

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTADE DE QUÍMICA



**ESTUDO ESTRUTURAL E MAGNÉTICO
DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE
IMIDAZOLIDONAS E BASES DE SCHIFF**

Jesús Doejo Paz

Memoria presentada para optar ao grado de Doutor en Química pola
Universidade de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

MATILDE FONDO BUSTO E JESÚS SANMARTÍN MATALOBOS,
PROFESORES TITULARES DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA DA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FAN CONSTAR:

Que o traballo que se recolle na memoria titulada *ESTUDO ESTRUCTURAL E MAGNÉTICO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE IMIDAZOLIDONAS E BASES DE SCHIFF* foi realizado, baixo a nosa dirección, por D. Jesús Doejo Paz no Departamento de Química Inorgánica da Universidade de Santiago de Compostela, e que autorizan a súa presentación como Tese Doutoral para a obtención do grao de Doutor en Química por parte do interesado.

Santiago de Compostela, a 23 de Setembro de 2015.

Asdo.: Matilde Fondo Busto

Jesús Sanmartín Matalobos

Jesús Doejo Paz

AGRADECEMENTOS

Chegado este momento, quero recoñecer a aquelas persoas que directa ou indirectamente contribuíron á realización desta tese:

- En primeiro lugar, os meus directores Matilde Fondo e Jesús Sanmartín.
- Ana María García Deibe polas resolucións cristalográficas.
- Ramón Vicente e Mohamed S. El-Fallah da Universitat de Barcelona polas súas aportacións aos estudos magnéticos.
- Eliseo Ruíz e Martín Amoza da Universitat de Barcelona polos calculos DFT.
- Os meus compañeiros doutorandos do Departamento de Química Inorgánica por facer este treito moito máis ameno.





Á miña familia

CONTIDO

ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	3
1.1 MAGNETISMO MOLECULAR	3
1.1.1 Imáns moleculares	5
1.1.1.1 Imáns unimoleculares	7
1.1.1.2 Imáns de base molecular	12
1.2 AUTO-ENSAMBLAXE METAL-LIGANDO	14
1.2.1 Aproximación nodo-espazador	15
1.2.2 Síntese a partir de metalotectóns	20
1.3 LIGANDOS	22
1.3.1 Ligandos imidazolidina	22
1.3.2 Ligandos base de Schiff como precursores de metalotectóns	27
1.4 BIBLIOGRAFÍA	31
CAPÍTULO 2: OBXECTIVOS	41
CAPÍTULO 3: SÍNTESE E CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS	43
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZACIÓN DOS LIGANDOS HL¹ E H₃L²	44
3.1.1 Sínteses	44
3.1.2 Caracterización dos ligandos	45
3.1.2.1 Estudos en estado sólido	45
3.1.2.2 Estudos en disolución	46

3.2 SÍNTESIS E CARACTERIZACIÓN DO LIGANDO	49
H₆L³·H₂O	
3.2.1 Síntese	49
3.2.2 Caracterización de H ₆ L ³ ·H ₂ O	49
3.2.2.1 Estudos en estado sólido	49
3.2.2.2 Estudos en disolución	50
3.3 SÍNTESIS E CARACTERIZACIÓN DO LIGANDO	51
H₄L⁴·H₂O	
3.3.1 Síntese	52
3.3.2 Caracterización de H ₄ L ⁴ ·H ₂ O	52
3.3.2.1 Estudos en estado sólido	52
3.3.2.2 Estudos en disolución	53
3.4 EXPERIMENTAL	55
3.4.1 Métodos de caracterización	55
3.4.2 Sínteses	55
3.5 BIBLIOGRAFIA	58
CAPÍTULO 4: COMPOSTOS DERIVADOS DE HL¹	59
4.1 ACETATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE HL¹	59
4.1.1 Sínteses	59
4.1.2 Caracterización dos compostos	61
4.1.2.1 Estudos en estado sólido	61
4.2 ACETILACETONATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE	75
HL¹	
4.2.1 Sínteses	75
4.2.2 Caracterización dos compostos	76
4.2.2.1 Estudos en estado sólido	76
4.3 REACTIVIDADE DE HL¹ CON Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} E Cu^{II} EN	92
PRESENZA DE CARBOXILATOS	
4.3.1 Sínteses	92

4.3.2 Caracterización	97
4.3.2.1 Estudios en estado sólido	97
4.3.2.2 Estudios en disolución	107
4.4 EXPERIMENTAL	108
4.4.1 Métodos de caracterización	108
4.4.2 Síntesis	108
4.4.3 Difracción de RX	114
4.4.4 Medidas magnéticas	114
4.4.5 Cálculos computacionais	118
4.5 BIBLIOGRAFIA	119
CAPÍTULO 5: REACTIVIDADE DE H₃L² FRONTE A ZINC, COBALTO, COBRE E NÍQUEL	125
5.1 SÍNTESES	126
5.2 CARACTERIZACIÓN DE COMPOSTOS	129
5.2.1. Difracción de RX de monocristal de am ²	129
5.2.2. Caracterización de 12	131
5.3 EXPERIMENTAL	138
5.3.1 Métodos de caracterización	138
5.3.2 Síntesis	138
5.3.3 Difracción de RX	139
5.3.4 Medidas magnéticas	140
5.4 BIBLIOGRAFÍA	141
CAPÍTULO 6: COMPOSTOS DERIVADOS DE H₆L³	143
6.1 ACETATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE H₆L³	144
6.1.1 Síntesis	144
6.1.2 Caracterización de compostos	145
6.1.2.1 Estudios en estado sólido	145

6.1.2.2 Estudios en disolución	151
6.2 DICARBOXILATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE H₆L³	152
6.2.1 Síntesis	153
6.2.2 Caracterización dos compostos	155
6.2.2.1 Estudios en estado sólido	155
6.2.2.2 Estudios en disolución	160
6.3 EXPERIMENTAL	162
6.3.1 Métodos de caracterización	162
6.3.2 Síntesis	162
6.3.3 Difracción de RX	167
6.4 BIBLIOGRAFÍA	169
CAPÍTULO 7: COMPOSTOS DERIVADOS DE H₄L⁴	171
7.1 COMPLEXOS CON RELACIÓN MOLAR	172
METAL:LIGANDO 1:1	
7.1.1 Síntesis	172
7.1.2 Caracterización dos compostos	174
7.1.2.1 Estudios en estado sólido	174
7.1.2.2 Estudios en disolución	186
7.2 COMPLEXOS CON RELACIÓN MOLAR	187
METAL:LIGANDO 2:1	
7.2.1 Síntesis	187
7.2.2 Caracterización dos compostos	190
7.2.2.1 Estudios en estado sólido	190
7.2.2.2 Estudios en disolución	214
7.3 COMPLEXOS CON RELACIÓN MOLAR	215
METAL:LIGANDO 3:1	
7.3.1 Síntesis	215
7.3.2 Caracterización dos compostos	217
7.3.2.1 Estudios en estado sólido	217

7.3.2.2 Estudios en disolución	219
7.4 EXPERIMENTAL	220
7.4.1 Métodos de caracterización	220
7.4.2 Síntesis	220
7.4.3 Difracción de RX	225
7.4.4 Medidas magnéticas	229
7.5 BIBLIOGRAFÍA	229
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES	233
ANEXO	239



ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

acac ⁻	Acetilacetato
ATR	Reflectancia total atenuada
B3LYP	Becke, tres parámetros, Lee-Yang-Parr
<i>D</i>	Parámetro de desdoblamiento a campo nulo
DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-2-metil-2-propeniliden] malonitrilo
DFT	Teoría do funcional da densidade
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EM	Espectro de masas
ESI	Ionización por electrospray
<i>g</i>	Factor de Landé
IV	Infravermello
<i>J</i>	Constante de acoplamento
MALDI	Desorción/ionización láser asistida por matriz
OAc	Acetato
P.e.	Punto de ebulición
P.f.	Punto de fusión
R	Factor de concordancia
RMN	Resonancia magnética nuclear
RX	Raios X
SCM	Cadea imán
SIM	Imán mononuclear unimolecular
SMM	Imán unimolecular
t.a.	Temperatura ambiente
<i>TIP</i>	Paramagnetismo independente da temperatura
<i>zJ'</i>	Constante de acoplamento de interaccións intermoleculares

1

INTRODUCCIÓN

1.1 MAGNETISMO MOLECULAR

A existencia dos materiais magnéticos e as súas propiedades coñécense polo menos dende uns 4000 anos a.C.¹ Non obstante, non sería ata ben entrado o século XX cando os científicos comezaran a comprender os mecanismos intrínsecos das interaccións responsables das propiedades magnéticas a nivel molecular.

Xa en 1952, Bleaney e Bowers² estudaron o comportamento magnético (suceptibilidade magnética e resonancia paramagnética electrónica) do acetato de cobre(II), chegando a postular a estrutura dinuclear do complexo incluso antes da súa resolución cristalográfica. Este traballo pode considerarse como a pedra angular dunha nova etapa no magnetismo, dirixida fundamentalmente á comprensión das propiedades magnéticas resultantes do acoplamento entre dous ou máis ións metálicos en compostos moleculares.³⁻⁴ Deste xeito, os estudos nesta dirección conduciron ao nacemento dunha nova disciplina: o Magnetismo Molecular.⁵ Esta disciplina é actualmente un campo de rápida expansión, cuxo obxectivo central é o deseño e o estudo de moléculas e materiais magnéticos con propiedades modulables para o seu uso como novos dispositivos multifuncionais.

1.1 Magnetismo molecular

O gran auxe que experimentou a investigación neste campo nos últimos 30 anos, veuse impulsado polo desenvolvemento da Química de Coordinación. Esta área de coñecemento proporciona as ferramentas necesarias para lograr deseños racionais que permiten, en moitos casos, dirixir as sínteses cara a obtención de compostos coas propiedades desexadas. Obtivéronse deste xeito materiais moi variados, entre os que destacan aqueles que combinan propiedades magnéticas interesantes con outras tales como condutividade eléctrica, porosidade, luminiscencia (figura 1.1) ou fotomagnetismo.⁶⁻⁸

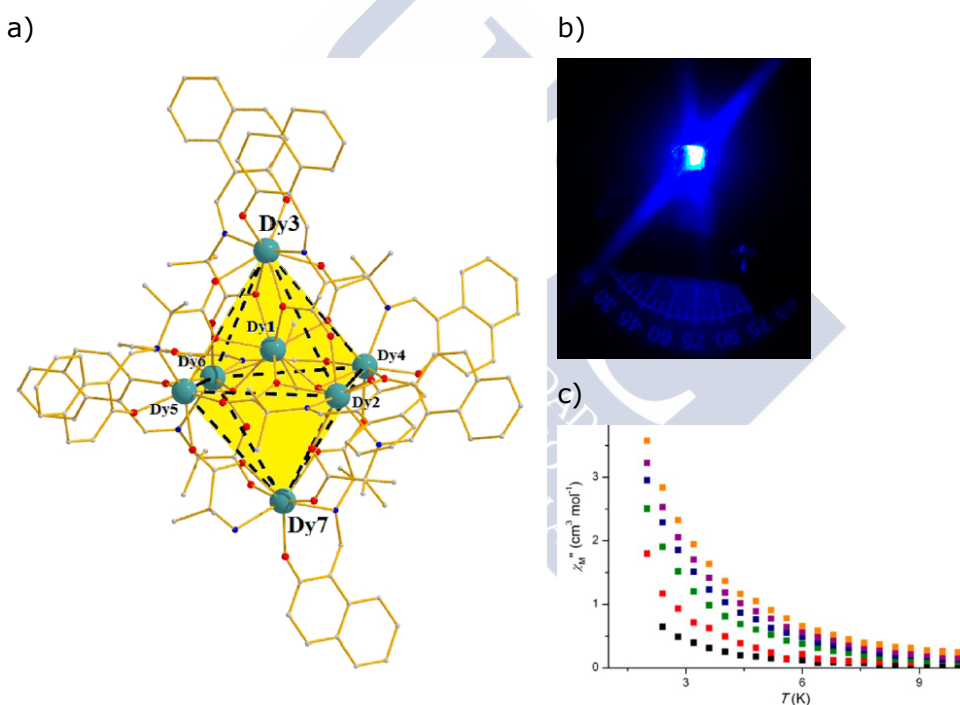


Figura 1.1. a) Estrutura cristalina dun imán molecular de disprosio (**Dy7**); b) fotografía de **Dy7** en po debaixo dunha lámpada UV; c) representación da susceptibilidade molar fóra de fase fronte á temperatura para **Dy7**, amosando o comportamento de imán, nun campo magnético de 2.5 G oscilando a frecuencias de 100 (■), 250 (■), 500 (■), 750 (■), 1000 (■) e 1500 (■) Hz.⁸

Polo tanto, cabe sinalar que os avances no Magnetismo Molecular e na Química de Coordinación van collidos da man, motivo polo cal na presente introdución se analizarán ambos aspectos en maior profundidade.

1.1.1 Imáns moleculares

Se un material, ao aplicarlle un campo magnético externo H , presenta un valor determinado do momento magnético μ , que retén ao desaparecer ese campo, dise que o material presenta memoria magnética e, neste caso, chámase imán. Un imán molecular, tal como o seu nome indica, é un composto molecular con propiedades típicas dos imáns clásicos, é dicir, con magnetización permanente e histérese magnética, pero que presenta outras propiedades propias ligadas ao seu carácter molecular. Entre elas, destacaremos aquelas que supoñen unha vantaxe destes imáns con respecto aos clásicos, tales como a baixa densidade, a solubilidade en disolventes habituais ou a súa potencial multifuncionalidade.⁹

Un dos primeiros obxectivos no campo do Magnetismo Molecular foi precisamente o deseño e síntese de imáns moleculares. O primeiro composto molecular que se demostrou que exhibía comportamento de ferroimán foi o complexo cloro-bis-(*N,N*-dietilditiocarbamato)ferro(III) (figura 1.2), no cal as moléculas se atopan unidas na rede por débiles forzas de van der Waals, e onde a interacción magnética é de tipo cooperativo, como nos imáns clásicos. Este imán, que presenta unha temperatura crítica de 2.46 K, foi descrito por Wickman *et al.*¹⁰ na década dos 60, e con el, o campo do Magnetismo deixou de pertencer de xeito exclusivo ao mundo do Estado Sólido e dos sólidos convencionais, entendidos como materiais formados por redes tridimensionais de catións metálicos e anións, e con redes metálicas.

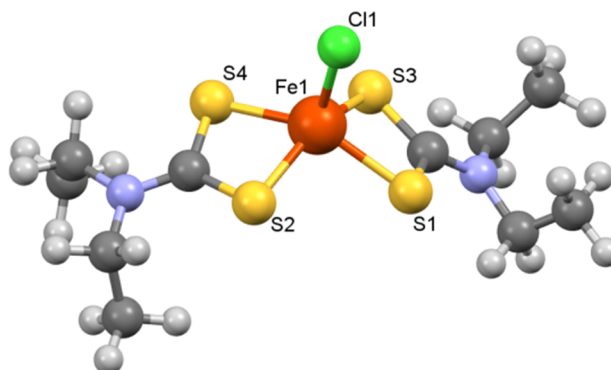


Figura 1.2. Estrutura de [cloro-bis-(*N,N*-diethyltiocarbamato)ferro(III)].

Actualmente, a maioría dos imáns moleculares baseados en compostos de coordinación están formados por ións paramagnéticos unidos entre si a través de ligandos ponte, que permiten a interacción de intercambio, xerando ferri- ou ferroimáns. A medida que esta interacción é maior, tamén o é a temperatura de Curie (T_c), temperatura por debaixo da cal o sistema se comporta como imán. Obtivéronse deste xeito imáns con temperaturas de Curie iguais ou superiores á temperatura ambiente.¹¹

Entre estes materiais magnéticos moleculares existen grandes peculiaridades pero, *a grosso modo*, pódense dividir en dous grupos:

- *Imáns unimoleculares*: son moléculas discretas polinucleares (0D) nas que os fenómenos magnéticos se producen, única e exclusivamente, no interior de cada unha das moléculas e non por interaccións de longo alcance. Por iso, é condición necesaria que as moléculas estean magneticamente illadas unhas respecto das outras.
- *Imáns de base molecular*: son aqueles materiais sintetizados a partir de moléculas sinxelas que, coordinadas a ións metálicos, dan lugar a estruturas moleculares con diferentes graos de dimensionalidade, dende un ata tres. Isto último pode deberse á interacción das unidades moleculares recoñecibles a través de enlace

covalente dativo ou iónico, ou ben as redes poden estar construídas grazas a interaccións non covalentes, como enlace de hidróxeno, interaccións π - π e/ou interaccións dipolo-dipolo. Estes materiais presentan histérese magnética de tipo cooperativo, como os imáns clásicos.

1.1.1.1 Imáns unimoleculares

Un dos obxectivos máis perseguidos actualmente no campo do Magnetismo Molecular é a preparación dos chamados imáns unimoleculares ou SMMs (Single Molecule Magnets).¹² Estas moléculas de tamaño finito (moléculas discretas ou clusters metálicos) presentan unha relaxación da magnetización extremadamente lenta por debaixo dunha determinada temperatura, que se coñece como temperatura de bloqueo.¹³ Por debaixo desta temperatura, estas especies compórtanse como imáns, dando lugar á aparición de fenómenos de histérese magnética. Estes sistemas presentan a vantaxe de que o seu comportamento magnético depende unicamente da molécula polinuclear, e polo tanto, é alí onde reside o único centro de almacenaxe da información magnética no material.

Para que un composto se poida comportar como SMM, débense cumprir varias premisas:¹⁴

- A molécula ten que presentar un termo fundamental cun valor de espín S elevado, que permita pensar na posibilidade de reter un momento magnético significativo en ausencia de campo magnético externo.
- É necesario que a molécula presente anisotropía magnética para que o desdoblamento a campo nulo (D) poida destruír a dexeneración enerxética dos diferentes estados $\pm M_s$ do termo fundamental. É imprescindible que o parámetro D teña un valor negativo, xa que é a única maneira de que sexan os estados de maior valor de M_s os estados fundamentais.

1.1 Magnetismo molecular

- As interaccións intermoleculares deben ser desprezables, co fin de evitar a aparición de ordenamentos tridimensionais que enmascaren as propiedades illadas das moléculas, e para minimizar, simultaneamente, os procesos de relaxación magnética a través da rede 3D.
- O valor da constante de interacción magnética J entre os centros paramagnéticos da molécula debe ser o maior posible, para separar ben o termo fundamental do excitado. A temperatura de bloqueo do material depende realmente desta constante.

Como resumo, en principio para que un composto poida comportarse como imán unimolecular, este debe combinar un estado fundamental de espín alto e un desdobraemento a campo nulo suficientemente grande e negativo. Se ben cabe sinalar que estas son condicións necesarias, pero non suficientes, para que este comportamento magnético tan particular se manifeste.

O primeiro clúster descrito como SMM foi caracterizado en 1980 por Lis¹⁵ e descrito posteriormente como imán unimolecular por Gatteschi *et al.* na década dos 90 (figura 1.3).¹⁶

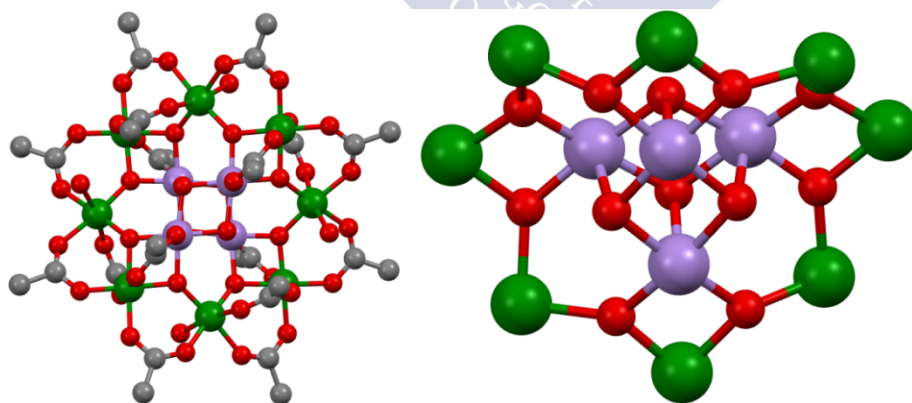


Figura 1.3. Primeiro SMM $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($S = 10$). Mn^{IV} : violeta, Mn^{III} : verde, O: vermello, C: gris.

Dende entón, a comunidade científica realizou grandes esforzos para tratar de obter novos exemplos deste tipo de composto, e así comprender que factores gobernan o seu comportamento magnético. Ata a actualidade describíronse un número relativamente elevado de imáns unimoleculares, entre os que cabe destacar os derivados de manganeso por ser, sen dúbida, os máis comúns. Así, podemos citar aqueles que conteñen cores: $\{\text{Mn}_{84}\}$,¹⁷ que destaca pola súa alta nuclearidade (figura 1.4); $\{\text{Mn}_{12}\}$, que presenta a maior temperatura de bloqueio;¹⁴ $\{\text{Mn}_{19}\}$, que, ata a data, é o complexo que ostenta o récord de maior estado fundamental de espín ($S = 83/2$),¹⁸ e a pesar diso non mostra comportamento de SMM, debido á ausencia de anisotropía; a serie $\{\text{Mn}_2\}$,¹⁹ que destacan por ser imáns de baixa nuclearidade e porque o primeiro deles en ser preparado, $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$,^{19a} posúe unha base de Schiff como ligando.

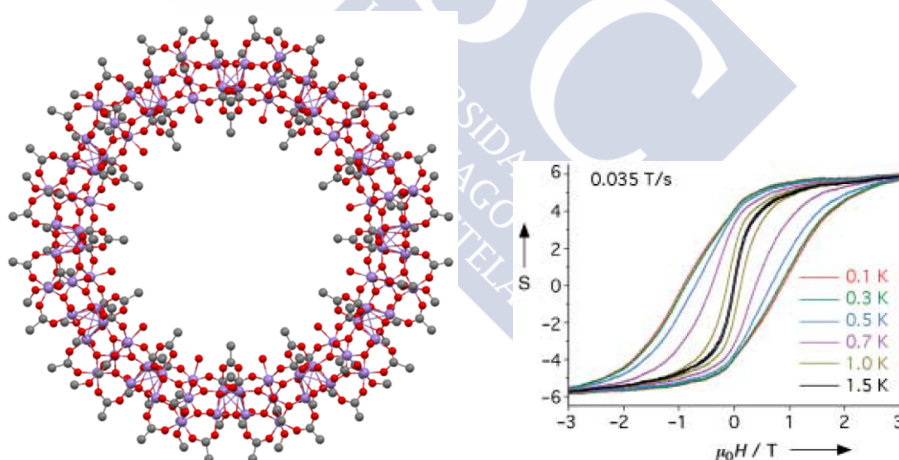


Figura 1.4. Clúster xigante Mn84, o SMM de maior tamaño sintetizado.

Mn: violeta, O: vermello, C: gris.

Tamén cabe sinalar que, aínda que é un campo menos estudado, nos últimos 20 anos describíronse un gran número de imáns con outros metais da primeira serie de transición, tales como

1.1 Magnetismo molecular

Fe,²⁰ Co,²¹ Ni,²² V²³ ou o recentemente descrito SMM de cromo(II),²⁴ así como sistemas heterometálicos. E é precisamente un complexo de cobalto o que ostenta o récord de barreira anisotrópica (67 cm^{-1}) para un SMM de metal da primeira serie de transición.²⁵ Nos últimos anos, a investigación neste campo foi derivando cara a obtención de compostos con maior anisotropía, os estudos encamiñándose polo tanto cara o campo dos lantánidos. Deste xeito, coñécense un número relativamente alto de compostos polinucleares de lantánidos que tamén amosan comportamento de imán unimolecular.²⁶ Ademais, cabe sinalar que os sistemas heterometálicos $3d-4f$ tamén recibiron crecente atención.^{26b,27} Tampouco se debe esquecer que a busca de maior anisotropía dos sistemas fomentou un crecente número de SMMs contendo ións $4d$ e $5d$.²⁸

Finalmente, non se podería rematar este epígrafe sen facer referencia aos recentemente descubertos imáns mononucleares unimoleculares (ou imáns monoiónicos), que empezan a ser coñecidos co acrónimo SIM (Single Ion Magnet).²⁹ O descubrimento destes imáns pon claramente de manifesto que, máis que un forte acoplamento magnético entre os centros metálicos, o necesario para ter unha molécula imán é un alto estado fundamental de espín, independentemente de como se consiga. Este novo campo do Magnetismo Molecular iníciase no ano 2003, con derivados de lantánidos. Así, nese ano descríbense os primeiros compostos mononucleares que mostraron comportamento de imán, que son complexos de fórmula $(\text{TBA})[\text{Pc}_2\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ ou Dy ; $\text{Pc} =$ dianión de ftalocianina; $\text{TBA}^+ = (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$),³⁰ exemplificándose a estrutura e o comportamento magnético para o derivado de terbio na figura 1.5. Dende o ano 2008, publicáronse diversos complexos mononucleares de lantánidos, principalmente de Er^{III} e Dy^{III} , que son SIMs³¹⁻³² e incluso tamén se atopan descritos algún compostos desta clase con actínidos.³³ Neste senso, Winpenny *et al.*^{26a} e Brooker *et al.*³⁴ publicaron revisións recentes dos SIMs derivados de lantánidos.

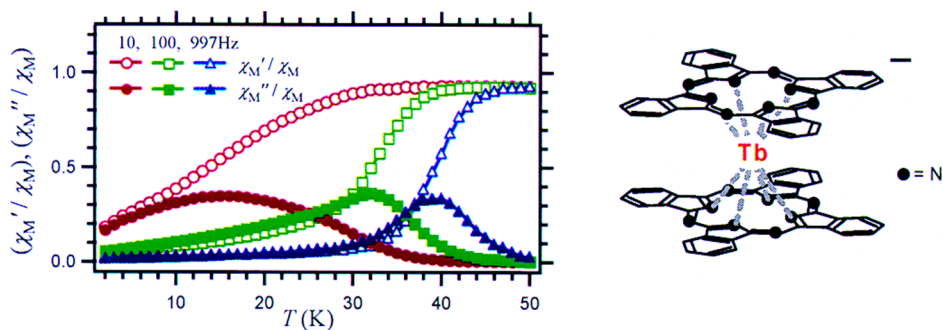


Figura 1.5. Estrutura e representación gráfica de χ_M'/χ_M e χ_M''/χ_M a distintas frecuencias fronte á temperatura para $(TBA)[Pc_2Tb]$.³⁰

Xa para rematar, cabe sinalar que o campo dos SIMs non está restrinxido aos lantánidos senón que tamén se coñecen actualmente un número importante de complexos mononucleares de metais $3d$ que se comportan como imáns. O primeiro exemplo deste tipo de composto foi descrito no ano 2010, e é o complexo $K[(tpaMes)Fe]$ ($H_3tpaMes = \text{tris}((5\text{-mesitol-1Hpirrol-2-il})\text{metil})\text{amina}$) (figura 1.6).³⁵

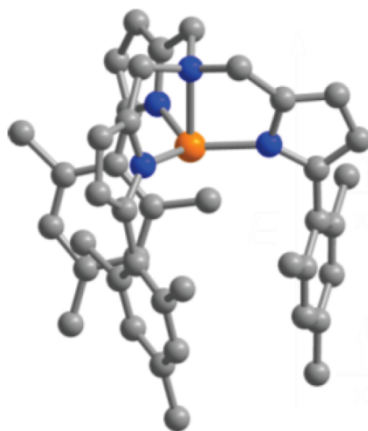


Figura 1.6. Estrutura do anión $[(tpaMes)Fe]^-$,³⁵ primeiro SIM de metal $3d$.
Fe^{II}: laranxa; N: azul, C: gris.

Nestes últimos cinco anos o número de SIMs de metais $3d$ non parou de crecer, coñecéndose actualmente un número discreto de

complexos imán mononucleares de manganeso, ferro e cobalto, e un único complexo de Ni(I), que foron recentemente revisados por Craig e Murrie.³⁶

1.1.1.2 Imáns de base molecular

Tal como xa se comentou, os imáns de base molecular son sólidos con dimensionalidade 1-3D. Pero quizais dentro deles os máis interesantes, e sobre os que se leva a cabo un labor de investigación máis intenso, son os imáns de natureza monodimensional. A idea de que estruturas de dimensionalidade 1D, de ións metálicos acoplados entre si, poderían dar lugar a compostos con relaxación lenta da magnetización e maior T_c , deu como resultado o descubrimento das cadeas imán (SCMs, Single Chain Magnets),³⁷⁻³⁸ así chamadas por analogía cos imáns unimoleculares. O primeiro SCM foi descrito no ano 2001 polo grupo do profesor Gatteschi,³⁷ e trátase dun polímero que contén Co^{II} pseudooctaédrico. Entre os primeiros exemplos destes imáns atópase tamén un composto heteronuclear $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$, derivado dunha base de Schiff (figura 1.7).³⁸

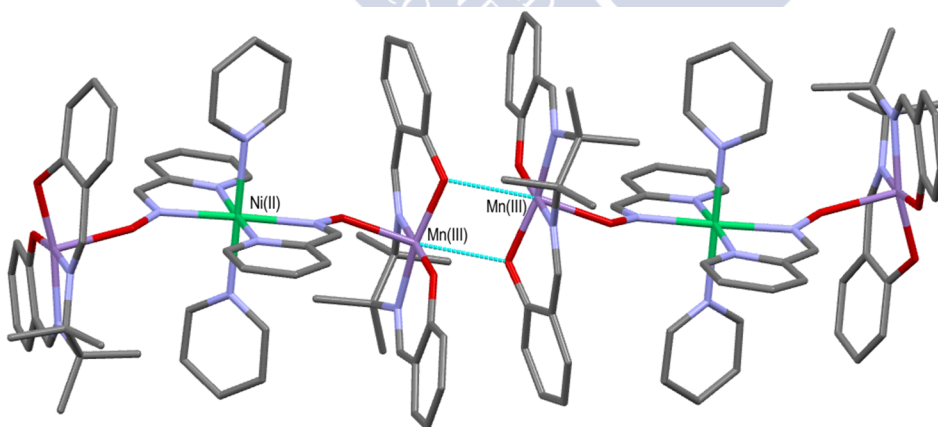


Figura 1.7. Representación do catión $[\text{Mn}_2(\text{saltm})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2]^{2+}$ en $[\text{Mn}_2(\text{saltm})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$.
 $\text{saltm}^{2-} = N,N'-(1,1,2,2\text{-tetrametiletieno})\text{bis}(\text{salicidenimato})$,
 pao^- : piridín-2-aldoximato.

Nestes sistemas a causa da relaxación lenta da magnetización é o efecto cooperativo dentro da cadea. Para que unha cadea presente este comportamento son necesarios os seguintes requisitos: (i) a unidade magnética da cadea precisa un estado fundamental con alto espín e anisotropía uniaxial; (ii) as unidades con alto espín deben interaccionar ao longo da cadea sen compensar os seus espíns; (iii) as interaccións intercadea deben ser moi débiles, para evitar a estabilización dunha orde tridimensional.

Tradicionalmente, un SCM pode considerarse construído por dous compoñentes: un nodo e un espazador.³⁹ O nodo é un complexo que contén un ión metálico que lle subministrará anisotropía uniaxial ao sistema. O papel do espazador é conectar os bloques nunha disposición 1D, aliñando a anisotropía ao longo da cadea e asegurando a comunicación entre bloques. Os nodos empregados ata o momento son moi variados, e cabe destacar que un grupo importante de SCMs utilizan complexos de bases de Schiff como bloques iniciais.³⁹

Na actualidade coñécese un número relativamente elevado deste tipo de compostos, con revisións recentes levadas a cabo por Brooker *et al.*³⁹ e Gao *et al.*⁴⁰ Os ións metálicos empregados para a obtención destas cadeas son moi variados, se ben se debe sinalar que o estudo dos SCMs de lantánidos está moito menos desenvolvido que o mesmo estudo para os imáns unimoleculares. Actualmente, o campo de síntese e estudo de SCMs segue sendo un campo moi activo, no que se persegue incrementar a temperatura de bloqueo dos sistemas. Neste senso, cabe destacar que, a día de hoxe e ata onde nós sabemos, a temperatura de bloqueo máis alta para un SCM é de 14 K, e foi descrita por Vaz, Novak e colaboradores para un complexo de cobalto no ano 2014.⁴¹

1.2 AUTOENSAMBLAXE METAL-LIGANDO

A autoensamblaxe pode definirse como a organización espontánea e reversible de entidades pequenas en estruturas ordenadas mediante interaccións non puramente covalentes.⁴² Entre estas interaccións atópanse, ademais das clásicas forzas intermoleculares, o enlace covalente coordinado. Polo tanto, a autoensamblaxe tamén inclúe a organización de metais e ligandos en estruturas de maior entidade, é dicir, o que se coñece como autoensamblaxe metal-ligando. Neste caso particular, os centros metálicos coordinan e orientan os ligandos en direccións do espazo predeterminadas e condicionadas pola xeometría e índice de coordinación propios do metal. Ademais, a estrutura do ligando, e especialmente a posición dos átomos dadores, tamén condicionan a estrutura final. En definitiva, metais e ligandos conteñen unha información codificada mediante a cal se chega á estrutura final por autoensamblaxe.⁴³

Os métodos de obtención de complexos polinucleares e/ou polímeros de coordinación mediante ensamblaxe, que é o obxecto do presente traballo na procura de imáns unimoleculares ou cadeas imán, son moi variados. Dentro deles merecen especial atención aqueles procesos de obtención que parten de pequenos bloques, o que presenta a vantaxe de que se poden codificar as propiedades das unidades moleculares básicas. Isto suporía un gran avance á hora de intentar predicir as propiedades magnéticas dunha macromolécula. Deste xeito, apoiándose nos preceptos da autoensamblaxe, para a creación destas arquitecturas supramoleculares ben definidas, no traballo que nos ocupa recorreuse a dúas aproximacións sintéticas amplamente utilizadas, e que ostentan un éxito acreditado: a aproximación nodo-espazador e a síntese promovida por metalotectóns. Por dito motivo, a continuación farase unha breve introdución sobre estas estratexias de síntese.

1.2.1 Aproximación nodo-espazador

Dende que Robson e colaboradores describiron a aproximación nodo e espazador⁴⁴ a comezos dos anos 90, a química de polímeros de coordinación experimentou un rápido crecemento. Esta ruta sintética programada fai uso da conexión entre pequenos complexos homo- ou heteronucleares (nodos) a través de conectores (espazadores), tal como se ilustra na figura 1.8 para unha cadea. Así, esta vía de síntese segue sendo actualmente moi útil para obter estruturas polinucleares predicibles, ben polígonos ou poliedros discretos, así como polímeros de coordinación (1D, 2D ou 3D).

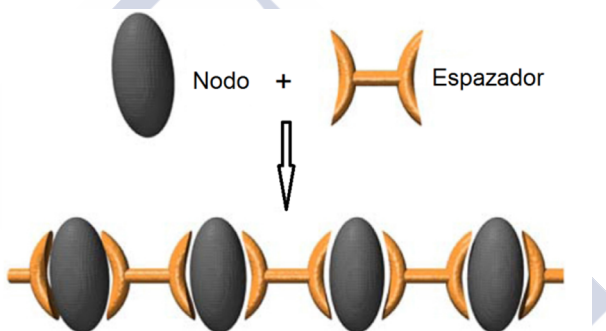


Figura 1.8. Representación esquemática da aproximación nodo-espazador para a obtención dun polímero de coordinación lineal.

Esta estratexia sintética baséase na existencia de posicións de coordinación vacantes sobre os ións metálicos dos nodos. Ditas vacantes poden xerarse por desprazamento de ligandos lábiles, que se substitúen por conectores orgánicos ou metalorgánicos con distribucións espaciais específicas. No contexto xeométrico da autoensamblaxe, os nodos e espazadores poden describirse como pezas (subunidades) que se combinan para dar lugar a estruturas de menor ou maior complexidade. As subunidades poden clasificarse en dous tipos, en función do ángulo entre os centros reactivos:

1.2 Autoensamblaxe metal-ligando

i) unidades lineais, cuxos centros reactivos se encontran formando entre si un ángulo de 180° ; ii) subunidades angulares, nas que os ángulos entre os mencionados centros son menores de 180° . A autoensamblaxe entre estas unidades dá lugar a especies cuxa estrutura depende unicamente da simetría e do número de centros reactivos de cada unha delas. Esta situación ilústrase coa figura 1.9 para a formación de polígonos moleculares cíclicos, é dicir, de moléculas discretas planas.⁴⁵

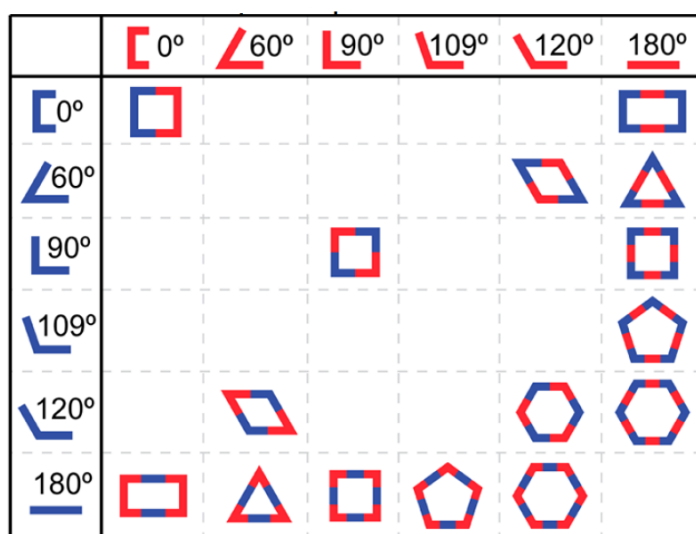


Figura 1.9. Formación de polígonos moleculares cíclicos mediante combinación sistemática de bloques construtivos con ángulos predeterminados.⁴⁵

De acordo con isto, por exemplo, a formación dun hexágono molecular precisa da combinación de seis subunidades lineais con outras seis angulares que adopten un ángulo de 120° mentres que un cadrado molecular precisa de catro unidades lineais e catro angulares con ángulo de 90° . Un claro exemplo que ilustra perfectamente este modo de construción pódese ver na figura 1.10, na que se mostran os precursores utilizados para a formación do primeiro cadrado molecular, descrito por Fujita *et al.*⁴⁶ Neste caso, o complexo

$[\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2]$ contén dous ligandos lábiles (os nitratos), constituíndo polo tanto un nodo cun ángulo de 90° , ao que se unen os conectores lineais.

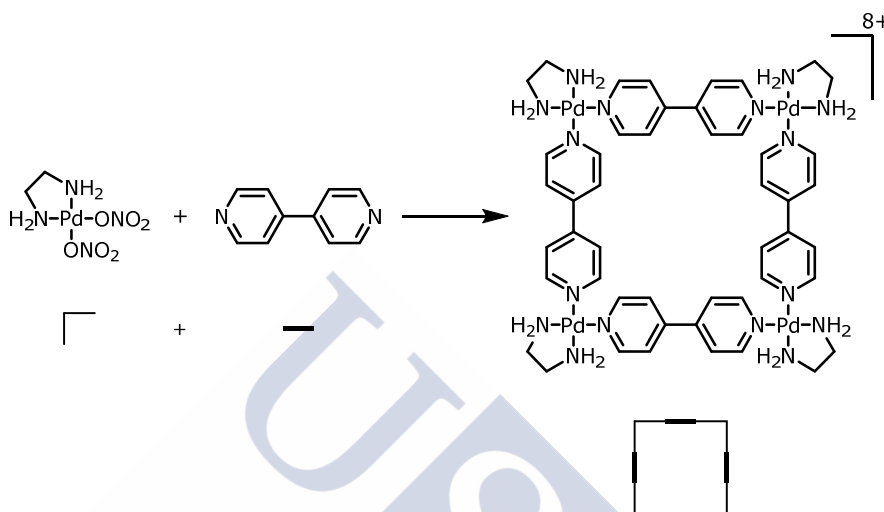


Figura 1.10. Síntese dun cadrado molecular por Fujita.⁴⁶

Así pois, obsérvase que esta é unha vía de produción de compostos con arquitecturas moleculares complexas a partir de subunidades sinxelas ben definidas, o que permite codificar as propiedades dunha molécula ou material, tal como ocorre en moitos procesos biolóxicos. Esta codificación suporía unha gran vantaxe tamén a nivel magnético e na procura de materiais multifuncionais.

Pero débese sinalar que esta ruta sintética preorganizada non permite unicamente o deseño de polígonos, senón tamén de poliedros moleculares tridimensionais. A obtención destes últimos é un proceso máis complexo, posto que implica, ademais da interacción dun maior número de subunidades, que algunhas delas posúan ao menos tres centros reactivos. Aínda así, pódense obter numerosos poliedros de coordinación con esta aproximación, tal como se exemplifica na figura 1.11⁴⁵ para as posibles combinacións de subunidades ditópicas e tritópicas.

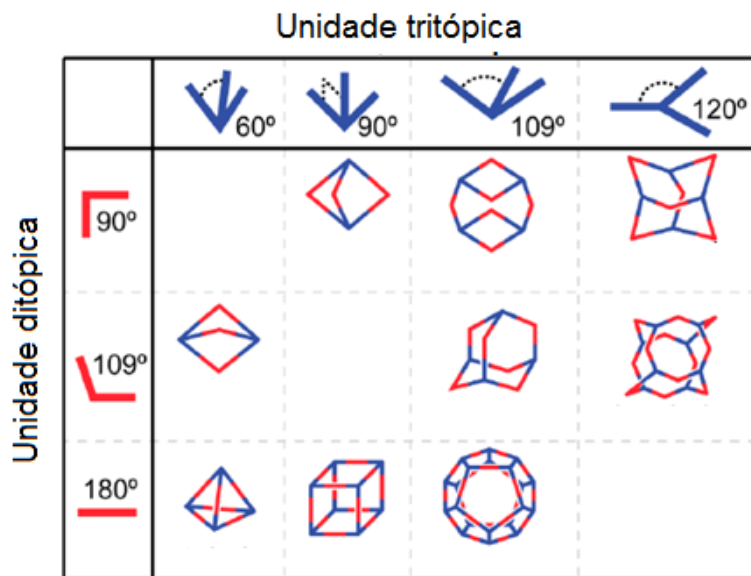


Figura 1.11. Formación de poliedros moleculares cíclicos mediante combinación de bloques constructivos ditópicos e tritópicos con ángulos predeterminados.⁴⁵

Esta aproximación non permite unicamente illar moléculas polinucleares discretas senón que, tal como xa se comentou, tamén é útil na obtención de polímeros de coordinación de distinta dimensionalidade. Estes polímeros poden, ademais, presentar moi distinta topoloxía. O índice de coordinación e as preferencias xeométricas do metal xogan un papel fundamental tanto na dimensión (1-3D) como na topoloxía das arquitecturas a obter.^{45,47} A modo de exemplo ilustrativo deste modo de construción para o caso particular de polímeros, na figura 1.12 amósanse as topoloxías máis habituais adoptadas en polímeros de coordinación que fan uso de espazadores lineais entre os nodos metálicos.

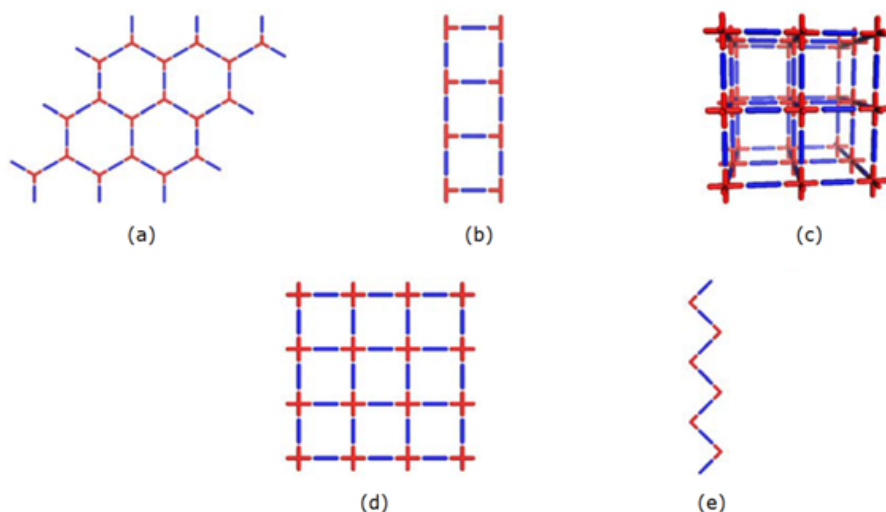


Figura 1.12. Representación esquemática da aproximación nodo (vermello) e espazador lineal (azul) para formar distintos polímeros de coordinación: (a) lámina hexagonal, (b) escada, (c) rede octaédrica, (d) lámina cadrada, (e) cadea en zigzag.⁴⁵

Polo tanto, segundo o que acabamos de comentar, a aproximación nodo e espazador debería ser sumamente útil dende a perspectiva do Magnetismo Molecular. Así, trataríase de unir unidades moleculares sinxelas a través de ligandos ponte cuidadosamente seleccionados, nun intento de que maximizaran as interaccións magnéticas entre os nodos de partida, coa finalidade última de obter compostos con magnetización permanente e histérese magnética. Entre os espazadores que poderían contribuír a incrementar o estado fundamental de espín, por suma dos estados fundamentais dos nodos iniciais, atoparíanse o grupo azida, do cal se sabe que no seu modo de coordinación $\mu_{1,1}$ favorece o intercambio ferromagnético,⁴⁸ ao igual que ocorre con ligandos carboxilato en disposición *syn-anti*.⁴⁹⁻⁵⁰

1.2.2 Síntese a partir de metalotectóns

Unha aproximación diferente para illar sistemas condensados por repetición de unidades básicas fundaméntase no uso de metalotectóns. Estes son compostos de coordinación discretos, onde o ligando posúe grupos funcionais adicionais (figura 1.13), os cales promoven a ensamblaxe dos bloques orixinais para dar lugar a redes perfectamente organizadas.⁵¹⁻⁵²

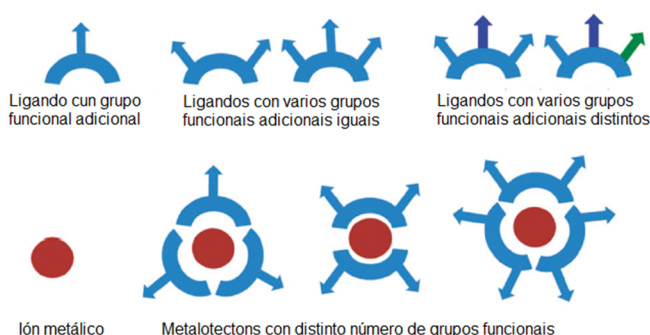


Figura 1.13. Representación esquemática de algúns metalotectóns con distinto número de grupos funcionais adicionais (adaptada de referencia 52).

