</i>	<i>R</i> ₁ = 0,0344,	<i>R</i> ₁ = 0,0756,	<i>R</i> ₁ = 0,0601,
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>wR</i> ₂ = 0,0829	<i>wR</i> ₂ = 0,1777	<i>wR</i> ₂ = 0,1872
Índices <i>R</i>	<i>R</i> ₁ = 0,0440,	<i>R</i> ₁ = 0,1425,	<i>R</i> ₁ = 0,1139,
(todos los datos)	<i>wR</i> ₂ = 0,0861	<i>wR</i> ₂ = 0,1989	<i>wR</i> ₂ = 0,1777

9.4 Bibliografía

Las tres estructuras fueron resueltas mediante la combinación de métodos directos, usando SHELXS-97¹² o DIRDIF99,¹⁵ y refinadas en F^2 usando el programa SHELXL-97,¹² vía WinGX.¹⁶ En todos los complejos, los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, pero algunos átomos correspondientes a posiciones desordenadas o moléculas de disolvente con ocupaciones parciales se trataron isotrópicamente.

Para todos los compuestos, los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono se incluyeron en el modelo en posiciones calculadas geoméricamente, y se refinaron en un modelo flotante usando parámetros por defecto de SHELXL,¹² mientras que aquellos unidos a átomos de oxígeno o nitrógeno se encontraron en los mapas de Fourier. Estas posiciones se estudiaron con especial cuidado para **54**·7H₂O, a fin de determinar la naturaleza neutra o iónica de cada una de las especies. Las coordenadas de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de nitrógeno u oxígeno fueron refinadas libremente, pero sus parámetros isotrópicos termalés fueron fijados en 1,2 veces el equivalente isotrópico del átomo al que están unidos. Sin embargo, esto no siempre fue posible para los átomos desordenados o con baja ocupación correspondientes a moléculas de agua del disolvente, así que varios átomos de hidrógeno no pudieron ser encontrados.

La simetría $R3c$ deducida del análisis estadístico de los datos recogidos para **52**·1,25H₂O·0,5MeCN fue confirmada por el exitoso refinado en este grupo espacial no centrosimétrico. La corrección de la estructura absoluta se demuestra por el bajo parámetro de Flack,¹⁷ $x = -0,008(9)$.

9.4 BIBLIOGRAFÍA

1. I. A. Kahwa, J. Selbin, T. C. Y. Hsieh, R. A. Laine, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *118*, 179.
2. H. Sakiyama, K. Tokuyama, Y. Matsumura, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2329.
3. I. A. Kahwa, F. R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *148*, 273.
4. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
5. H. Montgomery, E. C. Lingafelter, *Acta Cryst.*, **1963**, *C16*, 748.
6. H. Sakiyama, K. Motoda, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.*, **1991**, 1133.

7. K. Motoda, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 3419.
8. W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *Acta Cryst.*, **1986**, C42, 1701.
9. T. Ishioka, A. Murata, Y. Kitagawa, K. T. Nakamura, *Acta Cryst.*, **1997**, C53, 1029.
10. XPREP, *Reciprocal space exploration*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2007**.
11. G. M. Sheldrick, TWINABS, University of Göttingen, Germany, **2002**.
12. G. M. Sheldrick, SHELX-97 (SHELXS 97 and SHELXL 97), *Programs for Crystal Structure Analyses*, University of Göttingen, Germany, **1998**.
13. G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
14. (a) A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, C34. (b) A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.
15. P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, *Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen, The Netherlands, **1999**.
16. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837.
17. H. D. Flack, *Acta Cryst.*, **1983**, A39, 876.

ACETATO-COMPLEJOS TRINUCLEARES DERIVADOS DE H_4L^{10} . REACTIVIDAD EN MEDIO BÁSICO

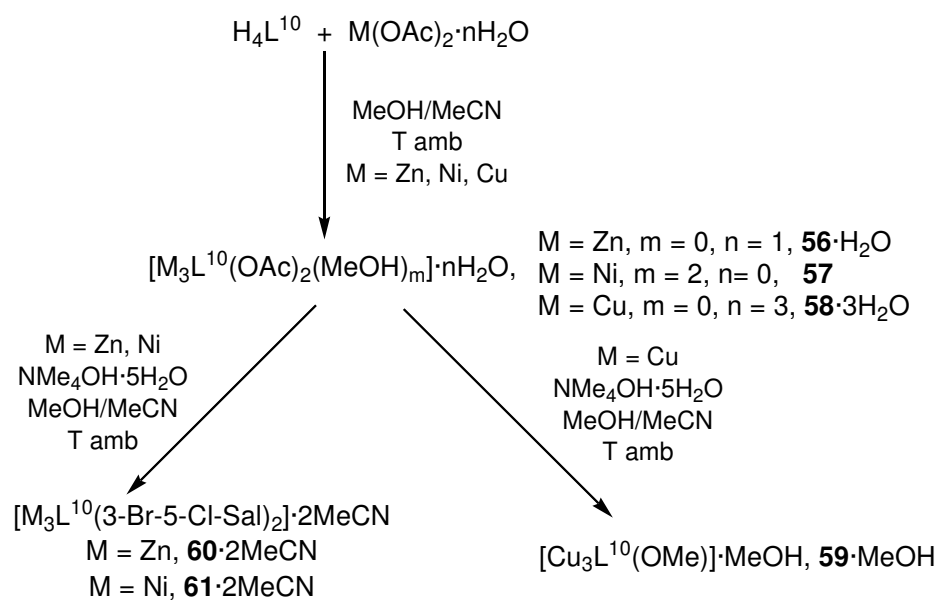
Dado nuestro interés en incrementar la nuclearidad de los complejos, y los resultados presentados hasta el momento, como nueva alternativa, se optó por aumentar la compartimentalidad de los ligandos seleccionando, en este caso, una poliamina de mayor longitud y capacidad dadora. Así, en este capítulo se describe la síntesis de acetato-complejos metálicos de la base de Schiff H_4L^{10} , derivada de la tetracondensación de pentaetilenhexamina y 3-bromo-5-cloro-2-hidroxibenzaldehído.

Su diseño se ha basado, no sólo en la presencia de dos anillos imidazolidínicos que, como hemos visto, parecen favorecer el acoplamiento ferromagnético entre átomos metálicos puenteados por los mismos, sino en que puede considerarse como potencialmente trinucleante, merced a sus tres compartimentos distribuidos linealmente. Se trata ésta, de una disposición espacial poco habitual,¹ ya que los ligandos trinucleantes descritos son usualmente de tipo podal,² y, aunque existen numerosos complejos trinucleares en la bibliografía, su obtención no viene predeterminada por un único ligando rígido tricompartmental lineal.

Adicionalmente, se discutirán los estudios realizados a fin de analizar la reactividad de los acetato-complejos obtenidos, en medio básico, así como los intentos llevados a cabo para conectar las unidades trinucleares a través de ligandos dicarboxílicos.

10.1 SÍNTESIS

Como se acaba de mencionar, se ha procedido a la síntesis de acetato-complejos de H_4L^{10} y, posteriormente, al estudio de su reactividad en medio básico, de acuerdo con lo expuesto en el Esquema 10.1.



Esquema 10.1. Síntesis de los acetato-complejos de H_4L^{10} y reactividad en medio básico.

Así pues, la interacción de H_4L^{10} con acetatos de zinc(II), níquel(II) y cobre(II) en relación molar 1:3, y de acuerdo con los procedimientos que se describirán en el epígrafe experimental (10.3.2), ha permitido aislar los complejos $[Zn_3L^{10}(OAc)_2] \cdot H_2O$, **56**· H_2O , $[Ni_3L^{10}(OAc)_2(MeOH)_2]$, **57** y $[Cu_3L^{10}(OAc)_2] \cdot 3H_2O$, **58**· $3H_2O$. Sin embargo, la misma reacción con acetato de cobalto(II) ha generado un producto cuya caracterización no ha sido posible.

Posteriormente, estos tres acetato-complejos fueron tratados con $NMe_4OH \cdot 5H_2O$, a fin de estudiar su reactividad en medio básico y en contacto con aire. En el caso del complejo de cobre, de la mezcla de reacción se pudo separar $[Cu_3L^{10}(OMe)_2] \cdot MeOH$, **59**· $MeOH$, bajo la forma de monocristales, mientras que para los compuestos de zinc y níquel, los productos obtenidos no pudieron ser caracterizados satisfactoriamente. Así, el espectro de RMN de 1H del compuesto derivado del complejo de zinc demuestra que existe mezcla de productos. A pesar de ello, se procedió a evaporar lentamente las disoluciones básicas derivadas de los compuestos de zinc(II) y níquel(II), lo que permitió aislar

monocristales que resultaron corresponder a $[Zn_3L^{10}(3-Br-5-Cl-Sal)_2] \cdot 2MeCN$, **60**·2MeCN, y $[Ni_3L^{10}(3-Br-5-Cl-Sal)_2] \cdot 2MeCN$, **61**·2MeCN, (3-Br-5-Cl-Sal = 3-bromo-5-clorosalicilato), subproductos consecuencia de algún proceso de hidrólisis en sendas mezclas de reacción.

Siguiendo la línea de trabajo planteada, y una vez corroborada la capacidad trinucleante de H_4L^{10} , también se ha intentado conectar estas unidades trinucleares a través de ligandos dicarboxilato, según procedimientos similares a los seguidos en el Capítulo 8 para las unidades dinucleares derivadas de H_3L^x ($x = 1,3$). De forma que, se han probado diversos procedimientos de síntesis a partir de mezclas de H_4L^{10} , acetilacetatos metálicos y ácido tereftálico o malónico en relaciones molares 1:3:2. Desafortunadamente, todos ellos carecieron de éxito, al no poder llegar a caracterizarse satisfactoriamente ninguno de los productos obtenidos.

10.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los complejos **56**·H₂O, **57**, **58**·3H₂O y **59**·MeOH fueron caracterizados por técnicas analíticas, espectroscópicas y espectrométricas. La recristalización de una muestra microcristalina de **57** en metanol/acetonitrilo dio lugar a cristales de **57**·2MeCN·2MeOH, mientras que la lenta evaporación de mezclas de reacción anteriormente descritas permitió aislar monocristales de **59**·2MeOH, **60**·2MeCN y **61**·2MeCN, aptos para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X. Además, se han llevado a cabo estudios magnéticos sobre muestras de **57** y **59**·MeOH.

10.2.1 Estudios en estado sólido

Espectroscopia IR

Se registraron los espectros de los complejos **56**·H₂O, **57**, **58**·3H₂O (Figura 10.1) y **59**·2MeOH en la región de los 400-4000 cm⁻¹, en forma de pastillas de KBr. La asignación de las principales bandas se recoge en el apartado 10.3.2 del presente capítulo.

La información que se puede extraer de los mismos sugiere, una vez más, la coordinación del ligando a los iones metálicos a través de los átomos de nitrógeno imínicos y la hidratación de los complejos para $56 \cdot H_2O$ y $58 \cdot 3H_2O$.

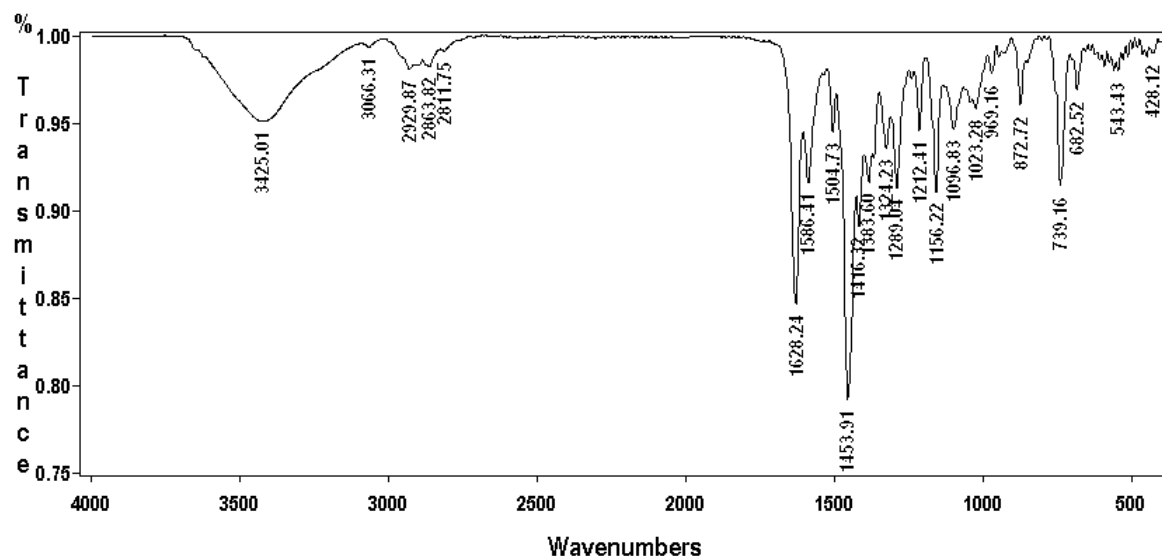


Figura 10.1. Espectro IR (cm^{-1}) de $58 \cdot 3H_2O$.

Difracción de RX de monocristal

Se han resuelto las estructuras cristalinas de $57 \cdot 2MeCN \cdot 2MeOH$, $59 \cdot MeOH$, $60 \cdot 2MeCN$ y $61 \cdot 2MeCN$, a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el epígrafe 10.3.2.

$57 \cdot 2MeCN \cdot 2MeOH$

La unidad asimétrica de estos cristales contiene, además de una molécula de acetonitrilo y otra de metanol como solvatos, la mitad de una molécula del complejo neutro $[Ni_3L^{10}(OAc)_2(MeOH)_2]$, cuya otra mitad se genera a partir de la operación de simetría: $x, y, -z + 3/2$, correspondiente a un eje de orden dos que atraviesa el átomo metálico central. La Figura 10.2 ilustra la estructura molecular de **57**, cuyas distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 10.1, en tanto que los correspondientes datos cristalográficos se resumen en la Tabla 10.4.

El complejo trinuclear, de perfecta simetría C_{2v} , contiene un ligando tricompartmental tetradeprotonado $(L^{10})^{4-}$, y dos aniones acetato coordinados como puentes μ_2 monoatómicos, que conectan el ión metálico central con los dos terminales.

Estos últimos completan sus esferas de coordinación merced a una molécula de metanol coordinada sobre cada uno de ellos. Así, el ligando H_4L^{10} actúa pues del modo esperado, es decir tetraaniónico, decadentado y tricompartmental, ya que presenta tres cavidades N_2O_2 , que conectan los tres centros metálicos a través de los átomos de oxígeno fenólico de los dos brazos centrales y de los dos fragmentos NCN imidazolidínicos presentes. Dos de los compartimentos (los más externos) son equivalentes, con un átomo de nitrógeno amínico, otro imínico y dos átomos de oxígeno fenólicos de sendos anillos bencénicos como dadores, mientras que el compartimento central dispone de dos átomos de nitrógeno amínicos y dos de oxígeno de tipo fenólico. En cada una de estas cavidades se aloja un ión níquel(II), que se presentan hexacoordinados N_2O_4 , al completar sus entornos coordinativos pseudo-octaédricos con los ligandos exógenos acetato puente y metanol terminal, ya mencionados. Esto, y la disposición lineal de los átomos de níquel se aprecian más fácilmente en la Figura 10.3.

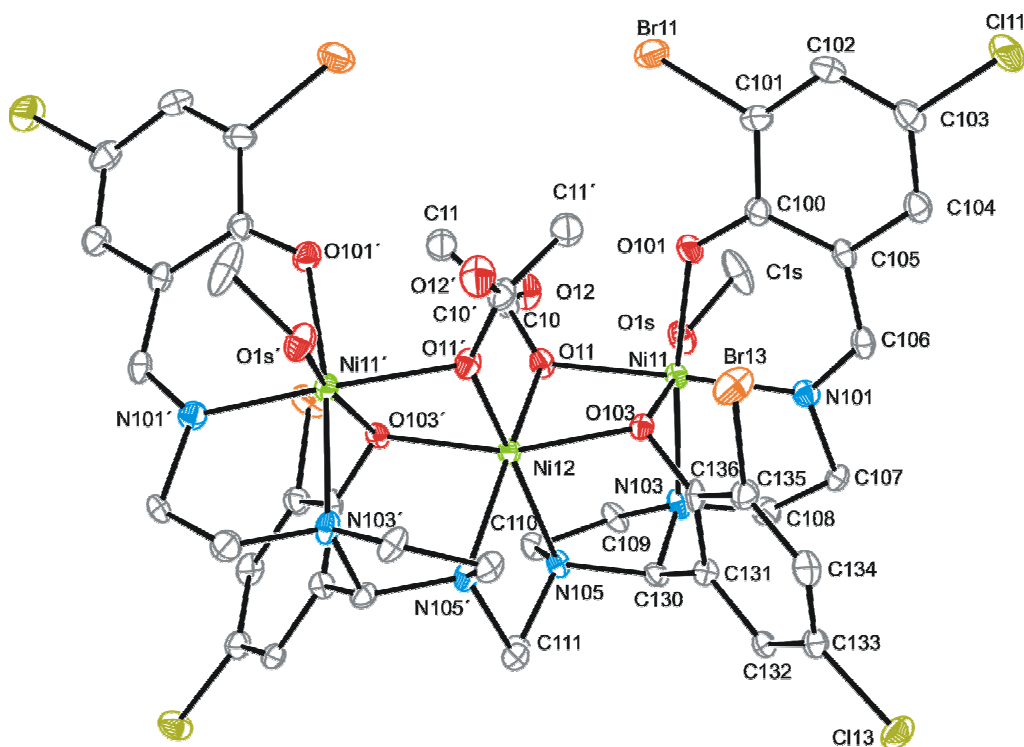
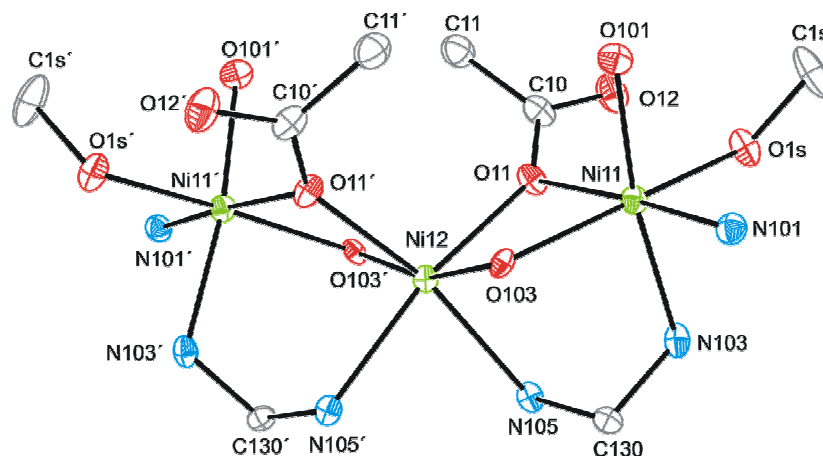


Figura 10.2. Representación ORTEP de **57** (40% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. $z = -x, y, -z+3/2$.

Tabla 10.1. Principales parámetros geométricos para **57**·2MeCN·2MeOH.*

Ni11-O101	1,995(5)	Ni12-O103	2,015(4)	N101-Ni11-O11	174,1(2)	O103'-Ni12-O103	162,7(3)
Ni11-N101	1,996(6)	Ni12-O11	2,126(5)	O101-Ni11-N103	171,1(2)	O11-Ni12-N105'	165,85(19)
Ni11-O11	2,062(5)	Ni12-N105	2,270(6)	O103-Ni11-O1S	167,65(19)		
Ni11-O103	2,118(5)						
Ni11-N103	2,119(6)			Ni11-O11-Ni12	98,69(19)	Ni11-O103-Ni12	100,49(19)
Ni11-O1S	2,130(5)	Ni11...Ni12	3,178(5)				

*Todos las demás distancias de enlace se pueden ver en la Tabla 10.1 del CD que se adjunta. ' = -x, y, -z+3/2

**Figura 10.3.** Entornos coordinativos de los átomos de níquel en **57**.

59·MeOH

Aunque la estructura molecular de **59** (Figura 10.4) muestra ciertas similitudes con la de **57**, sus diferencias la hacen merecedora de un estudio particularizado, y para la cual las principales distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla 10.2, mientras los datos cristalográficos aparecen resumidos en la Tabla 10.4.