Polo tanto, realizouse un gran esforzo para introducir grupos funcionais (aminas, grupos carboxílicos, hidroxilos, etc.) en diversos ligandos, os cales poderían participar na construción racional de sistemas supramoleculares 1-3D. Os grupos funcionais externos presentes nun mesmo ligando poden variar en número e natureza. En calquera caso, os metalotectóns formados por estes ligandos poderán expandirse no espazo, ben mediante enlace de hidróxeno ou ben facendo uso do carácter dador do grupo funcional auxiliar (figura 1.14).⁵¹⁻⁵³ Nesta última situación, na cal o complexo orixinal se coordina a un novo centro metálico, o metalotectón recibe máis especificamente o nome de metaloligando.⁵²

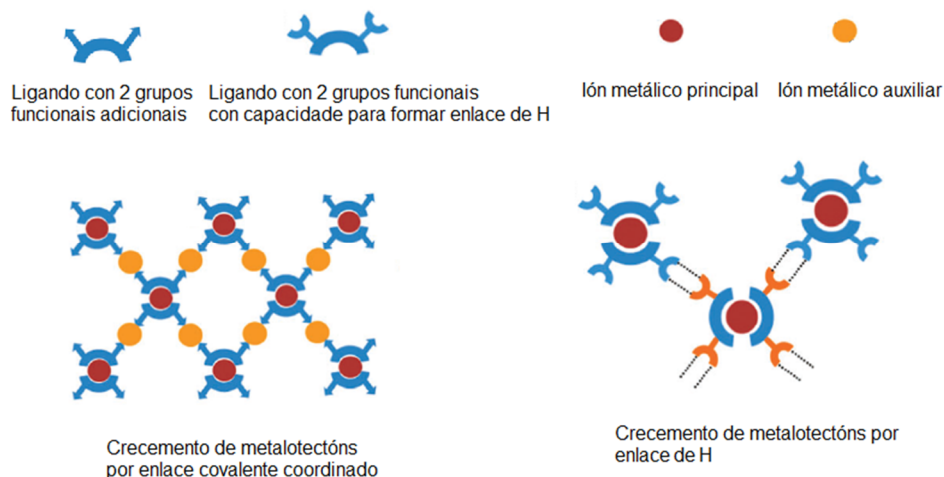


Figura 1.14. Representación esquemática da condensación de metalotectóns por enlace covalente coordinado (esquerda) e enlace de hidróxeno (dereita), exemplificado para un metalotectón con ligandos con 2 grupos funcionais adicionais (adaptado de referencia 52).

Moitos dos estudos realizados nesta dirección, onde os metalotectóns derivan de ligandos quelato, implican o uso de ácidos carboxílicos de 2,2'-bipiridina, os cales poden formar extensas redes de enlace de hidróxeno⁵⁴ ou polímeros de coordinación cando ten lugar a desprotonación dos grupos carboxílicos.⁵⁵ Do mesmo xeito, as carboxifenilporfirinas tamén resultaron ser precursores útiles na construción de bloques para a formación de redes estendidas por enlace de hidróxeno ou para a ensamblaxe dirixida mediante enlace covalente coordinado.^{51b,56} Así, en ambos casos, os grupos carboxílicos xogan un papel fundamental na disposición dos metalotectóns e na ensamblaxe dos bloques iniciais en redes moleculares mono- bi- ou tridimensionais. Polo tanto, está probado que os grupos carboxílicos son uns candidatos axeitados para dirixir a construción deseñada de estruturas supramoleculares. Sen embargo, ata onde sabemos, non hai un número excesivo de ligandos polidentados onde se introducirán estes grupos como dadores anexos para a obtención de complexos de alta nuclearidade e/ou polímeros

de coordinación. Neste senso cabe sinalar que aínda que as bases de Schiff son fáciles de funcionalizar, só se empezaron a empregar como metalotectóns fai pouco máis dunha década,⁵⁷ e os estudos neste campo, se ben xa deron algúns froitos interesantes, aínda se atopan pouco desenvolvidos.

1.3 LIGANDOS

Xa vimos que a elección axeitada dos ligandos xoga un papel fundamental na construción de complexos polinucleares e polímeros de coordinación, tanto na aproximación nodo-espazador como na síntese a partir de metalotectóns. Pero non só iso, senón que ademais os ligandos poden determinar as propiedades magnéticas dun composto, ao subministrar pontes cunhas características xeométricas específicas que predeterminan o superintercambio.

No presente traballo empregáronse dous tipos de ligandos: imidazolidinas e bases de Schiff. Por dito motivo, a continuación farase unha breve introdución sobre os aspectos máis relevantes destes ligandos e a súa química de coordinación.

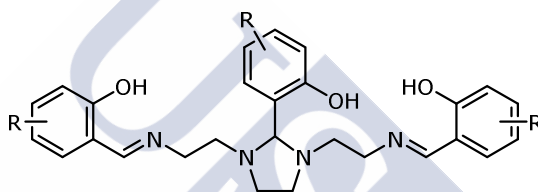
1.3.1 Ligandos imidazolidina

As imidazolidinas son compostos derivados do imidazol (figura 1.15). Trátanse de heterociclos de cinco membros que conteñen dous átomos de nitróxeno en posicións 1,3. Coñécese un gran número de derivados das imidazolidinas, que teñen importantes e múltiples aplicacións farmacolóxicas.⁵⁸⁻⁶⁴



Figura 1.15. Heterociclos de cinco membros con nitróxeno en posicións 1,3.

Dentro deste grupo destacan, por exemplo, a hidantoína (figura 1.15) e compostos relacionados por atoparse entre as imidazolidinas máis estudadas. A pesar de ser unhas substancias ben coñecidas, e de que o número de derivados orgánicos descritos é inxente, sábese moi pouco da súa química de coordinación. De feito, se excluimos ás hidantoínas,⁶⁵ as imidazolidíntionas⁶⁶ e especies relacionadas, coñécense moi poucos estudos de imidazolidinas con metais. Neste eido, quizais os ligandos imidazolidínicos máis investigados son os da serie R-H₃api (esquema 1.1), que realmente se poden considerar como imidazolidinas e/ou bases de Schiff.



Esquema 1.1. Representación esquemática de R-H₃api.

Así, con estes ligandos describíronse complexos con metais da primeira serie do bloque *d*, tales como ferro,⁶⁷⁻⁶⁹ vanadio,⁷⁰ cobalto,⁷¹⁻⁷² níquel,⁷³⁻⁷⁴ cobre⁷⁵⁻⁷⁶ e zinc.⁷⁷⁻⁷⁸ Pero tamén se prepararon e caracterizaron estruturalmente algúns compostos con metais do bloque *p* (B ou Al)⁷⁹ e con lantano e lantánidos.⁸⁰⁻⁸⁴ Destes estudos dedúcese que estes ligandos actúan sempre como dinucleantes fronte a metais dos grupos principais e do bloque *d*, utilizando cada un dos seus compartimentos *NNO* para aloxar un centro metálico, e subministrando dúas pontes entre ambos centros: *NCN*_{imidazolidina} e *O*_{fenólico} do brazo central. Deste xeito, as entidades formadas con metais da primeira serie do bloque *d* presentan, en xeral, unha estequiometría [M₂(R-*api*)X_n] (X = ligando externo monoaniónico, n = 1 ou 3 en función do estado de oxidación do metal),^{71-72,73a-d,74,75a-c,76d-e,77a-b,78} como se exemplifica na figura 1.16

1.3 Ligandos

para un complexo de Cu^{II} . En algún caso, observouse que o ligando actúa como trinucleante en presenza de Ni^{2+} ,^{73c,e} se ben esta situación é moito menos común que a actuación como dinucleante.

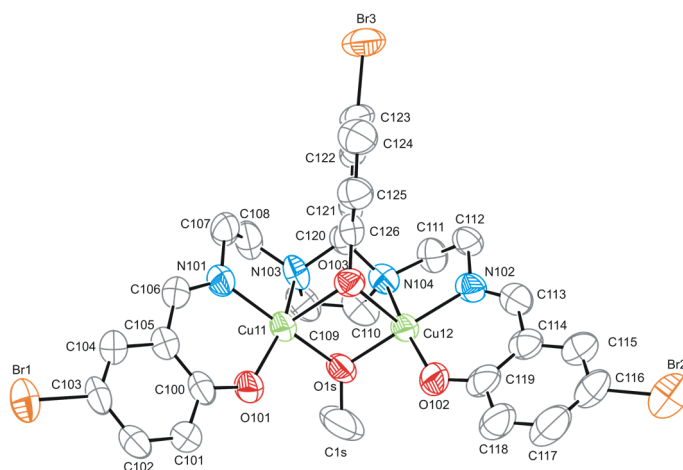


Figura 1.16. Diagrama ORTEP (50% probabilidade) para o complexo $[\text{Cu}_2(5\text{Br-api})(\text{OCH}_3)]$.^{75c} Os átomos de hidróxeno omítense para maior claridade.

Pero tamén se ten descrito que a unión de bloques $[\text{M}_2(\text{R-api})]^{+n}$ a través de ligandos ponte, utilizando a aproximación nodo-espazador, leva á formación de complexos de maior nuclearidade. Non obstante, esta aproximación só parece permitir a ensamblaxe de dous bloques, xerando complexos tetranucleares,^{73a,d,76a-c,f,77} situación que se exemplifica na figura 1.17 para un derivado de níquel. O feito de que non se poidan unir máis que dous bloques a través de conectores parece motivado pola voluminosidade e consecuente impedimento estérico dos propios ligandos imidazolidina. Atendendo a isto, cabe dicir que sería útil sintetizar ligandos menos voluminosos, que previsiblemente permitisen crecer máis as unidades dinucleares iniciais, acadando así complexos metálicos de maior nuclearidade e/ou polímeros de coordinación.

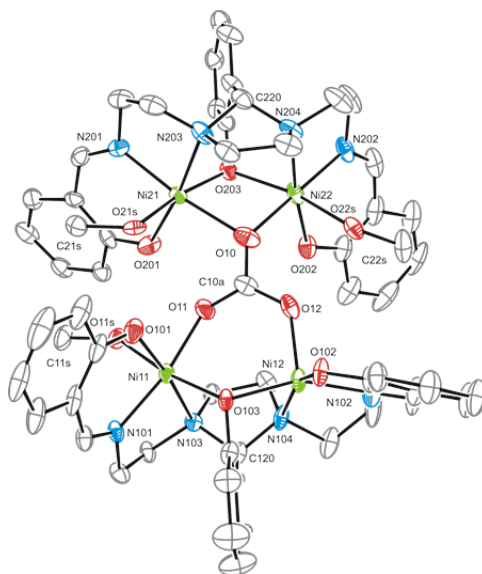


Figura 1.17. Diagrama ORTEP (50% probabilidade) para o complexo $\{[Ni_2(api)(MeOH)_2]CO_3[Ni_2(api)(MeOH)]\}$.^{73d} Os átomos de hidrógeno omítense para maior claridade.

Cando este tipo de ligandos se enfrontan a lantano ou a metais de transición interna, fórmanse compostos de estequiometría $[Ln_2(R-api)_2]$ ($Ln =$ lantano ou lantánido), con estrutura tipo sándwich (figura 1.18).⁸⁰⁻⁸⁵

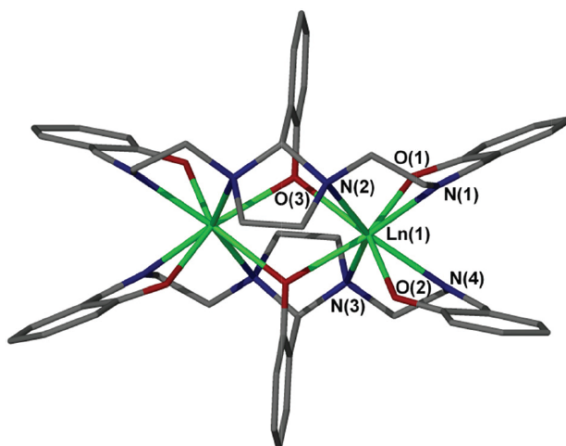


Figura 1.18. Estrutura molecular de $[Ln_2(api)_2]$.

1.3 Ligandos

Entre as interesantes propiedades amosadas polos complexos do bloque *d* con este tipo de ligandos, destaca especialmente o seu comportamento magnético. Respecto a isto, cabe sinalar que as unidades $[M_2(R\text{-api})]^{+n}$ (M = metal paramagnético) amosan case sempre comportamento ferromagnético, e que o ferromagnetismo é promovido pola ponte $NCN_{\text{imidazolidina}}$, tal como demostrou este grupo de investigación mediante cálculos da teoría do funcional da densidade (DFT) para un complexo de cobre (figura 1.19).^{75d}

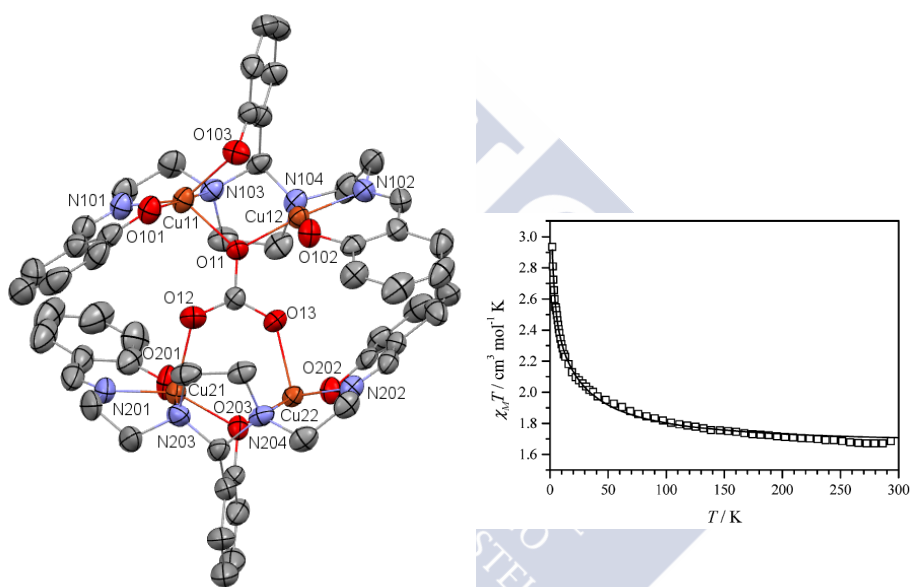


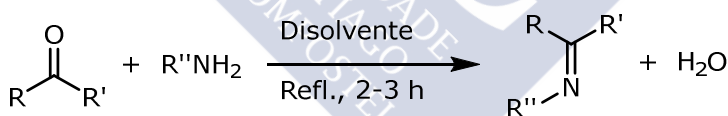
Figura 1.19. Representación de elipsoides (50% probabilidade) para o complexo $\{[Cu_2(apy)]_2CO_3\}$ (esquerda) e representación de $\chi_M T$ vs T (dereita), amosando o comportamento ferromagnético.

Esta regra ten poucas excepcións e os estudos experimentais de complexos con estes ligandos indican que os compostos son sempre ferromagnéticos, salvo para ferro(III),^{68,69c} e algúns casos moi illados descritos para compostos de cobre, estes últimos publicados por Debashis Ray e colaboradores.^{76e-f} Polo tanto, este é un importante achado posto que, ata onde nós sabemos, R-H₃api son

os primeiros ligandos polinucleantes que se demostrou que favorecen intrinsecamente o acoplamento ferromagnético. Aínda así, subliñar que ningún dos complexos descritos amosou comportamento de imán molecular. Este feito puidera ser quizais debido a un non elevado estado fundamental de espín dos complexos obtidos, por ver limitada a súa nuclearidade á de dous bloques $[M_2(R\text{-api})]^{+n}$, tal como se xa comentou, aínda que tamén debe influír notablemente a anisotropía dos sistemas.

1.3.2 Ligandos base de Schiff como precursores de metalotectóns.

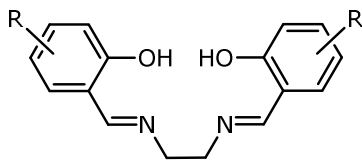
As bases de Schiff, denominadas así en honor ao primeiro investigador que preparou este tipo de composto,⁸⁶ son derivados orgánicos que conteñen un grupo imínico (ou azometino). Estas bases son o resultado da condensación dun grupo carbonilo (aldehido ou cetona) con aminas primarias ou amoníaco (esquema 1.2) e son máis estables cando os substituíntes en α ao grupo imino son aromáticos que cando ditos grupos son alifáticos.



Esquema 1.2. Esquema de reacción de obtención de bases de Schiff.

As bases derivadas de aminas ou aldehidos aromáticos poden ter grupos funcionais adicionais moi variados sobre o anel aromático, ou ben sobre a propia amina, o que as converte en ligandos extraordinariamente versátiles. Dentro destes ligandos, o composto simétrico obtido por condensación de salicialdehido e etilendiamina, que se coñece co nome de H₂salen (esquema 1.3), e os seus derivados, foron especialmente estudados.

1.3 Ligandos



Esquema 1.3. Representación estrutural de H_2salen ($R = H$) e carboxisalens ($R = COOH$).

Claramente estes ligandos posúen unha cavidade cadridentada N_2O_2 , de tamaño moi adecuado para aloxar un centro metálico da primeira serie de transición. Ademais, como se acaba de comentar, os aneis aromáticos deste ligando pódense funcionalizar facilmente, o que permitiría a obtención de complexos metálicos con dadores adicionais, é dicir, de metalotectóns. Tal como xa se fixo notar anteriormente, aínda que estas bases de Schiff e os seus derivados metálicos son fáciles de obter, o uso dos mesmos como metalotectóns na construción predeseñada de complexos polinucleares e/ou polímeros de coordinación só se empezou a ter en conta fai pouco máis de dez anos.⁵⁷ Actualmente, este é un campo en crecemento pero pouco desenvolvido. De feito, quizais os metalotectóns derivados de salen mellor estudados son os que conteñen un grupo ácido carboxílico como substituínte sobre o anelo aromático. Entre eles débese sinalar que os ligandos do tipo 3-carboxisalens xeran complexos dinucleares pero que non tenden a actuar como metaloligandos.⁸⁷ Polo tanto, as bases de Schiff creadas para este fin son derivadas de 4- ou 5-carboxibenzaldehidos.

Os estudos por difracción de raios X publicados ata o momento con 4- ou 5-carboxisalens (esquema 1.3) amosan que se obteñen complexos metálicos mononucleares cando os ácidos carboxílicos externos se atopan protonados,^{57,88-90} empregándose unicamente a cavidade interna $NNOO$ para aloxar o centro metálico. Esta regra non coñece excepción para bases de Schiff pero si se describiu un polímero de coordinación homonuclear de cobre, no cal ambos grupos carboxílicos permanecen protonados, cun ligando moi semellante,⁹¹

obtido por redución dos grupos imino dun análogo de 5-carboxisalen. Este resultado, aínda que non suficientemente contrastado, por ser un único exemplo, apunta cara que a flexibilidade do ligando xoga un papel moi importante na nuclearidade do complexo a obter.

Ademais, débese sinalar que, dentro do grupo de complexos mononucleares, a súa maioría son compostos de metais da primeira serie do bloque *d*, se ben recentemente se describiu algún composto da segunda serie do bloque *d*.⁸⁹ Independentemente do metal, nestes tectóns, os grupos carboxílicos contribúen unicamente, no mellor dos casos, a expandir a rede mediante enlace de hidróxeno.

Os estudos cristalográficos tamén amosan que se se desprotonan os grupos ácidos dos ligandos carboxisalen se obteñen sistematicamente polímeros 1D, 2D ou 3D.^{57,88-89,92-94} E de feito, ata onde nós sabemos, o único caso no que o ligando carboxisalen se atopa monodesprotonado, mantendo un grupo carboxílico como tal ácido, tamén xera un polímero de coordinación.^{93a} Adicionalmente, débese facer notar que todos estes polímeros de coordinación son heteronucleares, obténdose estruturas 1-, 2- ou 3D de metais 3*d*-3*d*, 3*d*-4*d* ou 3*d*-4*f*, tal como se exemplifica na figura 1.19 para un composto de Mn e Gd, ou incluso 3*d*-1*s*.

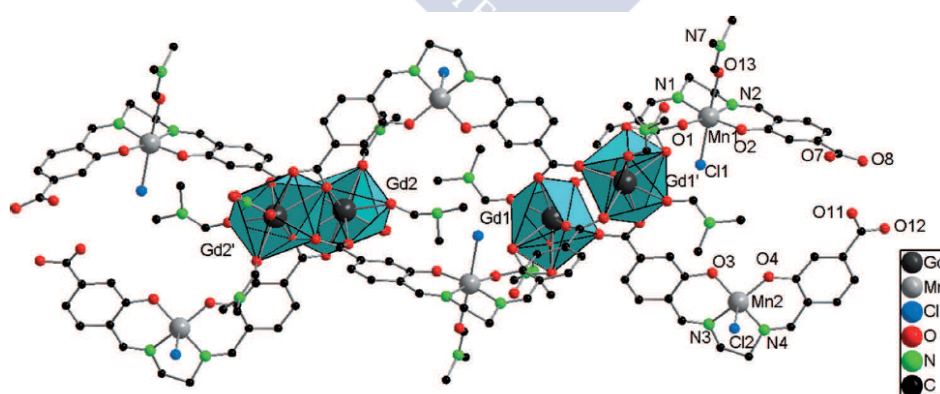


Figura 1.19. Fragmento da estrutura de $[\text{Gd}_2(\text{MnLCl})_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_5]_n$ ($L = 4\text{-carboxysalen}$), amosando a disposición de dobre cadea.^{93d}

1.3 Ligandos

Como achado peculiar, resaltar que con este tipo de ligandos só se describiu un único complexo discreto polinuclear (figura 1.20),^{92b} ata onde nós sabemos. Dito composto é hexanuclear e esta limitación na nuclearidade parece imposta pola rixidez do espazador da base de Schiff (binaftilo), que predispón os átomos dadores de tal xeito que favorece a formación dun triángulo molecular. Pero este non semella o único factor decisivo, posto que o disolvente de reacción tamén xoga un papel fundamental na nuclearidade, dado que a cantidade de piridina presente no medio provoca que o composto obtido sexa un trímero hexanuclear ou un polímero 1D.^{92b}

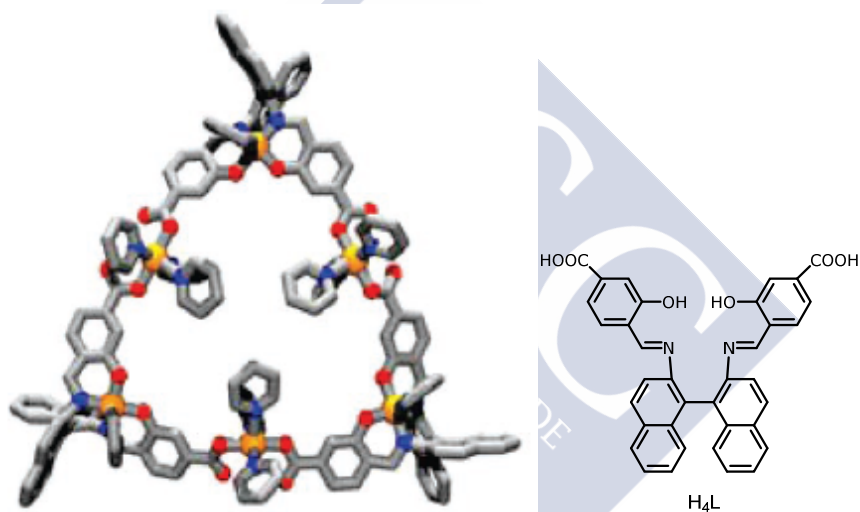


Figura 1.20. Estrutura de $[Cu_6(L)_3(Py)_{12}]$,^{92b} con representación do ligando.

Como resultado de todos estes estudos parecen emerxer algunhas conclusións. Así, en xeral, a desprotonación dos grupos ácidos é precisa para que estes participen na coordinación, xerando polímeros. A obtención de complexos polinucleares discretos semella, de momento, pouco factible: o control da nuclearidade non parece sinxelo, e a polimerización é a regra xeral, se ben a flexibilidade da base de Schiff e o carácter dador do disolvente presente no medio puideran xogar un papel fundamental.

Xa para finalizar, dicir que, ademais dos estudos realizados con derivados de 4- e 5-carboxisalen como metaloligandos, tamén existen algunhas outras bases de Schiff que foron empregadas para tal fin, e unha revisión recente das mesmas foi publicada por Kumar e Gupta.⁵³ Aínda así, o número de estudos neste campo segue a ser escaso e as potencialidades das bases de Schiff como metalotectóns na construción de complexos polinucleares parece pouco explotada. Así pois, por exemplo, non existe nin tan sequera un estudo sistemático de como a relación molar metal:ligando afecta á natureza dos compostos a obter, ou de como a flexibilidade do ligando influencia a nuclearidade.

1.4 BIBLIOGRAFÍA

1. K. J. Overshott, *IEE Proc.-A: Sci., Meas. Technol.*, 1991, **138**, 22-30.
2. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1952, **214**, 451-465.
3. J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **10**, 87-98.
4. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 564-573.
5. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Nova York, 1993.
6. *Multifunctional Molecular Materials*, editor L. Ouahab, Taylor & Francis, Boca Ratón, 2012.
7. (a) J. Martínez-Lillo, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 215-237. (b) M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, F. R. Fortea-Pérez, S-E. Stiriba, M. Julve, F. Lloret, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 510-520.
8. A. B. Canaj, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 7451-7453.
9. M. M. Turnbull, T. Sugimoto, L. K. Thompson, *Molecule-Based Magnetic Materials. Theory, Techniques and Applications*, ACS Symposium Series, 1996, 644.

1.4 Bibliografia

10. H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, 1967, **155**, 563-566.
11. (a) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, 1995, **370**, 701-703. (b) S. Holmes, G. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5593-5594.
12. G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.*, 2000, **25**, 66-71.
13. (a) D. Gatteschi, R. Sessoli., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 268-297. (b) C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 210-212. (c) E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 6152-6156.
14. O. Waldmann, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2550-2556.
15. T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1980, **36**, 2042-2046.
16. (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141-143. (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**, 1804-1816.
17. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2117-2121.
18. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4926-4929.
19. (a) A.-L. Barra, L. C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 460-466. (b) G. Rajaraman, E. C. Sanudo, M. Helliwell, S. Piligkos, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2450-2454.
20. Ver, por exemplo: (a) A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5302-5310. (b) Y-Y. Zhu,

- C. Cui, K. Qian, J. Yin, B-W.Wang, Z-M. Wang, S. Gao, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11897–11907 e referencias.
21. Ver, por exemplo: (a) 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**, 7382-7384. (b) S. Fortier, J. J. Le Roy, C.-H. Chen, V. Vieru, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14670-14678. (c) I-R. Jeon, J. G. Park, D. J. Xiao, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16845-16848.
22. Ver, por exemplo: (a) C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2001, 2666–2667. (b) J. Lawrence, E. C. Yang, R. Edwards, M. M. Olmstead, C. Ramsey, N. S. Dalal, P. K. Gantzel, S. Hill, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1965–1974. (c) S. Hameury, L. Kayser, R. Pattacini, G. Rogez, W. Wernsdorfer, P. Braunstein, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 5013-5024. (d) R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, A. Ghosh, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 943–3953.
23. (a) D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Muller, J. Doring, *Nature*, 1991, **354**, 463-465. (b) M. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.*, 1998, 721-722.
24. A. Cornia, L. Rigamonti, S. Boccedi, R. Clérac, M. Rouzières, L. Sorace, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 15191-15194.
25. D. Yoshihara, S. Karasawa, N. J. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10460-1462.
26. (a) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110–5148. (b) J. W. Sharples, D. Collison, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 1–20.
27. K. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 74–122.

1.4 Bibliografía

28. X-Y. Wang, C. Avendaño, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3213–3238.
29. S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 379–392.
30. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
31. P. Zhang, Y.N. Guo, J.K. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1728–1763.
32. R. A. Layfield, *Organometallics*, 2014, **33**, 1084–1099.
33. (a) K.R. Meihaus, J.D. Rinehart, J.R. Long, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8484–8489 e referencias. (b) N. Magnani, C. Apostolidis, A. Morgenstern, E. Colineau, J.-C. Griveau, H. Bolvin, O. Walter, R. Caciuffo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1696–1698. (c) J. T. Coutinho, M. A. Antunes, L. C. J. Pereira, H. Bolvin, J. Marcalo, M. Mazzanti, M. Almeida, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13568–13571 e referencias. (d) J. J. Baldovi, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 938–946. (e) F. Moro, D. P. Mills, S. T. Liddle, J. van Slageren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 3430–3433. (f) D. M. King, F. Tuna, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 4921–4924.
34. H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **276**, 1–33.
35. D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1224–1225.
36. G. A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2135–2147.
37. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1760–1763.
38. R. Cleric, H. Misayaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12837–12844.

39. S. Dhers, H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **296**, 24–44.
40. H-L. Sun, Z-M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 1081–1100.
41. M. G. F. Vaz, R. A. A. Cassaro, H. Akpınar, J. A. Schlueter, P. M. Lahti, M. A. Novak, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 5460.
42. S. Lawrence, T. J. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2229–2260.
43. J. M. Lehn, *Science*, 1993, **260**, 1762–1763.
44. (a) R. W. Gable, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1677–1678. (b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546–1554.
45. T. R. Cook, Y-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **113**, 734–777.
46. M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.*, 1996, 1535–1536.
47. J. J. Perry IV, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1400–1417.
48. J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193–195**, 1027–1068.
49. (a) C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. Hernández-Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1363–1370. (b) H. Arora, F. Lloret, R. Mukherjee, *Dalton Trans.*, 2009, 9759. (c) J. Pasán, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2451–2458.
50. F. Su, L. Lu, S. Feng, M. Zhu, Z. Gao, Y. Dong, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7213–7222.
51. Para artigos recentes, ver por exemplo: (a) A. Béziau, S. A. Baudron, G. Rogez, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2032–2039. (b) S. Lipstman, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 942–952. (c) M. W. Hosseini, *Applications of Supramolecular Chemistry*, CRC Press, 2012, 231–254. (d) N.

1.4 Bibliografía

- Rigby, T. Jacobs, J. Prakasha Reddy, M. J. Hardie, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 1871-1881. (e) A. Duong, T. Maris, J. D. Wuest, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5605-5618.
52. G. Kumar, R. Gupta, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9403-9453.
53. Ver, por exemplo: (a) A. R. Stefankiewicz, G. Rogez, J. Harrowfield, A. N. Sobolev, A. Madalan, J. Huuskonen, K. Rissanen, J-M. Lehn, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13848-13855. (b) S. Hara, H. Houjou, I. Yoshikawa, K. Araki, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 5113-5121. (c) A. Duong, V. Métivaud, T. Maris, J. D. Wuest, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 2026-2034. (d) M. S. Deshpande, A. S. Kumbhar, V. G. Puranik, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 1952-1960.
54. E. Tynan, P. Jensen, A. C. Lees, B. Moubaraki, K. S. Murray, P. E. Kruger, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 90-95. (b) M. Kato, S. Kishi, Y. Wakamatsu, Y. Sugi, Y. Osamura, T. Koshiyama, M. Hasegawa, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 1368-1369. (c) C. J. Matthew, M. R. J. Elsegood, G. Bernardinelli, W. Clegg, A. F. Williams, *Dalton Trans.*, 2004, 492-497. (d) E. Tynan, P. Jensen, P. E. Kruger, A. C. Lees, M. Nieuwenhuyzen, *Dalton Trans.*, 2003, 1223-1228.
55. Ver, por exemplo: (a) E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 14382-14384. (b) C. A. Kent, B. P. Mehl, L. Ma, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12767. (c) J.-Y. Wu, T.-T. Yeh, Y.-S. Wen, J. Twu, K.-L. Lu, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 467-473. (d) E. Tynan, P. Jensen, N. R. Kelly, P. E. Kruger, A. C. Lees, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.*, 2004, 3440-3447.
56. (a) T. Sakuma, H. Sakai, T. Hasobe, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4441-4443. (b) A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2711-2716. (c) S. George, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 755-762.

- (d) Y. Diskin-Posner, S. Dahal, I. Goldberg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 1288–1292.
57. R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, H. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2684-2687.
58. G. Shah, K. El Sayed, U.S., 2012, US 8188130 B1 20120529.
59. M. A. Khanfar, K. A. Sayed, *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, **45**, 5397-5405.
60. L. A Al-Sinawi , Q. A Mekki, S. Hassan, A. Hedges, C. Burke, S. G. Moody, J. O'Grady, *Prostaglandins*, 1985, **29**, 99-111.
61. H. Byrtus, J. Obniska, A. Czopek, K. Kaminski, M. Pawlowski, *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, **19**, 6149-6156.
62. F. Fujisaki, K. Toyofuku, M. Egami, S. Ishida, N. Nakamoto, N. Kashige, F. Miake, K. Sumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 2013, **61**, 1090-1093.
63. S. H. S. Guerra, D. J. N. Malta, L. P. M. Laranjeira, M. B. S. Maia, N. C. Colaco, M. C. A. Lima, S. L. Galdino, I. R. Pitta, T. G. Silva, *Int. Immunopharmacol.*, 2011, **11** 1816-1822.
64. M. J. Sofia, R. Kakarla, J. Liu, D. Naduthambi, R. Mosley, H. M. Steuer, PCT Int. Appl., 2012, WO 2012103113 A1 20120802.
65. E. K. Beloglazkina, A. G. Majouga, A. V. Mironov, A. V. Yudina, O. Y. Kuznetsova, N. V. Zyk, *Polyhedron*, 2014, **76**, 45–50 e referencias.
66. T. S. Lobana, A. K. Sandhu, A. K. Jassal, G. Hundal, R. K. Mahajan, J. P. Jasinski, R. J. Butcher, *Polyhedron*, 2015, **87**, 17-27 e referencias.
67. N. A. Bailey, E. D. McKenzie, J. M. Worthington, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **25**, L137-L138.
68. (a) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem*, 1982, **21**, 2444-2448. (b) Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem*, 1983, **22**, 2781-2784.

1.4 Bibliografía

69. C. T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2005, **60**, 520-526. (b) C. T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 2005, **60**, 727-731.
70. E. P. Copeland, I. A. Kahwa, J. T. Mague, G. L. McPherson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2849-2852.
71. (a) M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2005, **631**, 2041-2045. (b) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, M. S. El-Fallah, J. Cano, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2006, 4905-4913.
72. (a) A. R. Paital, M. Sarkar, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4762-4769. (b) S. Paul, W-T. Wong, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **372**, 160-167.
73. (a) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, R. Vicente, M. Corbella, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 255-262. (b) M. Fondo, A.M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. L. Llamas-Saiz, *Dalton Trans.*, 2006, 4260-4270. (c) M. Fondo, A.M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2007, 414-416. (d) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 9861-9873. (e) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, J. Cano, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10888-10899.
74. (a) A. R. Paital, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5360-5369. (b) A. R. Paital, W. T. Wong, G. Aromí, D. Ray, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5727-5733.
75. (a) M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3703-3706. (b) M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas-Saiz, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2004, 3503-3507. (c) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2005, 3785-3794.

- (d) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, *Inorg Chem*, 2005, **44**, 5011-5020.
- (e) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 2376–2384.
76. (a) P. K. Nanda, G. Aromi, D. Ray, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3143-3145. (b) A. R. Paital, C. S. Hong, H. C. Chang, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1644-1653. (c) A. R. Paital, V. Bertolasi, G. Aromí, J. Ribas-Ariño, D. Ray, *Dalton Trans.*, 2008, 861-864. (d) S. Paul, R. Clérac, N. G. R. Hearn, D. ray, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 4032-4040. (e) P. K. Nanda, V. Bertolasi, G. Aromi, D. Ray, *Polyhedron*, 2009, **28**, 987-993. (f) A. Sarkar, A. R. Paital, R. A. Khan, F. Arjmand, V. Bertolasi, C. Mathoniere, R. Clerac, D. Ray, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 12495-12506.
77. (a) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4746-4750. (b) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2004, 2135-2141. (c) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 247-257.
78. J. He, Y-G. Yin, X-C. Huang, D. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 205-207.
79. P. Wei, D. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1427-1428.
80. L. W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Retting, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2164-2178.
81. T. Isobe, S. Kida, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, **40**, 1862-1863 e referencias.
82. R. C. Howell, K. V. N. Spence, I. A. Kahwa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2727-2734.
83. J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, R. F. Ziessel, L. J. Charbonnière, S. Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3993–4000.

1.4 Bibliografia

84. M. Nematirad, W. J. Gee, S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. R. Batten, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13711–13715.
85. L. Zhao, J. Wu, H. Ke, J. Tang, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5301–5306.
86. H. Schiff, *Ann. Suppl.*, 1864, **3**, 343–345.
87. Ver, por exemplo: (a) F. Coleman, D. Dux, A. Erxleben, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 1584–1589. (b) Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7585–7591.
88. F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 15390–15398.
89. J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, **50**, 8674–8678.
90. M. Allard, R. Ricoux, R. Guillot, J-P. Mahy, *Inorg. Chim. Acta* 2012, **382**, 59–64.
91. G. Zhang, E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. A. Zampese, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **43**, 51–55.
92. (a) Y-M. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7480–7481. (b) J. Heo, Y-M. Jeon, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7712–7713.
93. (a) A. Bhunia, P. W. Roesky, Y. Lan, G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10483–10485. (b) P. W. Roesky, A. Bhunia, Y. Lan, A. K. Powell, S. Kureti, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2035–2037. (c) A. Bhunia, Y. Lan, V. Mereacre, M. T. Gamer, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12697–12704. (d) A. Bhunia, M. A. Gotthardt, M. Yadav, M. T. Gamer, A. Eichhçfer, W. Kleist, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 1986–1995.
94. C. Zhu, G. Yuan, X. Chen, Z. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8058–8061.

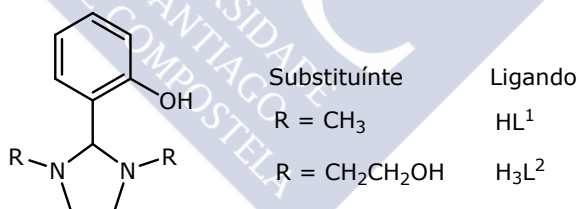
2

OBXECTIVOS

Os obxectivos xerais deste traballo son a síntese de complexos polinucleares e/ou polímeros de coordinación e o seu estudo estrutural e magnético, coa esperanza de obter novos materiais magnéticos moleculares.

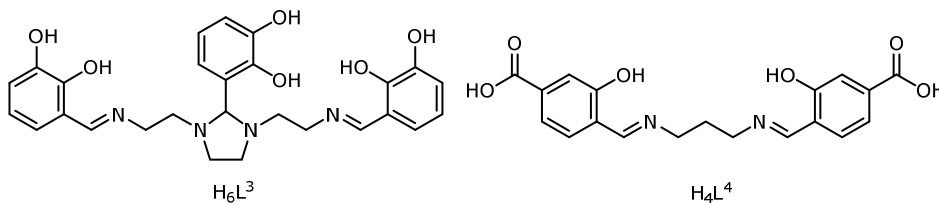
Deste xeito, os obxectivos concretos que se perseguen son:

1. Síntese dos pequenos ligandos imidazolidina HL^1 e H_3L^2 .



Esquema 2.1. Representación dos ligandos HL^1 e H_3L^2 .

2. Síntese dos ligandos bases de Schiff H_6L^3 e H_4L^4 .



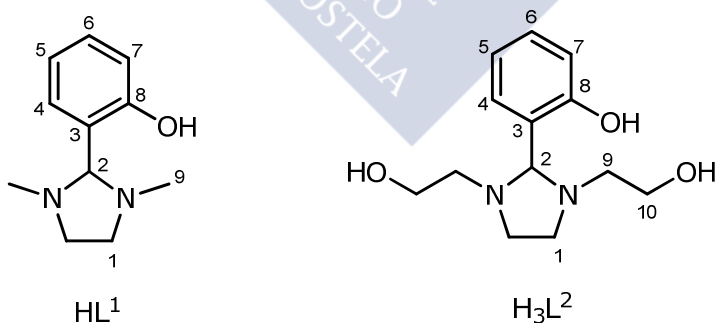
Esquema 2.2. Representación dos ligandos H_6L^3 e H_4L^4 .

3. Obtención de complexos dinucleares de cobalto, níquel, cobre e zinc derivados de HL^1 e H_3L^2 . A pesar de que os complexos de zinc son diamagnéticos e non encaixan dentro dos obxectivos xerais de obtención de materiais magnéticos, inclúense no presente traballo pola facilidade para seguir as súas reaccións por RMN, polo cal a súa función é de trazador das reaccións a seguir.
4. Estudo da utilización dos complexos dinucleares de HL^1 e H_3L^2 como nodos na síntese de complexos de maior nuclearidade, mediante a aproximación nodo-espazador.
5. Estudo do comportamento dador de H_6L^3 na obtención de complexos polinucleares de cobalto, níquel, cobre e zinc.
6. Estudo da capacidade coordinativa de H_4L^4 , e da súa habilidade para formar metaloligandos como precursores na síntese de complexos de alta nuclearidade de cobalto, níquel e cobre.
7. Caracterización estrutural de todos os ligandos e complexos obtidos mediante as técnicas habituais.
8. Estudo do comportamento magnético dos novos complexos de ións paramagnéticos, así como análise da relación estrutura/comportamento magnético.

3

SÍNTESE E CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS

Este capítulo céntrase nos métodos de preparación dos ligandos utilizados no presente traballo (esquemas 3.1-3.3) e na súa caracterización.



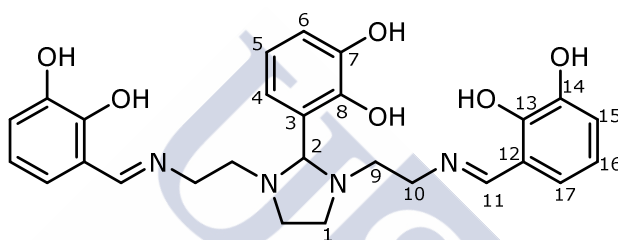
Esquema 3.1. Representación esquemática dos ligandos HL¹ e H₃L², con enumeración para a asignación das sinais de RMN.

É preciso sinalar que HL¹ xa se describira na bibliografía¹ con anterioridade ao inicio desta tese. Sen embargo, posto que se

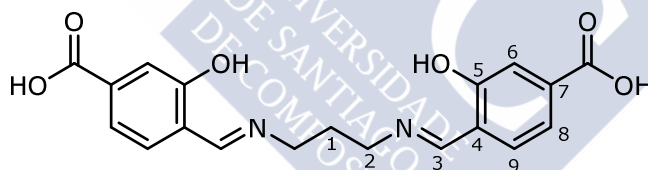
3.1 Síntese e caracterización dos ligandos HL¹ e H₃L²

modificou lixeiramente o método de síntese orixinal, inclúese nesta memoria o procedemento exacto seguido na súa obtención. Tamén se inclúe á súa caracterización por espectroscopia IV e de RMN de ¹H, por considerarse esta útil a efectos de comparación cos espectros dos complexos a obter.

Os restantes ligandos son orixinais deste traballo e caracterizáronse completamente por técnicas analíticas e espectrométricas, tanto en estado sólido como en disolución.



Esquema 3.2. Representación esquemática de H₆L³, con enumeración para a asignación das sinais de RMN.

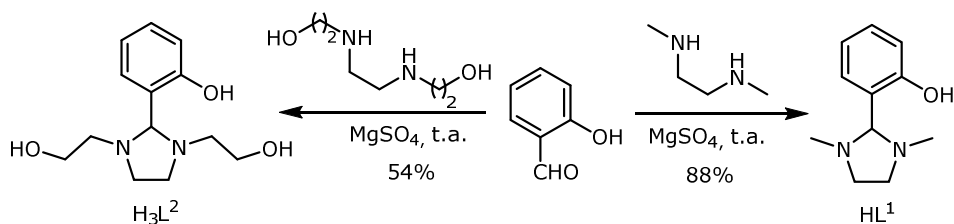


Esquema 3.3. Representación esquemática de H₄L⁴, con enumeración para a asignación das sinais de RMN.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZACIÓN DOS LIGANDOS HL¹ e H₃L²

3.1.1 Sínteses

HL¹ e H₃L² sintetizáronse seguindo unha variación do método descrito por Gray *et al.*,¹ por condensación da correspondente amina e salicilaldehído, en etanol absoluto e en relación molar 1:1, tal como se resume no esquema 3.4 e se describe no apartado 3.4.



Esquema 3.4. Vías de síntese de HL¹ e H₃L².

Os compostos purificáronse por destilación a baleiro (HL¹, p.e. 145 °C) ou ben por recristalización en acetato de etilo (H₃L²), obténdose en ambos casos os ligandos con alta pureza.

3.1.2 Caracterización dos ligandos

HL¹ é un líquido e H₃L² é un sólido cristalino volátil (p.f. = 83-88 °C). Ámbolos dous son compostos amarelos, aparentemente estables ao aire e á luz. Tal como xa se sinalou, HL¹ caracterizouse soamente por espectroscopia IV e de RMN de ¹H. H₃L² caracterizouse, ademais de polas mencionadas técnicas, mediante punto de fusión, análise elemental e espectrometría de masas.

3.1.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

O estudo mediante espectroscopia infravermella (IV), realizado entre 400 e 4000 cm⁻¹, non permitiu identificar ningunha banda característica dos ligandos. As bandas máis típicas para demostrar a formación e estabilidade destes compostos serían as correspondentes ás vibracións C-N do anel imidazolidínico. Estas bandas, que se sitúan na rexión dos 1000-1250 cm⁻¹ para aminas alifáticas,² adoitan ter intensidade media ou débil. Dado o número de bandas presentes en dita rexión, como por exemplo as debidas a vibracións C-O fenólico, esta técnica non é útil para identificar sinais propias do ligando relacionadas co anel imidazolidínico. Así, a única banda que se puido identificar sen reservas para H₃L² é unha banda

3.1 Síntese e caracterización dos ligandos HL¹ e H₃L²

ancha, centrada sobre 3404 cm⁻¹, que posúe un ombro a ca. 3500 cm⁻¹, o que está de acordo coa presenza de grupos -OH no ligando. Non se detectaron bandas semellantes para HL¹.

É preciso indicar tamén que en ningún dos casos se aprecia banda algunha próxima a 3300 cm⁻¹, característica do modo de tensión ν(NH) da amina, nin en torno a 1700 cm⁻¹, característica do modo de tensión ν(CO) do aldehído. Estas ausencias indican que os reactivos de partida non se atopan presentes nos produtos finais.

Así, de todo o comentado infírese que o rexistro do espectro infravermello será sobre todo útil a efectos comparativos cos espectros dos complexos correspondentes.