La celda unidad de **59**·MeOH consta de moléculas neutras de $[\text{Cu}_3\text{L}^{10}(\text{OMe})_2]$, y de metanol como solvato. También en este caso la base de Schiff actúa alojando en sus tres cavidades un átomo de cobre, pero, en este caso, se comporta como $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}_2$ dadora, ya que Cu12 sólo se coordina a los dos átomos de nitrógeno amínicos de la cavidad central, sin unirse propiamente a los dos oxígenos fenólicos puente (O103 y O104), ya que $d(\text{Cu12-O103}) = 2,362(4) \text{ \AA}$ y $d(\text{Cu12-O104}) = 2,313(4) \text{ \AA}$, son indicativas de interacciones de segundo orden. Las esferas de coordinación de los tres centros metálicos se completan mediante dos ligandos metanolato externos que actúan como puente entre las parejas $\text{Cu11}\cdots\text{Cu12}$ y $\text{Cu12}\cdots\text{Cu13}$. De este modo, estas parejas de iones se encuentran

doblemente puenteadas a través del fragmento NCN de la base de Schiff y del átomo de oxígeno del ligando metanolato exógeno puente (Figura 10.5).

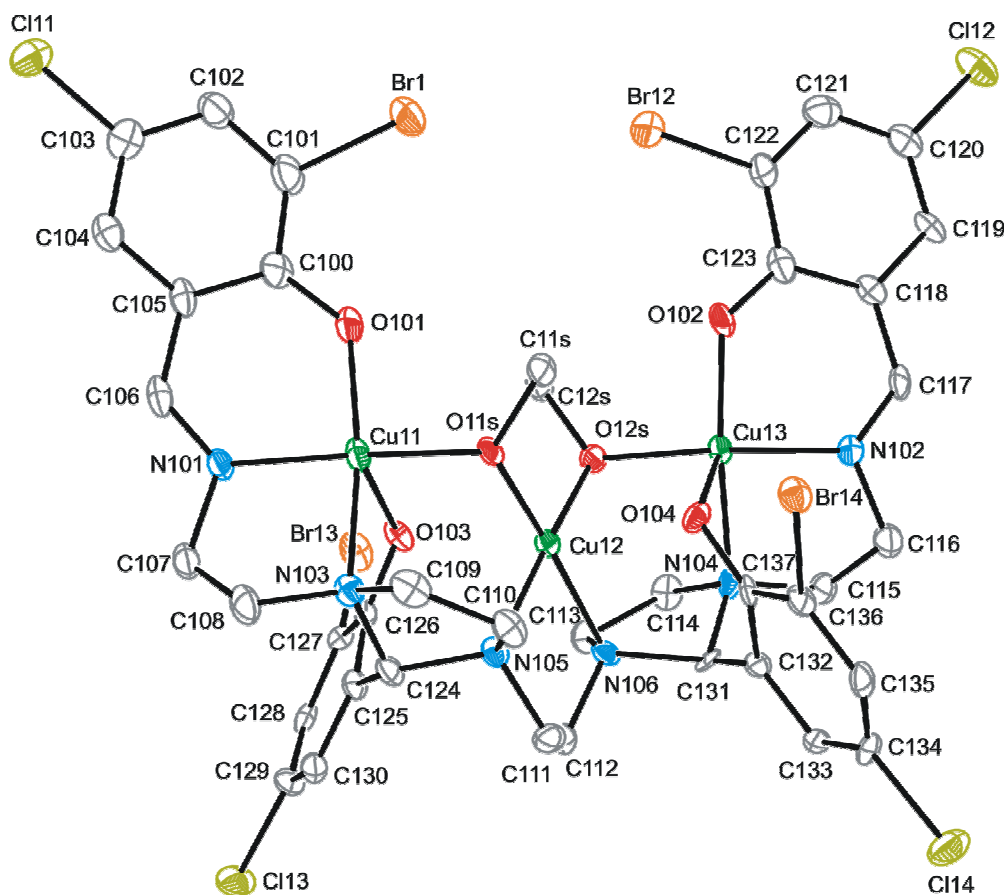


Figura 10.4. Representación estándar ORTEP de **59** (40% de probabilidad), omitiendo los átomos de hidrógeno, por claridad.

Tabla 10.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más significativos para **59**·MeOH.*

Cu11-O11S	1,910(4)	Cu13-O12S	1,893(4)	Cu12-O11S	1,937(4)
Cu11-O101	1,930(5)	Cu13-O102	1,927(5)	Cu12-O12S	1,948(4)
Cu11-N101	1,948(5)	Cu13-N102	1,946(5)	Cu12-N105	2,119(5)
Cu11-N103	2,174(5)	Cu13-N104	2,180(5)	Cu12-N106	2,139(6)
Cu11-O103	2,205(5)	Cu13-O104	2,207(4)		
Cu12...Cu13		Cu11...Cu12			
O11S-Cu11-N101	166,4(2)	O12S-Cu13-N102	166,0(2)	O12S-Cu12-N105	173,16(19)
O101-Cu11-N103	163,6(2)	O102-Cu13-N104	164,4(2)	O11S-Cu12-N106	172,3(2)
		Cu11-O11s-Cu12	107,7(2)	Cu12-O12s-Cu13	106,5(2)

*Todas las distancias y ángulos de enlace, incluidos ángulos de torsión y esquema de enlace hidrógeno se pueden ver en la Tabla 10.2 del CD que se adjunta.

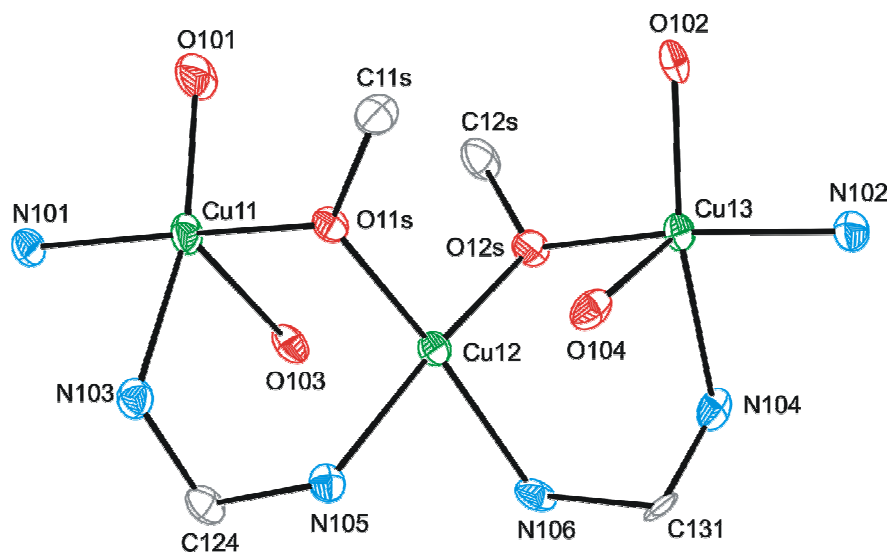


Figura 10.5. Representación ORTEP de los entornos coordinativos de los iones cobre(II) en **58**.

Cu11 y Cu12 se encuentran así en entornos pentacoordinados N_2O_3 , cuyos valores del parámetro τ [$\tau(\text{Cu11}) = 0,047$; $\tau(\text{Cu13}) = 0,027$] indican que los poliedros de coordinación son claramente pirámides de base cuadrada, con las posiciones apicales ocupadas por los átomos de oxígeno fenólico correspondientes a los brazos interiores, generando éstos además los enlaces $\text{Cu-O}_{\text{fenólico}}$ más largos. Por su parte, el ión metálico central se puede decir que se hallan un entorno tetracoordinado N_2O_2 plano cuadrado relativamente poco distorsionado.

60·2MeCN y **61**·2MeCN

La Figura 10.6 contiene una representación ORTEP de **60** y la 10.7 muestra el entorno de coordinación de sus átomos metálicos. Del mismo modo, en la Figura 10.8 aparece una visión ORTEP de **61** y en la 10.9 se muestra ampliado el entorno de coordinación de los átomos de níquel. Las distancias y ángulos de enlace de ambas estructuras se comparan en la Tabla 10.3, en tanto que los correspondientes datos cristalográficos se resumen en la Tabla 10.4.

Ambos complejos incluyen un átomo metálico en cada una de las cavidades N_2O_2 de la base de Schiff, con la salvedad de que en **60** uno de los átomos de zinc (Zn13) no se puede considerar como propiamente coordinado al átomo de oxígeno fenólico O104, al distar casi 2,45 Å. En este caso, los dos aniones 3-Br-5-Cl-salicilato presentes en ambos complejos permiten alcanzar la neutralidad eléctrica, actuando como ligandos exógenos, completando así las esferas de coordinación de los iones metálicos. Estos aniones se

coordinan en un modo $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$: el átomo de oxígeno del grupo formilo se comportan como puente μ_2 entre el ión central y uno externo, en tanto que el átomo de oxígeno del fenolato (O10 u O20) actúa como dador terminal del ión metálico más externo. Todo ello conduce a esferas de coordinación N_2O_4 , con distancias y ángulos de enlace entre los tres centros metálicos que están de acuerdo con geometrías octaédricas distorsionadas,³⁻⁴ salvo como ya se indicó, la de Zn13 en **60**. Este átomo se halla en un entorno N_2O_3 , con un valor de parámetro $\tau = 0,08$, indicativo de una geometría de pirámide de base cuadrada, con O20 situado en la posición apical.

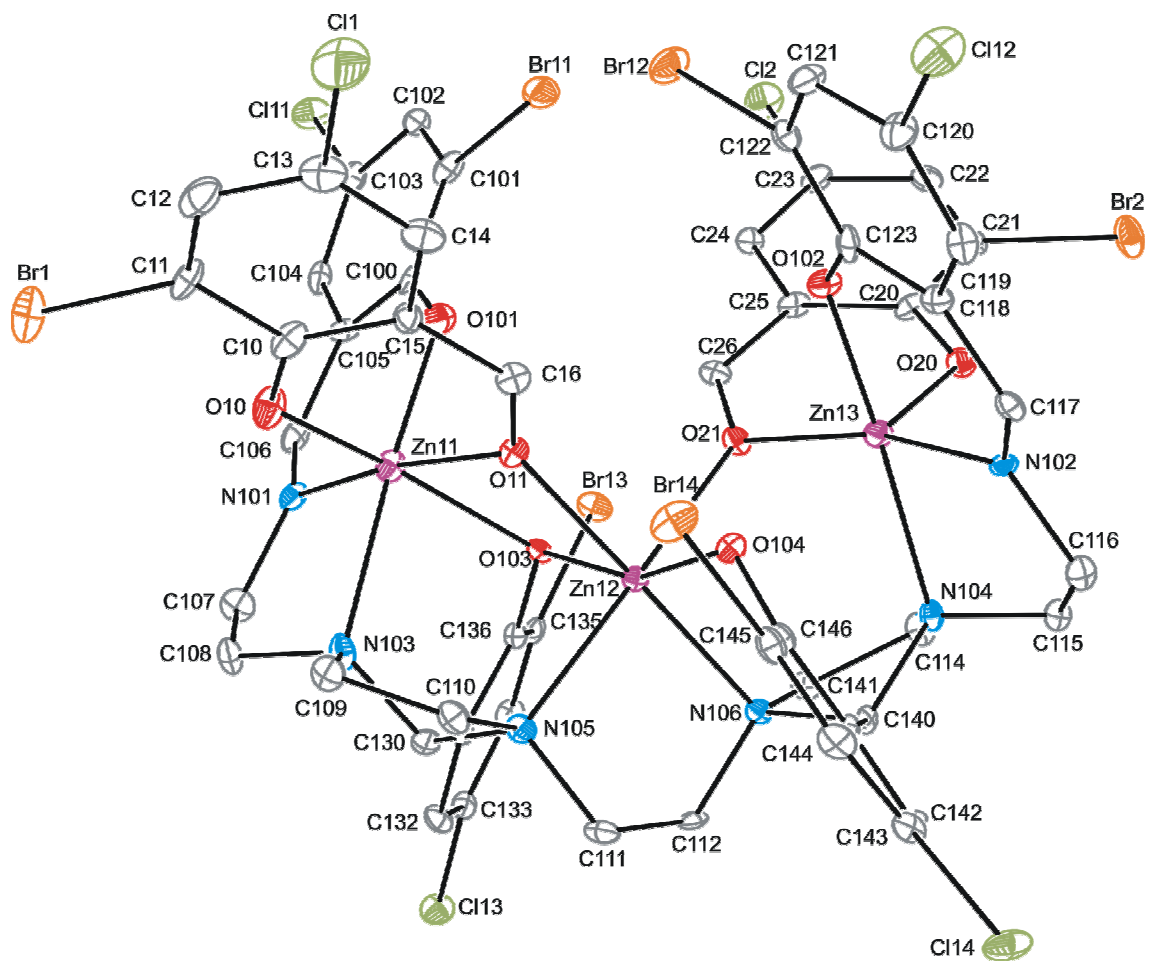


Figura 10.6. Una visión ORTEP de **60**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides han sido dibujados al 40% de probabilidad.

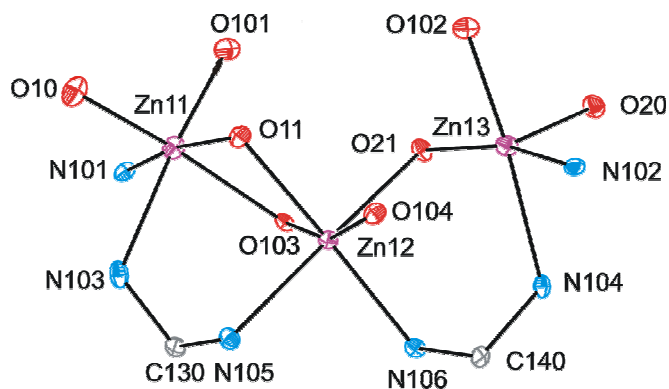


Figura 10.7. Entornos coordinativos de los átomos de zinc en **60**.

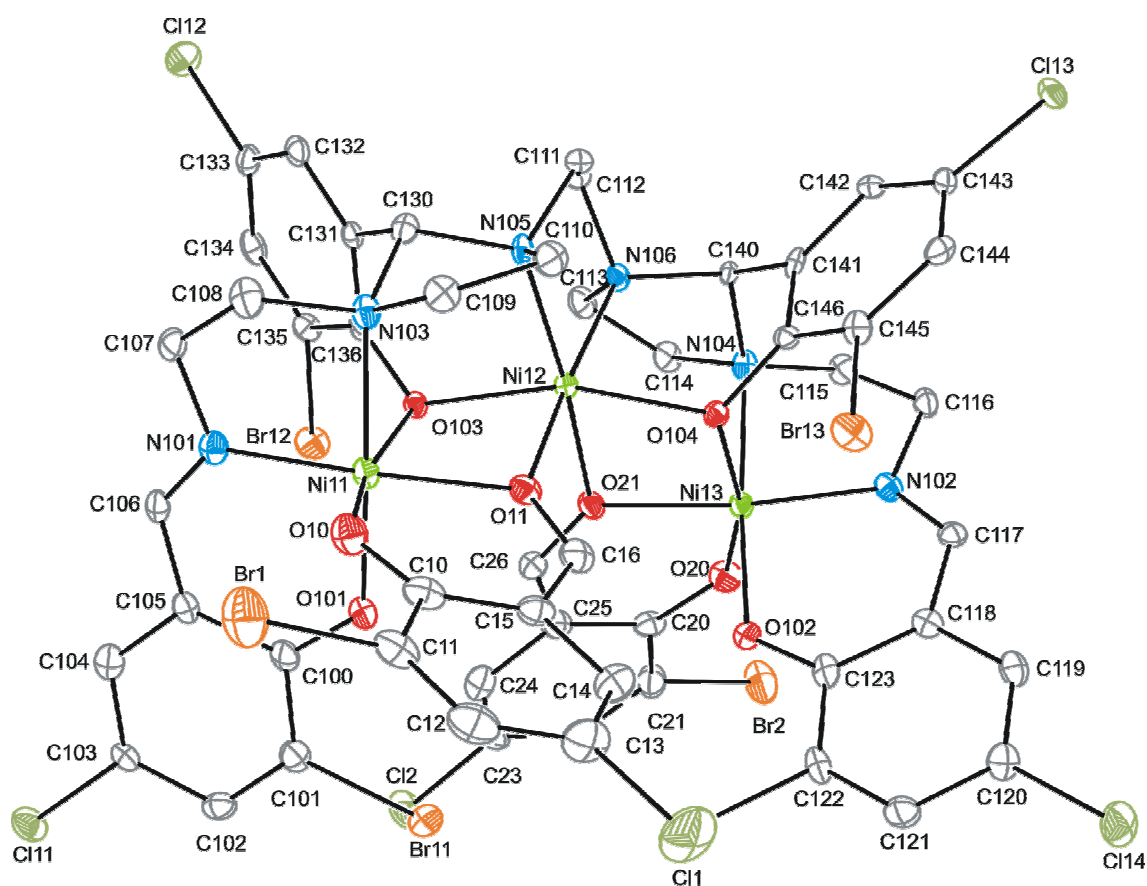


Figura 10.8. ORTEP de **61** (40% de probabilidad) omitiendo los átomos de hidrógeno.

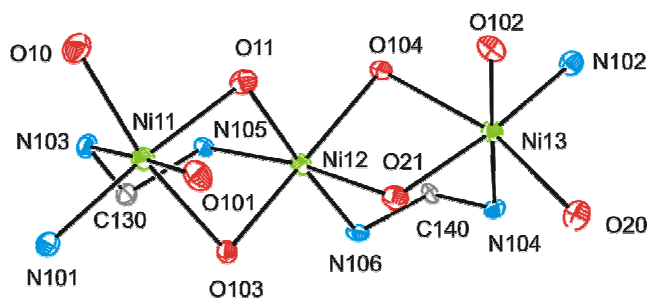


Figura 10.9. Esferas de coordinación de los átomos de níquel en **61**.

Tabla 10.3. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **60**·2MeCN y **61**·2MeCN.*

60				61			
Zn11-O101	1,958(5)	Zn13-O102	1,972(5)	Ni11-O101	1,962(4)	Ni13-N102	1,961(5)
Zn11-N101	2,020(6)	Zn13-N102	1,995(6)	Ni11-N101	1,969(5)	Ni13-O102	1,973(4)
Zn11-O10	2,055(5)	Zn13-O21	2,048(5)	Ni11-O11	2,006(4)	Ni13-O21	1,989(4)
Zn11-O11	2,073(5)	Zn13-O20	2,074(5)	Ni11-O10	2,032(4)	Ni13-O20	2,081(4)
Zn11-O103	2,234(5)	Zn13-N104	2,261(6)	Ni11-N103	2,141(5)	Ni13-N104	2,151(5)
Zn11-N103	2,278(6)			Ni11-O103	2,146(4)	Ni13-O104	2,225(4)
Zn12-O104	2,008(5)			Ni12-O104	2,013(4)		
Zn12-O103	2,028(5)			Ni12-O103	2,028(4)		
Zn12-O11	2,160(5)	Zn11···Zn12	3,191(6)	Ni12-O21	2,067(4)	Ni11···Ni12	3,080(5)
Zn12-O21	2,161(5)	Zn12···Zn13	3,252(6)	Ni12-O11	2,075(4)	Ni12···Ni13	3,107(5)
Zn12-N106	2,182(6)			Ni12-N106	2,133(5)		
Zn12-N105	2,196(6)			Ni12-N105	2,140(5)		
O101-Zn11-N103	173,0(2)	N102-Zn13-O21	169,7(2)	O101-Ni11-N103	177,9(2)	O102-Ni13-N104	175,8(2)
N101-Zn11-O11	171,4(2)	N102-Zn13-O21	164,6(2)	N101-Ni11-O11	174,5(2)	N102-Ni13-O21	171,1(2)
O10-Zn11-O103	161,6(2)			O10-Ni11-O103	167,3(2)	O20-Ni13-O104	165,3(2)
O11-Zn12-N106	171,4(2)	Zn11-O11-Zn12	97,8(2)	O11-Ni12-N106	173,3(2)	Ni11-O11-Ni12	98,0(2)
O21-Zn12-N105	170,7(2)	Zn12-O21-Zn13	101,2(2)	O21-Ni12-N105	173,1(2)	Ni12-O21-Ni13	100,0(2)
		Zn11-O103-Zn12	96,9(2)			Ni11-O103-Ni13	95,0(2)
O104-Zn12-O103	160,5(2)	Zn12-O104-Zn13	93,2(2)	O104-Ni12-O103	162,3(2)	Ni13-O104-Ni12	94,1(2)

*Todos las demás distancias de enlace se pueden ver en la Tabla 10.3 del CD que se adjunta.