3.1.2.2 Estudos en disolución

Espectroscopia de RMN de ¹H

Os espectros de RMN de ¹H dos ligandos rexistráronse en CDCl₃ e, no caso de H₃L², tamén en CD₃OD. Todos os sinais asignáronse en base a resultados previamente descritos^{1,3-4} e á nosa propia experiencia,⁵ concordando co esperado. A modo de exemplo, o espectro de H₃L² en CDCl₃ amósase na figura 3.1.

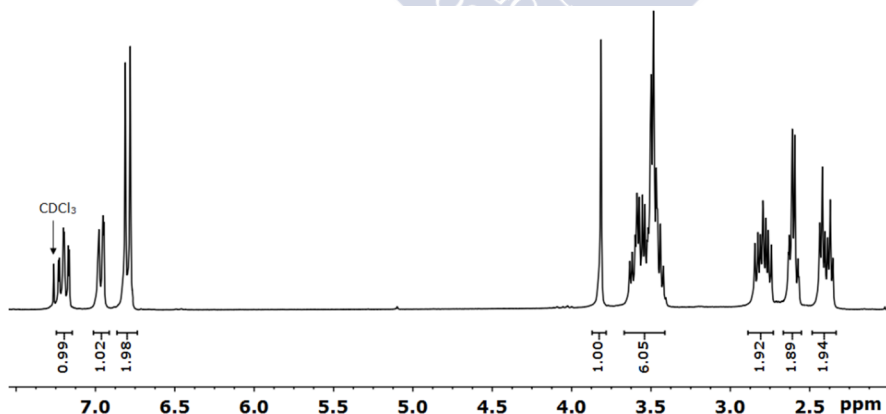


Figura 3.1. Espectro de RMN de ¹H entre 2 e 8 ppm para H₃L² en CDCl₃.

Os datos máis significativos, tanto para HL¹ como para H₃L², recóllense na sección experimental (apartado 3.4.2). Como características máis destacables dos espectros podemos sinalar:

1. A presenza dun sinal ancho por enriba de 11 ppm, que para H₃L² só é visible en CD₃OD. Este sinal, que integra por un protón, asígnase ao OH_{fenólico}. Sen embargo, non se puido detectar a existencia dos OH alifáticos para H₃L², probablemente debido ao intercambio destes protóns por deuterio.
2. Tres ou catro sinais entre 6.6-7.3 ppm, dependendo do ligando e do disolvente, que integran globalmente por 4 protóns, de acordo coa existencia dun único anel aromático nos ligandos.
3. A presenza dun singlete en torno a 4 ppm, que integra por un protón e que se asigna ao protón H2 (esquema 3.1), o que está de acordo coa formación do grupo imidazolidínico e a súa estabilidade en disolución.
4. A existencia de varios multipletes na rexión alifática, que integran globalmente por 4 (HL¹) ou 12 (H₃L²) protóns. O número e multiplicidade das sinais pon de manifesto que os protóns xeminais H1 (ambos ligandos) e H9 e H10 (H₃L²) non son equivalentes entre si.
5. Un singlete a 2.89 ppm no espectro de HL¹, que integra por 6 protóns, e que está de acordo coa existencia de dous grupos metilo no ligando.

Polo tanto, como conclusión deste estudo podemos dicir que os ligandos imidazolidínicos se obtiveron con alta pureza e que son especies únicas en disolución. Ademais, non se observaron signos de descomposición dos mesmos, semellando ser estables en disolución.

Espectrometría de masas

Rexistrouse o espectro de masas para H₃L², utilizando a técnica de electrospray negativo (ES⁻), e en metanol como disolvente.

Na figura 3.2 amósase unha visión parcial do mencionado espectro, na que se aprecia o pico molecular a *m/z* 251. Ademais, realizouse a simulación isotópica do espectro de masas para [H₂L²]⁻ (figura 3.2b), observándose que está en completo acordo cos resultados experimentais. Polo tanto, esta técnica pon de manifesto, unha vez máis, non só que o ligando se formou, senón tamén que é estable en disolución.

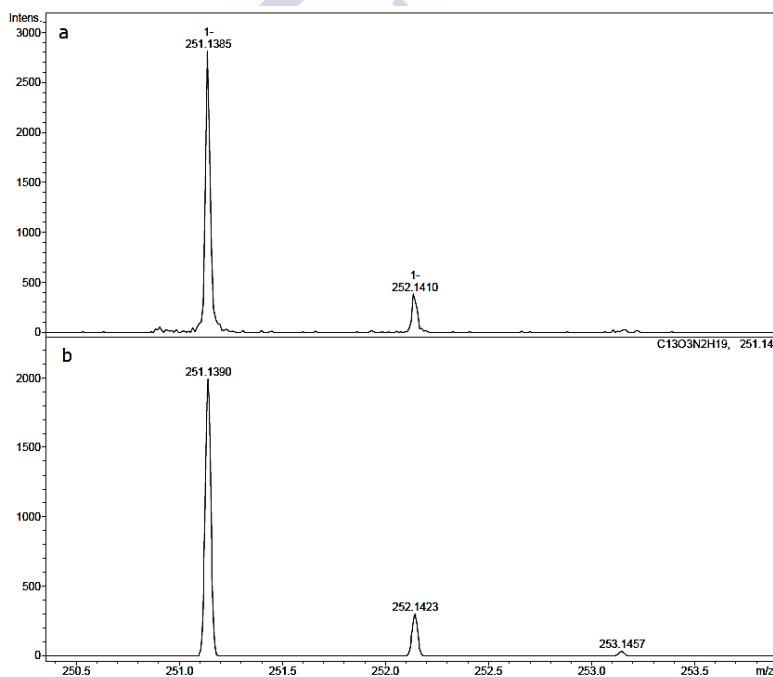


Figura 3.2. Sección do espectro de masas ESI⁻ para H₃L², amosando: (a) o pico molecular; (b) simulación isotópica para [H₂L²]⁻.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZACIÓN DO LIGANDO $H_6L^3 \cdot H_2O$

3.2.1 Síntese

H_6L^3 obtívose baixo a forma de monohidrato $H_6L^3 \cdot H_2O$, por típica condensación de Schiff⁶ entre trietilentetramina e 2,3-dihidroxibenzaldehído, en relación molar 1:3.

3.2.2 Caracterización de $H_6L^3 \cdot H_2O$

Este ligando, un sólido de cor laranxa, caracterizouse mediante punto de fusión, análise elemental, espectroscopia IV, espectroscopia de RMN de 1H e espectrometría de masas (ESI^+).

3.2.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

O espectro rexistrouse entre 400 e 4000 cm^{-1} (figura 3.3) e as bandas máis características resúmense no apartado experimental 3.4.2.

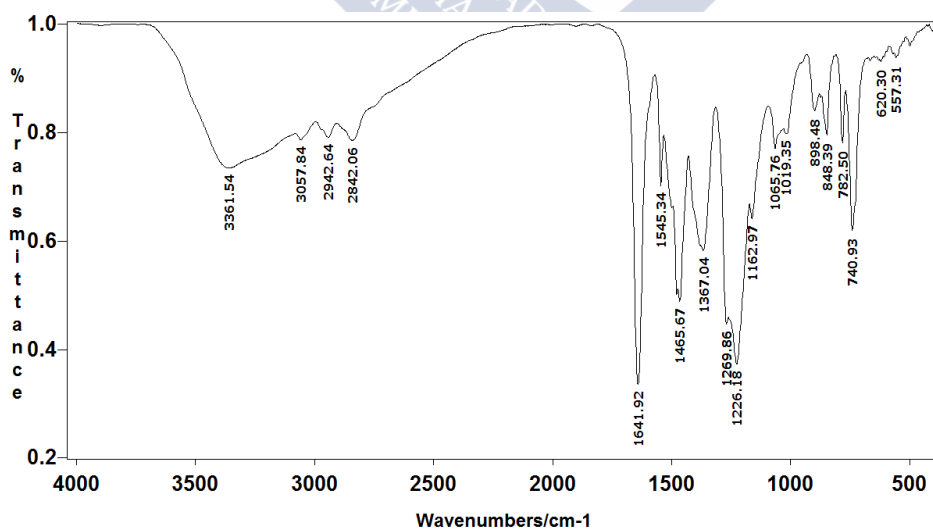


Figura 3.3. Espectro IV de $H_6L^3 \cdot H_2O$.

No espectro obsérvase unha banda ancha, centrada ao redor de 3361 cm^{-1} , característica do modo de tensión $\nu(\text{OH})$. Posto que o ligando incorpora unha molécula de auga de hidratación, non se pode discernir entre os modos vibracionais dos grupos hidroxilo fenólicos e os propios da auga. Non obstante, si é posible distinguir claramente unha banda moi intensa a 1642 cm^{-1} , asignada á vibración de tensión do enlace $\text{C}=\text{N}$ imínico, de acordo coa condensación dos grupos amina terminais co aldehído. Ademais, débese facer notar que non se aprecian bandas propias de modos de vibración N-H , probablemente de acordo coa tricondensación da amina.

3.2.2.2 Estudos en disolución

Espectroscopia de RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H para $H_6L^3 \cdot H_2O$ rexístrouse en $\text{DMSO-}D_6$ e en CDCl_3 , amosándose este último na figura 3.4. A asignación completa dos sinais atópase na sección experimental 3.4.2, concordando co que cabería esperar.

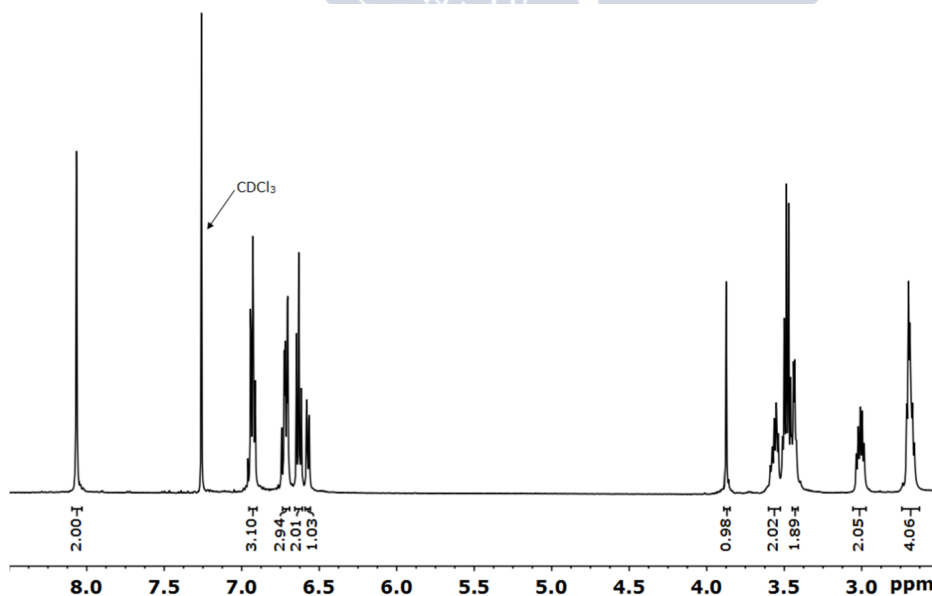


Figura 3.4. Espectro de RMN de ^1H de $H_6L^3 \cdot H_2O$ en CDCl_3 (2.5-8.5 ppm).

Todos os sinais asignáronse sobre a base da propia experiencia⁵ e dos resultados descritos na bibliografía.⁴ Deste estudo cómpre subliñar:

1. A existencia de dúas sinais anchas, a 8.8 (2H) e 13.5 ppm (1H), que só se aprecian en DMSO- D_6 , e que están de acordo coa existencia de grupos OH distintos no ligando. Débese sinalar que só foi posible observar as sinais correspondentes a tres dos seis protóns hidroxílicos, se ben este é un feito bastante habitual para os protóns fenólicos.
2. A presenza dun singlete por enriba de 8 ppm, que integra por dous protóns, asociado á existencia de grupos imino, que pon de manifesto a condensación de Schiff a través dos grupos amino terminais.
3. Varios multipletes na rexión 6-7 ppm, que integran globalmente por 9 protóns. O número e multiplicidade dos sinais concorda coa existencia de tres aneis aromáticos, dous deles quimicamente equivalentes, corroborando a tricondensación da amina.
4. A existencia dun singlete en torno a 3.9 ppm (1H), asignado ao protón H2 (esquema 3.2), conforme á formación do grupo imidazolidínico e a estabilidade deste anel en disolución.
5. Un conxunto de multipletes na rexión alifática (2.5-3.6 ppm), que integran globalmente por doce protóns, como cabería esperar.

De todo o comentado infírese que o ligando se formou, é estable en disolución e que se obtivo cunha alta pureza.

Espectrometría de masas

O espectro de masas (ESI⁺) do ligando rexistrouse en metanol e nel pódese apreciar un pico a m/z 507.4, correspondente ao fragmento molecular $[H_7L^3]^+$, corroborando, unha vez máis, a formación do ligando e a súa estabilidade en disolución alcohólica.

3.3 SÍNTESI E CARACTERIZACIÓN DO LIGANDO $H_4L^4 \cdot H_2O$

3.3.1 Síntese

O ligando, que é un sólido amarelo, obtívose baixo a forma do monohidrato $H_4L^4 \cdot H_2O$. O método de obtención foi novamente unha típica condensación de Schiff, entre 1,3-diaminopropano e ácido 4-formil-3-hidroxibenzoico en etanol, tal como se detalla no apartado 3.4.

3.3.2 Caracterización de $H_4L^4 \cdot H_2O$

$H_4L^4 \cdot H_2O$ caracterizouse completamente mediante punto de fusión, análise elemental, espectroscopia IV, espectroscopia de RMN de 1H e espectrometría de masas. Ademais, débese facer notar que o ligando é pouco soluble en alcohois e acetonitrilo, probablemente debido a que forma unha extensa rede de enlace de hidróxeno na que se atopan implicados os grupos ácidos e os grupos fenólicos.

3.3.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

O espectro IV rexistrouse entre os 400 e 4000 cm^{-1} . A asignación das bandas máis características recóllese no apartado experimental 3.4.2. Do espectro cabe sinalar:

1. A existencia dunha banda ancha sobre 3430 cm^{-1} , que se pode atribuír ao modo de vibración de tensión de enlaces OH. Debido á presenza de auga de hidratación no ligando, non é factible identificar inequivocamente o modo de vibración do grupo OH fenólico.
2. A presenza dunha banda a 1701 cm^{-1} , que se pode asignar ao modo de tensión $\nu(CO)$, asociada coa existencia de grupos ácidos carboxílicos protonados.²

- Unha banda forte a 1635 cm^{-1} , característica do modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, de acordo coa condensación de amina e aldehído e formación dos enlaces imínicos.

3.3.2.2 Estudos en disolución

Espectroscopia de RMN de ^1H

Rexistrouse o espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}D_6$, debido á insolubilidade do ligando noutros disolventes. Este espectro móstrase na figura 3.5.

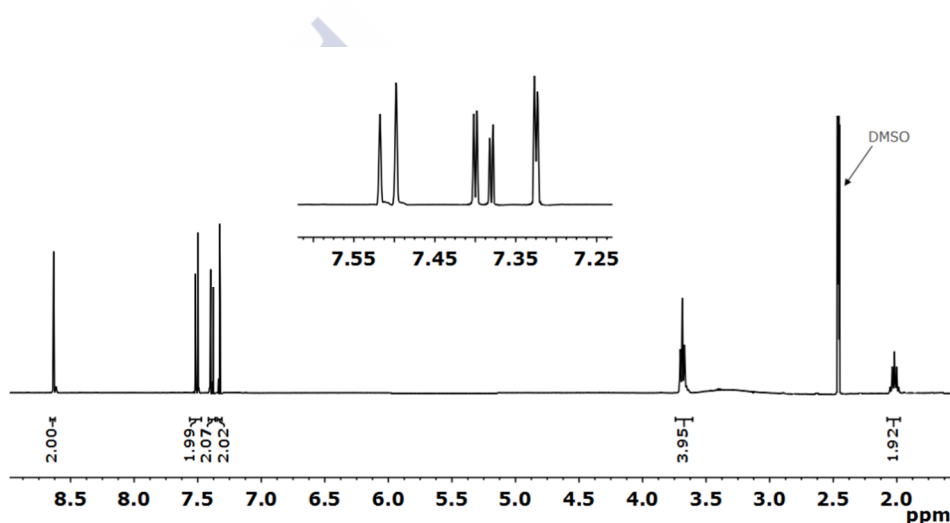


Figura 3.5. Espectro de RMN de ^1H de $\text{H}_4\text{L}^4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en $\text{DMSO-}D_6$ (con supresión do pico da auga).

O espectro puido asignarse completamente en base á propia experiencia, e del débese destacar:

- A observación dun singlete a 8.67 ppm (2H), de acordo coa existencia de dous protóns imínicos equivalentes, o que corrobora a formación da base de Schiff.
- Un dobrete de dobretes (2H) e dous dobretes (2H cada un) entre 7.3-7.5 ppm, de acordo coa existencia de dous aneis aromáticos equivalentes.

3.3 Síntese e caracterización do ligando $H_4L^4 \cdot H_2O$

3. Dúas sinais multiplete (tripleto e quintuplete) entre 2 e 3.8 ppm, que integran por un total de 6 protóns, de acordo coa presenza da cadea propilénica.

Polo tanto, a espectroscopia de RMN de 1H pon de manifesto a formación da base de Schiff desexada con alta pureza, así como a súa estabilidade en disolución.

Espectrometría de masas

O espectro de masas de $H_4L^4 \cdot H_2O$ realizouse en metanol, utilizando a técnica de electrospray positivo (ESI⁺). Na figura 3.6 móstrase dito espectro, no cal se observa un pico a m/z 370.2, correspondente ao fragmento molecular $[H_5L^4]^+$, indicativo da obtención e estabilidade do ligando en disolución.

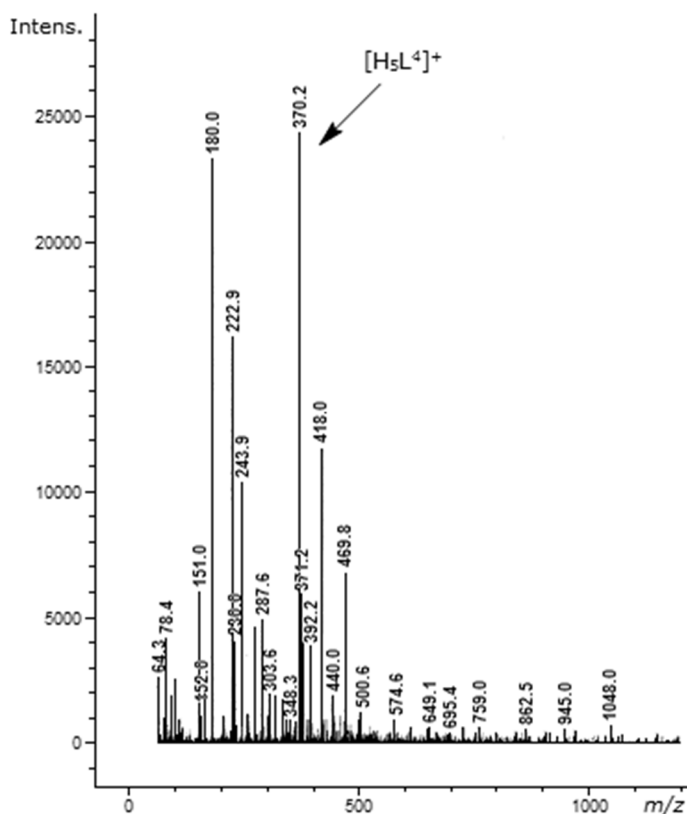


Figura 3.6. Espectro de masas de H_4L^4 .

3.4 EXPERIMENTAL

3.4.1 Métodos de caracterización

Os puntos de fusión médironse nun aparato dixital Gallenkamp. As análises elementais de C, H e N realizáronse nun analizador Carlo Erba EA 1108. Os espectros IV rexistráronse nun espectrofotómetro Varian FT/IR 670, con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), no rango dos 400-4000 cm^{-1} . Os espectros de RMN de ^1H recolléronse en diferentes aparellos: espectrómetro Varian Inova 300, Varian Inova 400 ou Varian Inova 500. Os espectros de masas realizáronse nun aparello Bruker Microtof, nas súas variantes de electrospray positivo e negativo, empregando metanol como disolvente.

3.4.2 Sínteses

Todos os disolventes, aminas e aldehidos son produtos comerciais (Aldrich) de alta pureza. O ligando HL¹, tal como xa se comentou, describiuse previamente. Aínda así inclúese aquí a súa síntese, por levarse a cabo por un procedemento lixeiramente modificado respecto ao descrito por M. Gray *et al.*¹

HL¹

Unha disolución de 2-hidroxibenzaldehido (6.10 mL, 82.95 mmol) recién destilado en etanol absoluto (250 mL), trátase con *N,N'*-dimetiletilendiamina (13.1 mL, 100 mmol) e MgSO_4 anhidro (14.10 g, 120 mmol). A suspensión resultante axítase a temperatura ambiente durante 16 h e a continuación fíltrase. O filtrado e os lavados (etanol) concéntranse a presión reducida. O líquido obtido purificouse por destilación a baleiro en forno de bólas, illándose 2-(1,3-dimetilimidazolidin-2-il)fenol (HL¹) baixo a forma de líquido amarelo. Rendemento: 14.03 g (88%). Mm: 192.26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. P.e.: 145 °C. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.28 (s, 6H, 6H9);

3.4 Experimental

2.53-2.59 (m, 2H, 2H1); 3.40 (m, 2H, 2H1); 3.42 (s, 1H, H2); 6.77 (t, 1H, H5); 6.84 (d, 1H, H7); 6.97 (d, 1H, H4); 7.21 (t, 1H, H6); 11.52 (s, 1H, OH) ppm.

H₃L²

Unha disolución de 2-hidroxibenzaldehído (4.72 mL, 64.18 mmol) recién destilado en etanol absoluto (200 mL), trátase con *N,N'*-bis(2-hidroxietil)etilendiamina (9.61 g, 64.84 mmol) e MgSO₄ anhidro (7.19 g, 59.72 mmol). A suspensión resultante axítase a temperatura ambiente durante 16 h e a continuación fíltrase. O aceite obtido purifícase por recristalización en acetato de etilo, proporcionando o ligando H₃L² baixo a forma de cristais amarelos. Rendemento: 8.65 g (54%). Mm: 252.31 g·mol⁻¹. P.f.: 83-88 °C. Análise elemental: experimental: C, 61.76; H, 8.47; N, 11.21%; teórico para C₁₃H₂₀N₂O₃: C, 61.88; H, 7.99; N, 11.10%. IV (ATR, ν/cm⁻¹): 3404, 3500 (OH). EM (ES⁻): *m/z* 251.1 [M-H]⁻. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.40 (dt, 2H, 2H9); 2.57-2.63 (m, 2H, 2H1); 2.74-2.85 (m, 2H, 2H10); 3.46-3.52 (m, 6H, 2H1 + 2H9 + 2H10); 3.81 (s, 1H, H2); 6.75-6.83 (m, 2H, H5+H7); 6.97 (d, 1H, H4), 7.20 (t, 1H, H6) ppm. ¹H-RMN (400 MHz, CD₃OD) δ: 2.23 (dt, 2H, 2H9); 2.39-2.45 (m, 2H), 2.57-2.67 (m, 2H), 3.24-3.33 (m, 4H), 3.36-3.42 (m, 2H) (4H1 + 2H9 + 4H10); 3.73 (s, 1H, H2); 6.63 (d, 1H, H7); 6.71 (t, 1H, H5); 7.02 (d, 1H, H4); 7.12 (t, 1H, H6); 11.15 (s, 1H, OH) ppm.

H₆L³·H₂O

A unha disolución de trietilentetramina (0.146 g, 0.998 mmol) en metanol (5 mL), engádeselle 2,3-dihidroxibenzaldehído (0.414 g, 2.99 mmol) xunto a 15 mL de CHCl₃ e 25 mL de dietiléter. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 15 h, dando lugar á formación dun precipitado laranxa. O sólido fíltrase a baleiro e ás augas nais engádenselle 15 mL máis de dietiléter, volvendo a recoller unha segunda fracción de precipitado, que se mestura co anterior e

se deixa secar ao aire. Rendemento: 0.293 g (58%). Mm: 506.22 g·mol⁻¹. P.f.: 96-100 °C. Análise elemental: experimental: C, 61.27; H, 6.09; N, 10.40%; teórico para C₂₇H₃₀N₄O₇: C, 61.82; H, 6.15; N, 10.68%. IV (ATR, ν /cm⁻¹): 3360 (OH), 1641 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 507.4 [H₇L³]⁺. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*D*₆): δ 2.58 (q, 2H, 2H₉); 2.67-2.70 (m, 2H, 2H₁); 2.83 (q, 2H, 2H₉); 3.60 (t, 4H, 4H₁₀), 3.98 (s, 1H, H₂), 6.55-6.63 (m, 4H, H₅ + H₆ + 2H₁₆), 6.73 (d, 1H, H₄), 6.80-6.81 (m, 4H, 2H₁₇ + 2H₁₅), 8.36 (s, 2H, 2H₁₁), 8.8 (a, 2H, OH), 13.5 (a, 1H, OH). ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 2.66-2.71 (m, 4H, 2H₁ + 2H₁₀), 3.01 (q, 2H, 2H₉), 3.42-3.51 (m, 4H, 2H₁ + 2H₁₀), 3.56 (q, 2H, 2H₉), 3.87 (s, 1H, H₂), 6.57 (d, 1H, H₆), 6.63 (t, 2H, 2H₁₆), 6.70-6.73 (m, 3H, 2H₁₅ + H₅), 6.91-6.94 (m, 3H, 2H₁₇ + H₄), 8.07 (s, 2H, 2H₁₁) ppm.

H₄L⁴·H₂O

A unha disolución etanólica (5 mL) de 1,3-diaminopropano (0.037 g, 0.491 mmol) engádeselle unha disolución de ácido 4-formil-3-hidroxibenzoico (0.163 g, 0.982 mmol) en 30 mL de etanol, formándose unha suspensión amarela. A mestura disólvese mediante axitación magnética e calefacción e mantense a refluxo durante 3 h, obténdose un precipitado amarelo. O precipitado fíltrase a baleiro, lávase cunhas gotas de dietiléter e déixase secar ao aire. Rendemento: 0.177 g (93%). Mm: 388.37 g·mol⁻¹. P.f.: 294-296 °C. Análise elemental: experimental: C, 58.74; H, 4.80; N, 7.28%; teórico para C₁₉H₂₀N₂O₇: C, 58.76; H, 5.15; N, 7.22%. IV (KBr, ν /cm⁻¹): 3430 (OH), 1701 (COOH), 1635 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 370.2 [H₅L⁴]⁺. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-*D*₆) δ : 2.06 (q, 2H, 2H₁); 3.73 (t, 4H, 4H₂); 7.36 (s, 2H, 2H₆); 7.43 (d, 2H, 2H₈); 7.55 (d, 2H, 2H₉); 8.67 (s, 2H, 2H₃); 13.52 (s, 2H, 2OH) ppm.

3.5 BIBLIOGRAFIA

1. M. Gray, P. J. Parsons, *Synlett*, 1991, 729-730.
2. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
3. M. A. Halcrow, L. M. LindyChia, X. Liu, E. J. L. McInnes, L. J. Yellowlees, F. E. Mabbs, I. J. Scowen, M. McPartlin, J. E. Davies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1753-1762.
4. L.-W. Yang, S. Liu, E. Wong, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2164-2178.
5. (a) M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4746-4750. (b) M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2004, 2135-2141. (c) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4971-4979.
6. H. Schiff, *Ann. Suppl.*, 1864, **3**, 343-345.

4

COMPOSTOS DERIVADOS DE HL¹

Neste capítulo descríbese inicialmente a síntese e caracterización de acetato- e acetilacetonato-complexos dinucleares derivados de HL¹. Posteriormente discútese os intentos de medrar as unidades dinucleares iniciais utilizando a aproximación nodo e espazador, sendo os espazadores elixidos dicarboxilatos con diferente número de átomos de carbono (tereftalato, malonato e succinato).

4.1 ACETATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE HL¹

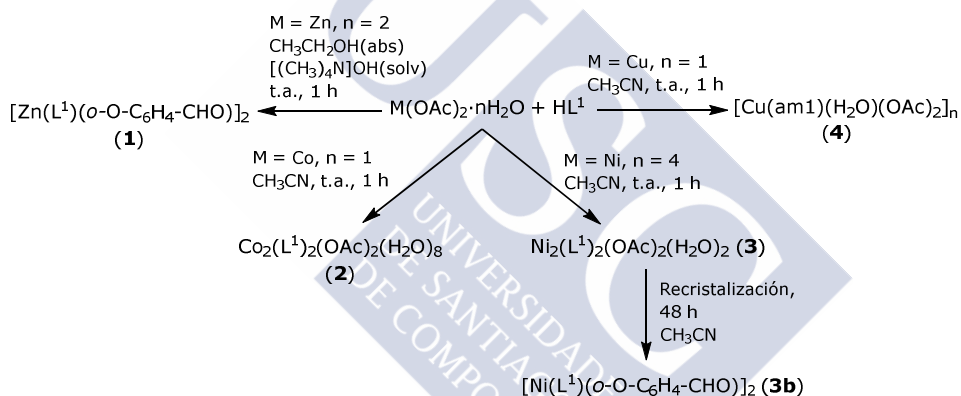
4.1.1 Sínteses

Intentouse a síntese de acetato-complexos, de fórmula $[M(L^1)(OAc)]_2$, por reacción directa entre HL¹ e $M(OAc)_2 \cdot nH_2O$ (M = Zn, Co, Ni e Cu; n = 1-4) en relación molar 1:1. Cabe sinalar que se fixeron distintos intentos de síntese antes de chegar ás condicións de reacción idóneas, que se fixan no esquema 4.1. Débese así resaltar que as disolucións de acetatos en alcohois (etanol absoluto ou metanol), *a priori* máis axeitados como disolventes, presentan un pH ácido, que favorece a hidrólise do ligando. Á vista deste resultado, ensaiouse o uso de etanol absoluto como disolvente

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

con basificación do medio por hidróxido de tetrametilamonio ou, como alternativa, usar un disolvente aprótico, tal como acetonitrilo. Os resultados con zinc son semellantes en ámbolos casos, mentres que para os demais metais o uso de acetonitrilo mellóroas notablemente.

As conclusións deste estudo resúmense no esquema 4.1. Así, pódese observar que para M = Co e Ni se obtén os compostos desexados. No caso de zinc, prodúcese a hidrólise parcial do ligando, coa formación dun complexo que contén o aldehído, de fórmula [Zn(L¹)(o-O-C₆H₄-CHO)]₂ (**1**), mentres que para cobre a hidrólise é completa, obténdose o acetato-complexo derivado da amina [Cu(am1)(H₂O)(OAc)₂]_n (**4**) (am1 = N,N'-dimetiletilendiamina).



Esquema 4.1. Intentos de síntese de acetato-complexos derivados de HL¹.

Finalmente, débese sinalar que a recristalización do acetato-complexo de níquel propiciou a hidrólise parcial do ligando, xerando o composto **3b** baixo a forma de monocristais, adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal.

Todos os estudos de reactividade realizados levan á conclusión da alta inestabilidade de HL¹ en presenza de metal. Esta alta inestabilidade resulta inesperada se comparamos os resultados con aqueles obtidos para ligandos imidazolidina derivados de saliciladehído estudados na bibliografía e no propio grupo de

investigación. Así, ata onde nós sabemos, non se describiu ningún ligando imidazolidina deste tipo que sufrira hidrólise en presenza de cobre nun medio non ácido, se ben si se ten observado hidrólise parcial en presenza de Ni^{II},¹ Zn^{II},^{1b} Mn^{III},² Fe^{III},³⁻⁴ ou Co^{III}.⁵ Ademais, sinalar que cando estes ligandos imidazolidina hidrolizan, tipicamente o fragmento do ligando hidrolizado unido ao metal é o aldehído, pero nestes procesos previamente publicados non se describiron complexos contendo a amina coordinada, tal e como ocorre en **4**.

Por último, indicar que **4** se obtén en moi pequena cantidade, e que foi preparado posteriormente en cantidade suficiente para a súa completa caracterización a partir de acetato de cobre(II) e am1.

4.1.2 Caracterización dos compostos

Os principais datos da caracterización dos complexos recóllense no apartado experimental 4.4.2. Os compostos caracterizáronse en estado sólido mediante análise elemental e espectroscopia infravermella. Ademais, **1**, **3b** e **4** obtivéronse en forma cristalina e, por fortuna, coa suficiente calidade para a súa resolución por difracción de raios X de monocristal. Tamén se estudou o comportamento magnético do acetato-complexo de níquel **3** a temperatura variable. Finalmente, resaltar que non se fixeron estudos en disolución, dada a alta insolubilidade dos complexos contendo [L¹]⁻ nos disolventes orgánicos habituais.

4.1.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Dos espectros IV, rexistrados na rexión dos 400-4000 cm⁻¹, cabe salientar:

1. A existencia de bandas anchas en torno a 3400 cm⁻¹ para **2** e **3**, de acordo coa presenza de auga nos compostos. Para **4**, a banda asignable ás vibracións $\nu(\text{OH})$ da auga atópase desprazada a unha frecuencia considerablemente menor

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

(3050 cm⁻¹), o que pon de manifesto a debilidade do enlace O-H. Este feito parece indicar que a auga se atopa coordinada ao metal, probablemente como ponte, ao tempo que participa en enlaces de hidróxeno adicionais.⁶

2. No caso de **2** e **3** vense senllas bandas intensas a ca. 1550 e 1410 cm⁻¹, ausentes no espectro de HL¹, tal como se ilustra na figura 4.1, que amosa o espectro de **3**. Estas bandas pódense asignar ás vibracións $\nu(\text{CO}_{\text{asimétrica}})$ e $\nu(\text{CO}_{\text{simétrica}})$ do grupo carboxilato,⁷ respectivamente, de acordo coa presenza de ligandos acetato.
3. Para **4**, as vibracións dos grupo acetatos atópanse a frecuencias notablemente distintas (1560 e 1381 cm⁻¹), e se ben tamén indican a existencia de acetato coordinado no complexo, parecen apuntar a un modo de coordinación distinto. Cabe subliñar que non se intentou establecer o modo de coordinación do acetato en base á espectroscopia IV, dada a disparidade de criterios sobre as frecuencias ás cales deberían aparecer os modos de vibración e os valores $\Delta\nu$,⁸ co fin de non engadir máis ambigüidade ao respecto.

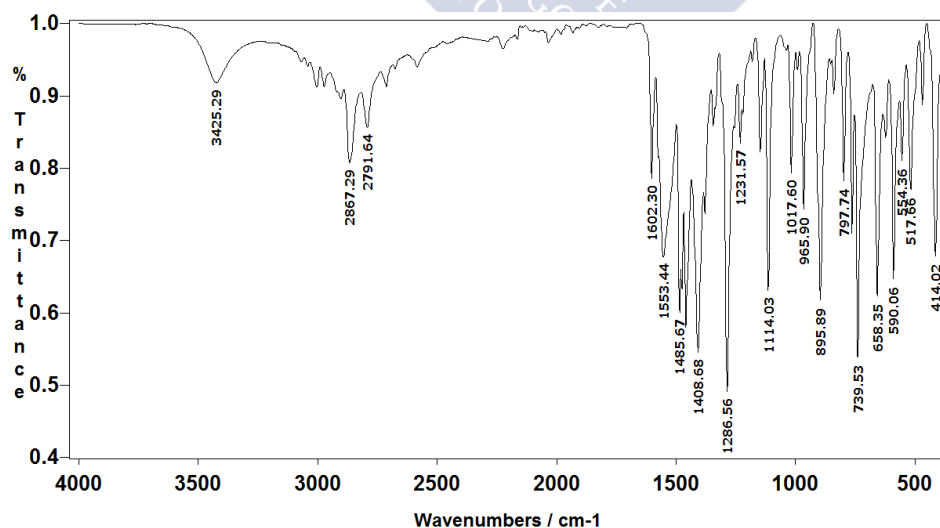


Figura 4.1. Espectro IV de **3**.

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse cristais adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal de **1**, **3b** e **4**, tal como se describe no apartado experimental 4.4.2. **1** e **3b** son moi semellantes estruturalmente, polo cal se discutirán conxuntamente, mentres que **4** será comentado por separado.

1 e 3b

As distancias e ángulos de enlace máis destacables dos dous compostos recóllense nas táboas 4.1-4.2. Nas figuras 4.2-4.3 móstranse representacións de elipsoides das súas estruturas moleculares. Os detalles experimentais da toma e tratamento de datos recóllense na táboa 4.14 (apartado 4.4.3).

1 e **3b** son compostos dinucleares, nos que a unidade asimétrica contén unicamente a metade dunha molécula de complexo, xerándose a outra metade por un centro de inversión. En ambos compostos $[M(L^1)(L^1')]_2$ [$(L^1')^- = (o-O-C_6H_4-CHO)^-$], os dous ligandos imidazolidínicos monodesprotonados $(L^1)^-$ actúan como dadores tridentados ponte. Así, estes ligandos utilizan cada un dos nitróxenos imidazolidínicos para unirse a un centro metálico distinto e o átomo de osíxeno fenólico para actuar de ponte entre ambos centros. Desta forma, cada ligando $(L^1)^-$ subministra senllos dadores *N,O* a cada ión metálico, o que leva a un índice de coordinación de catro no entorno dos metais. Cada un destes metais completa a súa deficiente esfera de coordinación cun dador salicilaldehído desprotonado, que actúa como ligando bidentado quelato.

Como resultado do exposto, ambos ións metálicos dos complexos atópanse hexacoordinados (N_2O_4), cunha xeometría octaédrica distorsionada. As distancias M-O e M-N caen dentro do rango que cabe esperar, sendo necesario mencionar unicamente as distancias M-N, relativamente longas (ca. 2.3 Å).

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

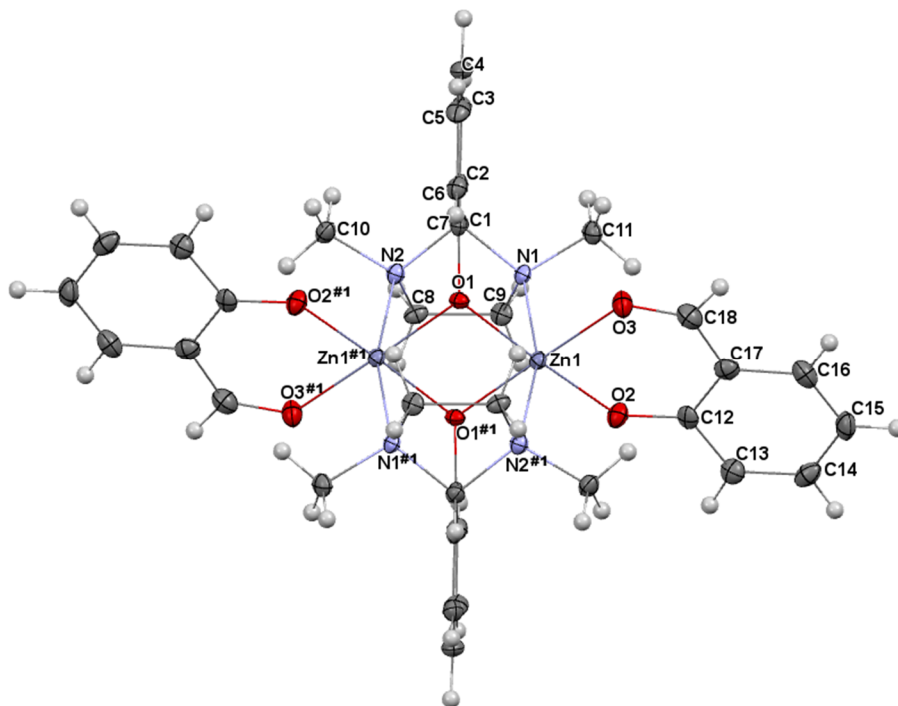


Figura 4.2. Representación de elipsoides (50% de probabilidade) para **1**.

Táboa 4.1. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **1**.*

Zn1—O2	1.9938(18)	Zn1—N1	2.305(2)
Zn1—O1 ^{#1}	2.0370(16)	Zn1—N2 ^{#1}	2.340(2)
Zn1—O1	2.0444(18)	Zn1⋯Zn1 ^{#1}	2.9084(9)
Zn1—O3	2.1019(17)		
O2—Zn1—O1 ^{#1}	93.15(7)	O1—Zn1—N1	85.25(8)
O2—Zn1—O1	177.57(7)	O3—Zn1—N1	96.98(7)
O1 ^{#1} —Zn1—O1	89.11(6)	O2—Zn1—N2 ^{#1}	98.23(8)
O2—Zn1—O3	87.58(7)	O1 ^{#1} —Zn1—N2 ^{#1}	84.59(7)
O1 ^{#1} —Zn1—O3	177.30(7)	O1—Zn1—N2 ^{#1}	82.86(8)
O1—Zn1—O3	90.20(6)	O3—Zn1—N2 ^{#1}	92.73(7)
O2—Zn1—N1	94.03(8)	N1—Zn1—N2 ^{#1}	164.66(7)
O1 ^{#1} —Zn1—N1	85.57(6)	Zn1 ^{#1} —O1—Zn1	90.89(6)

^{#1} 2-x, 1-y, 1-z. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace atópanse incluídos na táboa 4.1 do CD que se adxunta.

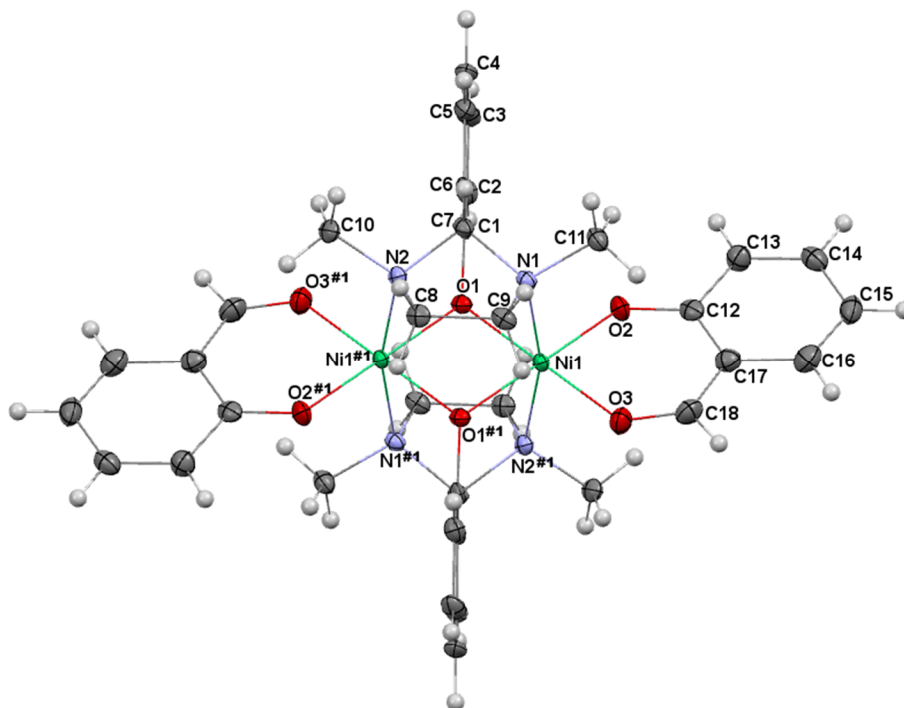


Figura 4.3. Representación de elipsoides (50% de probabilidade) para **3b**.

Táboa 4.2. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **3b**.*

Ni1—O2	1.980(2)	Ni1—N2 ^{#1}	2.234(2)
Ni1—O1	2.0116(19)	Ni1—N1	2.252(2)
Ni1—O1 ^{#1}	2.019(2)	Ni1...Ni1 ^{#1}	2.8648(7)
Ni1—O3	2.041(2)		
O2—Ni1—O1	90.45(8)	O2—Ni1—O1	90.45(8)
O2—Ni1—O1 ^{#1}	179.85(8)	O2—Ni1—O1 ^{#1}	179.85(8)
O1—Ni1—O1 ^{#1}	89.40(8)	O1—Ni1—O1 ^{#1}	89.40(8)
O2—Ni1—O3	89.92(9)	O2—Ni1—O3	89.92(9)
O1—Ni1—O3	179.16(9)	O1—Ni1—O3	179.16(9)
O1 ^{#1} —Ni1—O3	90.23(8)	O1 ^{#1} —Ni1—O3	90.23(8)
O2—Ni1—N2 ^{#1}	93.32(9)	O2—Ni1—N2 ^{#1}	93.32(9)
O1—Ni1—N2 ^{#1}	84.08(8)	Ni1—O1—Ni1 ^{#1}	90.60(8)

^{#1} -x+2, -y, -z+1. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace atópanse incluídos na táboa 4.2 do CD que se adxunta.

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

Tamén se debe destacar que os centros metálicos dos dous complexos atópanse cuadruplemente ponteados: a través de dúas pontes $NCN_{imidazolidina}$ e dúas pontes $O_{fenólico}$. Isto leva consigo á formación de metalaciclos M_2O_2 , con ángulos M-O-M moi agudos, próximos aos 90° , sendo o ángulo maior o correspondente ao complexo de zinc [$90.89(6)^\circ$], de acordo co maior tamaño do ión Zn^{2+} . Neste metalaciclo, as distancias $M \cdots M$ son certamente curtas, próximas aos 2.9 Å. Cabe resaltar que os ángulos M-O-M para estes compostos son, ata onde nós sabemos, os máis pequenos atopados ata o de agora para cores M_2O_2 con pontes imidazolidina adicionais.^{1-5,9-11} Outra diferenza esencial destes complexos con respecto aos derivados de imidazolidina descritos na bibliografía é a simetría existente no metalociclo interno, con ángulos e distancias de enlace iguais dous a dous, formando un perfecto romboide.

Neste punto tamén cómpre sinalar que os ligandos imidazolidina e salicilaldehído desprotonado se dispoñen de tal forma que a accesibilidade aos centros metálicos e aos átomos de nitróxeno e osíxeno é moi limitada (figura 4.4), o que xustifica a baixa solubilidade dos complexos en disolventes polares.