Estudios magnéticos

Se estudiaron las propiedades magnéticas de **57** y **59**·MeOH en el intervalo de temperaturas 2-300 K. La gráfica de $\chi_M T$ vs T para **57** se muestra en la Figura 10.10. En dicha gráfica se puede observar que el valor de $\chi_M T$ se mantiene prácticamente constante entre 300 K y 100 K, que luego aumenta progresivamente al descender la temperatura, para alcanzar un máximo a 6 K ($4,22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), tras el que desciende al decrecer la temperatura. Por lo tanto, el comportamiento observado nuevamente está de acuerdo con un acoplamiento ferromagnético intramolecular, atribuyéndose el decrecimiento en $\chi_M T$ a bajas temperaturas a interacciones intermoleculares antiferromagnéticas, y/o al desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental. Las medidas de magnetización a campo variable (0-50000 G) a $T = 2$ K (Figura 10.11) permiten observar que la magnetización reducida $M/N\beta$ tiende a 4,62 a 50000 G, lo que parece indicar un estado fundamental entre 2 y 3, corroborando así un acoplamiento predominantemente ferromagnético.

Los datos magnéticos se trataron con el programa MAGPACK,⁵ debiendo indicar de nuevo que este programa hace uso del Hamiltoniano de espín $H = -2\sum J_{ij}S_iS_j$ pero que, para mantener la uniformidad a lo largo de este trabajo, los valores de J han sido transformados como si fuesen función del Hamiltoniano $H = -\sum J_{ij}S_iS_j$.

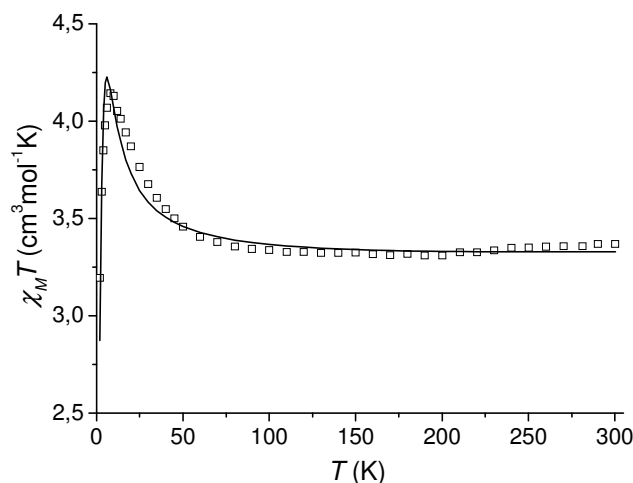


Figura 10.10. Representación de $\chi_M T$ vs T para **57**: \square : datos experimentales; —: mejor ajuste.

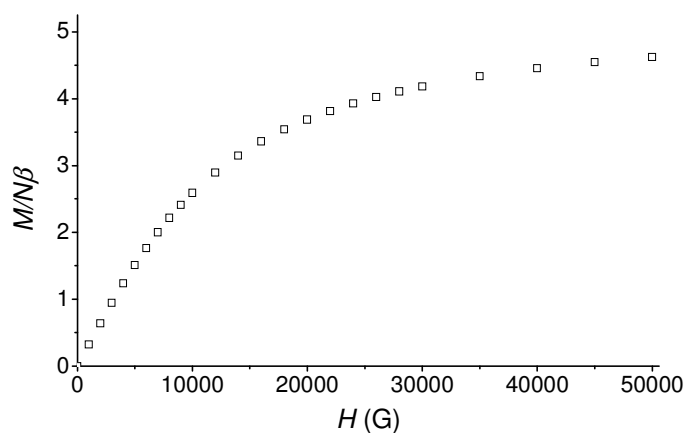


Figura 10.11. Representación de $M/N\beta$ vs H a 2K y 5 T para **57**.

Tal como se ha comentado, **57** es complejo trinuclear de níquel, en el que los centros metálicos se hallan triplemente puenteados, por un doble puente oxo, y otro $NCN_{\text{imidazolidínico}}$ (Figura 10.3). Dado que la molécula posee un eje de orden dos que pasa por Ni12, los puentes entre átomos de níquel adyacentes son exactamente iguales. Además, la posible interacción magnética entre los iones níquel(II) extremos, mediada por la cadena metilénica de la amina, debe ser despreciable, dada la larga distancia entre ambos centros metálicos. Por lo tanto, se adoptó un modelo de IJ para describir el comportamiento

magnético de este compuesto. También se debe señalar que en la correspondiente celda cristalina no parecen existir interacciones intermoleculares de corto alcance significativas. Con estas premisas, la curva de $\chi_M T$ versus T se trató con el programa MAGPACK, introduciendo el modelo de IJ , e incluyendo el parámetro D_{Ni} para justificar la disminución de la curva a bajas temperaturas, en consistencia con los datos estructurales observados.

El mejor ajuste de los datos experimentales (Figura 10.10, línea sólida) genera los siguientes valores: $J = 2,52 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,08$, $|D_{Ni}| = 6,07 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 159 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 6,29 \times 10^{-4}$). El análisis de los mismos muestra que están de acuerdo con lo que habría esperar. Así, el mecanismo de superintercambio magnético entre los iones níquel(II) contiguos, a través de los puentes oxo y $NCN_{\text{imidazolidínico}}$, es muy similar al descrito para acetato- y carboxilato-complejos de los ligandos dinucleantes H_3L^1 y H_3L^3 . Además, los ángulos Ni11-O103-Ni12 y Ni11-O11-Ni12 [100,49(19) y 98,69(19)°, respectivamente] no difieren demasiado de los hallados para los mencionados compuestos, motivo por el cual el débil acoplamiento ferromagnético observado es el esperado. Del mismo modo, el valor de $|D_{Ni}|$ es semejante a los previamente calculados para los compuestos de níquel descritos en este trabajo. Por todo ello, estos datos magnéticos no merecen un análisis más profundo.

Por su parte, la curva de $\chi_M T$ versus T para **59**·MeOH (Figura 10.12) muestra una disminución constante con la temperatura, indicando un acoplamiento intramolecular antiferromagnético entre los iones cobre(II). El análisis estructural del compuesto ha demostrado anteriormente las distintas geometrías que presentan los iones cobre(II) (pirámide de base cuadrada para los terminales, y plano cuadrada para el ión central). Por lo tanto, los átomos de cobre adyacentes se hallan puenteados por un átomo de oxígeno de un metanolato y por el fragmento $NCN_{\text{imidazolidínico}}$ de la base de Schiff. Las distancias Cu-O y Cu-N de los puentes, así como los ángulos Cu-O-Cu son bastante semejantes, por lo que se adoptará un modelo de una única J para interpretar los datos magnéticos. El mejor ajuste de los datos utilizando el programa MAGPACK con el modelo de IJ ($H = -\sum J_{ij} S_i S_j$) arroja los siguientes valores: $J = -1,42 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18$, $TIP = 263 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 3,38 \times 10^{-5}$).

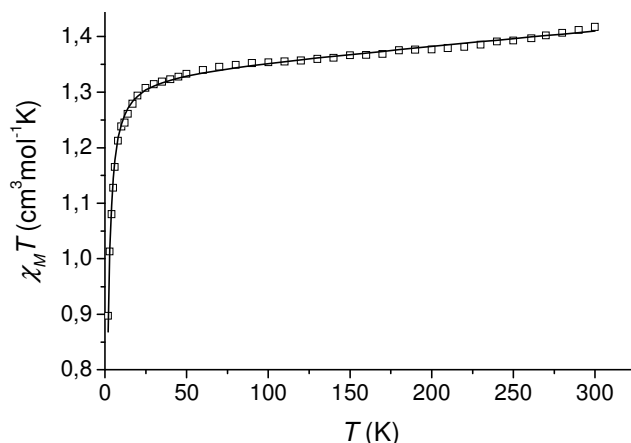


Figura 10.12. $\chi_M T$ vs T para $59 \cdot \text{MeOH}$: \square : datos experimentales; —: mejor ajuste.

El débil acoplamiento antiferromagnético encontrado en este compuesto resulta inesperado, pues se debe recordar que, previamente, este grupo de investigación ha demostrado, mediante cálculos DFT, que el ferromagnetismo observado para el compuesto $[(\text{Cu}_2\text{L}^1)_2(\text{CO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁶ es debido al efecto contracomplementario de los puentes $\text{NCN}_{\text{imidazolidínico}}$ y oxo del carbonato. Además, todos los compuestos de cobre(II) descritos con este tipo de puentes presentan acoplamiento ferromagnético (véanse Cap. 7 y apartado 8.4 de esta memoria).

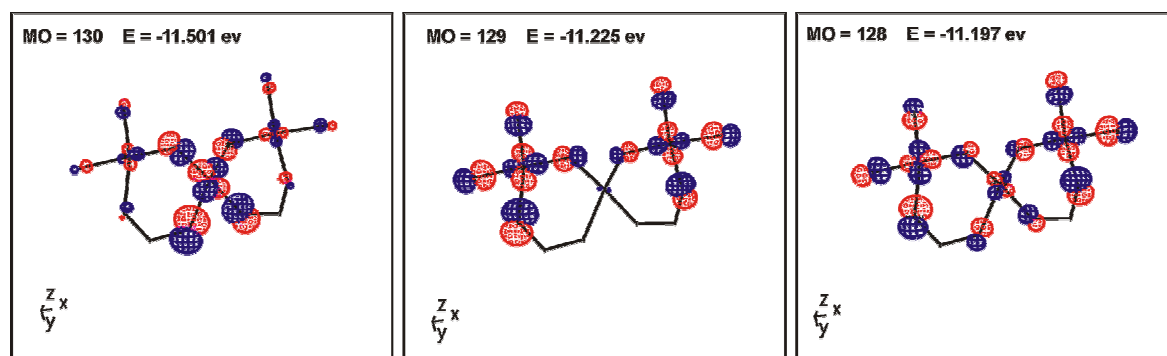


Figura 10.13. Orbitales frontera para 59 .

Por ello, en un intento de entender el débil antiferromagnetismo de la muestra objeto de estudio, se hicieron cálculos de Hückel extendidos con el programa CACAO,⁷ haciendo uso las coordenadas cristalográficas, a excepción de las de las moléculas de solvato (Figura 10.13). Estos cálculos conducen a algunas conclusiones interesantes:

1. Tal como se presuponía, los átomos de oxígeno fenólicos centrales no participan en el mecanismo de intercambio magnético, ya que no participan en los OM frontera.
2. Los orbitales moleculares frontera se encuentran poco deslocalizados: así, el OM de menor energía (OM 130 en la Figura 10.13) resulta esencialmente de la combinación del orbital $d_{x^2-y^2}$ de Cu12 y orbitales p de N105, N106, O11s y O12s, mientras el siguiente orbital de menor energía (OM 129 en Figura 10.13) está centrado sobre Cu11 y Cu13 y sus átomos dadores de nitrógeno (imínico, amínico) y oxígeno (fenólicos terminales y metanolato), con participación nula de Cu12 y los nitrógenos imidazolidínicos unidos a éste. Por último, el OM de mayor energía es el más deslocalizado, si bien muestra una participación muy baja de los orbitales d de Cu12 (3%) y de los p de N105 y N106 (2% cada uno), frente a una participación mucho mayor de los orbitales magnéticos de Cu11 (13%) y Cu13 (21%), así como de los orbitales p de los átomos de $N_{\text{imidazolidínicos}}$ extremos (N103 y N104).

Todo esto podría justificar que el sistema sea poco acoplado y antiferromagnético, ya que el acoplamiento a través de los puentes imidazolidínicos es despreciable, y la débil interacción entre los centros metálicos está fundamentalmente mediada por los átomos de oxígeno de los grupos metanolato, con ángulos Cu-O_{OMe}-Cu cercanos a los 107 °.

A modo de resumen de los estudios magnéticos ahora presentados debemos indicar que, en contra de las expectativas *a priori*, este tipo de ligando trinucleante no favorece el ferromagnetismo *per se*, a pesar de proporcionar puentes imidazolidínicos entre los átomos metálicos. Además, semeja que el acoplamiento magnético entre los centros metálicos mediado por este ligando es en cualquier caso débil.

10.2.2 Estudios en disolución

Espectrometría de RMN

Se registraron espectros de RMN de ^1H y COSY ^1H - ^1H para $56 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en DMSO- D_6 , cuyos datos más significativos se recogen en el apartado experimental del presente capítulo (10.3.2), mostrándose en la Figura 10.14 el espectro de RMN de ^1H de $56 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

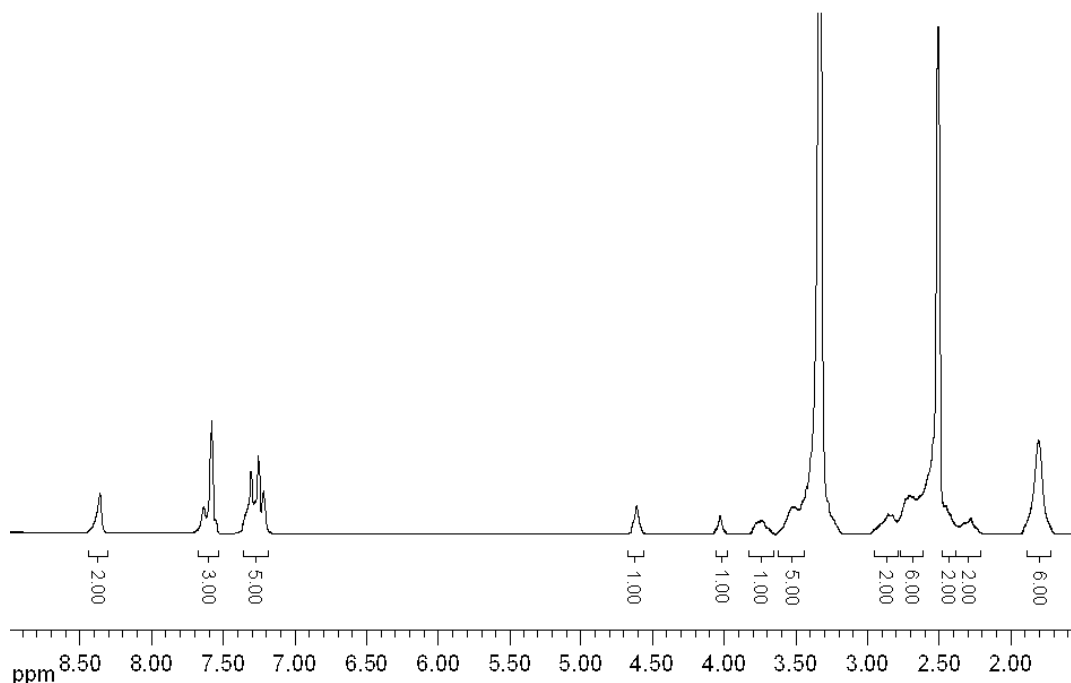


Figura 10.14. Espectro de RMN de ^1H de $56\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{DMSO-}D_6$.

Todas las señales han sido asignadas de acuerdo con resultados previamente descritos,⁸ y con nuestra propia experiencia.⁹ Así, de estos espectros podemos destacar:

1. La existencia de un singlete a 8,36 ppm, que integra por dos protones, lo que está de acuerdo con la presencia y coordinación de los grupos imínicos a los centros metálicos.
2. Dos multipletes entre 7,22 y 7,65 ppm, que integran globalmente por ocho protones, como corresponde a la presencia de cuatro anillos aromáticos por ligando.
3. Dos singletes a aproximadamente, 4,02 y 4,61 ppm, que integran por un protón cada uno, asignables a cada uno de los protones imidazolidínicos, químicamente no equivalentes, e indicativos de la permanencia de este tipo de anillo en disolución.
4. Seis multipletes entre 3,83 y 2,21 ppm, que integran por dieciocho protones, asignables a protones de la cadena metilénica. Dichos protones deberían ser veinte, con lo cual probablemente dos protones alifáticos se encuentran ocultos bajo la señal del agua o del DMSO.
5. El espectro muestra, además, un singlete a 1,80 ppm (6H). Esta señal está de acuerdo con la presencia de dos ligandos acetato por ligando base de Schiff. Además, el

desplazamiento hacia campo bajo de dichos protones respecto al ión acetato libre (1,6 ppm para KCH_3COO)¹⁰ indica que el mencionado grupo se mantiene unido al metal en disolución.

Espectrometría de masas

Se han registrado los espectros (ES^+) de $56 \cdot H_2O$, 57 , $58 \cdot 3H_2O$ y $59 \cdot MeOH$ y, a modo de ejemplo, se muestra el espectro de $59 \cdot MeOH$ en la Figura 10.15. Todos ellos son bastante simples, estando dominados por un pico de máxima intensidad a aproximadamente 1300 m/z , asignado a los fragmentos $[M_3L^{10}(OH)]^+$ (siendo $M = Zn, Ni$ ó Cu).

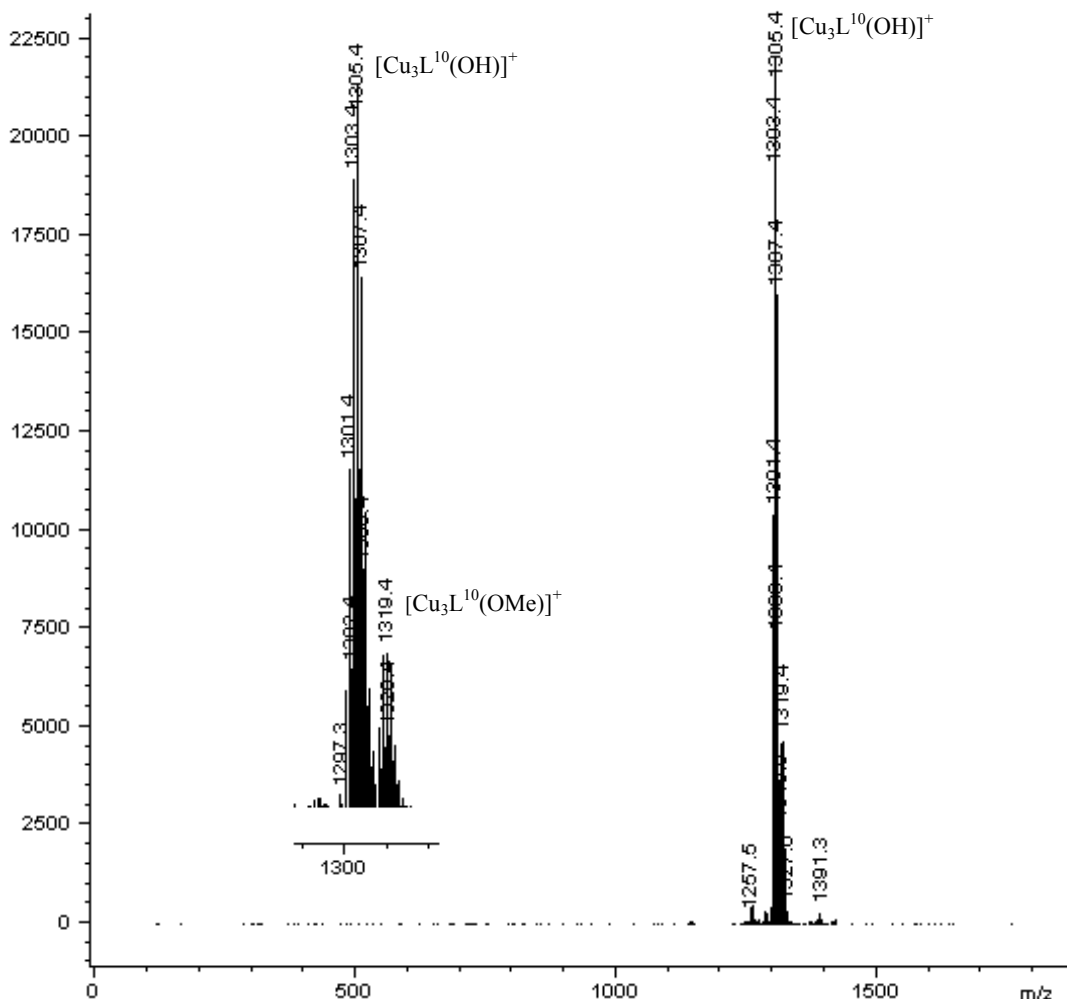


Figura 10.15. Espectro de masas (ES^+) de $59 \cdot MeOH$ y ampliación del mismo (izquierda).

La formación de fragmentos conteniendo oxígeno a partir de compuestos que presentan puentes oxigenados monoatómicos, por rotura del enlace O-R, está documentada

en la bibliografía,¹¹⁻¹² y resulta indicativa de que, en este caso, los ligandos exógenos actúan como puentes en disolución. Además, en el caso de **56**·MeOH, **57** y **58**·3MeOH se pueden ver picos de intensidad media-baja a aproximadamente 1340 *m/z*, correspondientes a picos $[M_3L^{10}(OAc)]^+$ y para el compuesto **59**·MeOH a 1319,4 *m/z*, correspondiente al fragmento $[Cu_3L^{10}(OMe)]^+$. Todas estas asignaciones se recogen en el apartado 10.3.2.