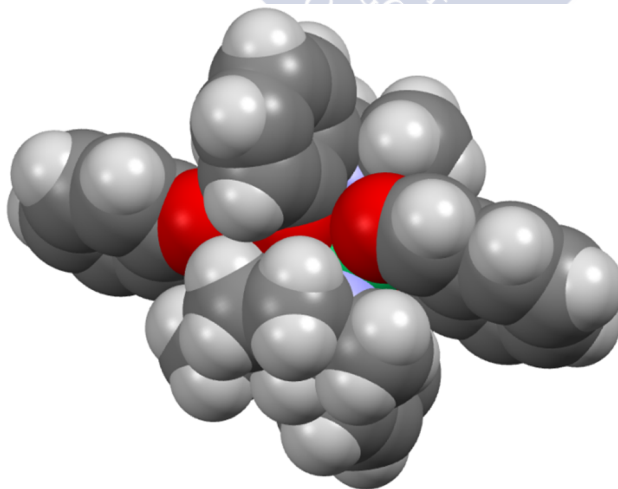


Figura 4.4. Diagrama de bólas para **3b**, exemplificando a disposición dos ligandos e o escaso acceso aos heteroátomos nos dous compostos.

4

As principais distancias e ángulos de enlace recóllense na táboa 4.3 e na figura 4.5 amósase unha representación de elipsoides.

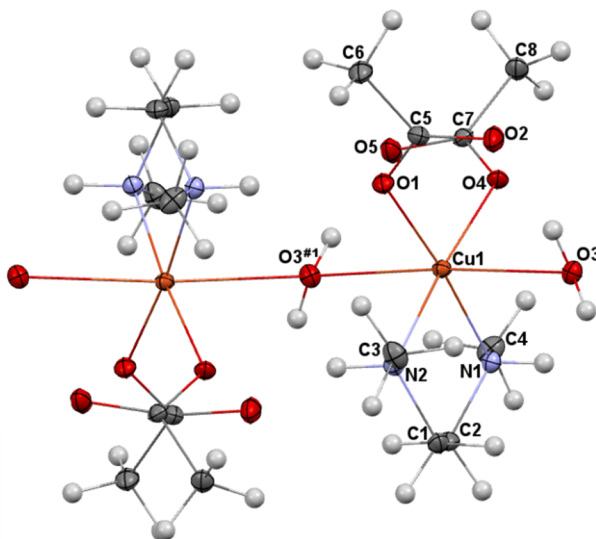


Figura 4.5. Representación de elipsoides (50% probabilidade) dun fragmento de **4**.

Táboa 4.3. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **4**.*

Cu1—O1	1.9739(12)	Cu1—O3	2.4216(12)
Cu1—O4	1.9744(12)	Cu1—O3 ^{#1}	2.4332(13)
Cu1—N1	2.0368(15)	Cu1...Cu1 ^{#2}	4.4144(3)
Cu1—N2	2.0411(15)		
O1—Cu1—O4	91.11(5)	N1—Cu1—O3	87.50(5)
O1—Cu1—N1	174.61(5)	N2—Cu1—O3	90.51(5)
O4—Cu1—N1	92.15(5)	O1—Cu1—O3 ^{#1}	85.08(5)
O1—Cu1—N2	91.59(6)	O4—Cu1—O3 ^{#1}	98.18(5)
O4—Cu1—N2	175.26(5)	N1—Cu1—O3 ^{#1}	90.20(5)
N1—Cu1—N2	85.45(6)	N2—Cu1—O3 ^{#1}	85.93(5)
O1—Cu1—O3	97.06(5)	O3—Cu1—O3 ^{#1}	175.909(10)
O4—Cu1—O3	85.29(5)	Cu1—O3—Cu1 ^{#2}	130.81(6)

^{#1} $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{#2} $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$. * Demais ángulos e distancias de enlace, incluído enlace de H, recóllense na táboa 4.3 do CD que se adxunta.

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

A unidade asimétrica de **4** consta dun único ión Cu²⁺, enlazado a un ligando amina (am1, procedente da hidrólise de HL¹), que actúa como bidentado quelato, dous grupos acetato, coordinados como monodentados terminais, e un ligando auga. Estas unidades monómeras conéctanse entre elas a través dos ligandos auga, que actúan como ponte μ_2 . Deste xeito, o bloque inicial expándese nun polímero de coordinación de dimensionalidade 1D. Nesta cadea en zigzag, o ión metálico atópase nun ambiente octaédrico N_2O_4 , distorsionado por efecto Jahn-Teller. Así, o plano basal do octaedro confórmano os dous nitróxenos da amina e os osíxenos dos ligandos acetato, e as posicións apicais ocúpanas as moléculas de auga. Como resultado, os centros Cu²⁺ contiguos atópanse ponteados por un átomo de osíxeno da molécula de auga, de tal maneira que os octaedros adxacentes comparten un dos seus vértices axiais. A ponte μ -acuo simple axial-axial leva a un ángulo Cu1-O-Cu1^{#2} de 130.8° e unha distancia Cu1...Cu1^{#2} de ca. 4.41 Å. Débese resaltar que esta mesma disposición apical-apical é a que sempre adopta o reducido número de compostos de cobre(II) descritos na bibliografía cunha soa ponte auga.^{6,12-13} É importante salientar este feito de que a molécula de auga actúe como única ponte entre os centros metálicos de cobre, posto que esta situación é moi pouco habitual, sendo o máis frecuente a súa presenza en compañía doutras pontes adicionais. Ademais, sinalar que as distancias Cu-O_{auga} ponte se cinguen ao rango agardado, en torno a 2.4 Å.^{6,12-13} Non obstante, os ángulos Cu-O-Cu son significativamente máis abertos que os atopados nos exemplos previamente descritos (próximos a 109°).^{6,12-13}

Finalmente, destacar que esta cadea en zig-zag se ve estabilizada adicionalmente por enlace de hidróxeno intramolecular (ver táboa 4.4, figura 4.6). Así, cada molécula de auga (O3) establece dous enlaces de hidróxeno con cadanseus átomos de osíxeno (O2 e O5^{#2}) non coordinados de dous grupos acetato, cada un pertencente a un dos monómeros entre os que actúa como ponte. Os átomos de

osíxeno coordinados dos mencionados grupos acetato á súa vez tamén dan lugar a interaccións por enlace de hidróxeno, neste caso con nitróxenos da amina coordinada ao átomo de cobre veciñal.

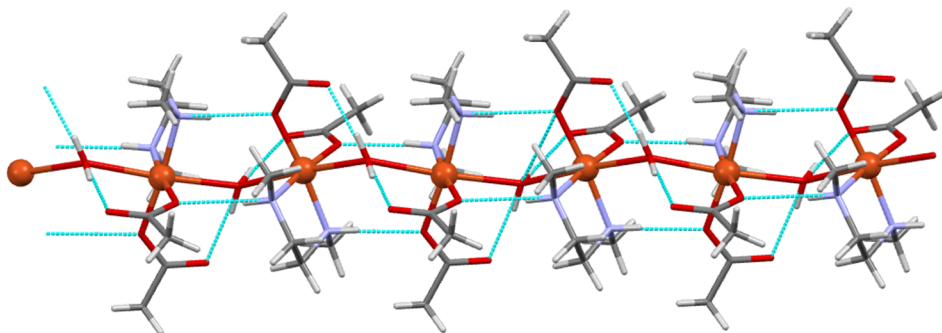


Figura 4.6. Esquema de enlace de hidróxeno para **4**.

Táboa 4.4. Principais parámetros de enlace de hidróxeno para **4**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1\cdots O1^{#2}$	0.87(2)	2.14(2)	2.996(2)	168(2)
$N2-H2\cdots O4^{#1}$	0.94(2)	2.09(2)	3.012(2)	168.3(19)
$O3-H3\cdots O5^{#2}$	0.84(3)	1.83(3)	2.6594(19)	168(3)
$O3-H4\cdots O2$	0.83(3)	1.85(3)	2.6638(19)	171(3)

^{#1} $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{#2} $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

Estudos magnéticos

Realizáronse estudos magnéticos a temperatura variable para os complexos **3** e **4**. A susceptibilidade magnética das mostras mediuse nun magnetómetro SQUID, no rango de temperaturas 2-300 K.

O comportamento magnético de **3** móstrase na figura 4.7, baixo a forma de representación gráfica de $\chi_M T$ fronte a T . O valor de $\chi_M T$ a 300 K ($2.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) é maior do que cabería esperar para dous ións Ni^{2+} non acoplados, con $g = 2$ ($2.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Dito valor

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

incrementa constantemente ata $3.63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 10 K, e logo diminúe bruscamente ao diminuír a temperatura. Esta situación está de acordo cun acoplamento intramolecular ferromagnético, atribuíndose o descenso a baixa temperatura a débiles interaccións intermoleculares antiferromagnéticas e/ou ao desdobramento a campo nulo do estado fundamental.

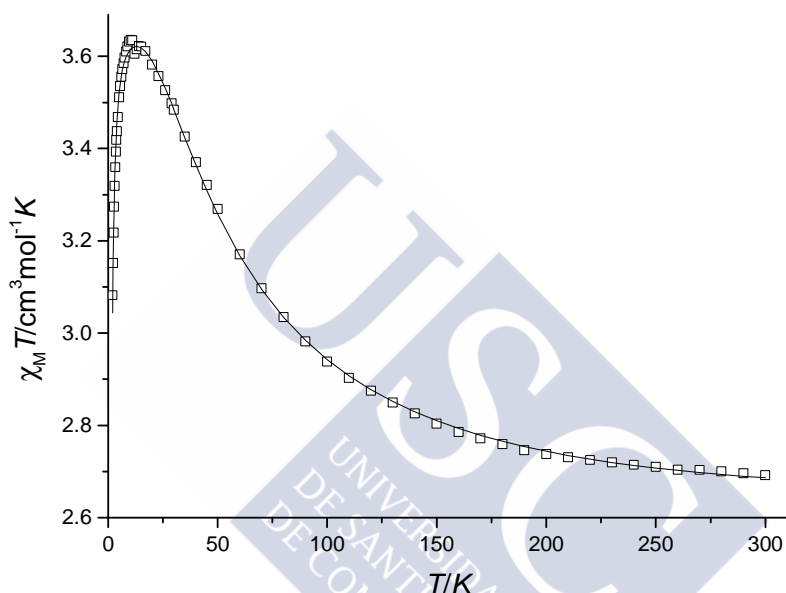


Figura 4.7. Representación de $\chi_M T$ vs T para **3**: □ : datos experimentais; — : mellor axuste.

A curva de susceptibilidade magnética axustouse co programa MAGPACK ($H = -2\sum J_{ij}S_iS_j$),¹⁴ incluíndo o parámetro de desdobramento a campo nulo para un ión Ni^{2+} (D_{Ni}), que en última instancia é o causante do desdobramento a campo nulo do estado fundamental, e fixando o parámetro do paramagnetismo independente da temperatura (TIP) para un límite superior de 3×10^{-4} , valor típico para un composto dinuclear de níquel.¹⁵ O mellor axuste dos datos magnéticos (figura 4.7, liña sólida) dá os valores: $2J = 23.44 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.20$, $|D_{\text{Ni}}| = 3.55 \text{ cm}^{-1}$ e $TIP = 2.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, cun factor de concordancia $R = 9.88 \times 10^{-6}$.

Se ben a estrutura cristalina de **3** non foi resolta, esta non debería diferir moito da do seu homólogo **3b**. Polo tanto, parece asumible que en **3** os ións Ni^{II} tamén se atopen cuadruplemente ponteados por dous osíxenos e dous $NCN_{imidazolidina}$. De acordo con esta suposición, os valores magnéticos encontrados cotexáronse cos previamente descritos na bibliografía, a fin de comprobar a coherencia dos mesmos. Deste xeito, levouse a cabo unha busca bibliográfica de compostos dinucleares de níquel con dobre ponte oxo e dobre ponte $NCN_{imidazolidina}$. Cómpre sinalar que non se atoparon compostos deste tipo na bibliografía e que a situación magnética máis semellante é a dun composto con dobre ponte oxo (carboxilato) e dobre ponte NCN de adenina.¹⁶ Neste caso o composto tamén é ferromagnético ($2J = 14.4 \text{ cm}^{-1}$), co cal os datos para **3** parecen acordes co que cabería esperar.

Dado que só existe un exemplo de complexo con core $Ni(\mu-O)_2(\mu-NCN)_2Ni$, estendeuse a busca a compostos con core Ni_2O_2 e ponte imidazolidina simple. O número de compostos deste tipo descritos na bibliografía aínda é máis ben escaso (táboa 4.5),^{1,9,11} e na súa maioría estudáronse no grupo de investigación no que se realizou este traballo.^{1,9} Destes estudos conclúese que os complexos metálicos que presentan este tipo de pontes son todos eles ferromagnéticos, sen excepción publicada ata o momento.

Polo tanto, o comportamento ferromagnético de **3** é o esperado, se ben se debe resaltar que este acoplamento é o máis forte de todos os previamente publicados para situacións comparables.^{1,9,11,16} Non obstante, en ausencia dunha estrutura cristalina non cabe facer maiores consideracións. Ademais, sinalar que o valor de D_{Ni} tamén se atopa dentro das marxes esperadas,¹⁵ co cal os datos semellan consistentes cos descritos na bibliografía.

A variación de $\chi_M T$ fronte a T por ión Cu^{II} para **4** (figura 4.8) amosa que a curva diminúe constantemente coa temperatura, o que demostra un acoplamento antiferromagnético neto.

Táboa 4.5. Parámetros estruturais e magnéticos para compostos dinucleares con core Ni₂O₂ e ponte NCN.^{a,b}

Complexo	Ni-O _{ph} -Ni/(°) Ni-O _x -Ni/(°)	Media Ni-O-Ni/(°)	Ni...Ni/(Å)	2J/cm ⁻¹
[Ni ₂ L ⁵ (OAc)(H ₂ O) ₂][Ni ₂ L ⁵ (OAc)(HOAc)(H ₂ O)]	98.67/96.77	97.72	3.137	3.40 ^{1c}
[Ni ₂ L ⁶ (OAc)(H ₂ O) ₂]	99.5/97.3	98.40	3.161	3.60 ^{1a}
[Ni ₂ L ⁵ (dfp)]	95.1/96.8	95.9	3.054	3.9 ¹¹
[Ni ₂ HL ⁵ (<i>o</i> -O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂)(H ₂ O)]	98.3/95.8	97.05	3.089	4.88 ⁹
[Ni ₃ L ⁷ (OAc) ₂ (CH ₃ OH) ₂]	98.0/100.0/95.0/94.1	96.77	3.08/3.11	5.04 ^{1b}
[Ni ₂ L ⁵ (OAc)(CH ₃ OH) ₂]	98.34/97.35	97.84	3.136	5.10 ^{1c}
[Ni ₂ L ⁶ (acac)(CH ₃ OH)]	95.7/97.1	96.40	3.093	5.23 ⁹
[Ni ₂ HL ⁵ (O ₂ C-CH ₂ -CO ₂)(H ₂ O)]	97.8/98.0	97.90	3.099	5.48 ⁹
[Ni ₂ L ⁵ (acac)(CH ₃ OH)]	96.2/97.0	96.60	3.082	5.53 ⁹
[Ni ₂ L ⁵ (fp)(H ₂ O)]	95.7/97.8	96.8	3.083	5.7 ¹¹
[Ni ₂ L ⁵ (fp)Na(H ₂ O) ₂]ClO ₄	96.3/96.9	96.6	3.042	6.08 ⁹
[Ni ₂ HL ⁶ (<i>o</i> -O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂)(H ₂ O)]	97.4/95.3	96.35	3.068	6.60 ⁹
[Ni ₂ L ⁵ (OH)(H ₂ O)(CH ₃ OH)]	97.94/96.49	97.22	3.093	8.00 ^{1c}

^a O_{ph} = O_{fenólico}, O_x = ponte O_{acac}, O_{carboxilato}, O_{fenólico} ou OH; *H* = -2J_{ij}S_iS_j; ^b H₃L⁵, H₃L⁶: ligandos dinucleantes derivados da condensación de trietilentetramina con distintos aldehidos, H₄L⁷: ligando trinucleante derivado da condensación de pentaetilenhexamina con 3-Br,5-Cl-salicilaldehido, Hfp = salicilaldehido, Hdpf: 2,6-diformil-4-metilfenol.

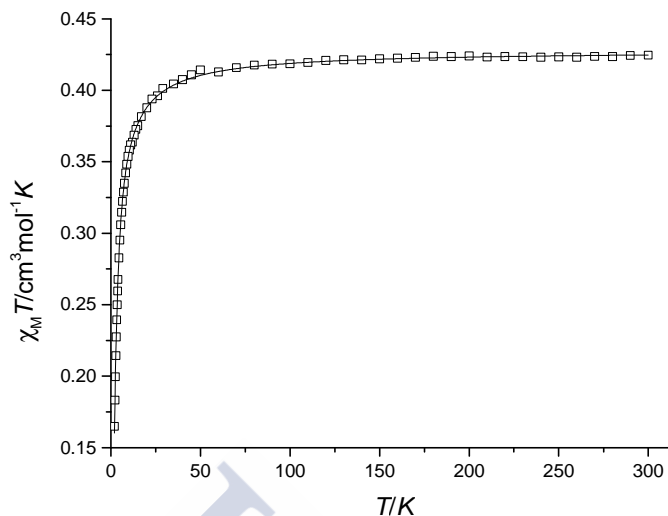


Figura 4.8. Representación de $\chi_M T$ vs T para **4**: □ : datos experimentais; — : mellor axuste.

Tal como se discutiu anteriormente, **4** é un polímero lineal de cobre(II). De acordo con isto, a susceptibilidade axustouse coa expresión [1], correspondente ao modelo Bonner-Fisher, para sistemas isotrópicos de ións acoplados con $S = 1/2$ en cadeas lineais.¹⁷

$$\chi_M T = (Ng^2 \mu_B^2 / K) \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad [1]$$

onde $x = |J|/KT$, deriva do Hamiltoniano:

$$H = -J \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z) \quad [2]$$

se ben os datos se expresarán como se [1] derivase de $H = -2J \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z)$, a fin de manter a uniformidade nos valores de J ao longo deste traballo. O mellor axuste dos datos (liña sólida na figura 4.8) rende os valores $2J = -4.36 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.14$ ($R = 2.21 \times 10^{-6}$).

Nun intento de analizar a consistencia dos datos obtidos, levouse a cabo unha busca bibliográfica de compostos dinucleares ou polímeros lineais de Cu^{II} , cristalográfica e magneticamente

4.1 Acetato-complexos derivados de HL¹

caracterizados, cunha única ponte auga. Esta conxuntura, tal como xa se comentou, non é moi común, e de feito só se atoparon tres compostos dinucleares e ningún polímero magneticamente caracterizado que cumpran estes requisitos.¹³ Nos tres complexos a auga ponte é un vértice apical común para os dous poliedros de coordinación de dous ións Cu^{II} adxacentes e todos eles presentan un débil acoplamento antiferromagnético ($2J$ ca. -13 cm^{-1}), que aínda así parece excesivo para ser mediado por unha ponte axial-axial. Por dito motivo, na bibliografía atópanse descritos cálculos DFT (Teoría do Funcional da Densidade) que demostran que a interacción magnética realmente non se produce a través da ponte auga, senón que é mediada por enlaces de hidróxeno intramoleculares no dímero.^{13a}

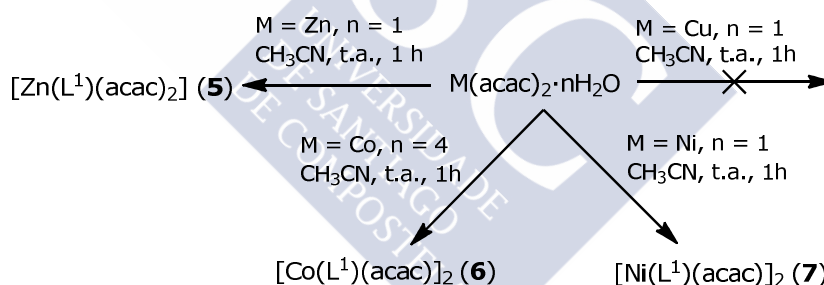
No caso de **4**, o valor de $2J$ (-4.36 cm^{-1}) é significativamente menor que nos exemplos previos. Así, para **4**, a interacción magnética podería ser mediada pola ponte auga, polo enlace de hidróxeno ou por ambos á vez. O feito de que non se poida adscribir inequivocamente a un factor é debido a que **4** amosa algunhas diferenzas estruturais significativas con respecto aos compostos descritos. Deste xeito, como xa se destacou, nestes compostos o ángulo Cu-O-Cu é próximo a 109° , mentres que para **4** é $130.81(6)^\circ$. En relación con isto, débese indicar que na bibliografía existe un polímero de Cu^{II} que alterna pontes simples OCCCCO con pontes auga¹⁸ cun ángulo Cu-O-Cu de ca. 130° , no cal o acoplamento a través da ponte $\mu\text{-OH}_2$ apical-apical asúmese pequeno pero non nulo ($2J = -0.70\text{ cm}^{-1}$). Ademais, describiuse unha cadea de Cu^{II} e Ni^{II} con ponte única $\mu\text{-OH}_2$ apical-apical,¹⁹ e ángulo Cu-O-Ni de ca. 133° , que presenta un débil acoplamento ferromagnético ($2J = 1.1\text{ cm}^{-1}$). Polo tanto, o valor de $2J$ obtido para **4** non parece excepcional, posto que é un valor baixo, pero moi probablemente non é debido a unha contribución única, dado que as interaccións por enlace de hidróxeno que existen no complexo son semellantes ás descritas para os complexos dinucleares de cobre(II) análogos previamente publicados.¹³

4.2 ACETILACETONATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE HL¹

De acordo con estudos anteriores levados a cabo no grupo,^{9,20} preténdese a síntese de acetilacetato-complexos dinucleares de Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II}. Esta síntese ten por obxectivo final o posterior intercambio dos ligandos acetilacetato por outros conectores, co fin de converter os bloques dinucleares en complexos de maior nuclearidade e/ou polímeros de coordinación, facendo uso da estratexia nodo e espazador.²¹

4.2.1 Sínteses

Os acetilacetato-complexos sintetizáronse dun xeito similar aos acetato-complexos. As condicións de síntese empregadas e os resultados obtidos resúmense no esquema 4.2.



Esquema 4.2. Síntese de acetilacetato-complexos.

Estas reaccións levan á obtención dos compostos desexados en todos os casos, salvo para Cu. Neste último caso, o acetilacetato de cobre de partida recupérase como un dos produtos finais, indicando a non interacción do ligando con este reactivo de partida. Tamén indicar que todos os compostos se obteñen con alta pureza, pois todos eles son sólidos microcristalinos, e que a lenta evaporación das augas nais procedentes das sínteses de **5** e **7** permitiron a obtención de cristais adecuados para a o seu estudo por difracción de RX. **6** tamén puido

ser obtido baixo a forma de monocristais por recristalización en hexano/acetona. Resaltar ademais que os acetilacetato-complexos, ao igual que ocorría para **1-3**, unha vez que precipitan do seo da reacción son altamente insolubles nos disolventes orgánicos habituais.

4.2.2 Caracterización dos compostos

Os principais datos da caracterización dos complexos recóllense no apartado experimental 4.4.2. Todos os compostos caracterizáronse unicamente en estado sólido, dada a alta insolubilidade dos mesmos en disolventes comúns, tal como se acaba de comentar. Así, os complexos caracterizáronse por análise elemental, espectroscopia infravermella e difracción de RX de monocristal. Ademais, levouse a cabo o estudo magnético de **6** e **7** a temperatura variable.

4.2.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV de **5**, **6** e **7** rexistráronse entre os 400 cm⁻¹ e os 4000 cm⁻¹. A asignación das principais frecuencias de vibración realizouse por comparación co espectro do ligando libre e os datos recóllense no apartado experimental 4.4.2. Deste estudo débese destacar que non foi posible establecer os modos de vibración propios dos grupos C=O do ligando acac⁻. Sen embargo, si que se puido identificar inequivocamente unha banda intensa correspondente ao modo de deformación dos grupos CH₃ δ(CH₃) do dador acetilacetato. Esta banda atópase próxima aos 1400 cm⁻¹ en todos os casos,⁷ tal como se pode observar na figura 4.9 para o complexo **5**. Este dato pon de manifesto a presenza do ligando esóxeno acetilacetato nos complexos.

Un segundo dato a destacar nos espectros IV é a ausencia de bandas correspondentes a vibracións da auga, de acordo co carácter anhidro de todos os complexos.

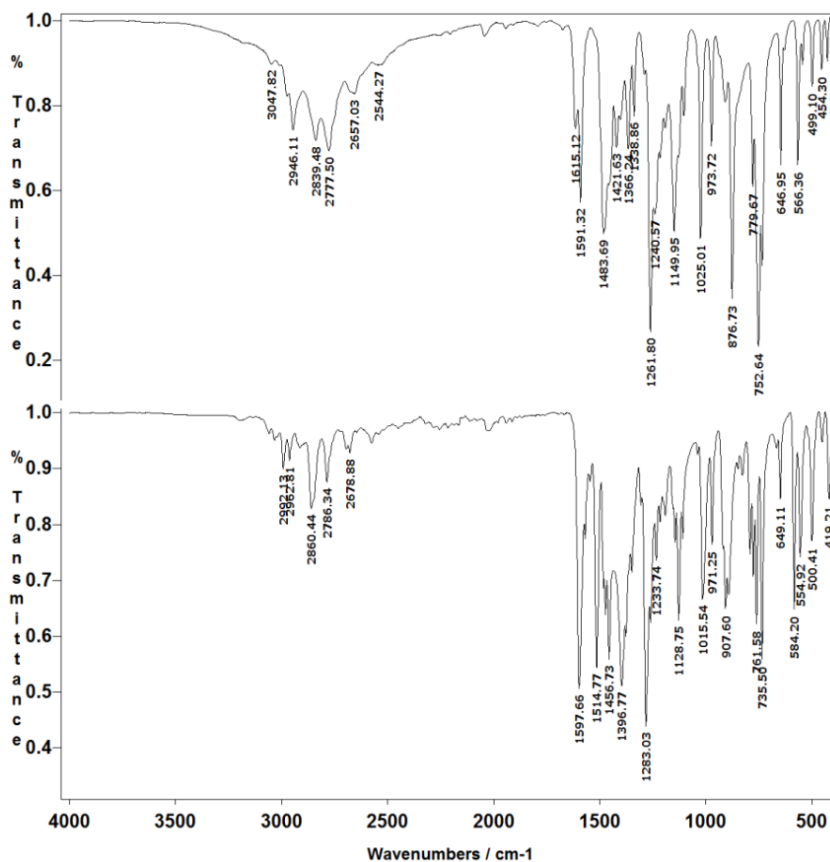


Figura 4.9. Espectro IV de HL¹ (arriba) e **5** (abaixo).

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse cristais de **5-7**, de suficiente calidade para a súa resolución por difracción de RX de monocristal, tal como se describe no apartado 4.4 da presente memoria. Dado que os tres complexos son isoestruturais, discutíranse conxuntamente.

As principais distancias e ángulos de enlace resúmense nas táboas 4.6-4.8. As figuras 4.10-4.12 amosan representacións de elipsoides para os tres compostos.

A estrutura dos tres complexos é similar á xa descrita para **1** e **3**, substituindo os ligandos aldehído por acetilacetato. Así, os complexos son especies dinucleares, cun centro de inversión no centro da molécula que fai ambas metades equivalentes.

4.2 Acetilacetonato-complexos derivados de HL¹

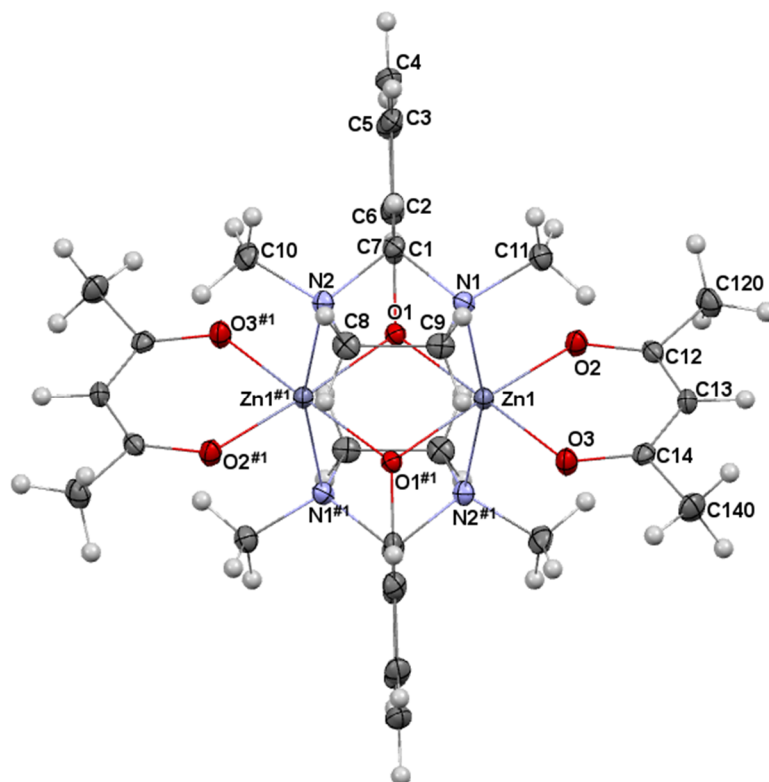


Figura 4.10. Representación de elipsoides (50% probabilidade) para **5**.

Táboa 4.6. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **5**.*

Zn1—O2	2.0183(18)	Zn1—N1	2.331(2)
Zn1—O3	2.0321(16)	Zn1—N2 ^{#1}	2.339(2)
Zn1—O1	2.0365(16)	Zn1...Zn1 ^{#1}	2.9401(10)
Zn1—O1 ^{#1}	2.0626(17)		
O2—Zn1—O3	90.00(7)	O1—Zn1—N1	84.66(6)
O2—Zn1—O1	93.36(7)	O1 ^{#1} —Zn1—N1	84.12(7)
O3—Zn1—O1	175.60(6)	O2—Zn1—N2 ^{#1}	92.31(7)
O2—Zn1—O1 ^{#1}	176.48(6)	O3—Zn1—N2 ^{#1}	99.23(7)
O3—Zn1—O1 ^{#1}	88.45(6)	O1—Zn1—N2 ^{#1}	83.49(7)
O1—Zn1—O1 ^{#1}	88.35(6)	O1 ^{#1} —Zn1—N2 ^{#1}	84.81(7)
O2—Zn1—N1	99.10(7)	N1—Zn1—N2 ^{#1}	163.99(6)
O3—Zn1—N1	92.00(7)	Zn1—O1—Zn1 ^{#1}	90.65(6)

^{#1} 2-x, 1-y, 1-z. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace atópanse incluídos na táboa 4.6 do CD que se adxunta.

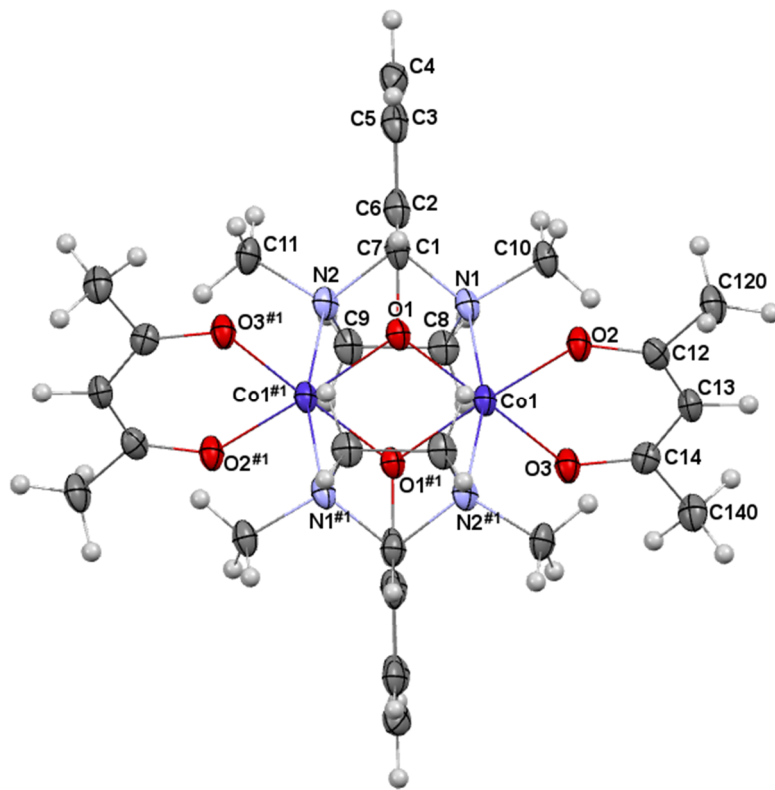


Figura 4.11. Representación de elipsoides (50% probabilidade) para **6**.

Táboa 4.7. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **6**.*

Co1—O3	2.019(2)	Co1—N1	2.304(3)
Co1—O2	2.0201(19)	Co1—N2 ^{#1}	2.309(3)
Co1—O1	2.029(2)	Co1...Co1 ^{#1}	2.8926(9)
Co1—O1 ^{#1}	2.0570(18)		
O3—Co1—O2	89.57(8)	O1—Co1—N1	85.50(8)
O3—Co1—O1	177.26(7)	O1 ^{#1} —Co1—N1	83.92(8)
O2—Co1—O1	92.68(8)	O3—Co1—N2 ^{#1}	97.94(9)
O3—Co1—O1 ^{#1}	87.92(8)	O2—Co1—N2 ^{#1}	92.92(8)
O2—Co1—O1 ^{#1}	177.05(8)	O1—Co1—N2 ^{#1}	83.51(9)
O1—Co1—O1 ^{#1}	89.87(8)	O1 ^{#1} —Co1—N2 ^{#1}	85.89(8)
O3—Co1—N1	92.66(9)	N1—Co1—N2 ^{#1}	165.01(8)
O2—Co1—N1	97.75(8)	Co1—O1—Co1 ^{#1}	90.13(8)

^{#1} 2-x, 1-y, 1-z. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace atópanse incluídos na táboa 4.7 do CD que se adxunta.

4.2 Acetilacetonato-complexos derivados de HL¹

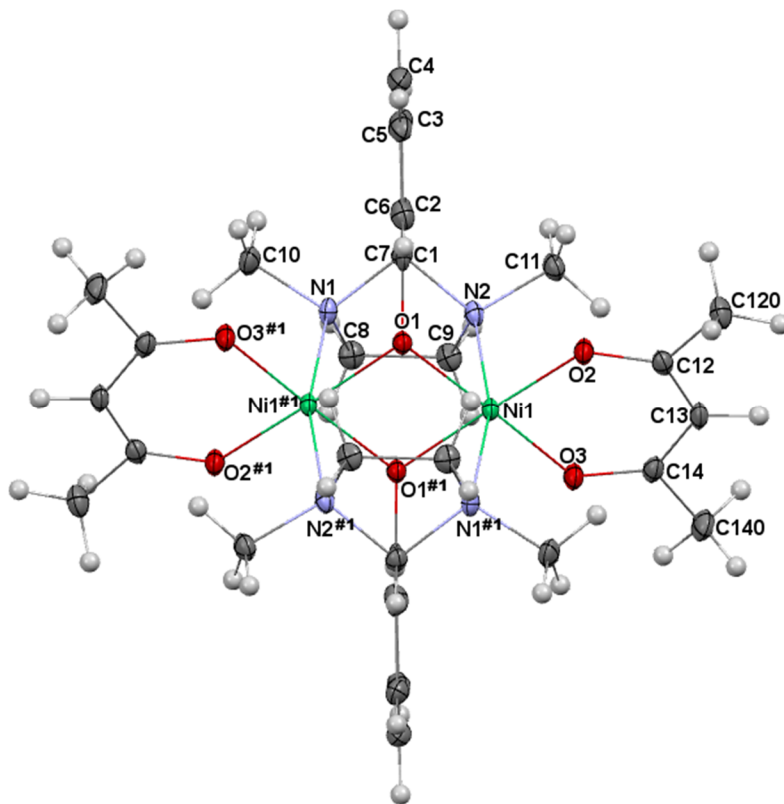


Figura 4.12. Representación de elipsoides (50% probabilidade) para **7**.

Táboa 4.8. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **7**.*

Ni1—O3	1.9988(16)	Ni1—N2	2.2473(18)
Ni1—O2	1.9989(16)	Ni1—N1 ^{#1}	2.2601(18)
Ni1—O1	2.0177(16)	Ni1...Ni1 ^{#1}	2.8721(8)
Ni1—O1 ^{#1}	2.0282(15)		
O3—Ni1—O2	91.55(7)	O1—Ni1—N2	86.41(6)
O3—Ni1—O1	177.19(6)	O1 ^{#1} —Ni1—N2	83.54(6)
O2—Ni1—O1	91.06(6)	O3—Ni1—N1 ^{#1}	98.36(7)
O3—Ni1—O1 ^{#1}	87.86(6)	O2—Ni1—N1 ^{#1}	91.86(7)
O2—Ni1—O1 ^{#1}	178.40(6)	O1—Ni1—N1 ^{#1}	82.59(6)
O1—Ni1—O1 ^{#1}	89.55(6)	O1 ^{#1} —Ni1—N1 ^{#1}	86.75(6)
O3—Ni1—N2	92.20(7)	N2—Ni1—N1 ^{#1}	165.37(7)
O2—Ni1—N2	97.97(7)	Ni1—O—Ni1 ^{#1}	90.45(6)

^{#1} -x, 1-y, -z. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace atópanse incluídos na táboa 4.8 do CD que se adxunta.

Ao igual que para **1** e **3**, os dous ligandos imidazolidina monodesprotonados actúan como tridentados ponte, utilizando cada un deles un N_{imidazolidina} para unirse a cada centro metálico e o O_{fenólico} para actuar de ponte entre ambos ións M^{II}. Deste xeito, os dous dadores (L¹)⁻ orixinan un ambiente N₂O₂ arredor dos ións metálicos, subministrando catro pontes en total entre ámbolos dous metais: dúas pontes NCN_{imidazolidina} e dúas pontes O_{fenólico}. Isto leva, unha vez máis, a metalaciclos M₂O₂, con ángulos M-O-M moi agudos (ca. 90°), e distancias M...M moi curtas (ca. 2.9 Å), que medran dende Co^{II} a Zn^{II}, tal como cabería esperar. As esferas de coordinación dos metais complétanse con cadanseu ligando acetilacetato, actuando como bidentado quelato. Así, os ións M^{II} atópanse en ambientes N₂O₄, con xeometría octaédrica distorsionada. Novamente, entre as súas distancias de enlace, que son bastante típicas, só resaltar as distancias M-N relativamente longas, oscilando entre 2.24 e 2.34 Å.

Estudos magnéticos

Analizáronse as propiedades magnéticas a temperatura variable dos compostos **6** e **7** no intervalo de temperaturas 2-300 K. Ademais, realizáronse medidas de magnetización a campo variable, entre 0 e 50000 G, a 2 K, así como medidas de susceptibilidade *ac* a baixa temperatura e dúas frecuencias (10 e 1000 Hz).

A representación de $\chi_M T$ fronte a T para **6** móstrase na figura 4.13. Obsérvase que o valor de $\chi_M T$ a 300 K é de 6.24 cm³mol⁻¹K, valor sensiblemente máis alto que o esperado para dous ións Co^{II} con $S = 3/2$ e $g = 2.00$ (3.75 cm³mol⁻¹K), parecendo indicar unha importante contribución orbital dos ións Co^{II} en campo octaédrico. A medida que diminúe a temperatura, o produto $\chi_M T$ decrece constantemente de xeito moi lento ata os 30 K, para logo incrementar o seu valor entre 30 e 7 K, volvendo a experimentar un notable descenso a temperaturas máis baixas de 7 K, ata alcanzar o valor de 3.1 cm³mol⁻¹K a 2 K. O decrecemento de $\chi_M T$ ata 30 K podería

adscribirse ao acoplamento espín-órbita pero o comportamento entre 30 e 7 K parece indicar claramente que o sistema é ferromagnético.

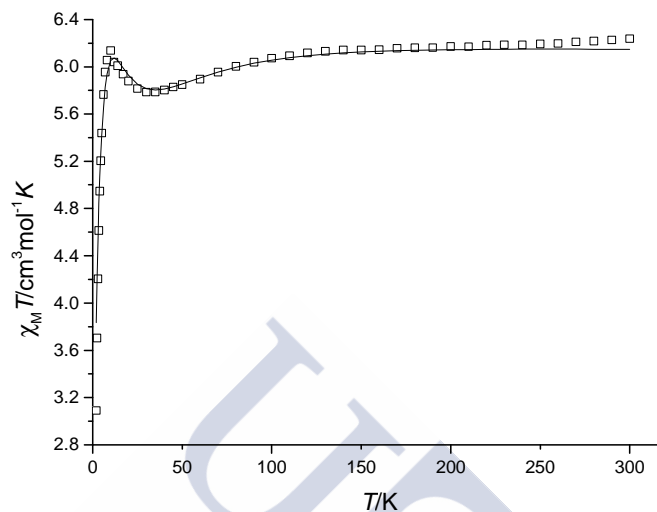


Figura 4.13. Representación de $\chi_M T$ vs T para **6**: \square : datos experimentais; — : mellor axuste.

A interpretación das propiedades magnéticas de Co^{II} de alto espín é complexa, debido a que a contribución orbital non é desprezable. Un complexo mononuclear octaédrico de alto espín terá un estado fundamental 4T , que posúe momento angular orbital de primeiro orden. Pero ademais, a distorsión axial do octaedro conducirá a que o termo 4T se desdobre en 6 dobretes de Kramer,²² aumentando así a complexidade do tratamento.

Para un composto dinuclear, a complexidade do problema increméntase aínda máis. Así, existen diversos modelos que simplifican os fenómenos existentes para poder interpretar o magnetismo nestes sistemas. Unha aproximación relativamente sinxela é aquela que só considera a interacción de intercambio magnético e o desdobramento a campo nulo para os ións individuais.²³⁻²⁵ Esta aproximación só é válida cando a distorsión do ambiente octaédrico é suficiente para destruír a dexeneración, e neste

caso as contribucións do momento angular orbital inclúense en termos do tensor de desdoblamento a campo nulo (D). Esta é a aproximación que se empregou neste traballo, tendo en conta que a elongación axial dos octaedros é considerable, tal como demostran os datos cristalográficos.

Os datos experimentais de χ_{MT} fronte a T tratáronse co programa PHI ($H = -2JS_1S_2$),²⁶ para un sistema dinuclear de cobalto con $S = 3/2$ e considerando D_{ion} . O mellor axuste con este modelo, rende os valores $2J = 2.06 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.54$, $D_{\text{Co}} = -18.07 \text{ cm}^{-1}$ e $zJ' = -0.065 \text{ cm}^{-1}$ ($R = 7.33 \times 10^{-4}$). Débese sinalar que foi necesario introducir o parámetro das interaccións intermoleculares (zJ') para poder reproducir con máis exactitude a parte da curva a máis baixa temperatura.

Intentáronse comparar os valores obtidos cos descritos na bibliografía. Neste punto cabe resaltar que, ata onde nós sabemos, non existe ningún composto dinuclear de Co^{II} con dobre ponte oxo e NCN descrito con anterioridade. A situación máis semellante que se atopou é un composto dinuclear con core Co_2O_2 e unha única ponte $\text{NCN}_{\text{imidazolidina}}$.²⁷ Neste caso, o composto é lixeiramente antiferromagnético, cun valor de $2J = -0.38 \text{ cm}^{-1}$. Dicur que, para o composto citado, o promedio dos ángulos Co-O-Co é de 96.4° mentres que para **6** ditos ángulos son de 90.13° , o que podería xustificar o ferromagnetismo observado.

Por dito motivo, levouse a cabo unha busca bibliográfica de compostos dinucleares de Co^{II} cuxa única vía de intercambio magnético fose unha dobre ponte de átomos de osíxeno, para ver se existe unha clara correlación ángulo $\text{Co-O-Co}/2J$. Cabe sinalar que os compostos deste tipo descritos na bibliografía son máis ben escasos e que os modelos empregados no tratamento de datos son tan dispares que fai que ás veces non sexan comparables. Aínda así, na táboa 4.9 recóllense os compostos deste tipo, con xeometría octaédrica para os ións Co^{II} ,²⁸⁻³¹ tratados con modelos semellantes.

Táboa 4.9. Algúns parámetros estruturais e magnéticos para compostos dinucleares de Co^{II} con core Co₂O₂.

Composto ^a	$\phi/(^\circ)^b$	Co...Co/(Å)	$2J/\text{cm}^{-1}$	Ref.
[Co ₂ (L ⁸) ₂ Cl ₂ (CH ₃ OH) ₂]	99.46	3.131	-4.22	28
[Co ₂ (H ₂ L ⁹) ₂ (MeOH) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	100.0*	3.09	-13.8	29
[Co ₂ (μ_2 -OH ₂) ₂ (OH ₂) ₈][H ₂ (TC-TTF)]	101.3	3.355	2.0	30
[Co ₂ (L ¹⁰) ₂](BPh ₄) ₂	104.62*	3.237	-27.3	31

^a L⁸, L⁹, L¹⁰ = ligandos derivados da condensación de 2-hidroxi-5-metilisoftalaldehido e distintas aminas; H₂(TC-TTF): tetra(carboxil)-tetratiafulvaleno. ^b ϕ = ángulo Co-O-Co.

^c $H = -2J_{ij}S_iS_j$. * Media aritmética dos ángulos ϕ .

A teor dos datos que se recompilaron, non parece haber correlación directa entre a magnitude do ángulo Co-O-Co coa constante de acoplamento magnético $2J$, a pesar de que unha hipótese que vai gañando aceptación xeral establece que a maior ángulo Co-O-Co se vería favorecida a contribución antiferromagnética, mentres que a menor ángulo pesaría máis a contribución ferromagnética.³² Non obstante, como xa se comentou, o número de compostos estudados contendo unicamente a dobre ponte osíxeno non parece suficiente para establecer unha tendencia, polo que non cabe facer maiores conxecturas ao respecto.

O que si se debe sinalar é que a alta anisotropía atopada para o ión Co^{II} é consistente coa curva da magnetización reducida de **6** a 2 K (figura 4.14). Esta curva tende a 4.2 a 5 T, sen acadar a saturación, valor substancialmente máis baixo que o que cabería esperar para dous ións Co^{II} con acoplamento ferromagnético, que debería ser $6 N\mu_B$. Este comportamento indica unha forte anisotropía magnética,³³ de acordo co valor atopado para D_{Co} , o cal non é excepcional dentro dos descritos para complexos de Co^{II}.³³

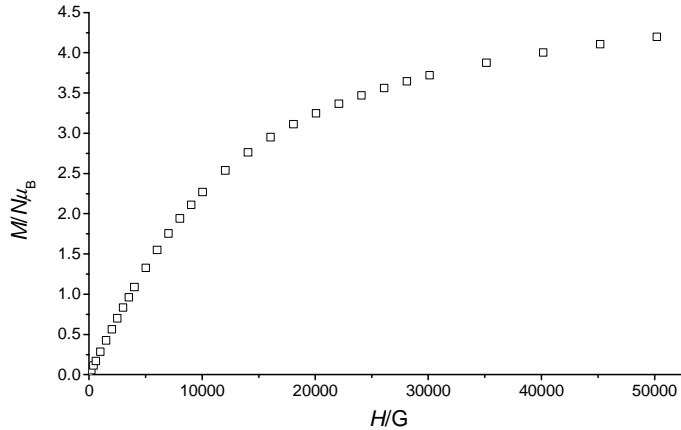


Figura 4.14. Representación de $M/N\mu_B$ vs H a 2 K para **6**.