Por tanto, los estudios en disolución sugieren que los ligandos exógenos permanecen coordinados a los átomos metálicos, por lo que parece que la estructura de los compuestos en disolución es muy similar a la encontrada en estado sólido.

10.3 EXPERIMENTAL

10.3.1 Métodos de caracterización

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato digital Gallemkamp. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Carlo Erba EA 1108. Los espectros IR fueron recogidos como pastillas de KBr, en un espectrofotómetro FT-IR Bruker IFS-66v en el rango 400-4000 cm^{-1} . Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300, utilizando DMSO-*D*₆ como disolvente. Los espectros de masas mediante la técnica de electrospray, en modo positivo, fueron recogidos con un espectrómetro Hewlett-Packard LC/MS, usando mezclas de MeOH/DMSO como disolvente.

10.3.2 Síntesis

Todos los disolventes y reactivos son productos comerciales de alta calidad, por lo que no se consideró necesaria mayor purificación, previa a su uso.

56·H₂O

A una disolución en metanol/acetonitrilo (20/20 ml) de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0,12 g, 0,55 mmol) se le añade H_4L^{10} (0,20 g, 0,18 mmol) y se agita al aire a temperatura ambiente durante 6 h. Posteriormente, se deja evaporar lentamente hasta que aparece un precipitado de color amarillo fuerte que se filtra y seca al aire, tras lo que se caracteriza como **56**·H₂O. Rendimiento: 0,054 g (21,0%). Mm: 1430,2 g mol⁻¹. Pf >300°C. Análisis elemental: experimental: C 34,98, H 2,93, N 5,99%; teórico para $C_{42}H_{40}Br_4Cl_4N_6O_9Zn_3$: C 35,20, H 2,79, N 5,87%. EM (ES⁺): m/z 1310,4 [$Zn_3L^{10}(OH)^+$], 1354,4 [$Zn_3L^{10}(OAc)^+$]. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1632 (C=N), 3429 (H₂O). RMN ¹H (DMSO-*D*₆, 300 MHz, δ en ppm): 1,80 (s, 6H, OAc); 2,22-2,366 (m, 2H), 2,47-2,38 (m, 2H), 2,50-2,76 (m, 6H), 2,78-2,95 (m, 2H), 3,46-3,63 (m, 6H), 3,67-3,83 (m, 2H) (4H1 + 4H2 + 4H3 + 4H18 + 4H19); 4,01 (s, 1H, H17'); 4,61 (s, 1H), 7,22 (s, 1H) (H17 + H17'); 7,22-7,40 (m, 5H), 7,55-7,65 (m, 3H) (2H6 + 2H8 + 2H11 + 2H13); 8,36 (s, 2H, 2H4).

57

De forma similar, pero mezclando $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0,14 g, 0,54 mmol) y H_4L^{10} (0,20 g, 0,18 mmol) se llega a aislar **57**. Rendimiento: 0,087 g (33,2%). Mm: 1456,7 g mol⁻¹. Pf > 300°C. Análisis elemental: experimental: C 36,10, H 2,74, N 5,80%; teórico para $C_{44}H_{46}Br_4Cl_4N_6Ni_3O_{10}$: C 36,25, H 3,16, N 5,77%. MS (ES⁺): m/z 1290,6 [$Ni_3L^{10}(OH)^+$], 1332,6 [$Ni_3L^{10}(OAc)^+$]. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1634 (C=N), 3444 (H₂O).

La recristalización de la muestra en MeOH/MeCN dio lugar a la formación de monocristales de **57**·2MeCN·2MeOH, aptos para su estudio mediante técnicas de difracción de rayos X.

58·3H₂O

En este caso, y bajo el mismo procedimiento ya descrito, se mezclan $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0,10 g, 0,48 mmol) y H_4L^{10} (0,18 g, 0,16 mmol) para obtener **58**·3H₂O. Rendimiento: 0,099 g (42,4%). Mm: 1460,6 g mol⁻¹. Pf >300°C. Análisis elemental: experimental: C 34,59, H 2,85, N 5,67%; teórico para $C_{42}H_{44}Br_4Cl_4Cu_3N_6O_{11}$: C 34,51, H 3,01, N 5,75%. MS (ES⁺): m/z 1305,6 [$Cu_3L^{10}(OH)^+$], 1347,6 [$Cu_3L^{10}(OAc)^+$]. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1628 (C=N), 3423 (H₂O).

59·MeOH

A una suspensión en metanol/acetonitrilo (20/20 ml) de **58**·3H₂O (0,053 g, 0,036 mmol) se le añade NMe₄OH·5H₂O (0,013 g, 0,076 mmol). Dicha suspensión se va transformando en disolución a medida que avanza la reacción a temperatura ambiente. Al cabo de 6 h. se detiene la agitación y se deja evaporar lentamente al aire la disolución obtenida hasta que aparecen cristales de color verde de **59**·MeOH, aptos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento: 0,044 g (88,4%). Mm: 1382,87 g·mol⁻¹. Pf >300°C. Análisis elemental: experimental: C 35,07, H 2,89, N 6,04%; teórico para C₄₁H₄₂Br₄Cl₄Cu₃N₆O₇: C 35,57, H 3,04, N 6,07%. EM (ES⁺): *m/z* 1305,4 [Cu₃L¹⁰(OH)]⁺, 1319,4 [Cu₃L¹⁰(OMe)]⁺. IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1633 (C=N), 3443 (H₂O).

60 2MeCN·2MeOH y **61**·2MeCN·2MeOH

Siguiendo un procedimiento similar al utilizado para la obtención de **59**·MeOH, pero usando **56**·H₂O ó **57** como reactivos de partida, se obtuvieron cristales de **60**·2MeCN·2MeOH y **61**·2MeCN·2MeOH, directamente a partir de las aguas madres de las reacciones correspondientes. Dichos cristales muestran que los compuestos son subproductos de las reacciones, ya que se trata de complejos hidrolizados.

10.3.3 Difracción de RX

Se han resuelto las estructuras cristalinas de **57**·2MeCN·2MeOH, **59**·MeOH, **60**·2MeCN y **61**·2MeCN, cuyos principales datos cristalográficos se resumen en la Tabla 10.4.

Los datos fueron recogidos en un difractómetro Smart-CCD-1000, empleando radiación monocromada Mo-K_α (λ = 0,71073 Å), y corregidos para los efectos de Lorentz y la polarización, mientras que se utilizó una corrección de absorción multi-scan usando SADABS.¹⁴ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos empleando SIR-92,¹³ y los datos fueron refinados mediante métodos estándar basados en *F*² usando SHELX-97.¹⁵

Todos los átomos, excepto los de H y los correspondientes a las moléculas de solvatos con índices de ocupación parcial fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno fueron incluidos utilizando un modelo flotante.

10.3.4 Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética para las muestras microcristalinas **57** y **59**·MeOH se realizaron en el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona, con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL. Los datos se registraron en el rango de temperaturas 2-300 K bajo campos magnéticos de 400 G (2-30 K) y 7000 G (30-300K) para **57**, y de 500 G (2-30 K) y 10000 G (30-300K) para **59**·MeOH. También se llevaron a cabo medidas de magnetización a 2 K a campo variable, desde 0 a 50000 G. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de Tablas de Pascal. El valor de R fue calculado según la función $R = \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{cal}})^2 / \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}})^2$.

Tabla 10.4. Datos cristalográficos y condiciones experimentales aplicadas en la determinación de la estructura de los complejos trinucleares de **57** y **61**·2MeCN.

	57	59 ·MeOH	60 ·2MeCN	61 ·2MeCN
Fórmula	C ₅₀ H ₆₀ Br ₄ Cl ₄ N ₈ Ni ₃ O ₁₂	C ₄₁ H ₄₂ Br ₄ Cl ₄ Cu ₃ N ₆ O ₇	C ₅₆ H ₄₄ Br ₆ Cl ₆ N ₈ O ₈ Zn ₃	C ₅₆ H ₄₄ Br ₆ Cl ₆ N ₈ Ni ₃ O ₈
Masa molecular	1602,63	1382,87	1845,26	1825,28
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Tamaño del cristal (mm ³)	0,17 x 0,13 x 0,07	0,20 x 0,09 x 0,04	0,18 x 0,14 x 0,10	0,29 x 0,14 x 0,08
Color, hábito	Amarillo, lámina	Verde, aguja	Amarillo, prisma	Marrón, lámina
<i>T</i> (K)	120(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	23,584(4)	11,698(2)	15,1332(13)	15,160(4)
<i>b</i> (Å)	12,729(2)	15,583(3)	13,9245(13)	13,823(4)
<i>c</i> (Å)	19,937(3)	16,119(3)	30,334(3)	30,307(8)
α (°)	90	62,348(2)	90	90
β (°)	93,538(3)	72,600(3)	99,398(2)	99,503(5)
γ (°)	90	75,990(3)	90	90
Volumen (Å ³)	5973,9(17)	2465,0(8)	6306,2(10)	6264(3)
<i>Z</i>	4	2	4	4
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3,856	4,795	5,248	5,037
Nº total de refl. medidas	34261	28337	47517	51019
Reflexiones únicas	6125 [<i>R</i> _{int} = 0,0451]	10103 [<i>R</i> _{int} = 0,0440]	10782 [<i>R</i> _{int} = 0,0461]	12307 [<i>R</i> _{int} = 0,0743]
Datos / restricciones / parámetros	6125 / 0 / 369	10103 / 0 / 598	10782 / 0 / 786	12307 / 0 / 786
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0492, <i>wR</i> ₂ = 0,0924	<i>R</i> ₁ = 0,0534, <i>wR</i> ₂ = 0,1262	<i>R</i> ₁ = 0,0454, <i>wR</i> ₂ = 0,0781	<i>R</i> ₁ = 0,0453, <i>wR</i> ₂ = 0,0937
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ = 0,1239, <i>wR</i> ₂ = 0,1275	<i>R</i> ₁ = 0,1041, <i>wR</i> ₂ = 0,1435	<i>R</i> ₁ = 0,1129, <i>wR</i> ₂ = 0,0997	<i>R</i> ₁ = 0,0904, <i>wR</i> ₂ = 0,1120