Dado que **6** é ferromagnético e presenta unha alta anisotropía negativa, someteuse a estudo a súa potencial capacidade para actuar como imán. Así, mediuse a susceptibilidade alterna (susceptibilidade medida en presenza dun campo alterno, chamada tamén susceptibilidade *ac*) en fase (χ'_M) e fóra de fase (χ''_M), a dúas frecuencias distintas (10 e 1000 Hz) e campo nulo. A representación gráfica de χ'_M e χ''_M para as dúas frecuencias en función da temperatura amósase na figura 4.15.

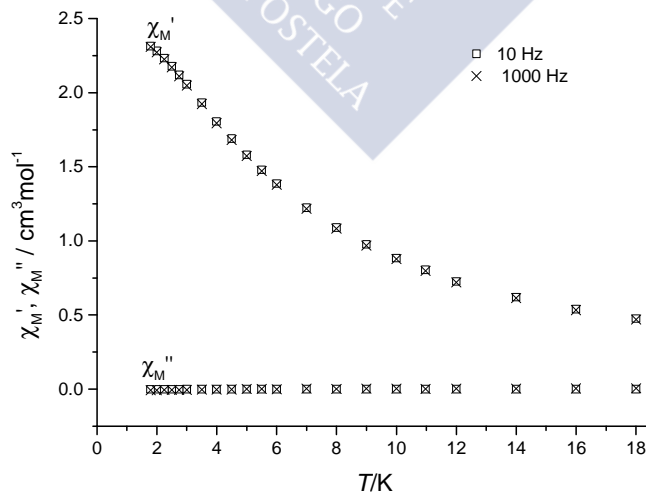


Figura 4.15. Dependencia de χ'_M e χ''_M coa temperatura para **6**, a 10 e 1000 Hz.

Desafortunadamente, tal como amosa a gráfica, nin a variación de χ'_M nin a de χ''_M coa temperatura se ve afectada pola frecuencia, o que indica que o sistema non ten comportamento de imán molecular.

Na figura 4.16 amósanse os datos magnéticos para **7**, como representación de $\chi_M T$ fronte a T . Nesta gráfica pódese ver que o produto $\chi_M T$ a 300 K ($2.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) é maior do que cabería esperar para dous ións Ni^{2+} non acoplados con $g = 2.0$ ($2.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). O valor de $\chi_M T$ aumenta ao diminuír a temperatura, alcanzando un máximo de $3.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 10 K, diminuíndo logo coa temperatura.

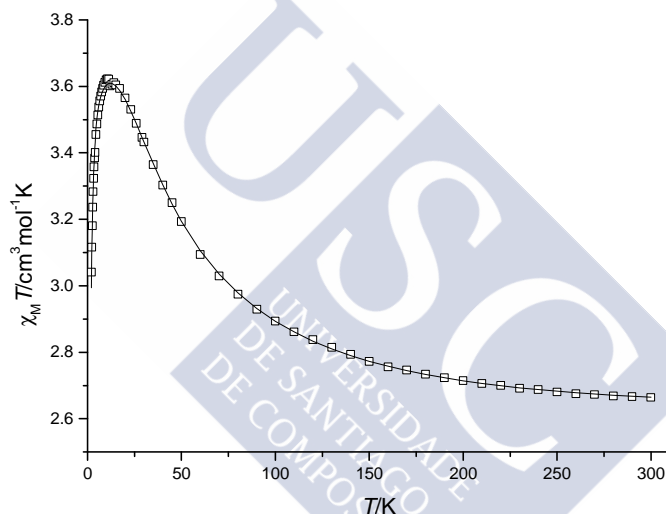


Figura 4.16. Representación de $\chi_M T$ vs T para **7**: \square : datos experimentais; $-$: mellor axuste.

Polo tanto, a forma da curva está de acordo novamente cun acoplamento intramolecular ferromagnético, atribuíndose o descenso de $\chi_M T$ a temperaturas menores de 10 K ao efecto das interaccións intermoleculares antiferromagnéticas e/ou ao desdobraemento a campo nulo do estado fundamental.

Esta interacción intramolecular ferromagnética tamén se confirmou por medidas de magnetización a 2 K a campo variable (figura 4.17). A magnetización reducida ($M/N\mu_B$) tende a 4 a 50000 G,

o que está de acordo cun estado fundamental $S = 2$ e, polo tanto, cun aliñamento paralelo dos espíns electrónicos dos ións Ni^{2+} .

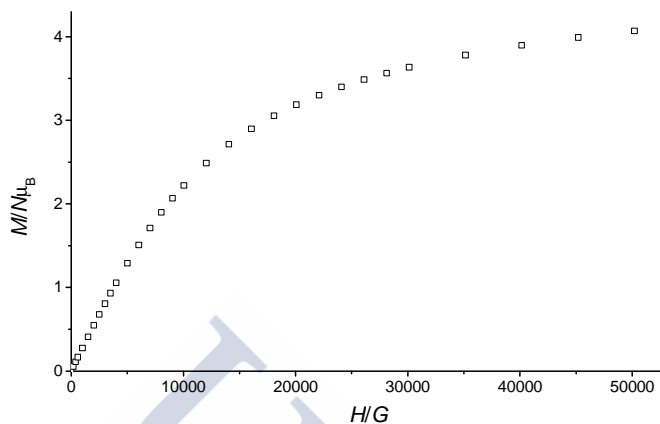


Figura 4.17. Representación de $M/N\mu_B$ vs H a 2 K para **7**.

A gráfica experimental de $\chi_M T$ fronte a T axustouse co programa MAGPACK,¹⁴ cun modelo dunha única J , introducindo o parámetro de desdoblamento a campo nulo para o ión Ni^{2+} (D_{Ni}) e o paramagnetismo independente da temperatura. O mellor axuste dos datos experimentais (figura 4.16, liña sólida) rende os parámetros: $2J = 20.78 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.20$, $|D_{\text{Ni}}| = 3.83$ e $TIP = 2.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 1.13 \times 10^{-5}$). Ponse de manifesto así que, unha vez máis, o sistema é ferromagnético e a constante de acoplamento $2J$ volve a ser relativamente grande en comparación coa observada para outros compostos de Ni^{2+} con ponte imidazolidina (táboa 4.5).^{1,9-11}

Dado o relativamente forte acoplamento, que existe desdoblamento a campo nulo e que recentemente se describiron imáns incluso cun único ión Ni^{2+} ,³⁴ estudouse tamén neste caso o posible comportamento de **7** como imán molecular. Así, unha vez máis mediuse a susceptibilidade *ac* en fase (χ'_M) e fóra de fase (χ''_M) a dúas frecuencias distintas (10 e 1000 Hz) a campo nulo. A representación de χ'_M e χ''_M para ambas frecuencias en función da temperatura móstrase na figura 4.18.

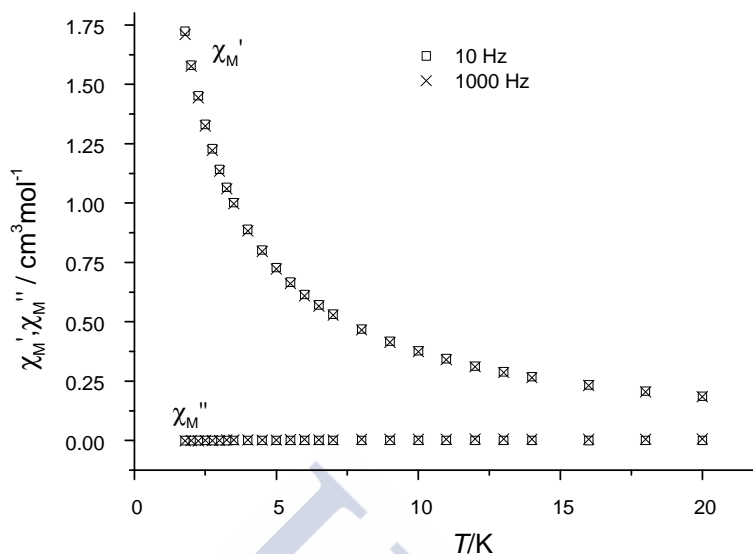


Figura 4.18. Dependência de χ'_M e χ''_M coa temperatura para **7** a 10 e 1000 Hz.

Na gráfica pódese observar que, de novo, ningunha das susoditas curvas varía coa frecuencia, o que indica que tampouco neste caso o sistema ten comportamento de imán molecular.

A pesar deste resultado, intentouse afondar na orixe do acoplamento ferromagnético de **7**, dados os escasos estudos que existen para compostos con pontes $NCN_{imidazolidina}$ e $O_{fenólico}$, e que os tres exemplos estudados neste traballo son ferromagnéticos. Así, e posto que se dispón de estrutura cristalina, **7** someteuse a un estudo teórico mediante cálculos DFT. Os estudos leváronse a cabo partindo das coordenadas cristalográficas, tendo en conta inicialmente toda a molécula. Estes cálculos estiman un valor de $2J$ de 23.29 cm^{-1} , referido a $H = -2JS_1S_2$, valor que amosa unha boa concordancia cos datos experimentais.

Realizáronse ademais estudos utilizando un modelo dinuclear simplificado da estrutura, no que inicialmente se manteñen as pontes fenolato e NCN (figura 4.19) pero no que se rompe o enlace C-C entre os grupos fenolato e NCN . Os parámetros estruturais arredor dos

centros metálicos son os mesmos dos datos cristalográficos e o enlace C-C rómpese para ver a contribución de ambas pontes sen que unha estea influenciada pola outra.

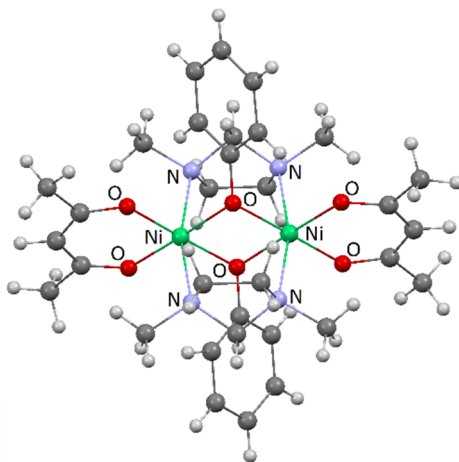


Figura 4.19. Modelo da estrutura de $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{acac})]_2$, con rotura do enlace C_{fenólico}-C_{imidazolidina}.

Neste caso os cálculos para o sistema renden un valor de $2J$ de 22.45 cm^{-1} , basicamente o mesmo que no complexo orixinal. Cando este modelo se modifica e se rompen as pontes NCN , substituindo esta parte do ligando por dadores amoníaco, o valor de $2J$ é de 20.27 cm^{-1} . Deste xeito, estes cálculos indican que en ausencia de pontes imidazolidina, o acoplamento magnético so é lixeiramente menor. Polo tanto o acoplamento ferromagnético semella fundamentalmente mediado polas pontes fenólicas, cunha contribución moito menor das pontes imidazolidina. Estes resultados contrastan con outros previamente publicados polo grupo no que se realizou este traballo, nos cales nos compostos con pontes fenolato e NCN ^{1,9,11,35-36} o acoplamento ferromagnético é inducido pola presenza das pontes NCN , o cal tamén se demostrou por cálculos DFT.³⁵ En **7**, parece ser que o ligando imidazolidina realmente impón restricións xeométricas sobre os ángulos Ni-O-Ni, que semella ser o motivo real do ferromagnetismo.

4.2 Acetilacetionato-complexos derivados de HL¹

De acordo co exposto, levouse a cabo un estudo da variación da fortaleza do acoplamento magnético cos ángulos Ni-O-Ni, co obxectivo de estimar a que ángulos ese acoplamento ferromagnético sería máximo, nun intento de ver se sería posible modificar o ligando para conseguir tal ángulo. Para isto, a partir do complexo orixinal, construíuse un modelo no cal se romperon as pontes NCN e substituíronse por amoníacos, e os grupos fenolato cambiáronse por metanolatos, a fin de simplificar os cálculos (figura 4.20).

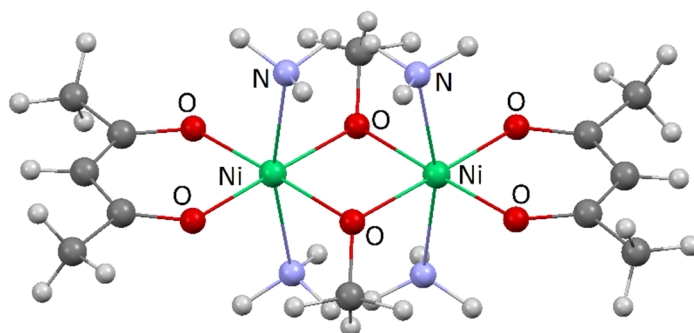


Figura 4.20. Modelo simplificado da estrutura de $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{acac})]_2$, sen pontes NCN e con pontes metanolato.

Os cálculos con este modelo variando o ángulo Ni-O-Ni obrigan á súa vez a modificar a distancia Ni...Ni. O primeiro que cabe resaltar destes cálculos é que para o ángulo orixinal do complexo, o valor de $2J$ é de 19 cm^{-1} . Isto pon de manifesto que o cambio do grupo fenolato por metanolato non parece ter gran influencia no intercambio magnético entre os centros metálicos, neste caso en concreto. Os demais resultados obtidos, baixo a forma de representación gráfica de $2J$ fronte a ángulo, resúmense na figura 4.21. Nela apréciase perfectamente que o acoplamento ferromagnético é máximo para o ángulo Ni-O-Ni orixinal do complexo (90°), e que este acoplamento diminúe tanto ao diminuír dito ángulo (menor distancia Ni...Ni) como ao aumentalo (maior distancia Ni...Ni).

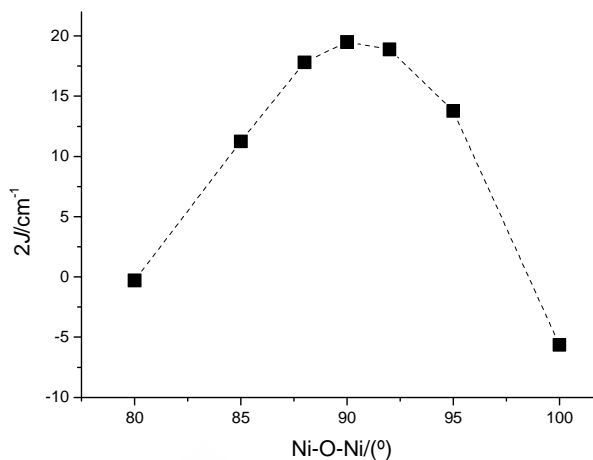


Figura 4.21. Variación de $2J$ co ángulo Ni-O-Ni (a liña é unha guía visual).

Polo tanto, resaltar que a xeometría do complexo é a que leva ao máximo acoplamento ferromagnético. E este achado non é trivial, posto que pon de manifesto que HL¹ ao coordinarse predetermina un ángulo próximo a 90°, que favorece o ferromagnetismo. Pero non só iso, senón que ese ángulo inducido é o máis favorable de todos os posibles para que o acoplamento ferromagnético sexa máximo.

Con estes datos, como conclusión máis interesante deste apartado, cabe dicir que se estudaron as habilidades coordinativas dun ligando que actúa sempre como ponte entre metais 3d, subministrando dúas pontes (NCN e O_{fenólico}), e que ambas favorecen o ferromagnetismo. Ademais, o ferromagnetismo mediado polas pontes fenólicas baséase no ángulo M-O-M que define o ligando, sempre próximo aos 90°, sendo este o que favorece o maior acoplamento ferromagnético de todos os ángulos posibles. Polo tanto, semella que HL¹ condiciona o ferromagnetismo ao predefinir o ángulo M-O-M nos seus complexos, o que supón, ata onde nós sabemos, o primeiro exemplo dun ligando que induce o acoplamento ferromagnético ao impoñer restricións xeométricas que predeterminan ángulos M-X-M (X = ligando ponte) de ca. 90°, promovendo aparentemente a ortogonalidade accidental.

4.3 REACTIVIDADE DE HL^1 CON Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} E Cu^{II} EN PRESENZA DE CARBOXILATOS

Nos apartados anteriores vimos que é posible obter complexos metálicos dinucleares derivados de HL^1 , que sempre parecen presentar dobre ponte NCN , dobre ponte $O_{\text{fenólico}}$ e dous ligandos esóxenos que se poderían desprazar de xeito relativamente fácil. Polo tanto, en realidade con este ligando pódense conseguir bloques $[M(L^1)]_2^{2+}$, que posúen ata un total de catro vacantes de coordinación (dúas por centro metálico), e que, segundo os estudos magnéticos realizados, parecen posuír un estado fundamental de espín predefinido. De acordo con isto, sería interesante obter complexos de nuclearidade maior de dous a partir destas unidades dinucleares, facendo uso de conectores axeitados. Estes estudos leváronse a cabo coa finalidade última de obter compostos con maior estado fundamental de espín por suma dos espíns das unidades dinucleares e que, con fortuna, presenten comportamento de imán molecular.

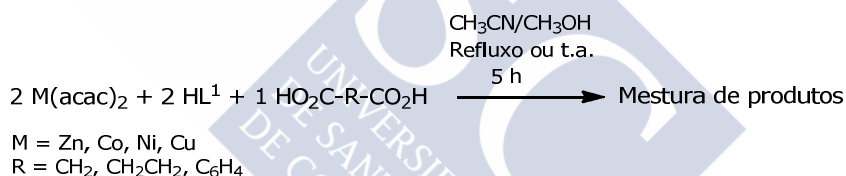
Polo tanto, descríbense neste apartado os intentos levados a cabo para unir as susoditas unidades dinucleares básicas a través de ligandos dicarboxílicos, concretamente tereftalato, malonato e succinato. Unha vez máis, aínda que o obxectivo é obter compostos cun alto estado fundamental de espín, empregouse zinc como trazador das reaccións a seguir.

4.3.1 Sínteses

Leváronse a cabo diversas tentativas de síntese de dicarboxilato-complexos. Nun primeiro intento, probouse a obtención de ditos compostos utilizando como precursores os acetilacetato-complexos previamente descritos. Este método, que foi empregado polo grupo de investigación en numerosas ocasións con gran éxito,^{9,20,37} non permitiu a interacción dos acetilacetato-complexos cos carboxilatos, recuperándose os

precursores de partida. Isto é probablemente debido a que os compostos precursores son moi pouco solubles nos disolventes habituais, e as expectativas iniciais de que unha pequena cantidade de acetilacetonato-complexo en disolución conseguise desprazar a reacción non se viron cumpridas.

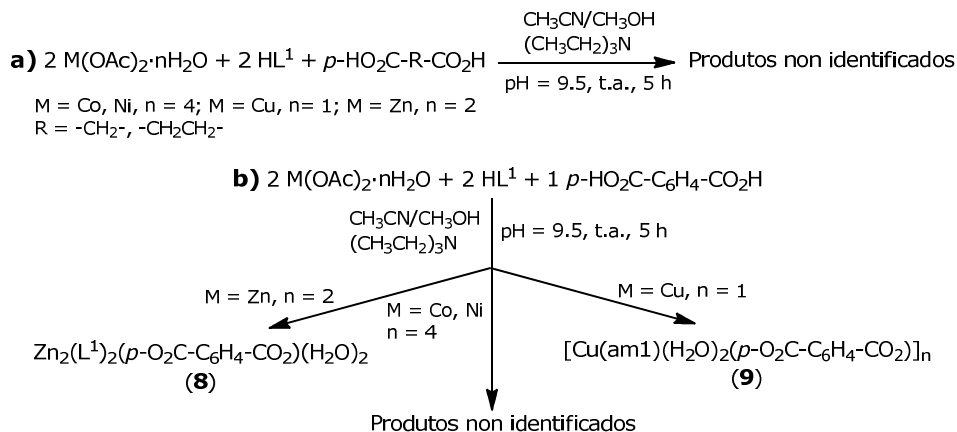
Unha segunda alternativa foi unha síntese plantilla, partindo do acetilacetonato metálico, o ligando e o correspondente ácido carboxílico, segundo se resume no esquema 4.3. Obtéñense así sólidos altamente insolubles, cuxa análise elemental indica unha porcentaxe moi baixa de nitróxeno, o que concordaría coa mestura de especies. Nos casos das sínteses de Co e Ni, entre as especies formadas foi posible detectar os acetilacetonato-complexos, que se puideron identificar inequivocamente mediante difracción de RX dos monocristais procedentes das augas nais.



Esquema 4.3. Intentos de síntese de carboxilato-complexos a partir de acetilacetonatos metálicos.

Ante a ausencia de resultados satisfactorios partindo de acetilacetonatos metálicos, os cales parecen indicar que no medio, entre outros, se forman acetilacetonato-complexos, procedeuse a ensaiar as sínteses partindo doutras sales metálicas. Así, probouse a partir de acetatos-metálicos (esquema 4.4), seguindo unha variación dun método previamente descrito na literatura.³⁸

4.3 Reactividade de HL¹ con Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II} en presenza de carboxilatos



Esquema 4.4. Intentos de sínteses de: a) malonato- e succinato-complexos e b) tereftalato-complexos a partir de acetatos metálicos.

Deste xeito, procedeuse a facer reaccionar o acetato metálico co ligando e o ácido carboxílico, basificando o medio con trietilamina ata un pH próximo a 9.5. A basificación do medio ten dobre obxectivo: por un lado, desprotonar o ácido carboxílico e así favorecer a súa actuación como base de Lewis e, por outro, evitar un medio ácido que propicie a hidrólise do ligando imidazolidina.

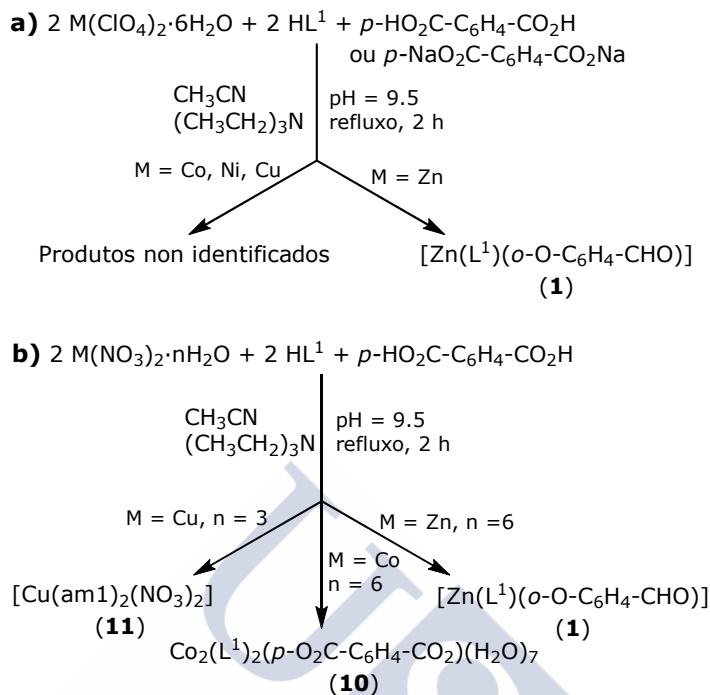
Os resultados destes intentos de síntese son dispares. Para os ácidos malónico e succínico obtense sólidos que non se puideron caracterizar correctamente. No caso do ácido tereftálico tamén se obteñen sólidos moi insolubles para Zn, Co e Ni, caracterizándose unicamente de forma satisfactoria o derivado de zinc, que está de acordo coa fórmula $\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ (**8**). O intento de síntese do derivado de cobre leva á obtención dunha pequena cantidade do complexo $[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{H}_2\text{O})_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]_n$ (**9**), baixo a forma de monocristais, adecuados para o seu estudo por difracción de RX. O illamento de **8** e **9** pon claramente de manifesto que é posible desprazar o grupo acetato por un ligando tereftalato pero que no caso de cobre o proceso vai acompañado da hidrólise completa de HL¹, iso a pesar de utilizar medio básico como medida de precaución.

Polo tanto, este estudo amosa que HL¹ parece especialmente sensible á presenza de Cu^{II}, posto que debemos recordar que os intentos de síntese de acetato-complexos foron satisfactorios en todos os casos excepto para este metal, obtendo nese caso o complexo **4**, que contén tamén am¹ como ligando. Cabe sinalar que, neste proceso de hidrólise total do ligando, Cu^{II} parece amosar maior afinade pola amina que polo salicialdehido, o cal estaría de acordo co seu carácter de ácido de Pearson intermedio, en contra do que ocorre para Zn^{II}, tal como demostra o complexo **1**.

Novamente, ante os resultados falidos, procédese a deseñar un novo método de síntese no que se utiliza como reactivo de partida un sal con anións debilmente coordinantes, tales como perclorato ou nitrato (esquema 4.5), evitando así o hándicap de que o carboxilato deba desprazar un ligando da esfera de coordinación do metal. Neste caso, ensaiouse a interacción do sal co ligando imidazolidina e unicamente ácido tereftálico, por ser o único que permitiu obter algún resultado positivo nas sínteses partindo de acetatos metálicos. Ademais, débese facer notar que para as sínteses a partir de percloratos, o reactivo ácido carboxílico empregouse como tal ou ben baixo a forma do seu sal sódico, como se resume no esquema 4.5. En todos os casos, a disolución basificouse con trietilamina ata pH próximo a 9.5, a fin de evitar que un medio ácido promova a hidrólise do ligando.

Os intentos de síntese partindo de perclorato foron moi infrutuosos e só foi posible identificar por difracción de RX de monocristal [Zn(L¹)(*o*-O-C₆H₄-CHO)]₂ (**1**) para o caso de zinc. Este resultado mostra que HL¹ é bastante sensible á hidrólise en presenza de zinc, dado que o produto da hidrólise parcial fórmase en numerosas ocasións. Este mesmo produto secundario obtense no proceso análogo partindo de nitrato de zinc.

4.3 Reactividade de HL¹ con Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II} en presenza de carboxilatos



Esquema 4.5. Intentos de sínteses de tereftalato-complexos a partir de: a) percloratos e b) nitratos metálicos.

Nas sínteses a partir de nitratos metálicos obtivéronse ademais os compostos Co₂(L¹)₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)(H₂O)₇ (**10**) e [Cu(am1)(NO₃)₂] (**11**). O illamento de **11** pon de manifesto, unha vez máis, que HL¹ é especialmente sensible á presenza de cobre en disolución, posto que de novo se observa a súa hidrólise completa, con formación dun amino-complexo.

Xa para finalizar, sinalar que, ante todos estes resultados tan pouco frutíferos, que non permiten establecer vías de síntese sistemáticas, abandonáronse os intentos de obtención de carboxilato-complexos.

Como último punto, só indicar que os amino-complexos **9** e **11** obtivéronse en pequenas cantidades, baixo a forma de monocristais, motivo polo cal se prepararon en cantidade suficiente para a súa

completa caracterización por síntese directa entre os seus compoñentes, tal como se describe na sección experimental 4.4.2.

4.3.2 Caracterización

Os tereftalato-complexos de Co e Zn, **8** e **10** respectivamente, son compostos altamente insolubles nos disolventes habituais, polo cal se caracterizaron unicamente en estado sólido, por análise elemental e espectroscopia IV. Os amino-complexos de cobre **9** e **11**, ademais de ser analizados polas mencionadas técnicas, caracterizáronse por difracción de RX de monocristal. Adicionalmente, estudouse o comportamento magnético do polímero de cobre **9**. Ademais, **9** e **11** presentan maior solubilidade e estudouse o seu comportamento en disolución, mediante espectrometría de masas.

4.3.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV rexistráronse no intervalo dos 400-4000 cm⁻¹. Os picos principais recóllense no apartado experimental 4.4.2. A modo de exemplo, inclúese o espectro IV de **8** na figura 4.22.

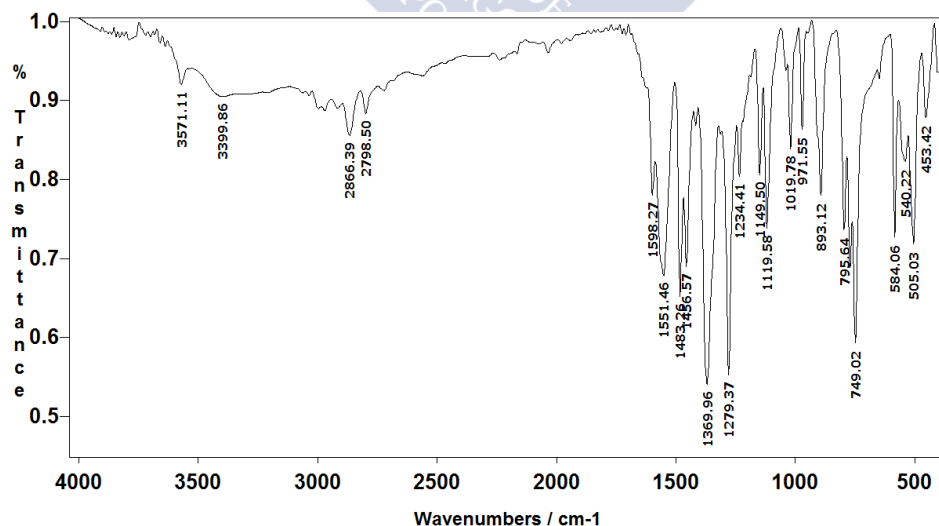


Figura 4.22. Espectro IV de **8**.

Da espectroscopia IV pódense destacar os seguintes aspectos:

1. Os tereftalato-complexos derivados de HL¹ **8** e **10** presentan dúas bandas intensas a ca. 1560 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹ ($\Delta = 182$ e 187 cm⁻¹ respectivamente), características dos modos $\nu(\text{COO}_{\text{asim}})$ e $\nu(\text{COO}_{\text{sim}})$ dos grupos carboxilato, de acordo coa presenza de tereftalato nos complexos.
2. O espectro de **9** tamén presenta dúas bandas nas mesmas rexións, a 1560 e 1358 cm⁻¹, tamén de acordo coa existencia de tereftalato. Neste caso $\Delta = 202$ cm⁻¹, o que parece indicar que o ligando carboxílico se coordina de distinto xeito que en **8** e **10**. A estrutura resolta por difracción de RX confirma que o tereftalato actúa neste caso como bimonodentado.
3. O espectro IV de **11** amosa unha banda intensa a 1360 cm⁻¹, acorde coa presenza do grupo nitrato.⁷
4. **9** e **11** amosan dúas bandas agudas entre 3270 e 3211 cm⁻¹, que se asignan a vibracións NH, o que pon de manifesto a existencia da amina como ligando.⁷
5. Os espectros de **8-10** mostran bandas anchas na rexión dos 3400 cm⁻¹, indicando a presenza de auga nos mesmos.

Difracción de RX

Obtivéronse cristais de **9** e **11** para o seu estudo por difracción de RX de monocristal, tal como se describe no apartado 4.4.2.

9

A figura 4.23 mostra unha representación de elipsoides para **9**. As principais distancias de enlace recóllense na táboa 4.10 e os detalles experimentais da toma de datos na táboa 4.14.

9 é un polímero de coordinación baseado en unidades [Cu(am1)(H₂O)₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)]. Así, o centro Cu^{II} atópase unido a un ligando diamina, actuando como bidentado quelato, dúas moléculas de auga e un ligando tereftalato, o cal se une a través dun único átomo de osíxeno dun dos seus grupos carboxilato.

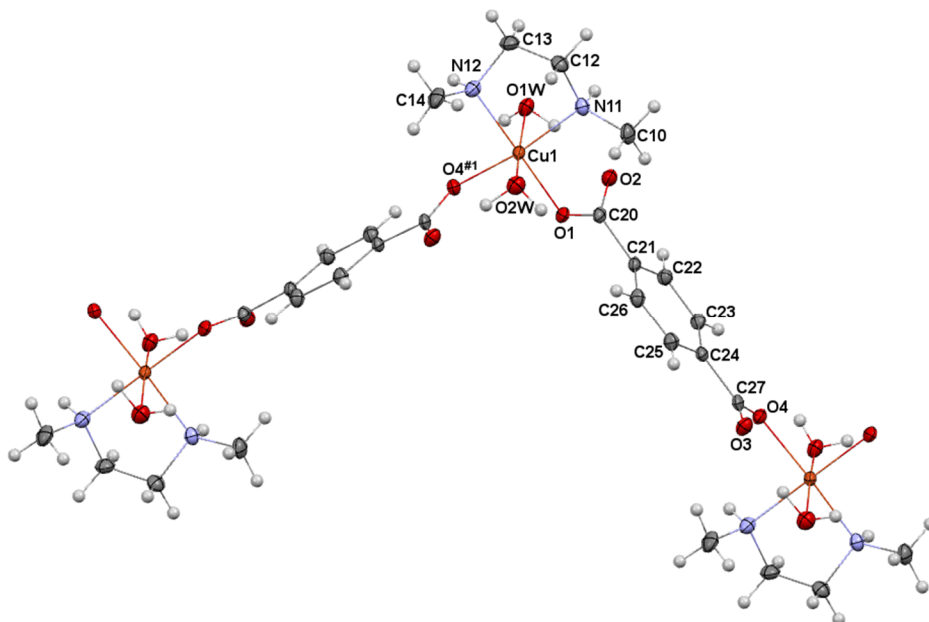


Figura 4.23. Representación de elipsoides (50% probabilidade) dun fragmento de **9**.

Táboa 4.10. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) de **9**.*

Cu1—O1	1.9548(14)	Cu1—O2W	2.4524(16)
Cu1—O4 ^{#1}	2.0027(14)	Cu1—O1W	2.5273(16)
Cu1—N12	2.0334(18)	Cu1...Cu1 ^{#2}	11.2257(5)
Cu1—N11	2.0383(18)		
O1—Cu1—O4 ^{#1}	90.85(6)	O1—Cu1—O2W	89.01(6)
O1—Cu1—N12	178.35(7)	O4 ^{#1} —Cu1—O2W	102.07(6)
O4 ^{#1} —Cu1—N12	89.29(7)	N12—Cu1—O1W	86.07(6)
O1—Cu1—N11	94.69(6)	N11—Cu1—O1W	86.98(7)
O4 ^{#1} —Cu1—N11	169.97(7)	O2W—Cu1—O1W	172.24(6)
N12—Cu1—N11	85.42(7)		

^{#1} $x, -y+1, z+1/2$; ^{#2} $x, -y+1, z-1/2$. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluído enlace de H, atópanse recollidos na táboa 4.10 do CD que se adxunta.

4.3 Reactividade de HL¹ con Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} e Cu^{II} en presenza de carboxilatos

Este ligando emprega outro átomo de osíxeno do seu segundo grupo carboxilato para enlazarse a un segundo átomo de cobre, expandido así o monómero e xerando un polímero de coordinación 1D. Deste xeito, o ligando tereftalato actúa como bismonodentado, con conformación *syn-anti*.

A situación descrita leva a que os átomos de cobre se atopen nun ambiente hexacoordinado (N_2O_4), con xeometría octaédrica distorsionada por efecto Jahn-Teller. Neste octaedro, o plano basal confórmano dous átomos de osíxeno de dous ligandos tereftalato diferentes (O1 e O4^{#1}) e os dous nitróxenos da amina (N11 e N12). As posición apicais alongadas ocúpanas as moléculas de auga. Nesta situación, o ligando tereftalato sitúa os ións cobre de dous monómeros adxacentes a unha longa distancia, duns 11.22 Å.

Este polímero de coordinación adopta unha disposición lineal en zigzag. Non obstante, a cadea dá lugar a diversos enlaces de hidróxeno, que expanden a cadea (1D) nunha rede 3D (figura 4.24, táboa 4.11). Así, unha das moléculas de auga é responsable de tres interaccións por enlace de hidróxeno, dúas delas como dador e unha como aceptor. Deste xeito, O1W actúa como H-dador cara un átomo de osíxeno (O2) non coordinado do grupo carboxilato da propia unidade $[Cu(am1)(H_2O)_2(p-O_2C-C_6H_4-CO_2)]$, sendo esta interacción intramolecular. Pero, ademais, O1W tamén actúa como H-dador cara un átomo de osíxeno coordinado dun grupo carboxilato (O4^{#4}) e como H-aceptor dun átomo de nitróxeno dunha amina (N12^{#5}), ambos dunha unidade $[Cu(am1)(H_2O)_2(p-O_2C-C_6H_4-CO_2)]$ pertencente a unha cadea veciña. Estes últimos contactos son recíprocos, co cal os monómeros de dúas cadeas veciñas interaccionan a través de catro enlaces de hidróxeno, o que conduce á separación Cu...Cu intermolecular máis curta, próxima a 5.5 Å. Cabe resaltar que esta distancia é moito máis curta que a distancia Cu...Cu (ca. 11 Å) dentro da propia cadea lineal.

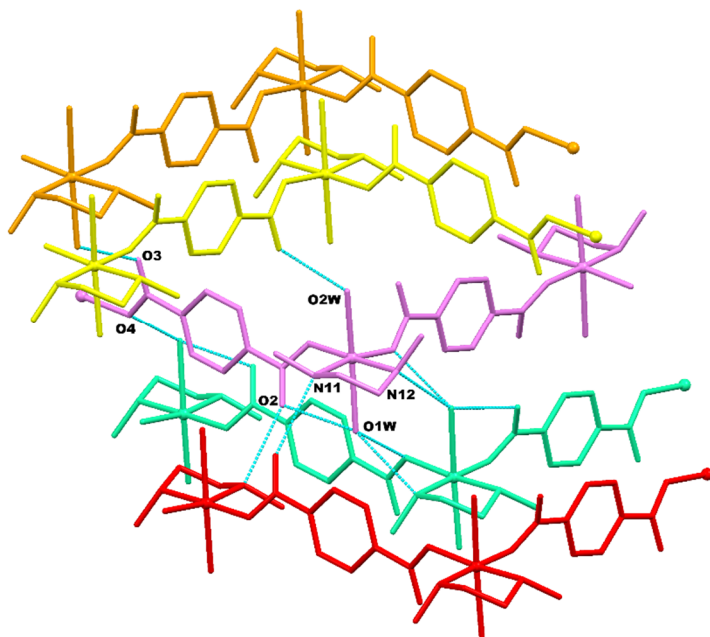


Figura 4.24. Representación do esquema de enlace de H de **9**, amosando as interaccións dun único monómero. Os átomos de cobre representáanse como bólas e as distintas cadeas con diferentes cores.

Táboa 4.11. Principais parámetros de enlace de hidróxeno para **9**.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N11—H1A...O2 ^{#3}	0.87(3)	2.13(3)	2.958(2)	159(2)
O1W—H1WA...O2	0.83(3)	1.91(3)	2.722(2)	166(3)
O1W—H1WB...O4 ^{#4}	0.80(3)	2.08(3)	2.841(2)	159(3)
N12—H2A...O1W ^{#5}	0.82(3)	2.22(3)	2.983(2)	154(2)
O2W—H2WA...O3 ^{#6}	0.90(3)	1.91(3)	2.808(2)	174(3)
O2W—H2WB...O3 ^{#1}	0.94(4)	1.90(4)	2.800(2)	161(3)

^{#1} *x*, -*y*+1, *z*+1/2; ^{#3} -*x*+2, -*y*, -*z*+1; ^{#4} -*x*+2, -*y*+1, -*z*+1; ^{#5} -*x*+2, *y*, -*z*+3/2; ^{#6} -*x*+3/2, *y*-1/2, -*z*+1/2.

Adicionalmente, a segunda molécula de auga (O2W) dá lugar a dous enlaces de H, un cun átomo de osíxeno (O3^{#1}) dun tereftalato pertencente a unha unidade [Cu(am1)(H₂O)₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)]

distinta dentro da mesma cadea lineal, e outro intermolecular co átomo O3^{#6} dun tereftalato pertencente a unha segunda cadea. Esta segunda interacción tamén é recíproca entre ambas cadeas. Do mesmo xeito, O3 tamén actúa como aceptor de hidróxeno dunha molécula de auga dun complexo dunha terceira cadea distinta.

Finalmente, o átomo de nitróxeno N11 interacciona cun átomo de osíxeno sen coordinar do tereftalato (O2^{#3}) de outra unidade dunha cuarta cadea, sendo recíprocas estas interaccións entre dous monómeros de distintas cadeas. Deste xeito, o resultado final é que cada unidade monomérica do polímero de coordinación 1D inicial interacciona con 4 cadeas distintas, formando unha rede 3D (figura 4.24)

11

Na figura 4.25 amósase unha representación de elipsoides para **11** e as principais distancias de enlace recóllense na táboa 4.12.

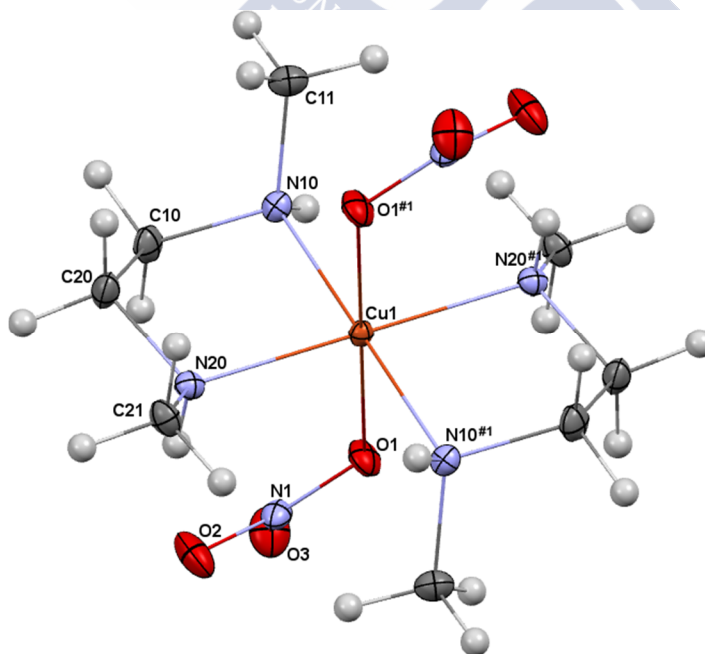


Figura 4.25. Representación de elipsoides (50% probabilidade) de **11**.

Táboa 4.12. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **11**.*

Cu1—N10 ^{#1}	2.0288(12)	Cu1—N20	2.0514(12)
Cu1—N10	2.0288(12)	Cu1—O1 ^{#1}	2.4830(10)
Cu1—N20 ^{#1}	2.0514(12)	Cu1—O1	2.4830(10)
N10 ^{#1} —Cu1—N10	180.0	N20 ^{#1} —Cu1—O1 ^{#1}	85.54(4)
N10 ^{#1} —Cu1—N20 ^{#1}	85.40(5)	N20—Cu1—O1 ^{#1}	94.46(4)
N10—Cu1—N20 ^{#1}	94.60(5)	N10 ^{#1} —Cu1—O1	85.81(4)
N10 ^{#1} —Cu1—N20	94.60(5)	N10—Cu1—O1	94.19(4)
N10—Cu1—N20	85.40(5)	N20 ^{#1} —Cu1—O1	94.46(4)
N20 ^{#1} —Cu1—N20	180.0	N20—Cu1—O1	85.54(4)
N10 ^{#1} —Cu1—O1 ^{#1}	94.19(4)	O1 ^{#1} —Cu1—O1	180.00(4)
N10—Cu1—O1 ^{#1}	85.81(4)		

^{#1} -x, -y, -z. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluído enlace de H, atópanse recollidos na táboa 4.12 do CD que se adxunta.

11 é un composto mononuclear de cobre. A unidade asimétrica está formada por un centro Cu^{II} unido a un ligando diamina e un grupo nitrato. O composto ten un centro de inversión, que pasa polo átomo de cobre, e que duplica os ligandos, sendo equivalentes entre eles os da mesma natureza. Polo tanto, o cobre atópase unido a dous ligandos diamina, que actúan como bidentados quelato, e dous ligandos nitrato, que se coordinan como monodentados terminais. Chégase así a un ambiente hexacoordinado (N_4O_2) para o metal, cunha xeometría octaédrica distorsionada. Neste octaedro, os vértices apicais ocúpanos os átomos de osíxeno dos ligandos nitrato, sendo as posicións basais ocupadas polos átomos de nitróxeno dos dadores amina.

As unidades mononucleares dan lugar a varios enlaces de hidróxeno (figura 4.26, táboa 4.13). Así, por unha banda, existen dous enlaces intramoleculares iguais, entre un dos osíxenos sen

4.3 Reactividade de HL^1 con Zn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} en presenza de carboxilatos

coordinar do grupo nitrato ($O2$) e un dos nitróxenos ($N20$) dun ligando diamina.

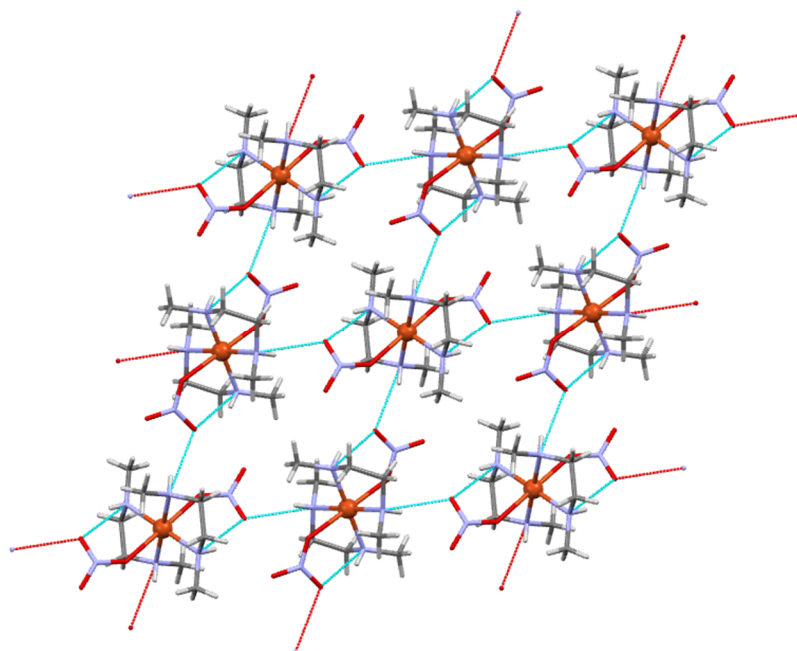


Figura 4.26. Representación de **11**, amosando o enlace de hidróxeno e a disposición laminar 2D.

Táboa 4.13. Principais parámetros de enlace de hidróxeno para **11**.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N10-H10\cdots O2^{\#2}$	0.813(19)	2.241(18)	2.9799(17)	151.42
$N20-H20\cdots O2$	0.810(19)	2.246(19)	2.9921(17)	153.5(17)

$\#2$ $-x, y+1/2, -z+1/2$.

Por outro lado, cada molécula mononuclear establece interacción por enlace de hidróxeno con catro moléculas veciñas distintas. Dúas destas interaccións prodúcense, entre os nitróxenos de aminas ($N10$) cun dos osíxenos non coordinados dos grupos nitratos ($O2$) de senllas moléculas veciñas, e que xa amosan enlace de hidróxeno intramolecular. As outras dúas interaccións son as

inversas: osíxenos non coordinados (O2) dos nitratos actúan como H-aceptores dos nitróxenos das aminas (N10) de dúas moléculas veciñas distintas. Deste xeito, **11**, que é un sólido 0D, expándese mediante enlace de hidróxeno nunha lámina 2D, tal como se amosa na figura 4.26. Nesta lámina as moléculas de **11** van alternando a súa disposición paralelo-perpendicular, dando lugar a distancias Cu...Cu de ca. 7.79 Å.

Estudos magnéticos

Analizáronse as propiedades magnéticas a temperatura variable de **9**, no intervalo 2-300 K. A representación de $\chi_M T$ (por ión Cu^{II}) fronte a T móstrase na figura 4.27. Nela obsérvase que $\chi_M T$ mantense practicamente constante entre 300 e 60 K, logo incrementa ao descender a temperatura, acadando un valor máximo próximo a 0.52 cm³mol⁻¹K a 7.9 K, e que por debaixo desta temperatura descende bruscamente ata un valor de 0.45 cm³mol⁻¹K a 2 K.

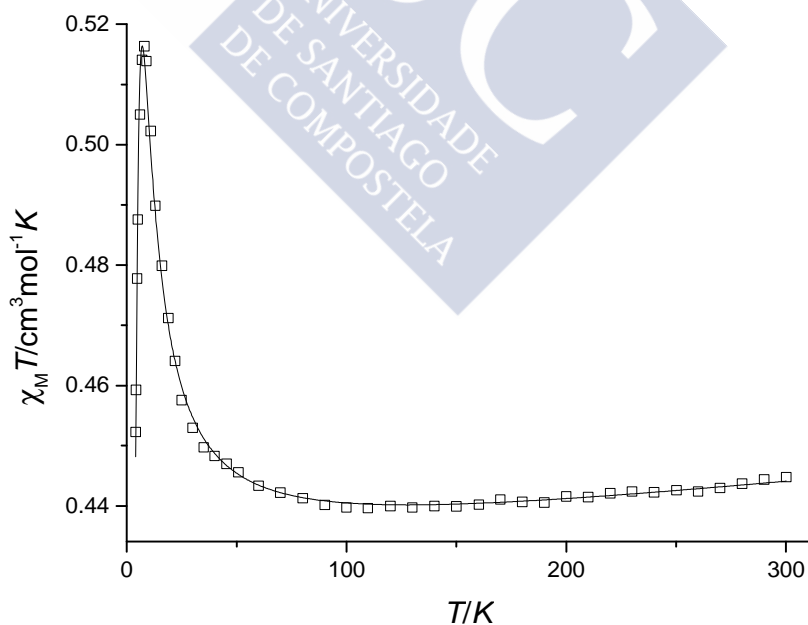


Figura 4.27. Representación de $\chi_M T$ vs T para **9**: □: datos experimentais; —: mellor axuste.

Este comportamento está de acordo cun acoplamento ferromagnético, onde a diminución a baixa temperatura atribúese ao desdoblamento a campo nulo do estado fundamental e/ou ás interaccións intermoleculares.

Tal como xa se comentou, **9** é un polímero lineal de cobre(II), cunha única vía de intercambio magnético intramolecular. Polo tanto, a susceptibilidade axustouse coa expresión [3], derivada da ecuación de Baker³⁹ para sistemas isotrópicos de ións acoplados con $S = 1/2$ en cadeas lineais, a cal foi modificada para incorporar as interaccións intermoleculares,⁴⁰ de acordo coa extensa rede de enlace de hidróxeno observada por difracción de RX.

$$\chi_M T = \chi_M^* T / [1 - (2zJ'\chi_M' / Ng^2\mu_B^2)] + TIP \quad [3]$$

onde χ_M^* é a expresión da susceptibilidade molar descrita por Baker³⁹ e os demais símbolos teñen o seu significado habitual.

O mellor axuste dos datos coa devandita expresión [3] (liña sólida na figura 4.27) rende os valores $2J = 7.06 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.14$, $zJ' = -0.32 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 3.90 \times 10^{-5}$ ($R = 4.08 \times 10^{-6}$).

Intentouse comparar o valor de $2J$ con datos bibliográficos. Debemos recordar que a interacción magnética ao longo da cadea transmítese a través dunha ponte tereftalato, coordinado nun modo bimonodentado e cunha disposición *syn-anti*. Polo tanto fíxose unha busca bibliográfica de compostos dinucleares ou polímeros de cobre(II) que presenten unicamente esta ponte. Débese sinalar que Massoud *et al.* publicaron no ano 2006 unha revisión deste tipo para complexos dinucleares de cobre.⁴¹ Adicionalmente, na táboa 4.13 inclúense algúns outros exemplos publicados.⁴²⁻⁴⁶ O conxunto dos datos revisados amosa que os valores atopados para $2J$ oscilan, en xeral, entre os -5 e 10.1 cm^{-1} , con algunha excepción con valor de $2J$ moi negativo, que se atribúe en realidade a un cambio na estrutura do composto ao ser sometido a medidas magnéticas,⁴⁷ exemplos que polo tanto se descartan a nivel comparativo.

Táboa 4.13. Datos magnéticos de complexos dinucleares ou polímeros lineais de Cu con ponte tereftalato bismonodentado *syn-anti*.

Composto ^a	2J ^b /cm ⁻¹	Referencia
[Cu(tmen)(tp)(H ₂ O) ₂] _n	1.47	42
[Cu ₂ (2,2'-bpy) ₂ (tp)(H ₂ O) ₃ (NO ₃) ₂](NO ₃) ₂	0.1	43
[Cu ₂ (L ¹¹) ₂ (μ-tp)](PF ₆) ₂	-0.06	44
[Cu ₂ (L ¹¹) ₂ (μ-tp)](ClO ₄) ₂	-0.21	44
[Cu ₂ (TPA) ₂ (μ-tp)](ClO ₄) ₂	-0.8	45
[Cu(L ¹²)(μ-tp)] _n	-6.0	46

^a tmen: *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, L¹¹: base de Schiff derivada da condensación de 2-benzoilpiridina e 1,3-propanodiamina; L¹²: ligando tridentado podando; TPA: tris(2-piridilmetil)amina; tp = tereftalato. ^b $H = -2JS_1S_2$.

Á vista dos datos previamente descritos, obsérvase que o valor de 2J para **9** non é excepcional. Aínda así débese facer notar que esta ponte non é moi efectiva mediando o intercambio magnético e que o acoplamento esperado quizais fose menor. Tamén sinalar que, sen lugar a dúbida, o comportamento ferromagnético para este tipo de complexos é o menos predominante. Sen embargo, a pesar de numerosos intentos, ata o momento non foi posible establecer correlacións magneto-estruturais para este tipo de compostos, polo cal o tratamento magnético non será sometido a maior discusión.

4.3.2.2 Estudos en disolución

Espectrometría de masas

Os espectros de masas (ESI⁺) dos complexos **9** e **11** rexistráronse en metanol como disolvente. A asignación dos principais picos atópase no apartado 4.4.2.

En ningún dos espectros se puideron identificar os picos moleculares, pero si fragmentos moi representativos. Así, para **9**

4.4 Experimental

identifícase un pico significativo a m/z 316, que corresponde ao fragmento $[\text{Cu}(\text{am1})(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})]^+$, de acordo coa coordinación da amina e o ligando tereftalato ao metal. Do mesmo xeito, para **11** obsérvase un pico a m/z 213, que se asigna ao fragmento $[\text{Cu}(\text{am1})(\text{NO}_3)]^+$, e que tamén indica a coordinación da amina e o nitrato ao cobre incluso en disolución.

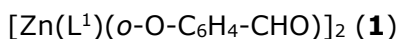
4.4 EXPERIMENTAL

4.4.1 Métodos de caracterización

Os puntos de fusión medíronse nun aparato dixital Gallenkamp. As análises elementais de C, H e N realizáronse nun analizador Carlo-Erba EA 1108. Os espectros IV rexistráronse nun espectrofotómetro Varian FT/IR 670, con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), no rango dos 400-4000 cm^{-1} . Os espectros de masas realizáronse nun aparello Bruker Microtof, con fonte de ionización por electrospray (ESI), empregando metanol como disolvente.

4.4.2 Sínteses

Todos os disolventes, compostos metálicos, bases e ácidos de partida son produtos comerciais (Aldrich) de alta pureza, polo que se utilizaron sen maior purificación.



Disólvese $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.080 g, 0.416 mmol) en etanol absoluto (10 mL) con axitación e quentando lixeiramente, obtendo unha disolución de pH 5.6. Sobre esta disolución engádesse disolución metanólica 0.1 M de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ata pH 8.0 (2 mL). A disolución básica do sal vértese sobre o ligando. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 1 h, obténdose unha disolución de coloración amarelo pálido, que se concentra no rotavapor ata $\frac{1}{4}$ do volume inicial. A lenta evaporación da disolución concentrada xera cristais amarelos de $[\text{Zn}(\text{L}^1)(o\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})]_2$ (**1**), válidos para

difracción de raios X de monocristal, que se filtran a baleiro e se secan ao aire. Rendemento: 0.065 g (19%). Mm: 755.48 g·mol⁻¹. P.f.: 239-240 °C. Análise elemental: experimental: C, 56.92; H, 5.78; N, 7.56%; teórico para C₃₆H₄₀N₄O₆Zn₂: C, 57.23; H, 5.34; N, 7.42%.

Co₂(L¹)₂(OAc)₂(H₂O)₈ (**2**)

A unha disolución de HL¹ (0.103 g, 0.536 mmol) en acetonitrilo (15 mL) engádeselle Co(OAc)₂·H₂O (0.136 g, 0.536 mmol), dando unha disolución marrón. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 1 h, obténdose un sólido rosado, que se filtra a baleiro e se deixa secar ao aire. Rendemento: 0.094 g (25%). Mm: 698.58 g·mol⁻¹. P.f.: 218-220 °C. Análise elemental: experimental: C, 41.36; H, 6.67; N, 6.93%; teórico para C₂₆H₅₂Co₂N₄O₁₄: C, 40.95; H, 6.87; N, 7.35%. IV (ATR, v/cm⁻¹): 3401 (OH), 1550 (COO_{asim}), 1410 (COO_{sim}).

Ni₂(L¹)₂(OAc)₂(H₂O)₂ (**3**)

A unha disolución de HL¹ (0.101 g, 0.526 mmol) en acetonitrilo (15 mL) engádeselle Ni(OAc)₂·4H₂O (0.131 g, 0.526 mmol). A suspensión axítase a temperatura ambiente durante 1 h e o novo sólido que se forma fíltrase a baleiro e déixase secar ao aire. Rendemento: 0.114 g (33%). Mm: 654.00 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 47.54; H, 6.88; N, 8.70%; teórico para C₂₆H₄₀N₄Ni₂O₈: C, 47.75; H, 6.16; N, 8.57%. IV (ATR, v/cm⁻¹): 3402 (OH), 1551 (COO_{asim}), 1410 (COO_{sim}).

A recristalización de Ni₂(L¹)₂(OAc)₂(H₂O)₂ en acetonitrilo en quente dá lugar á formación de cristais de [Ni(L¹)(*o*-O-C₆H₄-CHO)]₂ (**3b**), aptos para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

4.4 Experimental

[Cu(am1)(H₂O)(OAc)₂]_n (**4**)

Disólvese HL¹ (0.087 g, 0.453 mmol) en acetonitrilo (10 mL) e engádeselle Cu(OAc)₂·H₂O (0.092 g, 0.453 mmol). A mestura déixase axitando 1 h a temperatura ambiente e a disolución obtida concéntrase no rotavapor ata ¼ do seu volume inicial, aproximadamente. A lenta evaporación da disolución forma cristais azuis de **4**, adecuados para a súa resolución por difracción de RX de monocristal, despois de 24 h de evaporación.

4 obtense de forma pura, en cantidade suficiente para a súa caracterización completa, por reacción directa entre a amina e acetato de cobre(II), tal como se detalla a continuación: unha disolución de *N,N'*-dimetiletilendiamina (0.048 g, 0.541 mmol) en acetonitrilo (15 mL) trátase con Cu(OAc)₂·H₂O (0.108 g, 0.541 mmol). A reacción déixase axitando a temperatura ambiente durante 1 h. O precipitado azul claro que se forma fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.087 g (57%). Mm: 285.78 g·mol⁻¹. P.f.: 225-227 °C. Análise elemental: experimental: C, 33.68; H, 7.30; N, 9.76%; teórico para C₈H₁₈CuO₅N₂: C, 33.62; H, 6.35; N, 9.80%. IV (ATR, v/cm⁻¹): 3179 (NH), 1560 (COO_{asim}), 1381 (COO_{sim}).

[Zn(L¹)(acac)]₂ (**5**)

Unha disolución etanólica (20 mL) de Zn(acac)₂·H₂O (0.117 g, 0.446 mmol) (pH 7.7) engádesa directamente sobre HL¹ (0.085 g, 0.446 mmol). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 1 h, formándose un sólido branco, que se filtra a baleiro e se deixa secar ao aire. Rendemento: 0.205 g (65%). Mm: 711.48 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 55.44; H, 7.97; N, 5.98%; teórico para C₃₂H₄₄N₄O₆Zn₂: C, 54.02; H, 7.89; N, 6.02%. IV (ATR, v/cm⁻¹): 1397 (δCH₃).

A disolución moi diluída que se recolle tras a filtración déixase evaporar lentamente e ao cabo dunha semana obtéñense cristais

amarelos de [Zn(L¹)(acac)]₂ (**5**), válidos para a súa resolución mediante difracción de RX de monocristal.

[Co(L¹)(acac)]₂ (**6**)

A unha disolución de HL¹ (0.099 g, 0.516 mmol) en acetonitrilo (15 mL) engádesse Co(acac)₂·4H₂O (0.135 g, 0.516 mmol) e a mestura axítase a temperatura ambiente durante 1 h. O precipitado rosado resultante fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.198 g (55%). Mm: 698.58 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 54.54; H, 6.17; N, 8.19%; teórico para C₃₂H₄₄Co₂N₄O₆: C, 55.02; H, 6.35; N, 8.02%. IV (ATR, ν/cm⁻¹): 1402 (δCH₃).

A recristalización do sólido nunha mestura de acetona/ciclohexano 1:1 en quente dá lugar a cristais rosas de [Co(L¹)(acac)]₂ (**6**), aptos para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

[Ni(L¹)(acac)]₂ (**7**)

Unha disolución de Ni(acac)₂·H₂O (0.138 g, 0.536 mmol) en acetonitrilo (15 mL) engádesse directamente sobre HL¹ (0.103 g, 0.536 mmol). A mestura mantense con axitación a temperatura ambiente durante 1 h. O sólido que se forma sepárase por filtración a baleiro e da disolución diluída que se recolle precipitan cristais verdes de [Ni(L¹)(acac)]₂ (**7**) en 24 h, axeitados para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal. Rendemento: 0.186 g (50%). Mm: 698.13 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 54.06; H, 6.38; N, 7.86%; teórico para C₃₂H₄₄N₄Ni₂O₆: C, 55.00; H, 6.30; N, 8.02%. IV (ATR, ν/cm⁻¹): 1402 (δCH₃).

Zn₂(L¹)₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)(H₂O)₂ (**8**)

A unha disolución de HL¹ (0.104 g, 0.542 mmol) en acetonitrilo (10 mL) engádesse Zn(OAc)₂·2H₂O (0.119 g, 0.542 mmol) e a mestura axítase ata a súa completa disolución. Disólvese ácido

4.4 Experimental

tereftálico (0.046 g, 0.271 mmol) en metanol (10 mL), basificando con $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (1 mL) ata pH 9.5. Vértese a disolución do ácido sobre a disolución principal gota a gota e a mestura axítase a temperatura ambiente durante 5 h, formándose un sólido branco, que se separa por filtración a baleiro. Rendemento: 0.232g (60%). Mm: $713.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. P.f.: $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise elemental: experimental: C, 50.06; H, 5.17; N, 7.15%; teórico para $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}_2$: C, 50.51; H, 5.36; N, 7.85%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3400 (OH), 1551 (COO_{asim}), 1369 (COO_{sim}).

$[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{H}_2\text{O})_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]_n$ (**9**)

A unha disolución de HL^1 (0.101 g, 0.526 mmol) en acetonitrilo (15 mL) engádeselle $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.107 g, 0.526 mmol), formándose unha disolución verde. Disólvese ácido tereftálico (0.045g, 0.263 mmol) en 5 mL de metanol, basificando con $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (1 mL) ata pH 9.5, e vértese gota a gota sobre a disolución do ligando e o sal. A mestura axítase durante 5 h a temperatura ambiente e a disolución obtida fíltrase para eliminar calquera posible impureza. A disolución déixase evaporar lentamente, non conseguindo precipitado. Sobre a disolución engádesse acetona, obténdose así cristais azuis, válidos para o seu estudo en difracción de RX de monocristal, de $[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{H}_2\text{O})_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]_n$ (**9**).

9 obtense de forma pura, e en cantidade suficiente para a súa caracterización completa, por reacción directa entre a amina, acetato de cobre (II) e ácido tereftálico, tal como se detalla a continuación: disólvese *N,N'*-dimetiletilendiamina (0.050 g, 0.567 mmol) en 5 mL de CH_3CN e $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.113 g, 0.567 mmol) en 8 mL de CH_3OH . A disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ vértese sobre a de amina e á disolución resultante engádeselle ácido tereftálico (0.096 g, 0.567 mmol). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 5 h, formándose un sólido azul, que se filtra a baleiro e se seca ao aire. Rendemento: 0.149 g (70%). Mm: $349.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. P.f.: $269\text{-}270 \text{ }^\circ\text{C}$.

Análise elemental: experimental: C, 41.86, H, 5.47; N, 7.43%; teórico para C₁₂H₂₀CuN₂O₆: C, 40.96; H, 5.73; N, 7.96%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3436 (H₂O), 3214 (NH), 1560 (COO_{asim}), 1358 (COO_{sim}). EM (ESI⁺): m/z 316 [Cu(am1)(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂H)]⁺.

Co₂(L¹)₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)(H₂O)₇ (**10**)

Disólvese HL¹ (0.096 g, 0.500 mmol) en acetonitrilo (15 mL) e á disolución engádeselle Co(NO₃)₂·6H₂O (0.146 g, 0.500 mmol). Disólvese ácido tereftálico (0.021 g, 0.125 mmol) en 5 mL de metanol e basifícase con (CH₃CH₂)₃N (1 mL) ata pH 9.5. Logo, á disolución inicial engádeselle a disolución do ácido gota a gota. A mestura reflúese durante 5 h. O sólido marrón resultante fíltrase a baleiro. Rendemento: 0.071 g (18%). Mm: 790.59 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 44.89; H, 5.76; N, 7.56%; teórico para C₃₀H₄₈Co₂N₄O₁₃: C, 45.58; H, 6.12; N, 7.09%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3392 (OH), 1559 (COO_{asim}), 1372 (COO_{sim}).

[Cu(am1)₂(NO₃)₂] (**11**)

A unha disolución de HL¹ (0.085 g, 0.443 mmol) en acetonitrilo (15 mL) engádeselle Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.107 g, 0.443 mmol) e axítase, obtendo unha disolución de color verde. Sobre esta engádesse gota a gota outra disolución metanólica (4 mL) de ácido tereftálico (0.019 g, 0.110 mmol) e (CH₃CH₂)₃N (1 mL), de pH 9.5. A mestura reflúese durante 5 h e a disolución resultante fíltrase a baleiro, a fin de eliminar calquera posible impureza. A disolución déixase evaporar lentamente e engádeselle éter dietílico. Obtense así cristais azuis de [Cu(am1)₂(NO₃)₂] (**11**), válidos para o seu estudo mediante técnicas de difracción de raios X de monocristal.

11 obtense de forma pura en cantidade suficiente para a súa caracterización completa por reacción directa entre a amina e nitrato de cobre(II): a unha disolución de *N,N'*-dimetiletildiamina (0.100 g, 1.118 mmol) en 3 mL de CH₃OH engádeselle, gota a gota, una disolución de Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.135 g, 0.559 mmol) en 10 mL de

4.4 Experimental

CH₃CN. A reacción mantense a refluxo durante 5 h e a disolución de color azul escuro resultante déixase evaporando ata case sequidade. O residuo aceitoso trátase con acetona (5 mL), con axitación durante 15 min. O sólido formado fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.128 g (63%) Mm: 363.86 g·mol⁻¹. P.f.: 145-146 °C. Análise elemental: experimental: C, 25.95; H, 6.95; N, 22.36%; teórico para C₈H₂₄CuN₆O₆: C, 26.38; H, 6.60; N, 23.08%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 1360 (NO₃⁻), 3238, 3211 (NH), 3432 (H₂O). EM (ESI⁺): m/z 213 [Cu(am1)(NO₃)]⁺.

4.4.3 Difracción de RX

Obtivéronse cristais aptos para a difracción de RX de monocristal de **1**, **3b**, **4-7**, **9** e **11**. Os principais parámetros experimentais da recollida e o tratamento dos datos móstranse na táboa 4.14. A toma de datos das estruturas levouse a cabo a 100 K, nun difractómetro Bruker Kappa APEXII CCD para todos os compostos. Aplicouse unha corrección de absorción empírica en todos os casos (SADABS).⁴⁸ As estruturas resolvéronse mediante unha combinación de métodos estándar directos, usando SIR-2008⁴⁹ e refináronse por técnicas de Fourier baseadas en F², utilizando o paquete de programas SHELX-2013.⁵⁰ Todos os átomos, excepto hidróxenos, refináronse anisotropicamente. Os átomos de hidróxeno unidos a carbonos foron incluídos en posicións xeometricamente calculadas e aqueles unidos a osíxenos ou nitróxenos, susceptibles de formar enlace de hidróxeno, localizáronse no mapa de Fourier.

4.4.4 Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética para **3**, **4**, **6**, **7** e **9** realizáronse no Servei de Magnetoquímica da Universitat de Barcelona, cun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL.

Táboa 4.14. Datos cristalográficos e condicións experimentais na determinación das estruturas de **1**, **3b** e **4**.

	1	3b	4
Fórmula	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ O ₆ Zn ₂	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ Ni ₂ O ₆	C ₈ H ₂₀ CuN ₂ O ₅
Peso molecular	755.46	742.14	287.80
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71069	0.71069	0.71069
Tamaño do cristal(mm ³)	0.15 × 0.09 × 0.05	0.24 × 0.11 × 0.05	0.35 × 0.06 × 0.03
Cor, forma	Amarelo, plano	Amarelo, plano	Azul, plano
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	9.944(5)	9.8691 (4)	8.5778(4)
<i>b</i> (Å)	8.778(5)	8.7570 (4)	8.8221(3)
<i>c</i> (Å)	18.967(5)	18.9882 (7)	16.5258(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	92.306(5)	92.231(2)	102.671(3)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	1654.3(13)	1639.79(12)	1220.12(9)
<i>Z</i>	4	2	4
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.503	1.202	1.799
Nº total de refl. medidas	24333	24112	49267
Reflexións únicas	3384 [<i>R</i> _{int} = 0.0522]	3223 [<i>R</i> _{int} = 0.0513]	3888 [<i>R</i> _{int} = 0.0754]
Datos / restricións / parámetros	3384 / 0 / 220	3223 / 0 / 219	3888 / 0 / 165
Índices R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0330, <i>wR</i> ₂ = 0.0643	<i>R</i> ₁ = 0.0786, <i>wR</i> ₂ = 0.0786	<i>R</i> ₁ = 0.0327, <i>wR</i> ₂ = 0.0761
Índices R (todos os datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0453, <i>wR</i> ₂ = 0.0687	<i>R</i> ₁ = 0.0564, <i>wR</i> ₂ = 0.0564	<i>R</i> ₁ = 0.0510, <i>wR</i> ₂ = 0.0850

Cont. táboa 4.14. Datos cristalográficos e condicións experimentais na determinación das estruturas de **5-7**.

	5	6	7
Fórmula	C ₃₂ H ₄₄ N ₄ O ₆ Zn ₂	C ₃₂ H ₄₄ Co ₂ N ₄ O ₆	C ₃₂ H ₄₄ N ₄ Ni ₂ O ₆
Peso molecular	711.45	698.57	698.13
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71069	0.71073	0.7107
Tamaño do cristal(mm ³)	0.22 x 0.14 x 0.2	0.3 x 0.1 x 0.05	0.24 x 0.14 x 0.1
Cor, forma	Incoloro, prisma	Rosa, agulla	Verde, prisma
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	9.0310(7)	9.0155(18)	9.0473(14)
<i>b</i> (Å)	11.8090(10)	11.786(3)	11.725(2)
<i>c</i> (Å)	15.3130(11)	15.266(3)	15.177(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	93.530(5)	93.599(9)	93.842(11)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1630.0(2)	1619.0(6)	1606.3(5)
<i>Z</i>	2	2	2
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.520	1.073	1.221
Nº total de refl. medidas	21470	11208	28086
Reflexións únicas	4777 [<i>R</i> _{int} = 0.1129]	2948 [<i>R</i> _{int} = 0.0654]	3678 [<i>R</i> _{int} = 0.1454]
Datos / restricións / parámetros	4777 / 0 / 203	2948 / 0 / 203	3678 / 0 / 203
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0468, <i>wR</i> ₂ = 0.1151	<i>R</i> ₁ = 0.0444, <i>wR</i> ₂ = 0.1016	<i>R</i> ₁ = 0.0444, <i>wR</i> ₂ = 0.1078
Índices <i>R</i> (todos os datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0606, <i>wR</i> ₂ = 0.1240	<i>R</i> ₁ = 0.0664, <i>wR</i> ₂ = 0.1114	<i>R</i> ₁ = 0.0529, <i>wR</i> ₂ = 0.1155

Cont. táboa 4.14. Datos cristalográficos e condicións experimentais na determinación das estruturas de **9** e **11**.

	9	11
Fórmula	C ₁₂ H ₂₀ CuN ₂ O ₆	C ₈ H ₂₄ CuN ₆ O ₆
Peso molecular	351.84	363.88
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁
Lonxitude de onda (Å)	0.71069	0.71069
Tamaño do cristal(mm ³)	0.26 × 0.13 × 0.08	0.22 × 0.10 × 0.08
Cor, forma	Azul escuro, prisma	Azul, agulla
T (K)	100(2)	100(2)
a (Å)	21.8221(6)	7.2920(2)
b (Å)	8.5600(2)	8.4210(3)
c (Å)	16.8032 (4)	13.1055(5)
α (°)	90	90
β (°)	115.2760(10)	105.730(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	2838.29 (12)	774.62(5)
Z	8	2
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.568	1.446
Nº total de refl. medidas	37946	14390
Reflexións únicas	3401 [R _{int} = 0.0607]	1922 [R _{int} = 0.0336]
Datos / restricións / parámetros	3401 / 0 / 216	1922 / 0 / 105
Índices R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0298, wR ₂ = 0.0689	R ₁ = 0.0229, wR ₂ = 0.0531
Índices R (todos os datos)	R ₁ = 0.0434, wR ₂ = 0.0741	R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0559

4.4 Experimental

As devanditas medidas rexistráronse no intervalo de temperaturas 2-300 K a campos magnéticos de 300 G (2-30 K) e 5000 G (30-300 K). Tamén se realizaron medidas de magnetización de **6** e **7** a 2 K, recollidas entre 0 e 50000 G. Para estes últimos, igualmente se efectuaron medidas de relaxación magnética mediante medidas de susceptibilidade magnética en presenza dunha corrente alterna (susceptibilidade *ac*) entre 2 e 18 K (**6**) ou 2-20 K (**7**), a frecuencias oscilantes de 10 e 1000 Hz e a campo nulo. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal. O factor de concordancia calculouse segundo a ecuación $R = \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{calc}})^2 / \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}})^2$.

4.4.5 Cálculos computacionais

Leváronse a cabo cálculos de estrutura electrónica baseados na teoría do funcional de densidade (DFT) para **7**. Posto que a descrición minuciosa da estratexia computacional usada para calcular as constantes de acoplamento para complexos dinucleares está fóra do ámbito deste traballo, centrárase a discusión nos aspectos máis relevantes. Así, no estudo teórico de interaccións magnéticas intramoleculares utilizouse o Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) para sistemas polinucleares (ecuación [4]).

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) \quad [4]$$

Onde S é o momento total de espín da molécula, sendo S_x , S_y e S_z as súas tres compoñentes. S_i e S_j son os operadores de espín dos distintos centros paramagnéticos, os valores de J_{ij} son as constantes de intercambio entre os centros paramagnéticos da molécula e D e E son os parámetros de desdoblamento a campo nulo, axial e rómbico respectivamente e que están relacionados coa anisotropía magnética. Se non se inclúen os efectos espín-órbita, tal e como sucede nos cálculos normais baseados na teoría do funcional de densidade,

responsables dos termos de desdoblamento a campo nulo (D e E), pódense determinar directamente os valores das diferentes constantes de acoplamento magnético segundo o mencionado Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck.

Empregáronse os seguintes programas: Jaguar 7.66,⁵¹ Cerius², CrystalMaker7,⁵² Gaussview 5.08,⁵³ Gaussian-09⁵⁴ e MOLCAS 7.810.⁵⁵ O procedemento para os distintos cálculos foi o seguinte:

- As coordenadas xeométricas utilizadas foron as obtidas por difracción de raios X, sen posterior optimización da estrutura. Realizouse un modelo simplificado da estrutura mediante o programa Cerius² para levar a cabo o estudo magneto-estrutural variando o ángulo das pontes fenoxo entre os centros de níquel con Gaussview.
- As funcións de onda das distintas estruturas obtivéronse mediante o programa Jaguar 7.66.⁵¹ Unha vez obtidas ditas funcións de onda incorporáronse aos cálculos enerxéticos “single point” realizados con Gaussian-09.⁵⁴ Nos cálculos de Gaussian-09 utilizouse un funcional híbrido B3LYP e unha base Ahlrichs TZV12.⁵⁶

4.5 BIBLIOGRAFIA

1. (a) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. Garcia-Deibe, R. Vicente, M. Corbella, M. R. Bermejo, J. Sanmartin, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 255-262. (b) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. Garcia-Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4971-4979. (c) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. Garcia-Deibe, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartin, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 9861-9873.
2. M. Bera, K. Biradha, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3556-3562.
3. M. Bera, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 437-443.

4.5 Bibliografía

4. C. T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch.*, 2005, **60b**, 520-526.
5. (a) P. K. Nanda, D. Mandal, D. Ray, *Polyhedron*, 2006, **25**, 702-710. (b) S. Paul, W. T. Wong, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **357**, 160-167.
6. (a) R. P. Sharma, A. Saini, S. Kumar, P. Venugopalan, V. Ferretti, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1060**, 256-263. (b) S. Kumar, R. P. Sharma, A. Saini, P. Venugopalan, V. Ferretti, *J. Mol. Struct.*, 2015, **1083**, 398-404.
7. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
8. D. Martínez, M. Motevalli, M. Watkinson, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 446-455.
9. M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, A. L. Llamas-Saiz, *Dalton Trans.*, 2006, 4260-4270.
10. A. R. Paital, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 5360-5368.
11. A. R. Paital, W. T. Wong, G. Aromi, D. Ray, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5727-5733.
12. C. Maxim, L. Sorace, P. Khuntia, A. M. Madalan, V. Kravtsov, A. Lascialfari, A. Caneschi, Y. Journaux, M. Andruh, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4838-4847.
13. (a) P. Talukder, S. Sen, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 329. (b) C. Biswas, M. G. B. Drew, S. Asthana, C. Desplanches, A. Ghosh, *J. Mol. Struct.*, 2010, **965**, 39-44.
14. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6081-6088. (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 985-991.
15. R. Boca, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757-815.

16. S. Pérez-Yáñez, O. Castillo, J. Cepeda, J. P. García-Terán, A. Luque, P. Román, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3889–3899.
17. (a) J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev. A*, 1964, **135**, 640–658.
(b) Extended linear Chain Compounds, ed. J. S. Miller, Plenum Press, New York, 1983, vol. 3, p. 45.
18. Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Haukka, J. Sanchiz, M. N. Kopylovich, A. J. L. Pombeiro, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 4100–4108.
19. O. V. Nesterova, S. R. Petrusenko, D. S. Nesterov, V. N. Kokozay, B. W. Skelton, J. Jezierska, W. Linert, A. Ozarowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 3529–3535.
20. M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 247–257.
21. R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1677–1678.
22. H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2097–2100.
23. C. H. Huang, G. Xu, H. B. Zhu, Y. Song, S. H. Gou, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 5–8.
24. F. B. Johansson, A. D. Bond, U. G. Nielsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, J. A. Larrabee, C. J. McKenzie, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5079–5092.
25. S. Ostrovskya, Z. Tomkowicza, W. Haase, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2363–2375.
26. N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comp. Chem.*, 2013, **34**, 1164–1175.
27. A. R. Paital, M. Sarkar, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4762–4769.
28. S.-Y. Lin, G.-F. Xu, L. Zhao, J. Tang, G.-X. Liu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, **637**, 720–723.

4.5 Bibliografía

29. D. Black, A. J. Blake, K. P. Dancey, A. Harrison, M. McPartlin, S. Parsons, P. A. Tasker, G. Whittaker, M. Schroder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3953-3960.
30. Y.-F. Han, M. Li, T.-W. Wang, Y.-Z. Li, Z. Shen, Y. Song, X.-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 945-947.
31. K. Tone, H. Sakiyama, M. Mikuriya, M. Yamasaki, Y. Nishida, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 944-947.
32. (a) G. A. Seisenbaeva, M. Kritikos, V. G. Kessler, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2581-2586. (b) G. A. Seisenbaeva, T. Mallah, V. G. Kessler, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7774-7779. (c) D. Aguila, L. A. Barrios, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromi, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 707-709.
33. Y-Z. Zhang, A. J. Brown, Y-S. Meng, H-L. Sun, S. Gao, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2865-2870.
34. R. C. Poulten, M. J. Page, A. G. Algarra, J. J. Le Roy, I. López, E. Carter, A. Llobet, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, D. M. Murphy, M. Murugesu, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13640-13643.
35. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Inorg Chem*, 2005, **44**, 5011-5020.
36. (a) M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3703-3706. (b) M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas-Saiz, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2004, 3503-3507. (c) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, M. Corbella, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2005, 3785-3794. (d) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 2376-2384.
37. M. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Arangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 31-42.

38. H-J. Hao, M-Y. Du, D-F. Wang, C-J. Sun, Z-H. Wang, R-B. Huang, L-S. Zheng, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1048**, 124-135.
39. G. A. Baker, G. S. Rushbrooke, H. E. Gilbert, *Phys. Rev.*, 1964, **135**, A1272-A1277.
40. E. Colacio, M. Ghazi, R. Kiveka, J. M. Moreno, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2882-2890.
41. S. S. Massoud, F. A. Mautner, R. Vicente, H. N. Sweeney, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 1489-1500.
42. C. S. Hong, Y. S. You, *Polyhedron*, 2004, **23**, 3043-3050.
43. S. K. Chawla, M. Arora, K. Nattinen, K. Rissanen, J. V. Yakhmi, *Mendeleev Commun.*, 2006, 20-23.
44. S. Choubey, S. Roy, K. Bhar, R. Ghosh, P. Mitra, C.-H. Lin, J. Ribas, B. K. Ghosh, *Polyhedron*, 2013, **55**, 1-9.
45. F. A. Mautner, R. Vicente, F. R. Y. Louka, S. S. Massoud, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 1339-1348.
46. P. S. Mukherjee, D. Ghoshal, E. Zangrando, T. Mallah, N. R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4675-4680.
47. J. Cano, G. De Munno, J. L. Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1915-1923.
48. SADABS: Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996.
49. SIR2008. An improved tool for crystal structure determination and refinement. M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 381.
50. G. M. Sheldrick, *Appl. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.
51. Jaguar, version 7.6, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2009.
52. CrystalMaker®: a crystal and molecular structures program for Mac and Windows. CrystalMaker Software Ltd, Oxford, England (www.crystallmaker.com).

4.5 Bibliografía

53. GaussView, Version 5.0, Roy Dennington, Todd Keith, John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
54. Gaussian 09, Revision D.08, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
55. Molcas 7.4: F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å Malmqvist, P. Neogrády, T.B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *Journal of Computational Chemistry*, 2010, **31**, 224-247.
56. A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829-5835.

5

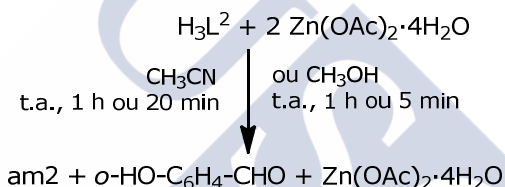
REACTIVIDADE DE H_3L^2 FRONTE A ZINC, COBALTO, COBRE E NÍQUEL

Dos resultados do capítulo anterior pódese concluír que HL^1 só permite a obtención sistemática de complexos dinucleares baseados na unidade $[M(L^1)]_2^{2+}$. Non obstante, a unión destes bloques a través de dicarboxilatos resultou bastante infrutuosa. Estes resultados falidos semellan, en parte, ser provocados pola baixa solubilidade dos derivados de HL^1 nos disolventes habituais. Polo tanto, nun novo intento de obter complexos de alta nuclearidade mediante a aproximación nodo e espazador,¹ deseñouse un novo ligando (H_3L^2), aparentemente dinucleante, no que se incluíron dous grupos polares (alcoholes) con respecto a HL^1 , coa esperanza de que se incrementase así a solubilidade dos compostos. Este ligando podería levar consigo á formación de bloques dinucleares $[M_2(L^2)]^+$, susceptibles de unirse a

través de dicarboxilatos. Así, neste capítulo descríbense os intentos de obtención de complexos dinucleares de H_3L^2 , co fin de logo converter estes bloques en complexos de maior nuclearidade.

5.1 SÍNTESIS

Como experimento inicial, intentouse a síntese dun acetato-complejo de Zn, de fórmula $Zn_2(L^2)(OAc)$, dada a vantaxe que supón o uso deste metal diamagnético para poder seguir as reaccións por RMN. Leváronse a cabo varios intentos de síntese, variando disolventes e tempos de reacción, tal como se resume no esquema 5.1 e se detalla no apartado experimental 5.3.



Esquema 5.1. Intentos de síntese do complexo $Zn_2(L^2)(OAc)$.

En todos os experimentos o resultado final é un aceite amarelo, que se intentou caracterizar por espectroscopia de RMN. O espectro de RMN de 1H para o cru amósase na figura 5.1. O espectro mostra claramente que o aceite é realmente unha mestura, composta por acetato de zinc libre, *N,N'*-bis(2-hidroxietil)etilendiamina (am2) e saliciladehido. Todos os compoñentes da mestura puideron identificarse inequivocamente por comparación do espectro do aceite con aqueles das especies libres. Neste senso, destacar que a hidrólise de H_3L^2 tamén se demostra claramente, aparte de pola presenza dun novo singlete a 9.86 ppm, que se asigna ao protón do grupo CHO, pola total ausencia do singlete a 3.81 ppm, presente no ligando libre e correspondente ao protón H2 (esquema 3.1, páxina 43), de acordo coa ruptura total do anel imidazolidínico.

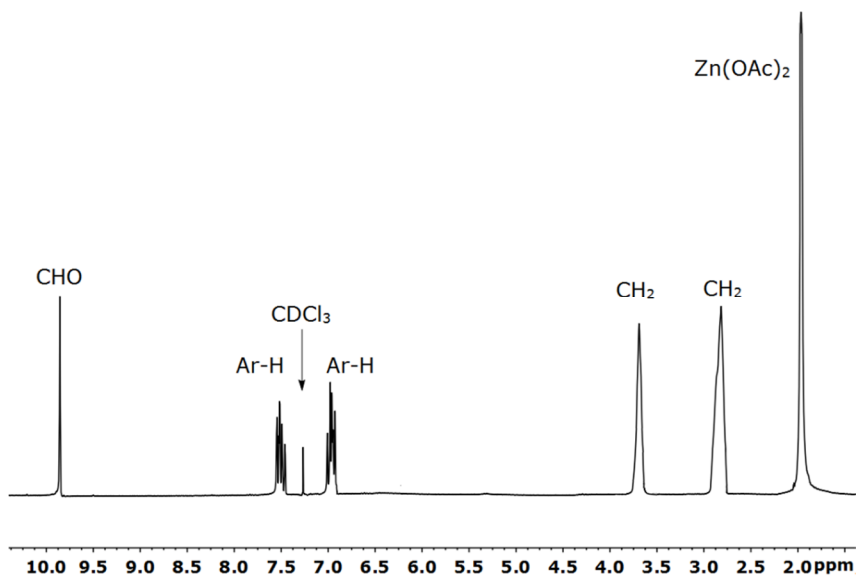


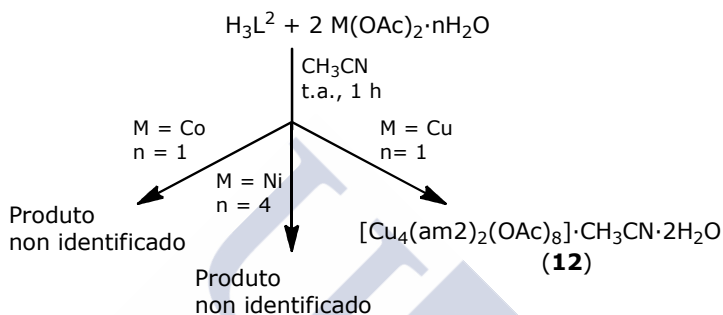
Figura 5.1. Espectro de RMN de 1H para o aceite en $CDCl_3$.

Este resultado parece indicar que a presenza do residuo hidroxietilo fai extremadamente lábil o enlace C-N_{imidazolidina} en H_3L^2 . Esta aseveración pode facerse tendo en conta que HL^1 , cun residuo metilo en vez de hidroxietilo sobre cada N_{imidazolidina}, é máis estable fronte a hidrólise, permitindo illar $[Zn(L^1)(o-O-C_6H_4-CHO)]_2$. Ademais, no propio grupo de investigación obtivéronse numerosos complexos de zinc derivados de ligandos imidazolidina, sen grupos 2-hidroxietilo, e sen ningunha evidencia de hidrólise.²⁻³

A hidrólise de H_3L^2 e a presenza da amina libre no aceite tamén se comprobaron sen lugar a dúbida mediante difracción de RX de monocristal, posto que os intentos de recristalización do aceite obtido en acetato de etilo deron lugar a monocristais de am2.

Polo tanto, como conclusión do estudo con Zn^{II} podemos dicir que non semella que H_3L^2 se poida estabilizar en presenza deste metal, posto que ocorre a rotura do anel imidazolidínico, sendo este un proceso rápido e producíndose tanto en disolventes próticos como apróticos (esquema 5.1).

De acordo con isto, intentouse ver se o proceso de hidrólise era mediado unicamente por este metal. Para iso, procedeuse a ensaiar a síntese de complexos de fórmula $M_2(L^2)(OAc)$ ($M = Co, Ni$ e Cu), tal como se resume no esquema 5.2. Débese sinalar que ningún dos experimentos levados a cabo permitiu á obtención dos complexos desexados.



Esquema 5.2. Intentos de síntese dos complexos $M_2(L^2)(OAc)$ ($M = Co, Ni$ e Cu).

Así, cando se parte de acetato de cobalto(II) ou de níquel(II), obtense sólidos que non se puideron caracterizar inequivocamente. No caso de utilizar acetato de cobre(II) como reactivo de partida, obsérvase, unha vez máis, que o ligando hidroliza completamente, dando lugar neste caso á formación dun acetato-complexo derivado de am_2 , de fórmula $[Cu_4(am_2)_2(OAc)_8] \cdot CH_3CN \cdot 2H_2O$ (**12**). Este complexo foi obtido baixo a forma de cristais válidos para a difracción de RX de monocristal, sendo polo tanto illado con elevada pureza.

Ante estes infrutuosos intentos, que poñen de manifesto a alta inestabilidade do ligando en presenza de ións M^{2+} do bloque d , abandonouse o traballo previsto con H_3L^2 . Deste xeito, no resto do capítulo procederáse unicamente a discutir a caracterización por difracción de RX da amina libre e a caracterización global de $[Cu_4(am_2)_2(OAc)_8] \cdot CH_3CN \cdot 2H_2O$.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE COMPOSTOS

Tal como xa se comentou, obtivéronse monocristais de *N,N'*-bis(2-hidroxi-etil)etilendiamina (am2), aptos para o seu estudo por difracción de RX, cuxos resultados se discuten a continuación. $[Cu_4(am_2)_2(OAc)_8] \cdot CH_3CN \cdot 2H_2O$ (**12**) caracterizouse completamente por técnicas analíticas e espectrométricas, así como por difracción de RX e por estudos magnéticos a temperatura variable.

5.2.1. Difracción de RX de monocristal de am2

A figura 5.2 amosa un diagrama de elipsoides para am2. As principais distancias e ángulos de enlace recóllense na táboa 5.1.

A amina presenta un centro de inversión no centro da mesma, de forma que a unidade asimétrica só contén a metade da molécula, xerándose a outra metade segundo a operación de simetría $2-x, 2-y, 1-z$.

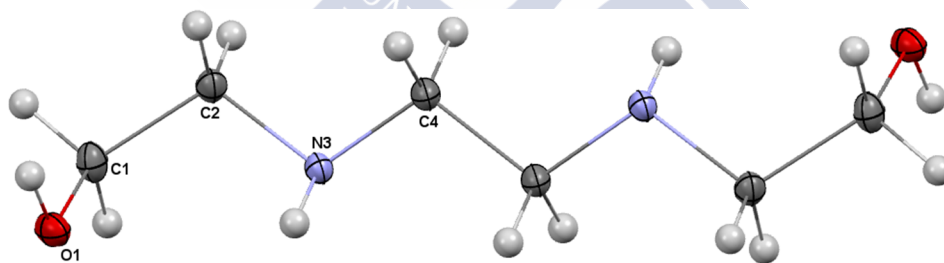


Figura 5.2. Diagrama de elipsoides (50% de probabilidade) para am2.

Táboa 5.1. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace ($^\circ$) para am2.*

O1—C1	1.4153(8)	N3—C4	1.4685(9)
N3—C2	1.4668(8)		
O1—C1—C2	112.59(5)	C1—C2—N3	111.34(6)
C2—N3—C4	110.86(5)		

* Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluído enlace de H, recóllense na táboa 5.1 do CD que se adxunta.