10.4 BIBLIOGRAFÍA

1. T. Glaser, I. Liratzis, R. Frölich, T. Weyhermüller, *Chem. Commun.*, **2007**, 356.
2. Ver, por ejemplo: (a) K. D. Karlin, Q.-F. Gan, Z. Tyeklar, *Chem. Commun.*, **1999**, 2295. (b) C. Walsdorff, S. Park, J. Heo, K.-M. Park, J. Oh, K. Kim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 923. (c) B. Lucchese, K. J. Humphreys, D.-H. Lee, C. D. Incarvito, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 5897. (d) Q. Wang, H. Lönnberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10716. (e) G. Higeshihara, A. Inagaki, M. Akita, *Dalton Trans.*, **2008**, 1888.
3. H. Adams, D. E. Fenton, S. R. Haque, S. L. Heath, M. Ohba, H. Okawa, S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1849.
4. A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A.-Pedrares, O. Piro, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 647.
5. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6081; (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 985.
6. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5011.
7. C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.*, **1990**, *67*, 399.
8. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2164.
9. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4746.
10. J. K. Beattie, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron*, **2003**, *25*, 947.
11. U. N. Amdersen, C. J. McKenzie, J. M. Wothington, *Inorg. Chem.*, **1995**, *4*, 1435.
12. P. Dalgaard, C. J. McKenzie, *J. Mass Spectrom.*, **1999**, *34*, 1033.
13. SIR 92. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Griagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343
14. (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1996**; (b) R. H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1995**, *A51*, 33.
15. G. M. Sheldrick, *SHELX-97 (SHELXS 97 y SHELXL 97)*, *Programs for Crystal Structure Analyses*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, **1998**

CONCLUSIONES

Se han obtenido y caracterizado completamente un total de 56 nuevos complejos, además de 5 subproductos, que sólo se han estudiado por difracción de RX de monocristal. De los 56 complejos, 34 son dinucleares, 5 trinucleares, 13 tetranucleares, 2 pentanucleares y 2 hexanucleares.

De los estudios llevados a cabo en la obtención y caracterización de estos complejos se puede concluir:

1. Se obtienen acetato-complejos dinucleares de cobalto(III) y níquel(II) derivados de H_3L^1 y de zinc(II), cobalto(III), níquel(II) y cobre(II) derivados de H_3L^3 por síntesis directa a partir de los correspondientes acetatos de metal(II), lo que pone de manifiesto la oxidación del cobalto(II) en aire.
2. La síntesis de acetato-complejos de níquel se ve influenciada por el ligando base de Schiff. Así, con H_3L^1 es posible obtener dos acetato-complejos distintos en función del pH del medio, uno asimétrico (**8**) y otro simétrico (**13**), mientras con H_3L^3 se aísla un único acetato-complejo simétrico (**18**).
3. La reactividad en medio básico de los acetato-complejos de cobalto(III) conduce invariablemente a la formación de metanolato-complejos mientras para los acetato-complejos de zinc(II), níquel(II) y cobre(II) depende de la atmósfera de reacción.

11 Conclusiones

4. El acetato-complejo de zinc con H_3L^3 (**1**) absorbe CO_2 del aire, para generar el carbonato-complejo **2**, y rinde el metanolato-complejo **4** por reacción de intercambio de ligando en atmósfera de Ar. La reacción de fijación de CO_2 es reversible.
5. El acetato-complejo de níquel asimétrico (**8**) en aire en presencia de $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ genera un hidroxí-complejo trinuclear (**11**) o un carbonato-complejo pentanuclear (**10**), en función de la basicidad del medio, mientras el acetato-complejo simétrico (**13**) rinde un carbonato-complejo tetranuclear (**14**). En atmósfera inerte, ambos acetato-complejos (**8** y **13**) sufren reacciones de desplazamiento de ligando, con formación del hidroxí-complejo dinuclear **12**. La reactividad del acetato-complejo derivado de H_3L^3 (**16**) es semejante a la observada para **13**, generando un carbonato-complejo tetranuclear (**18**) en aire y un hidroxí-complejo dinuclear (**19**) en atmósfera inerte.
6. El acetato-complejo de cobre con H_3L^3 no reacciona con CO_2 del aire, pero sufre distintas reacciones de intercambio de ligando en medio básico en función de la atmósfera de reacción, produciendo en aire el hidroxí-complejo **22** y bajo argón el metanolato-complejo **23**.
7. La obtención de carbonato-complejos probablemente transcurre a través de intermediarios hidroxí, tal como avala la obtención de **12** y **19** en atmósfera inerte y de **22** en aire. La fijación de CO_2 y su conversión en carbonato permite, en general, unir dos bloques dinucleares, generando compuestos tetranucleares.
8. **10** constituye un raro ejemplo de clúster metálico asimétrico, formado a partir de dos bloques de distinta nuclearidad. Tanto la obtención de **10** como del hidroxí-complejo trinuclear **11** demuestran que los ligandos de tipo H_3L^x ($x = 1, 3$) pueden actuar como trinucleantes, comportamiento inédito hasta el momento para esta clase de bases. Además, los complejos trinucleares pueden ser eficazmente utilizados como bloques en la obtención de los compuestos hexanucleares **15** y **20**.
9. El modo de coordinación del ligando carbonato es variable y depende del metal y del ligando base de Schiff. Así, en este trabajo se describen un total de 3 modos de coordinación distintos para el ligando carbonato, ninguno de los cuales se había encontrado previamente en complejos de níquel. De este modo, este trabajo contribuye

a engrosar sustancialmente el número de modos de coordinación de carbonato-complejos de níquel y su análisis desde el punto de vista magnético.

10. El ligando carbonato, en cualquiera de sus modos de coordinación unido a níquel, transmite una interacción antiferromagnética neta entre los átomos metálicos, aunque pequeña o incluso despreciable. De este modo, el carbonato-complejo **18** demuestra que es posible obtener complejos derivados de estas bases compartimentales con un estado fundamental de espín suma de los estados de espín de sus bloques constituyentes.
11. Todos los acetato-complejos dinucleares de iones paramagnéticos presentan acoplamiento ferromagnético entre los centros metálicos, pareciendo jugar el puente $NCN_{imididazolídico}$ un papel esencial en el alineamiento paralelo de espines. Por lo tanto, el estado fundamental de espín de las unidades $[M_2L^x]^+$ ($x = 1, 3$) se puede considerar como predefinido ($S = 1$ para $M = Cu(II)$ y $S = 2$ para $M = Ni(II)$).
12. El uso de unidades dinucleares $[M_2L^x]^+$ ($x = 1, 3$) y ligandos carboxilato permite aislar compuestos de distinta nuclearidad. La habilidad de los ligandos carboxilatos para actuar como conectores de dichos bloques dinucleares es función de la naturaleza del propio carboxilato y del centro metálico, semejando que la nuclearidad de los complejos es independiente de la cantidad de carboxilato presente en el medio. Así:
 - a. *o*-ftalato y *p*-formilbencenocarboxilato no permiten crecer el tamaño de los complejos iniciales, mientras tereftalato, malonato y succinato conducen a la obtención de complejos tetranucleares de zinc por unión de dos unidades $[Zn_2L^x]^+$ ($x = 1, 3$). La longitud de la cadena alifática no parece jugar ningún papel en la nuclearidad.
 - b. tereftalato también conlleva a la obtención de complejos tetranucleares de cobre mientras malonato permite aislar complejos tetra- o pentanucleares en función del ligando base de Schiff.
 - c. ningún carboxilato conecta unidades $[Ni_2L^x]^+$ ($x = 1,3$), no siendo ésta una vía de expansión de bloques para derivados de níquel, pero se obtienen dicarboxilato-complejos de níquel con *o*-ftalato y malonato que presentan el ligando base de Schiff actuando como dianiónico, comportamiento descrito por primera vez para este tipo de ligandos en este trabajo.

- d. tereftalato y malonato generan distintos carboxilato-complejos dinucleares de cobalto en función de la cantidad de ácido carboxílico presente en el medio de reacción. Todos ellos presentan valencia mixta (II/III) y contribuyen a engrosar la escasa lista de complejos dinucleares de cobalto(II/III) de valencia atrapada.
13. La facilidad de intercambio de ligando carboxilato en los compuestos de níquel conlleva a aislar una serie de complejos estructuralmente muy similares, lo que podría ser útil para intentar establecer correlaciones estructura/parámetros magnéticos. Todos los compuestos son ferromagnéticos y la comparación de sus parámetros estructurales y magnéticos permite concluir que no existe una correlación sencilla entre el valor de la constante de acoplamiento y el ángulo Ni-O-Ni y/o las distancias Ni-O_{puente} y/o el ángulo entre planos Ni₂O.
 14. Los carboxilato-complejos de cobre son todos ellos ferromagnéticos y el estado fundamental de espín es, en general, suma de los estados fundamentales de los bloques dinucleares constituyentes.
 15. Salvo una excepción, el uso de $[M_2L^x]^+$ ($x = 1, 3$) y conectores carboxilato no produce complejos de nuclearidad mayor de 4.
 16. Se pueden obtener complejos dinucleares de bases compartimentales acíclicas, de fórmula $[Zn_2L^x(OAc)]$ ($x = 5, 7$), o tetranucleares de base macrociclo y fórmula $[\{Zn_4H_4L^8(OAc)_4\}\{Zn(OAc)_3(H_2O)\}](OAc)$ por síntesis plantilla, en función del orden de adición de reactivos.
 17. La reacción de condensación de los grupos carbonilo libres en $[Zn_2L^x(OAc)]$ ($x = 5, 7$) con aminas no es una vía adecuada para obtener compuestos que puedan actuar como ligandos.
 18. Se ha obtenido y caracterizado la nueva base de Schiff trinucleante H_4L^{10} , que genera acetato-complejos trinucleares lineales de zinc(II), cobre(II) y níquel(II).
 19. Los acetato-complejos derivados de H_4L^{10} no fijan CO_2 del aire en medio básico y, mientras los derivados de zinc y níquel sufren hidrólisis, el complejo de cobre da lugar a una reacción de intercambio de ligando, generando el metanolato-complejo **59**.
 20. Los intentos de expandir los complejos trinucleares derivados de H_4L^{10} con ligandos carboxilato han resultado fallidos, no semejando un método sintético adecuado para aislar complejos de mayor nuclearidad.

21. El ligando H_4L^{10} suministra dos puentes imidazolidínicos entre los tres centros metálicos que aloja. A pesar de ello, la caracterización magnética de **59** pone de manifiesto que este ligando no parece favorecer el acoplamiento ferromagnético *per se*, tal como parecía ocurrir con H_3L^x ($x = 1,3$).