5.2 Caracterización de compostos

Todas as distancias e ángulos son da orde do que cabería esperar, polo que non merecen maior atención. Sen embargo, si se debe mencionar que todos os grupos amino e hidroxilo se atopan implicados en enlaces de hidróxeno. Así, cada molécula da lugar a un total de catro interaccións por enlace de hidróxeno con dúas moléculas veciñas distintas, como se amosa na figura 5.3 e na táboa 5.2. Tal como se pode observar, os grupos alcohol da molécula orixinal actúan como H-dadores mentres os nitróxenos da amina o fan como H-aceptores. Estas interaccións expanden a molécula inicial nunha única dimensión, xerando un sólido 1D. A disposición das moléculas ao longo da rede leva a que am² semelle unha escaleira molecular (figura 5.3).

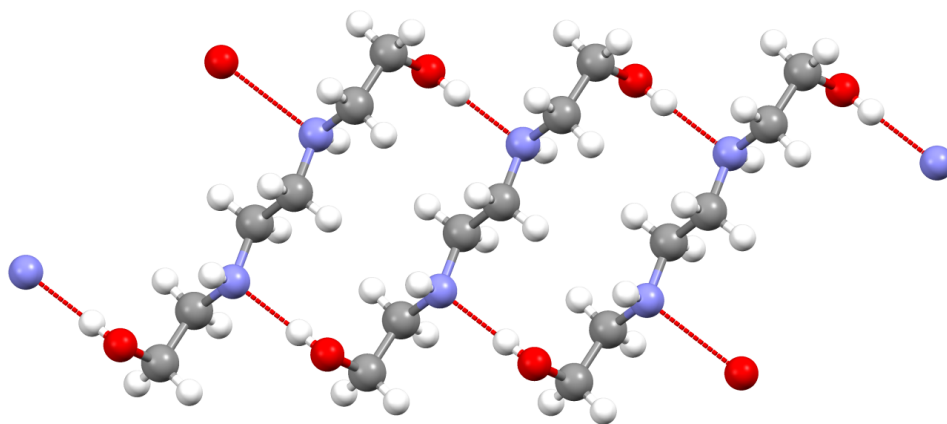


Figura 5.3. Unha visión do enlace de hidróxeno para am², amosando a disposición de escaleira.

Táboa 5.2. Principais parámetros de enlace de hidróxeno para am².

D-H·····A	D-H	D···A	D-H-A
O1—H1···N3 ^{#1}	0.869(15)	2.8107(8)	173.9(13)

^{#1} $x-1, y, z$.

5.2.2. Caracterización de **12**

Os principais datos procedentes da caracterización do complexo recóllese no apartado experimental 5.3.2.

Espectroscopia IV e espectrometría de masas

O rexistro do espectro IV realizouse entre os 400 e os 4000 cm^{-1} . Deste espectro, o máis salientable é a presenza de dúas bandas en torno a 1552 e 1413 cm^{-1} , que se poden asignar a vibracións $\nu(\text{CO}_{\text{asim}})$ e $\nu(\text{CO}_{\text{sim}})$ dos grupos acetato, respectivamente. Tamén cabe sinalar a presenza dunha banda a 3231 cm^{-1} , atribuíble a vibracións NH das aminas.

O espectro de masas (ESI⁺), realizado en metanol como disolvente, non permite identificar ningún pico relacionado co fragmento molecular. Non obstante, si é posible observar un pico de alta intensidade a m/z 691.02, que se pode relacionar co fragmento $[\text{Cu}_3(\text{am}2)(\text{OAc})_6\text{H}]^+$, o cal suxire a obtención dun composto polinuclear.

Difracción de RX

Obtivéronse cristais de **12**, válidos para o seu estudo mediante difracción de RX, tal e como se describe no apartado experimental 5.3.2. A figura 5.4 amosa unha representación de elipsoides para o complexo e as principais distancias e ángulos de enlace recóllense na táboa 5.3.

12 é un complexo tetranuclear de cobre, cuxa unidade asimétrica contén só a metade do complexo $[\text{Cu}_4(\text{am}2)_2(\text{OAc})_8]$, a outra metade xerándose mediante un centro de inversión. Nesta molécula, os ligandos acetato monodentados e o fragmento $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sen coordinar da amina están desordenados sobre dous sitios, con ocupacións parciais do 50%. Adicionalmente, na cela atópanse auga e acetonitrilo desordenados como solvatos.

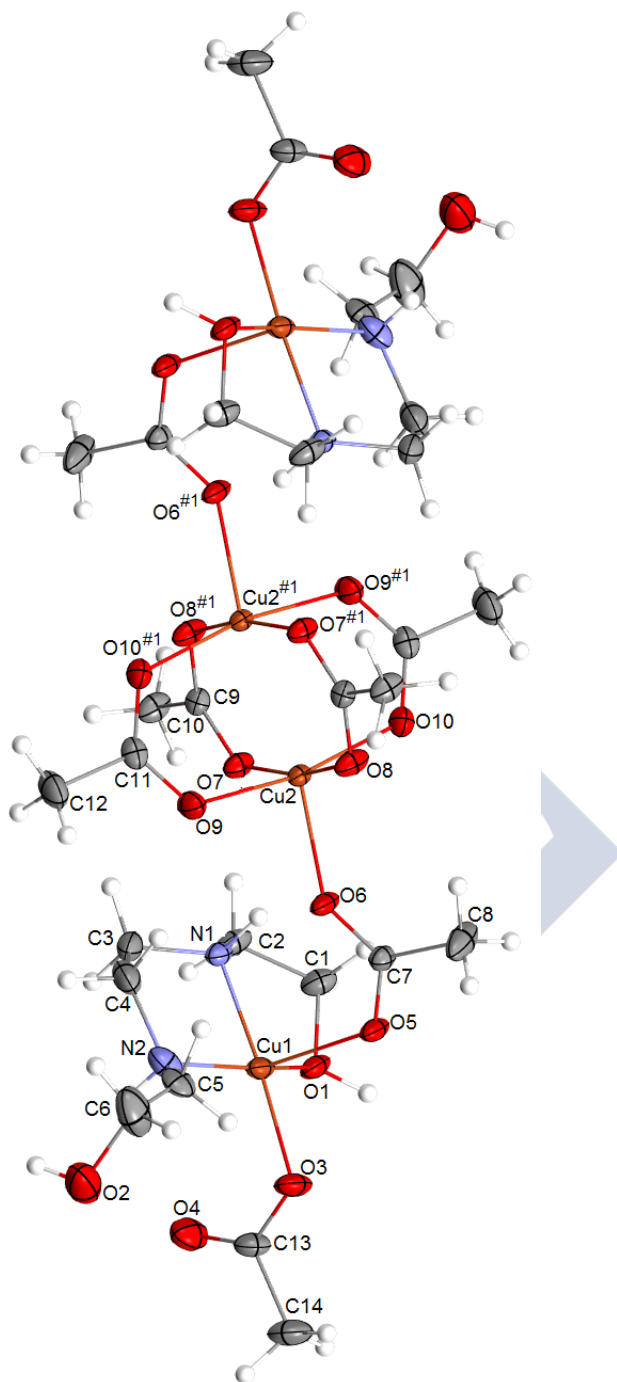


Figura 5.4. Representación de elipsoides (50% de probabilidad) de **12**. As moléculas de disolvente omitíronse para maior claridade.

Táboa 5.3. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace ($^\circ$) para **12**.*

Cu1—O3	1.9338(18)	Cu2—O8	1.9603(16)
Cu1—N1	1.9988(19)	Cu2—O9	1.9656(17)
Cu1—O1	2.0198(18)	Cu2—O10	1.9733(17)
Cu1—N2	2.031(2)	Cu2—O7	1.9815(16)
Cu1—O5	2.2200(17)	Cu2—O6	2.1185(16)
Cu2...Cu2 ^{#1}	2.6254(6)	Cu1...Cu2	5.144(9)
O3—Cu1—N1	171.04(8)	O8—Cu2—O9	88.98(8)
O3—Cu1—O1	91.83(8)	O8—Cu2—O10	88.39(8)
N1—Cu1—O1	82.61(7)	O9—Cu2—O10	168.40(7)
O3—Cu1—N2	97.55(9)	O8—Cu2—O7	168.79(7)
N1—Cu1—N2	85.37(9)	O9—Cu2—O7	89.40(7)
O1—Cu1—N2	157.84(8)	O10—Cu2—O7	90.99(7)
O3—Cu1—O5	87.87(7)	O8—Cu2—O6	103.24(7)
N1—Cu1—O5	99.72(7)	O9—Cu2—O6	92.19(7)
O1—Cu1—O5	96.80(7)	O10—Cu2—O6	99.42(7)
N2—Cu1—O5	103.55(8)	O7—Cu2—O6	87.91(7)

^{#1} -x+1, -y+1, -z+1. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace recóllense na táboa 5.3 do CD que se adxunta.

O complexo tetranuclear contén dous tipos de átomos de cobre. Dous deles (Cu2 e Cu2^{#1}) forman unha unidade dinuclear ([Cu₂(OAc)₄]), con catro anións acetato actuando como ligandos bidentados ponte nun modo *syn-syn*, tal como ocorre no complexo [Cu(OAc)₂(H₂O)]₂.⁴ Cada ión Cu^{II} desta unidade central conéctase a un fragmento [Cu(am₂)(OAc)]⁺ terminal a través dun ligando acetato, que actúa como bidentado ponte nun modo *syn-anti*.

Deste xeito, os ións metálicos da unidade dinuclear central (Cu2 e Cu2^{#1}) atópanse pentacoordinados, nun ambiente O₅, con todos os átomos dadores procedentes de grupos acetato. O índice de

trigonalidade τ ,⁵ que posúe un valor de 0.22 para ambos centros metálicos, indica unha xeometría de pirámide de base cadrada distorsionada. Nesta pirámide, as posicións basais ocúpanas os átomos de osíxeno dos grupos acetato *syn-syn* mentras que na posición axial se atopa un átomo de osíxeno do acetato ponte *syn-anti*.

Os átomos Cu1 tamén amosan número de coordinación 5, con $\tau = 0.006$, o cal suxire unha xeometría de pirámide de base cadrada pouco distorsionada. Nesta caso, tres das posicións basais da pirámide ocúpaas o ligando amina, que actúa como tridentado, empregando os dous nitróxenos e un único átomo de osíxeno (O1) para unirse ao metal, permanecendo o segundo átomo de osíxeno (O2) sen coordinar. A cuarta posición de coordinación basal ocúpa un átomo de osíxeno (O3) dun ligando acetato, que actúa como monodentado terminal. A posición apical da pirámide énchese cun átomo de osíxeno do acetato ponte *syn-anti*. Deste xeito, os átomos de osíxeno do carboxilato ponte *syn-anti* atópanse nos vértices apicais de senllas pirámides ao redor de Cu1 e Cu2.

Como resultado da discusión estrutural realizada, débese facer notar que o complexo tetranuclear presenta tres modos de coordinación distintos para os ligandos acetato: bidentado ponte *syn-syn*, bidentado ponte *syn-anti* e monodentado terminal. O diferente modo de coordinación, así como o diferente número de pontes entre os centros metálicos, leva a distancias Cu...Cu dispares. Deste xeito, Cu2 e Cu2^{#1} atópanse cuadruplemente ponteados por dadores acetatos bidentados *syn-syn*, o que leva consigo a unha distancia Cu2...Cu2^{#1} de 2.6254(6) Å, mentres Cu1 e Cu2 se atopan unidos a través dunha única ponte acetato bidentado, cunha disposición *syn-anti*, e unha distancia Cu1...Cu2 de ca. 5.14 Å. Débese sinalar que a distancia Cu2...Cu2^{#1} é moi semellante á previamente descrita para o acetato de cobre(II) monohidratado.⁴

Estudos Magnéticos

Realizáronse estudos magnéticos a temperatura variable (2-300 K) para **12**. O seu comportamento magnético móstrase na figura 5.5, baixo a forma de representación gráfica de $\chi_M T$ fronte a T .

O valor de $\chi_M T$ a 300 K ($1.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) é menor do que cabería esperar para catro ións Cu^{2+} non acoplados, con $g = 2$ ($1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Dito valor diminúe constantemente, ata $0.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Este comportamento está de acordo co antiferromagnetismo da mostra, se ben o valor de $\chi_M T$ a 2 K indica que deben existir mesturas de estados e que o estado fundamental $S = 0$ non está illado.

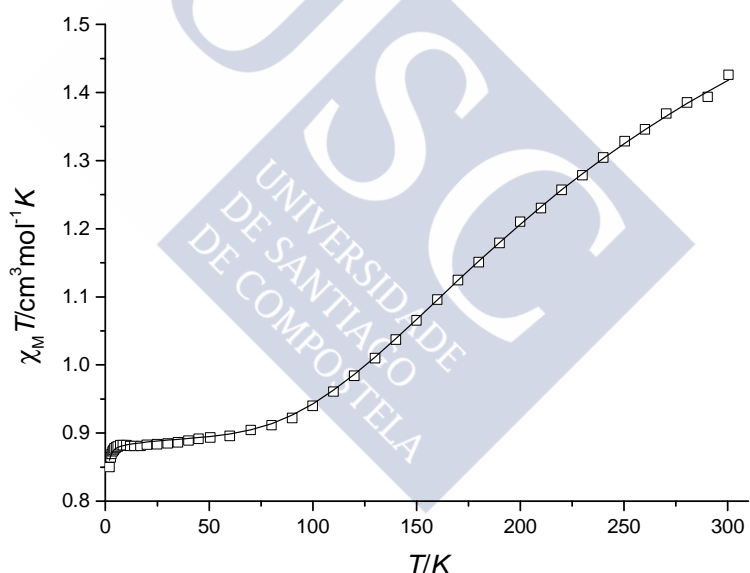


Figura 5.5. Representación de $\chi_M T$ fronte a T para **12**: \square : datos experimentais; — : mellor axuste.

Esta situación confirmouse por medidas de magnetización a 2 K e campo variable (0-50000 G). A figura 5.6 amosa unha representación da magnetización reducida fronte ao campo, na que

5.2 Caracterización de compostos

se pode observar que $M/N\mu_B$ tende a 2 a 50000 G, de acordo coa comentada mestura de estados.

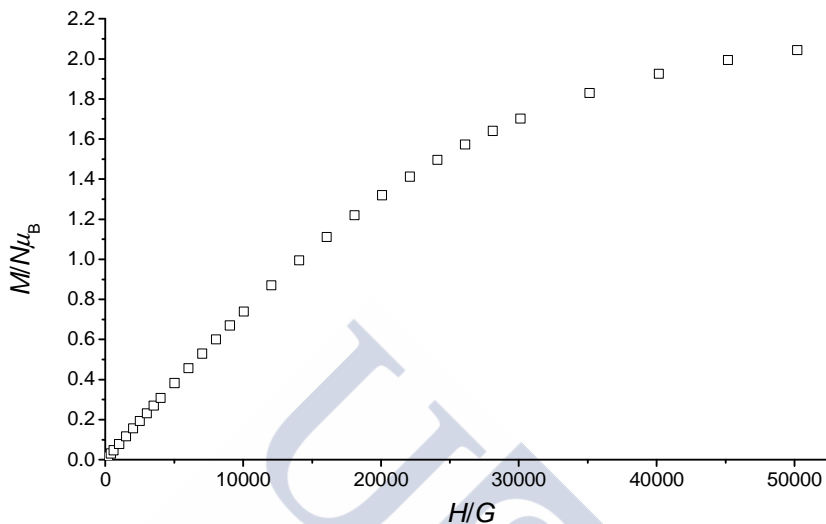
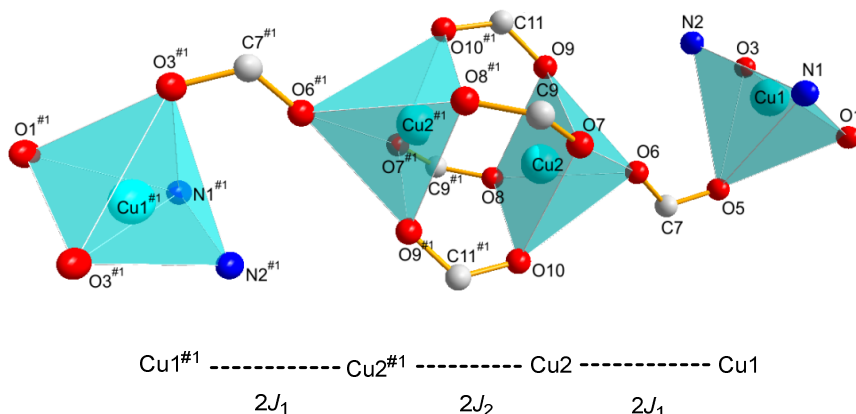


Figura 5.6. Representación de $M/N\mu_B$ fronte a H a 2 K para **12**.

A análise estrutural de **4** revela dúas vías de intercambio magnético diferentes (esquema 5.3): unha entre Cu1 e Cu2 ($2J_1$), onde o acoplamento se produce a través dunha ponte acetato bidentado *syn-anti*, que ocupa posicións apicais de ambas pirámides de base cadrada en torno a Cu1 e Cu2; unha segunda vía de intercambio magnético, entre Cu2 e Cu2^{#1} ($2J_2$), mediada por catro acetatos bidentados ponte, en disposición *syn-syn*, ocupando en todos os casos os átomos dadores dos acetatos posicións do plano basal das pirámides de base cadrada.

De acordo con isto, a gráfica experimental de $\chi_M T$ fronte a T axustouse co programa MAGPACK ($H = -2\sum J_{ij} S_i S_j$),⁶ cun modelo de dúas J_s (esquema 5.3), e introducindo o paramagnetismo independente da temperatura. O mellor axuste dos datos experimentais con este modelo (figura 5.5, liña sólida) proporciona os seguintes parámetros: $2J_1 = -7.5 \text{ cm}^{-1}$, $2J_2 = -311.4 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.17$ e $TIP = 2.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 2.84 \times 10^{-5}$).



Esquema 5.3. Vías de intercambio magnético para **12**.

Os valores obtidos comparáronse cos descritos na bibliografía. Tal como xa se comentou, $2J_1$ representa a interacción magnética a través dunha ponte acetato *syn-anti*, en posición apical-apical. As interaccións magnéticas mediadas por carboxilatos *syn-anti* soen ser pequenas e de tipo ferromagnético.⁷⁻¹³ No caso que nos ocupa, dado que os acetato *syn-anti* se atopan en posicións apical-apical das pirâmides de base cadrada, o valor de $2J_1$ debería ser moi baixo. O valor obtido para $2J_1$ representa un pequeno acoplamento pero de tipo antiferromagnético, o cal non semella ter sentido. Tendo en conta que, en sentido estrito, o solapamento entre os orbitais magnéticos do cobre e os orbitais dos átomos de osíxeno en posicións apicais debería ser nulo, intentouse unha segunda aproximación, na cal o valor de $2J_1$ se fixou a cero. Neste caso, o mellor axuste dos datos experimentais rende os valores $2J_2 = -314.7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.16$ e $TIP = 2.40 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ($R = 9.94 \times 10^{-6}$) e dá unha liña que se superpón co axuste anterior. Obsérvase que o valor de $2J_2$ practicamente non varía, de acordo coa pouca influencia da ponte *syn-anti* no comportamento magnético de **12**.

$2J_2$, tal como xa se discutiu, representa a interacción magnética entre dous centros Cu^{II} a través de 4 grupos carboxilato *syn-syn* en posicións ecuatoriais, situación magnética moi semellante

á que se produce para $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$.^{4,14} Polo tanto, o valor de $2J_2$ debería ser da orde de -300 cm^{-1} , ao igual que para diversos compostos con esta cuadruple ponte¹⁵⁻¹⁶ e como foi estimado¹⁷ para complexos de cobre con unidades dinucleares similares. De acordo con isto, o valor de $2J_2$ cae no rango esperado, o cal parece avalar o modelo elixido, e non merece maior consideración.

5.3 EXPERIMENTAL

5.3.1 Métodos de caracterización

Os puntos de fusión médronse nun aparato dixital Gallenkamp. As análises elementais de C, H e N realizáronse nun analizador Carlo Erba EA 1108. Os espectros IV rexistráronse nun espectrofotómetro Varian FT/IR 670 con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), entre 400 e 4000 cm^{-1} . Os espectros de RMN realizáronse nun espectrómetro Bruker DPX-250, empregando CDCl_3 como disolvente. O espectro de masas de **12** realizouse nun aparello Bruker Microtof, con fonte de ionización por electrospray (ESI), empregando metanol como disolvente.

5.3.2 Sínteses

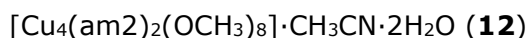
Os disolventes e reactivos de partida son produtos comerciais (Aldrich) de alta pureza, que se utilizaron sen maior tratamento.

Reactividade de H_3L^2 con Zn^{II}

A unha disolución de H_3L^2 (0.050 g, 0.198 mmol) en acetonitrilo (10 mL) agrégaselle $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.087, 0.396 mmol). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 1 h e a disolución resultante concéntrase ata sequidade en liña de baleiro. Obtense así un aceite amarelo, que se caracteriza mediante espectroscopia de RMN de ^1H . ^1H -RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 1.93 (s, $\text{CH}_3\text{-OAc}$), 2.73-2.74 (m, CH_2), 3.63-3.76 (m, CH_2), 6.93-7.01 (m, 2H, ArH), 7.46-7.55 (m, 2H, ArH), 9.86 (s, 1H, CHO) ppm.

A recristalización do aceite en acetato de etilo xera cristais de N,N' -bis(2-hidroxietil)etilendiamina, axeitados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal.

A mesma mestura baixo a forma de aceite obtense cando se repite a síntese variando disolventes e tempos de reacción (CH_3CN , 20 min; CH_3OH , 1 h; CH_3OH , 5 min).



A unha disolución de H_3L^2 (0.100 g, 0.398 mmol) en acetonitrilo (30 mL) engádeselle $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.162 g, 0.797 mmol). A mestura axítase a temperatura ambiente durante 1 h e fórmase unha pequena cantidade de po verde, que se descarta. As augas nais déixanse evaporar lentamente, e en 48 h obtéñense cristais azuis de **12**, adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal. Rendemento: 0.057 g (28% baseado en Cu). P.f.: 150-152 °C. Mm: 1014.88 g·mol⁻¹. Análise elemental: experimental: C, 32.73; H, 4.89; N, 6.34%; teórico para $C_{30}H_{63}Cu_4N_5O_{22}$: C, 32.73; H, 5.73; N, 6.36%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3231 (OH), 1552 (COO_{asim}), 1413 (COO_{sim}). EM (ESI⁺): 691.02 $[Cu_3(am_2)(OAc)_6H]^+$.

5.3.3 Difracción de RX

Obtivéronse cristais aptos para a difracción de RX de monocristal de am_2 e **12**, tal como se acaba de comentar. Os principais parámetros experimentais da recollida e tratamento dos datos amósanse na táboa 5.4. Os datos tomáronse a 100 K, nun difractómetro Bruker Kappa APEXII CCD. Aplicouse unha corrección de absorción empírica nos dous casos (SADABS).¹⁸ As estruturas resolvéronse mediante unha combinación de métodos estándar directos, usando SIR-2008¹⁹ e refináronse por técnicas de Fourier baseadas en F^2 , utilizando SHELX-2013.²⁰ Todos os átomos, excepto hidróxenos, refináronse anisotropicamente. Os átomos de hidróxeno unidos a carbonos incluíronse en posicións xeometricamente

5.3 Experimental

calculadas. Os átomos de hidróxeno unidos a nitróxenos e osíxenos non desordenados de am2 localizáronse no mapa de Fourier. Os átomos de hidróxeno unidos aos átomos de osíxeno das moléculas de auga desordenadas en **12** non se localizaron e non se incluíron.

Táboa 5.4. Datos cristalográficos e condicións experimentais na determinación das estruturas de am2 e **12**.

	am2	12
Fórmula	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₃₀ H ₅₉ Cu ₄ N ₅ O ₂₂
Peso molecular	148.21	1095.98
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71069
Tamaño do cristal(mm ³)	0.330 × 0.170 × 0.030	0.23 × 0.12 × 0.06
Cor, forma	Lámina, amarelo	Lámina, azul
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	4.6247(4)	7.9297(8)
<i>b</i> (Å)	5.5161(6)	11.3736(12)
<i>c</i> (Å)	15.7032(17)	13.2246(13)
α (°)	90	95.290(7)
β (°)	95.473(5)	98.356(7)
γ (°)	90	103.016(7)
Volume (Å ³)	398.77(7)	1140.0(2)
<i>Z</i>	2	1
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	0.092	1.922
Nº total de refl. medidas	10643	34590
Reflexións únicas	1517 [<i>R</i> _{int} = 0.25]	6666 [<i>R</i> _{int} = 0.0772]
Datos / rest. / parámetros	1517 / 0 / 54	6666 / 0 / 354
Índices R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0326 <i>wR</i> ₂ = 0.0846	<i>R</i> ₁ = 0.0381 <i>wR</i> ₂ = 0.0978
Índices R (todos os datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0396 <i>wR</i> ₂ = 0.0897	<i>R</i> ₁ = 0.0499 <i>wR</i> ₂ = 0.1051

5.3.4 Medidas magnéticas

Realizáronse medidas de susceptibilidade magnética a temperatura variable do composto **12** no Servei de Magnetoquímica

da Universitat de Barcelona, cun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL. As medidas rexistráronse no rango de temperaturas 2-300 K, baixo campos magnéticos de 300 G (2-30 K) e 5000 G (30-300 K). As medidas de magnetización a 2 K, entre 0 e 50000 G, realizáronse co mesmo susceptómetro. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das táboas de Pascal. O factor de concordancia calculouse segundo a ecuación $R = \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}} - \chi_M T_{\text{calc}})^2 / \Sigma(\chi_M T_{\text{exp}})^2$.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

1. (a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546-1554. (b) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1677-1678.
2. (a) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 247-257. (b) M. Fondo, N. Ocampo, A. M. Garcia-Deibe, J. Sanmartin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 2376-2384.
3. (a) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartin, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4746-4750. (b) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2004, 2135-2141. (c) M. Garcia-Deibe, M. Fondo, N. Ocampo, J. Sanmartin, E. Gomez-Forneas, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1073-1078.
4. J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 227-232.
5. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C. G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349-1356.
6. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 985-991. (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6081-6088.
7. D. K. Towle, S. K. Hoffmann, W. E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 394-399.

5.4 Bibliografía

8. a) C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. Hernández-Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1363-1370. b) H. Arora, F. Lloret, R. Mukherjee, *Dalton Trans.*, 2009, 9759-9769. c) J. Pasán, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 2011, **30**, 2451-2458.
9. B. Zurowska, J. Mrozinski, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **342**, 23-28.
10. S. Tanase, G. A. Van Albada, R. De Gelder, E. Bouwman, J. Reedijk, *Polyhedron*, 2005, **24**, 979-983.
11. K.-Y. Choi, S.-Y. Park, A.-K. Shin, *J. Chem. Crystallogr.*, 2006, **36**, 7-12.
12. R. Baldomá, M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, M. A. Maestro, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8144-8155
13. F. Su, L. Lu, S. Feng, M. Zhu, Z. Gao, Y. Dong, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7213-7222.
14. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1952, **214**, 451-465.
15. A. Escuer, S. B. Kumar, M. Font-Bardia, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **286**, 62-66.
16. L. Rigamonti, S. Carlino, Y. Halibi, F. Demartin, C. Castellano, A. Ponti, R. Pievo, A. Pasini, *Polyhedron*, 2013, **53**, 157-165.
17. A. Rodriguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. - Eur. J.*, 2001, **7**, 627-637.
18. SADABS: Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996.
19. M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 381-388.
20. G. M. Sheldrick, *Appl. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.

6

COMPOSTOS DERIVADOS DE H_6L^3

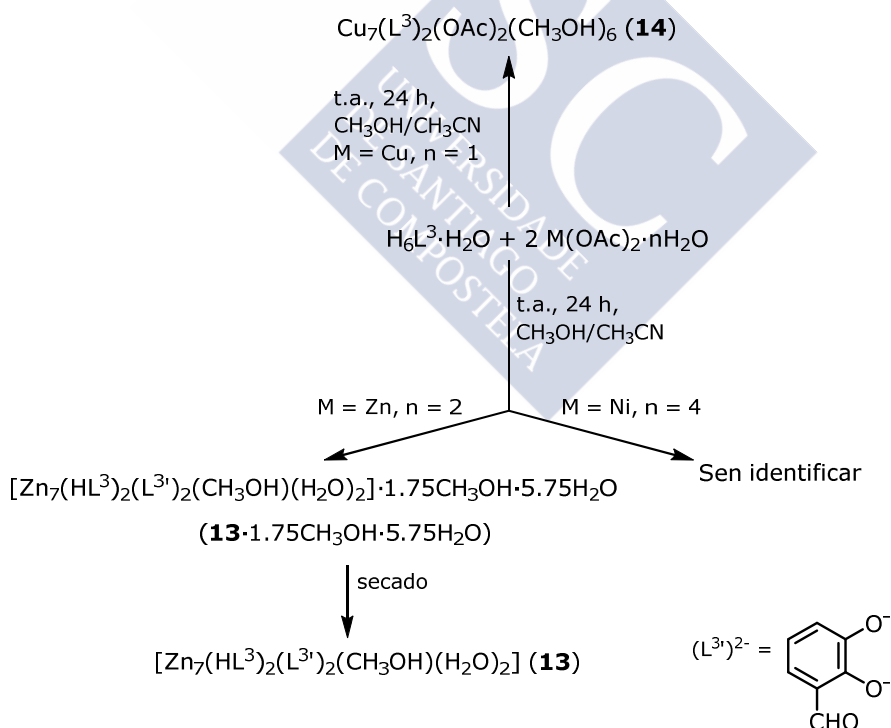
Nos capítulos anteriores vimos que os ligandos HL^1 e H_3L^2 son bastante inestables en presenza de catións metálicos. Este feito, xunto coa baixa solubilidade dos derivados de HL^1 nos disolventes habituais, fixo imposible a obtención de compostos polinucleares facendo uso da aproximación nodo e espazador. De acordo con estes resultados, decidiuse sintetizar un novo ligando imidazolidina dinucleante, derivado de H_3api (ver esquema 1.1), ligandos que teñen demostrado ser máis estables fronte a hidrólise en presenza de metais.¹⁻² O novo ligando H_6L^3 é en moitos aspectos semellante a outros ligandos xa estudados polo grupo¹⁻² e contén dúas cavidades perfectamente definidas para aloxar senllos centros metálicos. Polo tanto, baseándonos en resultados anteriores, cabería esperar que inicialmente actuase como dinucleante. Pero ademais, a diferenza dos ligandos estudados ata o de agora no grupo, H_6L^3 posúe un grupo hidroxilo adicional na posición 3 de cada un dos aneis aromáticos, o que debería permitir utilizar os metalotectóns dinucleares $[M_2(H_3L^3)]^{n+}$ como metaloligandos cara outros metais a través dos grupos 3-hidroxilo. Adicionalmente, estes bloques tamén se poderían

empregar como nodos a ser unidos por conectores adecuados. De acordo con isto, preténdese neste capítulo a síntese de complexos de alta nuclearidade a partir de unidades metálicas básicas derivadas de H_6L^3 , ben facendo uso da síntese a partir de metaloligandos ou ben da aproximación nodo-espazador. Os resultados dos experimentos levados a cabo con este fin descríbense a continuación.

6.1 ACETATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE H_6L^3

6.1.1 Sínteses

Intentouse a síntese de acetato-complexos dinucleares de fórmula $[M_2(H_3L^3)(OAc)]$ ($M = Zn, Ni$ e Cu) por interacción directa entre $H_6L^3 \cdot H_2O$ e $M(OAc)_2 \cdot nH_2O$ en relación molar 1:2, tal como se resume no esquema 6.1.



Esquema 6.1. Intentos de síntese de acetato-complexos derivados de H_6L^3 .

Débase sinalar que, cando se utiliza acetato de níquel como reactivo de partida, o sólido obtido non se puido caracterizar inequivocamente. Para os demais casos, en contra do esperado, non se obteñen complexos dinucleares nos que os grupos 3-hidroxi permanecen protonados. Pola contra, nestas reaccións prodúcese a total (**14**) ou case total (**13**) desprotonación dos grupos hidroxi, o que leva á obtención directa de compostos de nuclearidade maior a dous, en concreto de nuclearidade sete, e só no caso de cobre parece obterse un derivado de acetato. Para o composto de zinc, da lenta evaporación das augas nais da reacción xurden cristais de $13 \cdot 1.75CH_3OH \cdot 5.75H_2O$, que perde os solvatos cando se seca, para xerar **13**. Tamén destacar que este complexo non contén acetato, senón dous dadores 2,3-dihidroxi-benzaldehído desprotonados, procedentes da hidrólise parcial da base de Schiff. A estabilidade deste ligando semella maior en presenza de cobre, posto que non se acharon evidencias de dita hidrólise para **14**. Este comportamento parece contrastar claramente co observado para HL^1 , que aparentaba ser especialmente sensible á hidrólise en presenza de cobre.

6.1.2 Caracterización de compostos

Os principais datos experimentais da caracterización dos complexos recóllense no apartado experimental 6.3.2. **13** e **14** caracterizáronse tanto en estado sólido (análise elemental e espectroscopia IV) como en disolución (espectrometría de masas). Ademais, $13 \cdot 1.75CH_3OH \cdot 5.75H_2O$ estudouse mediante difracción de raios X de monocristal.

6.1.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV de **13** e **14** rexistráronse na rexión dos 400 aos 4000 cm^{-1} . A asignación das principais frecuencias de vibración recóllese no apartado experimental 6.3.2.

Destes espectros destacaremos a presenza de bandas anchas en torno a 3257 e 3430 cm^{-1} para **13** e **14**, respectivamente, que se poden asignar ao modo de vibración $\nu(\text{OH})$, e que concordan coa existencia de metanol e/ou auga en ambos compostos, e coa non completa desprotonación dos grupos hidroxilo do ligando H_6L^3 en **13**. Ademais, a observación dunha banda intensa en torno a 1630 cm^{-1} , que se pode atribuír a $\nu(\text{C}=\text{N})$, está de acordo coa presenza da base de Schiff en ambos complexos. As bandas correspondentes aos grupos acetato en **14**, e carbonilo do aldehído en **13**, non se puideron identificar inequivocamente, debido ao gran número de bandas que aparecen na rexión dos 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}_{\text{fenólico}}$).

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse cristais de **13**· $1.75\text{CH}_3\text{OH}$ · $5.75\text{H}_2\text{O}$ adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal, tal como se describe no apartado 6.3. As distancias e ángulos de enlace máis destacables do composto recóllense nas táboas 6.1 e 6.2, respectivamente. Na figura 6.1 móstrase unha representación de bólas do complexo.

A cela unidade de **13**· $1.75\text{CH}_3\text{OH}$ · $5.75\text{H}_2\text{O}$ contén o complexo heptanuclear de Zn^{II} **13**, e metanol e auga de solvatación. O composto ten gran desorde interno, cun residuo fenólico (C100-C105 e O111) e un residuo etilénico (C207-C208) desordenados sobre dúas posicións, con ocupacións parciais de 0.59 e 0.41. Tamén as moléculas de auga de coordinación O1w e O2w están desordenadas. Pero máis notable é que incluso o átomo Zn3 se atopa desordenado en 3 posicións (ocupacións parciais 0.5, 0.3, 0.2). Toda esta desorde interna leva a que, aínda que non existe dúbida sobre a estrutura do composto, as súas distancias e ángulos de enlace deben discutirse con precaución.

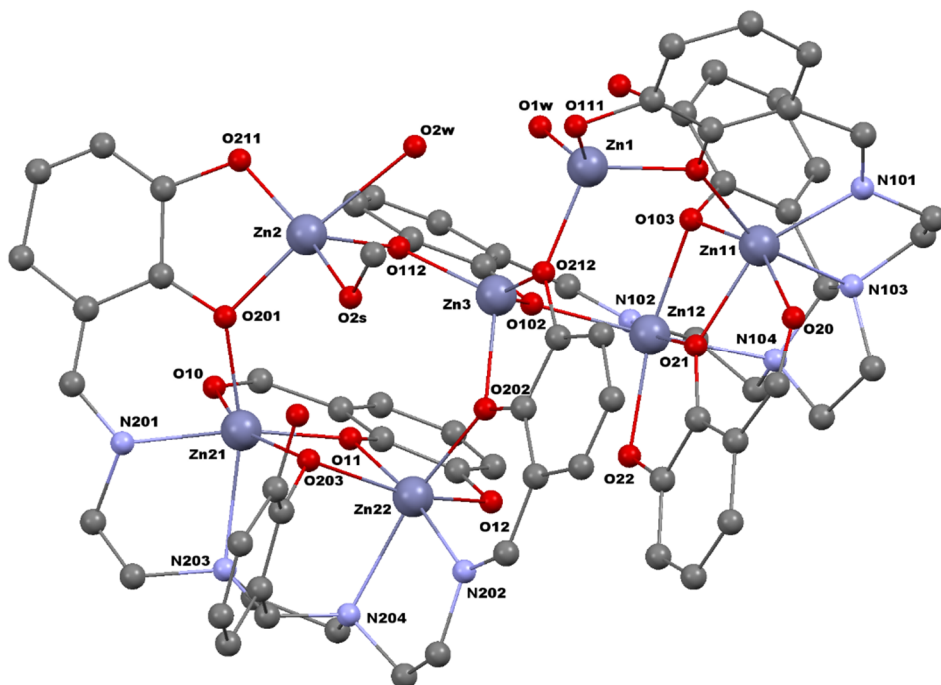


Figura 6.1. Representación de bolas para **13**. Os átomos de hidróxeno e as etiquetas dos átomos de carbono omitíronse para maior claridade.

Táboa 6.1. Principais distancias (\AA) de enlace para **13**.*

Zn11—O21	2.015(7)	Zn22—O11	2.067(7)
Zn11—O101	2.054(8)	Zn22—N202	2.082(11)
Zn11—O103	2.066(6)	Zn22—O203	2.104(7)
Zn11—N101	2.087(10)	Zn22—O12	2.199(7)
Zn11—N103	2.341(9)	Zn22—N204	2.322(10)
Zn11—O20	2.382(8)	Zn1—O111	1.669(16)
Zn12—N102	2.065(9)	Zn1—O212	1.931(8)
Zn12—O21	2.081(7)	Zn1—O101	1.857(9)
Zn12—O102	2.082(7)	Zn1—O1W	1.911(12)
Zn12—O103	2.120(7)	Zn2—O211	1.736(12)
Zn12—O22	2.129(8)	Zn2—O112	1.920(9)
Zn12—N104	2.327(8)	Zn2—O2S	1.980(9)
Zn21—O11	2.011(7)	Zn2—O201	1.996(8)
Zn21—O201	2.018(9)	Zn2—O2W	2.25(3)
Zn21—N201	2.024(10)	Zn3—O212	1.696(13)
Zn21—O203	2.068(7)	Zn3—O102	1.934(14)
Zn21—O10	2.285(8)	Zn3—O112	2.025(13)
Zn21—N203	2.386(10)	Zn3—O202	2.071(16)
Zn22—O202	2.056(8)		

* Todos as demais distancias de enlace inclúense na táboa 6.1 do CD que se adxunta.

Táboa 6.2. Principais ángulos ($^\circ$) de enlace para **13**.*

O21—Zn11—O101	108.2(3)	O202—Zn22—N202	87.1(4)
O21—Zn11—O103	78.2(3)	O202—Zn22—O203	97.0(3)
O101—Zn11—O103	92.9(3)	O11—Zn22—O203	76.1(3)
O101—Zn11—N101	87.8(4)	N202—Zn22—O203	102.3(4)
O103—Zn11—N101	127.4(3)	O202—Zn22—O12	87.7(3)
O21—Zn11—N103	92.2(3)	O11—Zn22—O12	75.8(3)
O103—Zn11—N103	83.4(3)	N202—Zn22—O12	105.7(4)
N101—Zn11—N103	77.6(4)	O11—Zn22—N204	91.3(3)
O21—Zn11—O20	77.8(3)	O111—Zn1—O101	102.7(8)
O101—Zn11—O20	87.4(3)	O101—Zn1—O212	111.0(4)
N101—Zn11—O20	77.7(3)	O111—Zn1—O212	108.3(1)
N103—Zn11—O20	104.9(3)	O1W—Zn1—O111	124.4(1)
N102—Zn12—O102	87.5(3)	O1W—Zn1—O212	100.3(5)
O21—Zn12—O102	104.5(3)	O101—Zn1—O1W	110.0(5)
N102—Zn12—O103	99.7(3)	O211—Zn2—O112	119.0(5)
O21—Zn12—O103	75.6(3)	O211—Zn2—O2S	142.9(5)
O104—Zn12—O103	92.9(3)	O112—Zn2—O2S	94.2(4)
N102—Zn12—O22	105.6(3)	O211—Zn2—O201	90.3(6)
O21—Zn12—O22	78.5(3)	O112—Zn2—O201	111.5(4)
O102—Zn12—O22	93.5(3)	O2S—Zn2—O201	92.4(4)
N102—Zn12—N104	78.5(3)	O2S—Zn2—O2W	82.9(1)
O21—Zn12—N104	89.4(3)	O211—Zn2—O2W	95.6(9)
O103—Zn12—N104	87.6(3)	O112—Zn2—O2W	65.5(8)
O22—Zn12—N104	92.1(3)	O212—Zn3—O102	132.6(5)
O11—Zn21—O201	107.1(3)	O212—Zn3—O112	131.2(12)
O201—Zn21—N201	87.4(4)	O102—Zn3—O112	82.8(4)
O11—Zn21—O203	78.1(3)	O212—Zn3—O202	87.5(5)
O201—Zn21—O203	95.9(3)	O102—Zn3—O202	106.9(9)
N201—Zn21—O203	118.5(4)	O112—Zn3—O202	116.6(5)
O11—Zn21—O10	80.7(3)	Zn11—O103—Zn12	99.7(3)
O201—Zn21—O10	84.8(3)	Zn21—O203—Zn22	99.6(3)
N201—Zn21—O10	83.4(4)	Zn11—O21—Zn12	102.8(3)
N202—Zn22—N204	79.1(4)	Zn21—O11—Zn22	102.8(3)
O203—Zn22—N204	87.2(3)	Zn2—O112—Zn3	117.2(5)
O12—Zn22—N204	94.8(3)	Zn22—O202—Zn3	126.9(4)
O11—Zn21—N203	89.7(3)	Zn3—O212—Zn1	112.0(6)
N201—Zn21—N203	77.4(4)	Zn3—O102—Zn12	116.7(4)
O203—Zn21—N203	84.9(3)	Zn2—O201—Zn21	128.4(5)
O10—Zn21—N203	100.8(4)	Zn1—O101—Zn11	125.9(5)
O202—Zn22—O11	102.6(3)		

* Todos os demais ángulos de enlace inclúense na táboa 6.1 do CD que se adxunta.

O composto heptanuclear **13** pode entenderse como dúas unidades $[Zn_3(HL^3)(L^{3'})](H_2O)R]^-$ (R = metanol ou ausencia de ligando) (figura 6.2), que enlazan entre ámbalas dúas un sétimo átomo de zinc ($Zn3$).

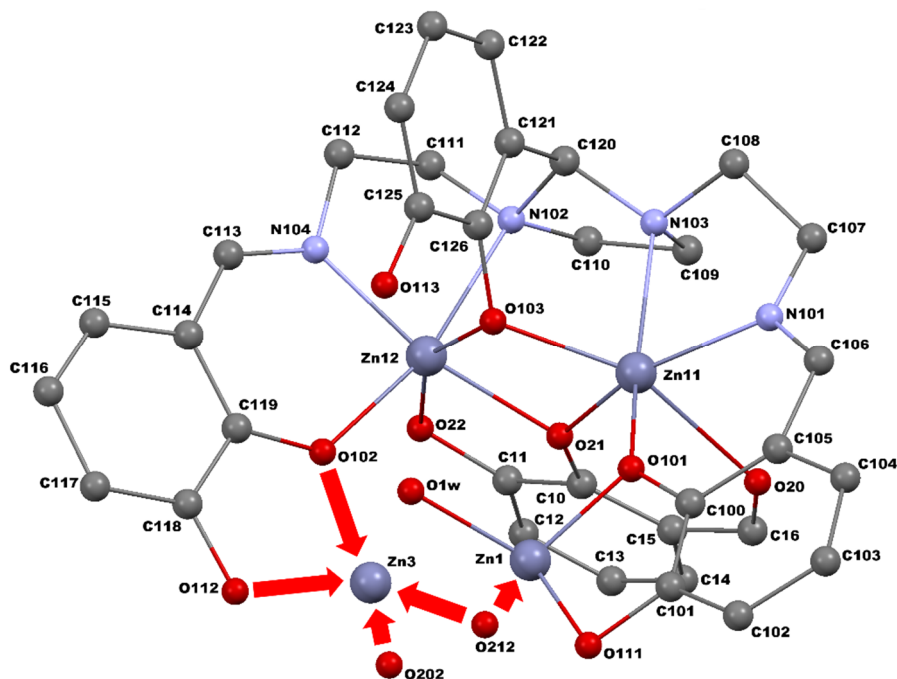


Figura 6.2. Representación de bólas amosando un dos residuos trinucleares $[Zn_3(HL^3)(L^{3'})](H_2O)]^-$ para **13**, e as súas conexións con $Zn3$ e co segundo bloque trinuclear. Os átomos de hidróxeno omitíronse para maior claridade.

En cada unidade trinuclear, a base de Schiff aloxa un centro metálico en senllas cavidades *NNO* dadoras internas, formadas por un nitróxeno amínico ($NX03$ ou $NX04$, $X= 1$ ou 2), un nitróxeno imínico ($NX01$ ou $NX02$) e o osíxeno fenólico da posición 2 dun brazo terminal ($OX01$ ou $OX02$). Ademais, o átomo de osíxeno fenólico da posición 2 do brazo central ($OX03$) actúa como ponte entre os dous ións metálicos, mentres o osíxeno fenólico da posición 3 ($OX13$) permanece protonado e sen coordinar. Ata aquí, o ligando compórtase de xeito moi semellante a outros ligandos derivados de

trietilentríammina e saliciladehído ou 5-Br-saliciladehído.¹⁻⁴ Estes centros metálicos (ZnX1, ZnX2), que teñen agora un índice de coordinación de 4, completan as súas esferas coordinativas cun ligando esóxeno 2,3-dihidroxibenzaldehído totalmente desprotonado $[(L^3)^{2-}]$. Dito ligando actúa como ponte, de tal xeito que emprega o átomo de osíxeno de aldehído (OX0) para unirse a ZnX1, o átomo de osíxeno fenólico da posición 3 (OX2) para unirse a ZnX2 e o átomo de osíxeno fenólico da posición 2 (OX1) para actuar como ponte entre ZnX1 e ZnX2. Deste xeito, ambos átomos de zinc destes compartimentos internos atópanse triplemente ponteados, por un fragmento $NCN_{imidazolidina}$ e por dous osíxenos fenólicos, formando un metalaciclo Zn_2O_2 asimétrico, con distancias ZnX1...ZnX2 de ca. 3.2 Å e ángulos ZnX1-O_{endóxeno}-ZnX2 próximos aos 99.7° e ZnX1-O_{esóxeno}-ZnX2 próximos aos 102.8°. Os centros metálicos atópanse así en ambientes hexacoordinados N_2O_4 , con xeometría octaédrica distorsionada.

A situación descrita levaría á obtención de complexos dinucleares de zinc moi semellantes aos xa publicados polo grupo de investigación para ligandos parecidos.¹⁻⁴ Pero, ademais, $(HL^3)^{5-}$ emprega os grupos hidroxilo das posicións 2 e 3 dun dos seus brazos terminais (O101 e O111; O201 e O211) para enlazar un novo átomo de zinc (Zn1 ou Zn2). A deficiente esfera de coordinación destes metais (i.c. = 2) complétase con moléculas de disolvente (unha molécula de auga para Zn1 e unha molécula de auga desordenada e unha de metanol para Zn2) e cun osíxeno fenólico na posición 3 do brazo oposto do ligando da outra unidade $[Zn_3(HL^3)(L^3)(H_2O)R]^-$ (O212 lígase a Zn1 e O112 a Zn2) (figuras 6.1 e 6.2). Así, Zn1 acada índice de coordinación 4 e xeometría tetraédrica distorsionada e Zn2 posúe índice de coordinación 5 con xeometría que oscila entre pirámide de base cadrada ou bipirámide trigonal, segundo que posición se considere para a molécula de auga desordenada.

Finalmente, estes dous bloques $[Zn_3(HL^3)(L^3)(H_2O)R]^-$ empregan os dous osíxenos fenólicos nas posicións 2 e 3 do seu brazo menos implicado na coordinación (OX02 e OX12) para enlazar o sétimo centro metálico Zn_3 (figura 6.2), que acada así índice de coordinación catro, con xeometría tetraédrica distorsionada.

De acordo con todo o comentado, os átomos de zinc presentan distintas pontes entre eles. Así, xa comentamos que ZnX_1 e ZnX_2 se achán triplemente ponteados por dous átomos de osíxeno fenólicos e unha ponte NCN , con distancias de ca. 3.2 Å. Pero ademais os pares $Zn_{11}\cdots Zn_1$, $Zn_{12}\cdots Zn_3$, $Zn_1\cdots Zn_3$, $Zn_3\cdots Zn_2$, $Zn_2\cdots Zn_{21}$ e $Zn_{22}\cdots Zn_3$ atópanse ponteados a través dunha única ponte fenólica, con distancias $Zn\cdots Zn$ que oscilan entre os 3.0 e 3.7 Å. Estes pares forman ángulos $Zn-O-Zn$ que varían entre os 112 e 129°.

6.1.2.2 Estudos en disolución

Espectrometría de masas

Rexistráronse os espectros de masas (MALDI) para ambos compostos, empregando DCTB como matriz. Os picos identificados máis significativos resúmense na sección experimental 6.3 e, a modo de exemplo, na figura 6.3 amósase o espectro para **13**.

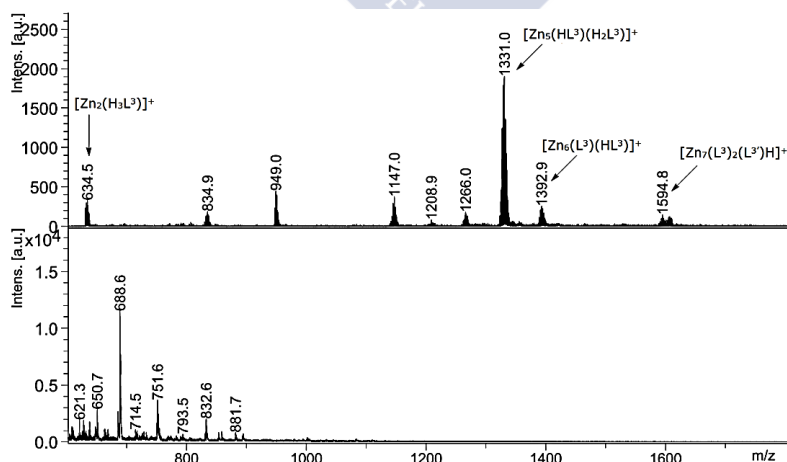


Figura 6.3. Espectro de masas MALDI de **13** (arriba) e DCTB (abaixo).

Para os dous complexos apréciase un fragmento de pouca intensidade correspondente a $[M_2(H_3L^3)]^+$, se ben é posible observar fragmentos de maior nuclearidade. Así, para **13** incluso aparece un pico de baixa intensidade a m/z 1594.8, que se pode asignar ao fragmento heptanuclear $[Zn_7(L^3)_2(L^{3'})H]^+$, de tal xeito que semella que o complexo mantén a súa integridade en disolución.

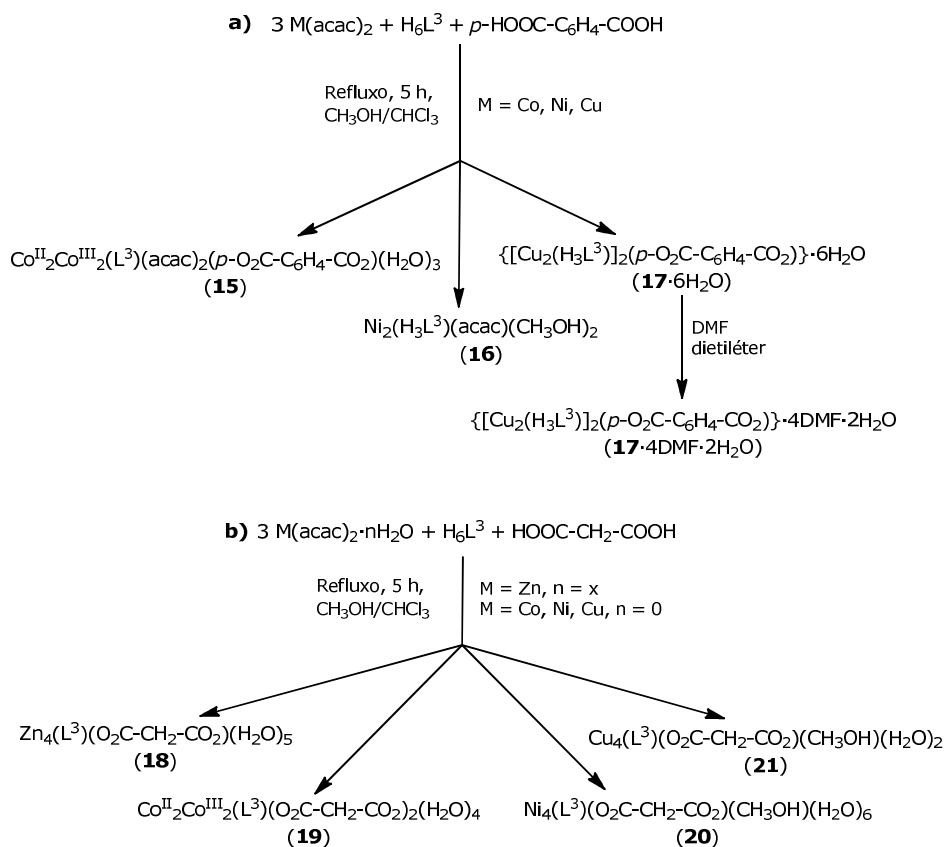
Para o derivado de cobre non foi posible observar picos relacionados co seu carácter heptanuclear, pero si fragmentos que están de acordo cunha nuclearidade superior a 2 e coa presenza de dous ligandos no complexo. Tamén se debe sinalar que no espectro de masas de **14** aparecen picos que suxiren a presenza de acetato na molécula, tales como os que se poden ver a m/z 690.0 ($[Cu_2(H_4L^3)(OAc)]^+$), 713.2 ($[Cu_2(H_3L^3)(OAc)Na]^+$) ou 1318.0 ($[Cu_4(H_3L^3)_2(OAc)]^+$), e que avalan a formulación proposta.

6.2 DICARBOXILATO-COMPLEXOS DERIVADOS DE H_6L^3

Os estudos levados a cabo anteriormente, sobre todo a caracterización cristalográfica de **13**·1.75CH₃OH·5.75H₂O, mostran que a premisa inicial de obtención de complexos dinucleares non é factible simplemente controlando a estequiometría da reacción. Estes resultados máis ben amosan que o ligando semella formar bloques trinucleares, nos que se precisa de ligandos esóxenos auxiliares para completar as esferas de coordinación, e que aínda pode coordinar un novo centro metálico compartido con outro bloque, levando a unha estequiometría metal:base de Schiff 1:3.5. Polo tanto, semella que H_6L^3 podería utilizarse na construción de bloques $[M_3(HL^3)]^+$ ou $[M_4(H_xL^3)]^{n+}$, que servisen de base para a obtención de complexos de maior nuclearidade. De acordo con isto, intentouse a unión de bloques deste tipo a través de dicarboxilatos, seguindo un procedemento de síntese ensaiado en diversas ocasións polo grupo,^{3,5} tal como se discute a continuación.

6.2.1 Sínteses

Intentouse a síntese de dicarboxilato-complexos da maneira que se resume no esquema 6.2. Dado o elevado volume dos hipotéticos nodos tri- ou tetranucleares iniciais, tentouse a síntese partindo de ácidos dicarboxílicos con espazador suficientemente longo entre os grupos carboxílicos para evitar o impedimento estérico entre os bloques. Deste xeito, optouse polos ácidos malónico e tereftálico.



Esquema 6.2. Ruta sintética empregada nos intentos de obtención de dicarboxilato-complexos de H_6L^3 : a) derivados de tereftalato; b) derivados de malonato.

Así, probouse o illamento de carboxilato-complexos procedendo a mesturar a correspondente base de Schiff,

acetilacetionato metálico e os ácidos dicarboxílicos tereftálico e malónico en relación molar 1:3:1 (esquema 6.2). Dos experimentos levados a cabo pódese concluír que o tipo de composto obtido depende non só do sal metálico empregado, senón tamén do ácido carboxílico, e que a estequiometría dos complexos non vén condicionada pola estequiometría da reacción. Así, no caso do ácido tereftálico, os resultados son bastante dispares. Os experimentos indican que se obtén deste xeito un acetilacetionato-complexo de níquel, mentres que o derivado de cobalto é un complexo mixto de acetilacetionato e tereftalato, onde semella que o tereftalato non é capaz de desprazar, ou polo menos non totalmente, ao dador acetilacetionato da esfera de coordinación do metal nestes dous casos. Estes resultados, aínda que puideran parecer pouco sistemáticos, concordan con datos previamente descritos polo grupo de investigación.^{3a,4}

Así, se ben con ligandos similares foi posible a obtención de malonato-complexos de níquel(II), non foi posible illar *p*-talato-complexos deste metal.^{3a} Isto parece estar de acordo cos diferentes modos de coordinación aos que poden dar lugar ámbolos dous ligandos, que fai que malonato poida desprazar $acac^-$, pero non así *p*-talato: malonato, ao igual que acetilacetionato, pode coordinarse nun modo $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$ (esquema 6.3), modo de coordinación que non é factible para *p*-talato.^{3a} Tamén se debe sinalar que, no caso concreto de níquel, a base de Schiff parece actuar como dador só a través dos seus ocos internos, xerando un composto dinuclear, no que os grupos fenólicos das posicións 3 se atoparían protonados.



Esquema 6.3. Modo de coordinación $\mu_2-\eta^2:\eta^1-O,O'$ para acetilacetionato (esquerda) e malonato (dereita).

Do mesmo xeito, aínda que a formulación do complexo de cobalto resulte un tanto estraña, este grupo de investigación ten descrito e caracterizado cristalograficamente complexos de valencia mixta Co^{II}/Co^{III} de estequiometría semellante con ligandos imidazolidina parecidos.⁴ Polo tanto, a oxidación parcial do cobalto(II) de partida e a coexistencia dos ligandos acetilacetionato e tereftalato non merecen maior consideración.

Os resultados obtidos empregando ácido malónico como reactivo aparentan máis sistemáticos. Deste xeito, en tódolos casos o dador esóxeno malonato parece intercambiarse efectivamente co acetilacetionato, e obtense sempre compostos cunha relación metal:ligando 4:1, se ben o complexo de cobalto tamén semella de valencia mixta, por oxidación aeróbica parcial do sal de cobalto(II).

6.2.2 Caracterización dos compostos

Todos os compostos son sólidos pulverulentos e caracterizáronse mediante análise elemental, espectroscopia IV e espectrometría de masas. Ademais, a recristalización de $17 \cdot 6H_2O$, por difusión de éter nunha disolución do composto en dimetilformamida, permitiu a obtención de cristais de $17 \cdot 4DMF \cdot 2H_2O$ adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal.

6.2.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV dos complexos rexistráronse entre 400 e 4000 cm^{-1} e os datos máis significativos recóllense no apartado 6.3.

Estes espectros permiten distinguir claramente entre aqueles compostos que contén acetilacetionato como ligando e aqueles que posúen unicamente dicarboxilato como dador esóxeno. A modo de exemplo, na figura 6.4 amósase a comparación dos espectros de **16** e **20**.

No espectro de **16** obsérvase unha nova banda a 1593 cm^{-1} , que se pode asignar á combinación das vibracións de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})+\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ do ligando acetilacetionato.⁶ Tamén é posible observar unha banda aguda a 1391 cm^{-1} , que se pode atribuír ao modo de deformación dos grupos CH_3 $\delta(\text{CH}_3)$ do dador acetilacetionato.⁶ Débese sinalar que estas bandas non se puideron asignar inequivocamente no caso de **15**, debido á presenza de bandas propias do grupo carboxilato en ámbalas dúas rexións.

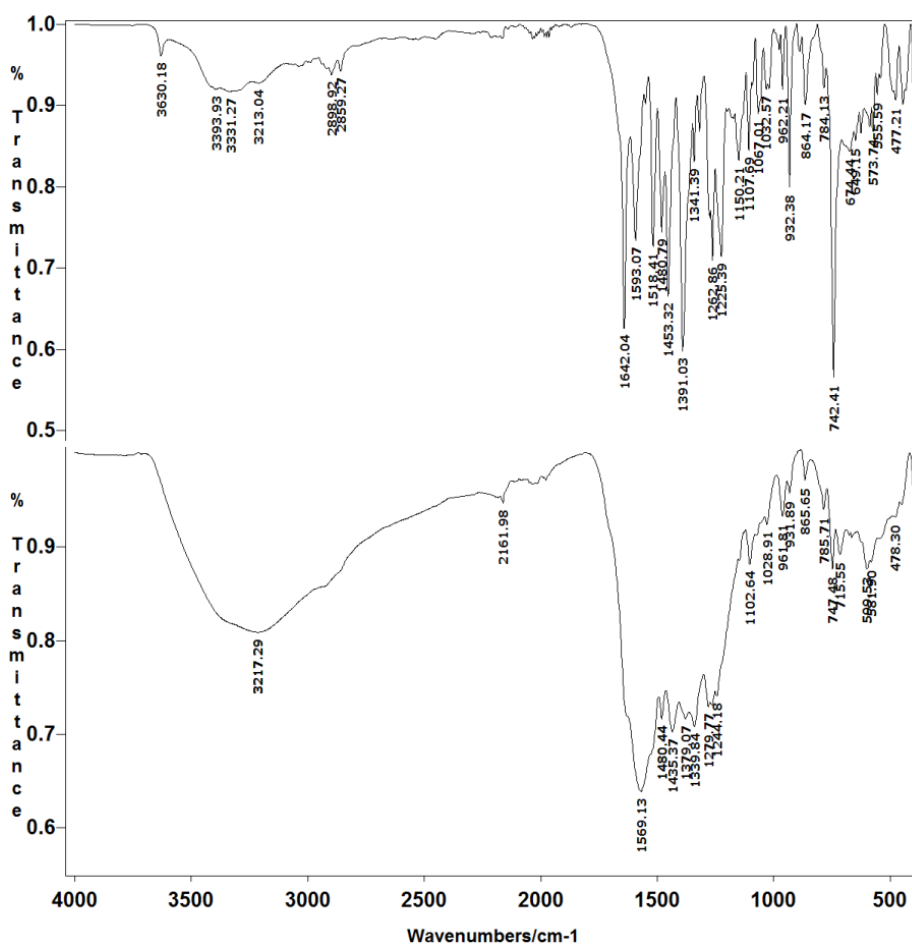


Figura 6.3. Espectro IV de **16** (arriba) e **20** (abaixo).

Para os compostos **18-21** aparece unha banda moi ancha e intensa centrada entre 1552 e 1590 cm^{-1} , que se atribúe a vibracións dos grupos CO do ligando malonato. Esta mesma banda tamén se observa para **15** e **17**·6H₂O, de acordo coa presenza de tereftalato.⁶⁻⁷ Estas bandas son tan intensas que fan que a correspondente vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ apareza como un ombro no entorno dos 1630 cm^{-1} . Non obstante, para **16** $\nu(\text{C}=\text{N})$ amósase como unha banda intensa illada e perfectamente definida a 1642 cm^{-1} . Polo tanto, as bandas sinaladas e a comparación dos espectros, parecen apuntar a que, efectivamente, o composto **16** contén acetilacetato como ligando pero non carboxilato mentres **17**·6H₂O-**21** son compostos que conteñen carboxilato como dador esóxeno.

Xa para rematar coa discusión espectroscópica, só indicar que en todos os casos se atopan bandas máis ou menos anchas centradas na rexión dos 3215-3425 cm^{-1} , que se poden asignar a vibracións de grupos OH, de acordo coa presenza de auga e/ou metanol nos complexos, que evitan a posible asignación de vibracións OH_{fenólicas} cando o ligando se atopa parcialmente desprotonado.

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse cristais de **17**·4DMF·2H₂O, axeitados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal, tal como se describe no apartado experimental 6.3. A figura 6.4 amosa unha representación de elipsoides do complexo e na táboa 6.3 recóllense as principais distancias e ángulos de enlace.

A cela unidade de **17**·4DMF·2H₂O contén o complexo [Cu₂(H₃L³)]₂(*p*-O₂C-C₆H₅-CO₂) e dimetilformamida e auga como solvatos. O composto tetranuclear **17** pode entenderse como o resultado da auto-ensamblaxe de dous nodos dinucleares [Cu₂(H₃L³)]⁺, unidos por un ligando tereftalato nun modo $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1-O,O',O'',O'''$, e onde cada grupo carboxilato está

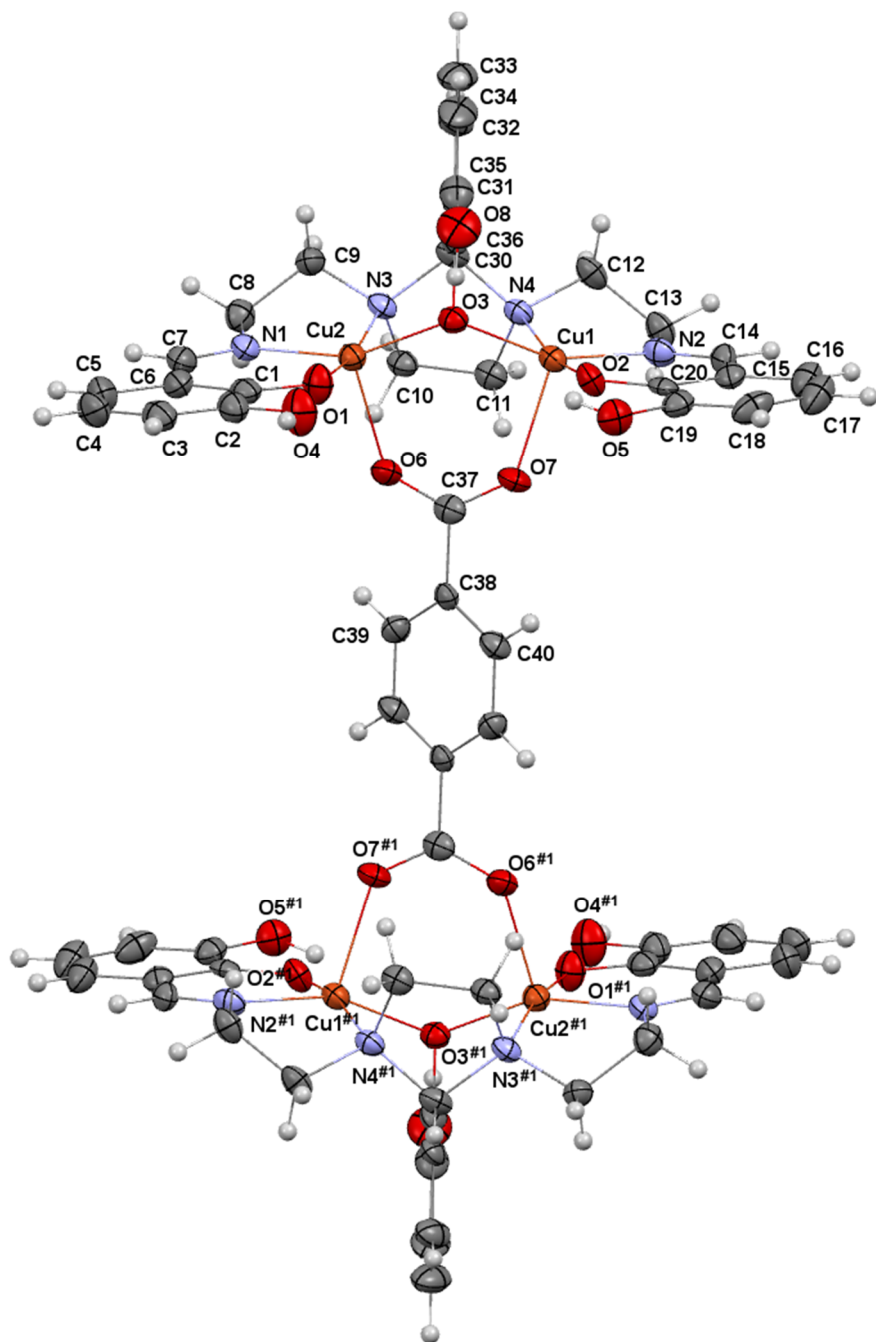


Figura 6.4. Representación de elipsoides (probabilidad de 50%) de **17**.

Táboa 6.3. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace ($^\circ$) para **17**.*

Cu1—O2	1.922(3)	Cu2—N1	1.943(3)
Cu1—N2	1.961(3)	Cu2—O3	1.990(3)
Cu1—O3	1.981(3)	Cu2—N3	2.104(3)
Cu1—N4	2.095(3)	Cu2—O6	2.156(3)
Cu1—O7	2.178(3)	Cu1...Cu2	3.4128(7)
Cu2—O1	1.918(3)		
O2—Cu1—N2	92.60(13)	O1—Cu2—N1	92.87(14)
O2—Cu1—O3	89.16(11)	O1—Cu2—O3	88.68(12)
N2—Cu1—O3	157.10(12)	N1—Cu2—O3	156.16(12)
O2—Cu1—N4	168.02(12)	O1—Cu2—N3	169.02(12)
N2—Cu1—N4	84.48(14)	N1—Cu2—N3	83.81(14)
O3—Cu1—N4	89.09(12)	O3—Cu2—N3	90.18(12)
O2—Cu1—O7	88.81(11)	O1—Cu2—O6	97.98(12)
N2—Cu1—O7	107.98(12)	N1—Cu2—O6	103.19(12)
O3—Cu1—O7	94.88(11)	O3—Cu2—O6	100.14(11)
N4—Cu1—O7	103.15(11)	N3—Cu2—O6	92.97(11)
Cu1-O3-Cu2	118.51(13)		

#1 $-x+2, -y, -z+2$. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace atópanse incluídos na táboa 6.2 do CD que se adxunta.

coordinado nun modo *syn-syn* aos átomos de cobre dunha unidade $[Cu_2(H_3L^3)]^+$. O complexo presenta un centro de inversión localizado no centro do anelo aromático do ligando dicarboxilato, polo que ambos nodos $[Cu_2(H_3L^3)]^+$ son cristalograficamente equivalentes.

Nos bloques $[Cu_2(H_3L^3)]^+$, o ligando compórtase de xeito moi distinto ao observado en **13** e moi semellante ao descrito para ligandos análogos pero sen grupo dador nas posicións 3 dos aneis.^{1-4,8} Así, o ligando actúa como compartimental, heptadentado e trianiónico, permanecendo os tres grupos 3-hidroxi protonados e sen

coordinar. Deste xeito, $(H_3L^3)^{3-}$ aloxa un centro metálico en cadansúa das dúas cavidades internas *NNO* dadoras, formadas por un nitróxeno amínico (N3 ou N4), un nitróxeno imínico (N1 ou N2) e un osíxeno 2-hidroxi dun brazo terminal (O1 ou O2). Ademais, o átomo de osíxeno fenólico da posición 2 do brazo central (O3) actúa como ponte entre os dous ións metálicos. Polo tanto, $(H_3L^3)^{3-}$ subministra un entorno N_2O_2 ao redor de cada átomo de cobre. As esferas de coordinación de ambos metais complétanse co ligando carboxilato esóxeno, coordinado no modo descrito.

Os catro ións cobre atópanse así en ambientes N_2O_3 , triplemente ponteados polo osíxeno fenólico O3, o residuo *NCN* imidazolidínico e o grupo carboxilato *syn-syn*, con distancias Cu1...Cu2 próximas a 3.4 Å e ángulos Cu1-O3-Cu2 de 118.51(13)°. Os parámetros τ para os centros cobre ($\tau = 0.182$ para Cu1 e 0.214 para Cu2) son indicativos dunha xeometría de pirámide de base cadrada, cunha importante distorsión do poliedro. Nestas pirámides, os átomos de osíxeno do grupo carboxilato ocupan os vértices apicais. Todas as distancias e ángulos de enlace neste composto son equiparables con complexos semellantes previamente descritos polo grupo de investigación,⁸ e non merecen maior consideración. Tan só indicar que as distancias Cu1...Cu2^{#1} (entre átomos de cobre de unidades distintas) son próximas aos 11 Å, de modo que o complexo pode considerarse como un rectángulo molecular, con lados de aproximadamente 3.4 e 11 Å.

Xa para finalizar, sinalar que as estruturas cristalinas de **13**·1.75CH₃OH·5.75H₂O e **17**·4DMF·2H₂O apuntan cara que o control da nuclearidade dos complexos depende en gran medida da protonación/desprotonación dos grupos OH en posición 3. Polo tanto, a nuclearidade dos complexos obtidos semella independente da estequiometría da reacción pero completamente dependente do pH do medio.

6.2.2.2 Estudos en disolución

Espectrometría de masas

Rexistráronse os espectros de masas, empregando a técnica MALDI, de todos os complexos. Os picos máis relevantes recóllense no epígrafe experimental 6.3.2

Todos os espectros de masas dos compostos mostran un pico máis ou menos intenso relacionado co fragmento $[M_2(H_3L^3)]^+$, o que parece indicar que en tódolos casos o ligando aloxa dous centros metálicos nos seus compartimentos internos. No caso dos espectros de masas de **15-17**·6H₂O, estes son os picos de maior nuclearidade. Tamén se debe destacar que no espectro de **15** é posible identificar un fragmento de intensidade alta a m/z 720.1, asignado ao fragmento $[Co^{II}Co^{III}(H_3L^3)(acac)]^+$, que corrobora a presenza de acetilacetionato no complexo, e que avala a formulación proposta.

En xeral, nos espectros de **18-21** obsérvanse picos de nuclearidade maior de dous. A modo de exemplo móstrase o espectro de **18** na figura 6.5.

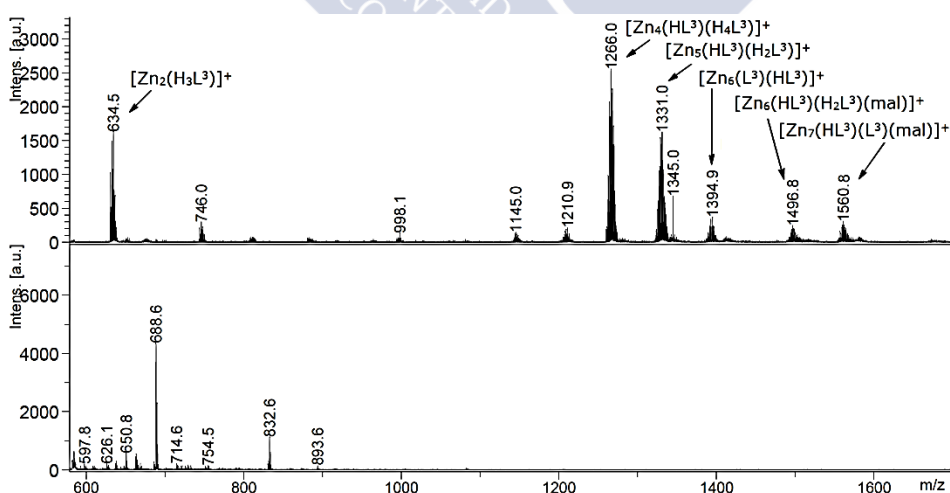


Figura 6.5. Espectro de masas MALDI de **18** (arriba) e DCTB (abaixo).

6.3 Experimental

Así, o pico de maior intensidade para **18** aparece a m/z 1266.0, que se pode asignar ao fragmento $[Zn_4(HL^3)(H_4L^3)]^+$. Pero tamén se observan picos relacionados con fragmentos de maior nuclearidade (ata 7) e que contén o ligando malonato.

Polo tanto, os espectros de masas destes compostos parecen indicar que, aínda que a estequiometría metal:ligando nos malonato-complexos é en todos os casos 1:4, os compostos non semellan unidades tetranucleares discretas. Deste xeito, probablemente os ligandos malonato se atopen actuando como pontes entre nodos tetranucleares, de maneira parecida a como o fai tereftalato en **17**. Sen embargo, en ausencia dunha estrutura cristalina non cabe facer maiores aseveracións ao respecto.

6.3 EXPERIMENTAL

6.3.1 Métodos de caracterización

Os puntos de fusión medíronse nun aparato dixital Gallenkamp e as análises elementais de C, H e N nun analizador Carlo Erba EA 1108. Os espectros IV rexistráronse nun espectrofotómetro Varian FT/IR 670, con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$ e os espectros de masas realizáronse nun aparato Ultraflex III TOF/TOF Bruker, con fonte de ionización MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization), utilizando DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo) como matriz e metanol como disolvente.

6.3.2 Sínteses

Todos os disolventes, compostos metálicos e ácidos carboxílicos de partida son produtos comerciais (Aldrich) de alta pureza, polo que se utilizaron sen maior purificación.

$[Zn_7(HL^3)_2(L^{3'})_2(CH_3OH)(H_2O)_2]$ (**13**)

Disólvese $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.067 g, 0.305 mmol) en 40 mL de metanol. Engádeselle $H_6L^3 \cdot H_2O$ (0.080 g, 0.153 mmol) e 15 mL de acetonitrilo e axítase durante 24 h. A disolución transparente déixase evaporando lentamente, dando lugar á formación dun sólido amarelo que se filtra a baleiro e se seca ao aire. Rendemento: 0.056 g (74% baseado en Zn). Mm: 1799.18 $g \cdot mol^{-1}$. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 46.70; H, 4.39; N, 6.54%; teórico para $C_{69}H_{74}N_8O_{21}Zn_7$: C, 45.81; H, 4.12; N, 6.19%. IV (ATR, v/cm^{-1}): 3360 (OH), 1631 (C=N), 1585 (C=O). EM (MALDI): m/z 634.5 $[Zn_2(H_3L^3)]^+$, 1331.0 $[Zn_5(HL^3)(H_2L^3)]^+$, 1392.3 $[Zn_6(L^3)(HL^3)]^+$, 1594.8 $[Zn_7(L^3)_2(L^{3'})H]^+$.

A lenta evaporación das augas nais xera cristais de $13 \cdot 1.75CH_3OH \cdot 5.75H_2O$, válidos para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

 $Cu_7(L^3)_2(OAc)_2(CH_3OH)_6$ (**14**)

Disólvese $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.061 g, 0.305 mmol) en metanol (40 mL) e engádeselle $H_6L^3 \cdot H_2O$ (0.080 g, 0.153 mmol) e 15 mL de metanol. Fórmase un aceite, que se redissolve por adición de 15 mL de acetonitrilo. A disolución obtida axítase a t.a. 24 h e déixase evaporar lentamente (48 h), precipitando un po marrón, que se filtra e se seca ao aire. Rendemento: 0.070 g (91% baseado en Cu). Mm: 1756.17 $g \cdot mol^{-1}$. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 43.64; H, 4.31; N, 6.37%; teórico para $C_{64}H_{78}Cu_7N_8O_{22}$: C, 43.77; H, 4.48; N, 6.38%. IV (ATR, v/cm^{-1}): 3422 (OH), 1632 (C=N). EM (MALDI): m/z 629.2 $[Cu_2(H_3L^3)]^+$, 690.0 $[Cu_2(H_4L^3)(OAc)]^+$, 713.2 $[Cu_2(H_3L^3)(OAc)Na]^+$, 1318.0 $[Cu_4(H_3L^3)_2(OAc)]^+$.

 $Co^{II}_2Co^{III}_2(L^3)(acac)_2(p-O_2C-C_6H_4-CO_2)(H_2O)_3$ (**15**)

Disólvese $Co(acac)_2$ (0.147 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) e engádeselle $H_6L^3 \cdot H_2O$ (0.100 g, 0.191 mmol), seguido de

6.3 Experimental

cloroformo (20 mL). A mestura quéntase lixeiramente e sobre a disolución resultante engádese ácido tereftálico (0.032 g, 0.191 mmol). A reacción reflúese durante 5 h e logo arrefríase ata temperatura ambiente. O precipitado marrón que se forma fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.051 g (31% baseado en Co). Mm: 1152.61 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 47.72; H, 4.60; N, 4.87%; teórico para C₄₅H₄₈Co₄N₄O₁₇: C, 46.89; H, 4.20; N, 4.86%. IV (ATR, v/cm⁻¹): 3303 (OH), 1630 (C=N), 1549 (COO). EM (MALDI): *m/z* 621.1 [Co^{II}Co^{III}(H₂L³)⁺], 720.1 [Co^{II}Co^{III}(H₃L³)(acac)]⁺.

Ni₂(H₃L³)(acac)(CH₃OH)₂ (**16**)

A unha disolución de Ni(acac)₂ (0.147 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) engádeselle H₆L³·H₂O (0.100 g, 0.191 mmol), xunto a 20 mL de cloroformo. A mestura axítase e quéntase lixeiramente ata obter unha disolución. Vértese ácido tereftálico (0.032 g, 0.191 mmol), formándose un sólido verdoso, e a reacción reflúese durante 5 h. A suspensión obtida arrefríase ata temperatura ambiente e o precipitado formado fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.098 g (60% baseado en H₆L³). Mm: 856.17 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 51.39; H, 4.60; N, 6.66%; teórico para C₃₄H₄₂N₄Ni₂O₁₂: C, 52.08; H, 5.36; N, 7.15%. IV (ATR, v/cm⁻¹): 3394, 3340 (OH), 1642 (C=N), 1593 (C=O_{acac}), 1391 (δCH₃). EM (MALDI): *m/z* 563.1 [Ni(H₅L³)]⁺, 619.0 [Ni₂(H₃L³)]⁺.

{[Cu₂(H₃L³)]₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)}·6H₂O (**17**·6H₂O)

Disólvese Cu(acac)₂ (0.150 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) e engádeselle H₆L³·H₂O (0.100 g, 0.191 mmol). A mestura quéntase lixeiramente e á disolución resultante engádeselle ácido tereftálico (0.032 g, 0.191 mmol). A reacción reflúese durante 5 h e logo arrefríase ata temperatura ambiente, formándose un sólido verde, que se separa por filtración a baleiro e seca ao aire. Rendemento: 0.101 g (67%, baseado en H₆L³). P.f.: > 300 °C.

Mm: 791.26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 48.19; H, 4.24; N, 7.10%; teórico para $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{22}$: C, 48.56; H, 4.57; N, 7.31%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3425 (OH), 1627 (C=N), 1583, 1452 (COO). EM (MALDI): m/z 631.5 $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^3)]^+$.

Obtéñense cristais de $\mathbf{17}\cdot 4\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adecuados para o seu estudo por difracción de RX de monocristal, por difusión de dietiléter nunha disolución de $\mathbf{17}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en dimetilformamida.

$\text{Zn}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5$ (**18**)

A unha disolución de $\text{Zn}(\text{acac})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.151 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) engádeselle $\text{H}_6\text{L}^3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.191 mmol) e 20 mL de cloroformo. A mestura axítase e quéntase lixeiramente ata obter unha disolución. Agrégase ácido malónico (0.020 g, 0.191 mmol) e a mestura reflúese durante 5 h e logo déixase arrefriar a temperatura ambiente. O precipitado amarelo formado fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.118 g (86% baseado en Zn). P.f.: > 300 °C. Mm: 954.14 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 37.63; H, 3.50; N, 5.68%; teórico para $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Zn}_4$: C, 37.76; H, 3.80; N, 5.87%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3360 (OH), 1632 (C=N), 1585, 1451 (COO). EM (MALDI): m/z 634.5 $[\text{Zn}_2(\text{H}_3\text{L}^3)]^+$, 1266.0 $[\text{Zn}_4(\text{HL}^3)(\text{H}_4\text{L}^3)]^+$, 1331.0 $[\text{Zn}_5(\text{HL}^3)(\text{H}_2\text{L}^3)]^+$, 1394.9 $[\text{Zn}_6(\text{L}^3)(\text{HL}^3)]^+$, 1496.8 $[\text{Zn}_6(\text{HL}^3)(\text{H}_2\text{L}^3)(\text{mal})]^+$, 1560.8 $[\text{Zn}_7(\text{HL}^3)(\text{L}^3)(\text{mal})]^+$.

$[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**19**)

A unha disolución de $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0.147 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) engádeselle $\text{H}_6\text{L}^3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.191 mmol) e 20 mL de cloroformo. A mestura axítase ata obter unha disolución. A esta engádeselle ácido malónico (0.020 g, 0.191 mmol) e reflúese durante 5 h. A disolución resultante evapórase lentamente e o sólido marrón formado fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.111 g (77% baseado en Co). P.f.: > 300 °C. Mm: 1012.39 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 38.93; H, 4.28; N, 5.08%; teórico para $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{Co}_4\text{N}_4\text{O}_{18}$: C, 39.15; H, 3.58; N, 5.53%.

6.3 Experimental

IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3226 (OH), 1633 (C=N), 1579 (COO). EM (MALDI): m/z 619.6 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^3)]^+$.

$\text{Ni}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CH}_3\text{OH})$ (**20**)

A unha disolución de $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.147 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) engádeselle $\text{H}_6\text{L}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.191 mmol) xunto a 20 mL de cloroformo. A mestura axítase e quéntase lixeiramente ata obter unha disolución. Vértese ácido malónico (0.020 g, 0.191 mmol) e a mestura reflúese durante 5 h, obténdose unha disolución. A disolución déixase evaporar e ao cabo dunha semana recóllese por filtración o sólido formado e sécase ao aire. Rendemento: 0.081 g (58% baseado en Ni). P.f.: > 300 °C. Mm: 977.46 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 37.33; H, 3.99; N, 5.00%; teórico para $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}_4\text{O}_{17}$: C, 38.09; H, 4.33; N, 5.73%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3217 (OH), 1636 (C=N), 1569 (COO). EM (MALDI): m/z 751.8 $[\text{Ni}_4(\text{L}^3)(\text{OH})]^+$, 1001.6 $[\text{Ni}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6\text{Na}]^+$.

$\text{Cu}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ (**21**)

A unha disolución de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (0.150 g, 0.572 mmol) en metanol (40 mL) engádeselle $\text{H}_6\text{L}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.191 mmol) e cloroformo (20 mL). A mestura axítase e quéntase lixeiramente ata obter unha disolución. Vértese o ácido malónico (0.020 g, 0.191 mmol) e a reacción reflúese durante 5 h. A suspensión obtida arrefríase e o sólido formado recóllese por filtración a baleiro e deixase secar ao aire. Rendemento: 0.113 g (85% baseado en Cu). P.f.: > 300 °C. Mm: 924.80 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 40.08; H, 3.48; N, 5.96%; teórico para $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_{13}$: C, 20.22; H, 3.67; N, 6.05. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3263 (OH), 1633 (C=N), 1601, 1590 (C=O). EM (MALDI): m/z 629.7 $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^3)]^+$, 693.1 $[\text{Cu}_3(\text{HL}^3)]^+$, 1259.1 $[\text{Cu}_4(\text{HL}^3)(\text{H}_3\text{L}^3)]^+$.

6.3.3 Difracción de RX

Obtivéronse cristais aptos para a difracción de raios X de monocristal de **13**·1.75CH₃OH·5.75H₂O e **17**·4DMF·2H₂O, tal como se comentou anteriormente. Os principais parámetros experimentais da recollida e o tratamento dos datos móstranse na táboa 6.3.

Táboa 6.3. Datos cristalográficos e condicións na determinación das estruturas de **13**·1.75CH₃OH·5.75H₂O e **17**·4DMF·2H₂O.

	13 ·1.75CH ₃ OH·5.75H ₂ O	17 ·4DMF·2H ₂ O
Fórmula	C _{70.75} H ₆₈ N ₈ O _{28.50} Zn ₇	C ₇₄ H ₉₀ Cu ₄ N ₁₂ O ₂₂
Peso molecular	1943.92	1753.78
Sistema cristalino	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Grupo espacial	Monoclínico	Monoclínico
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073
Tamaño do cristal(mm ³)	0.20 × 0.17 × 0.06	0.22 × 0.13 × 0.03
Cor, forma	Amarelo, lámina	Verde, lámina
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	19.4768(4)	11.7595(4)
<i>b</i> (Å)	17.7916(3)	16.4349
<i>c</i> (Å)	23.6370(5)	21.8019(7)
α (°)	90	90
β (°)	105.4900(10)	98.828(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	7893.3(3)	4163.7(2)
<i>Z</i>	4	2
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	2.177	1.090
Nº total de refl. medidas	134104	50714
Reflexións únicas	13868	7613 [R _{int} = 0.0806]
Datos / rest. / param.	13868 / 0 / 1073	7613/ 0 / 540
Índices R [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.1010 wR ₂ = 0.2964	R ₁ = 0.0522 wR ₂ = 0.1142
Índices R (todos os datos)	R ₁ = 0.1757 wR ₂ = 0.3366	R ₁ = 0.1031 wR ₂ = 0.1298

6.3 Experimental

A toma de datos das estruturas levouse a cabo a 100 K, nun difractómetro Bruker Kappa APEXII CCD. Aplicouse unha corrección de absorción empírica (SADABS).⁹ As estruturas resolvéronse mediante unha combinación de métodos estándar directos, usando SIR-2008¹⁰ e refináronse por técnicas de Fourier baseadas en F^2 , utilizando o paquete de programas SHELX-2013.¹¹ Todos os átomos con ocupación completa, excepto os de hidróxeno, refináronse anisotropicamente. Mentres que os átomos desordenados, ou aqueles pertencentes a solvatos con baixo índice de ocupación tratáronse isotropicamente. Os átomos de hidróxeno unidos a átomos de carbono incluíronse en posicións calculadas, con U_{eq} dependentes dos mesmos. Os átomos de hidróxeno unidos a átomos de osíxeno ou nitróxeno de moléculas non desordenadas, e con índices de ocupación completo, e/ou susceptibles de participar nos respectivos esquemas de enlace de H, foron localizados no mapa de Fourier e, ou ben foron refinados anisotópicamente, ou con U_{eq} dependentes daqueles átomos aos que están unidos.

No caso de **13**·1.75CH₃OH·5.75H₂O, cabe resaltar o alto desorde observado tanto na propia molécula de complexo como para as moléculas de solvatación, acompañado dunha grande dispersión de carga residual. En canto ao complexo, puido modelizarse correctamente o desorde para un dos átomos de zinc en tres posicións próximas (Zn3), e un dos aneis de catecol (C100-C105), neste caso en dúas posicións (con índices de ocupación de 59 e 41%). No caso do anel C200-C205, aínda que en principio se podían resolver claramente dúas posicións (con índices de ocupación de 86 e 14%), cos sucesivos ciclos de refinamento este modelo desestabilizase. Por esta razón, o tratamento final foi anisotrópico, aínda que resulta patente o seu desorde. Tamén se modelizou o desorde dunha das cadeas etilénicas (C207-C208, con ocupacións do 59 e 41%). Ademais, as moléculas de auga coordinadas aos átomos

Zn2 e Zn3 tamén se atopan desordenadas en varias posicións (75 e 25%, para Zn1 e 25%, 25%, 25% e 25%, para Zn2).

Con estes índices de ocupación, proximidade dos átomos, desorde e dispersión de carga, non foi posible a localización dos átomos de H das moléculas de auga coordinadas, nin tampouco das de solvato. Pola contra, si se atribuíron os átomos de H das moléculas de metanol situándoos en posicións calculadas de acordo coa densidade electrónica próxima, e con parámetros térmicos dependentes dos átomos aos que se unen. Neste caso, un intento de tratamento coa rutina SQUEEZE,¹² non ofreceu mellores resultados.

Esta última rutina si que foi aplicada no caso de **17**·4DMF·2H₂O, onde este procedemento mellorou sensiblemente o resultado final, pois a aplicación desta rutina levou a mellorar o R_1 final de 0.0774 a 0.0522. Nesta estrutura xa se modelizara previamente desorde en dúas moléculas de solvatación de DMF. Con este tratamento dos datos de difracción eliminouse a desorde do disolvente contido nun baleiro, probablemente relacionado cunha molécula adicional de metanol, tamén utilizado na síntese, pois os catro ocus eliminados supoñen uns 110 Å³, podendo serlles asignados uns 36 electróns a cada un.

6.4 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Fondo, A. M. García-Deibe, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, A. L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4746-4750.
2. M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, M. R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.*, 2004, 2135-2141.
3. (a) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, A. L. Llamas-Saiz, *Dalton Trans.*, 2006, 4260-4270.
(b) M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 247-257.

6.4 Bibliografía

4. M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, M. Corbella, M. S. El-Fallah, J. Cano, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2006, 4905-4913.
5. M. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Arangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 31-42.
6. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
7. C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. Hernández Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1363-1370.
8. M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 2376-2384 e referencias.
9. SADABS: Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996.
10. M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 381-388.
11. G. M. Sheldrick, *Appl. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.
12. P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.*, 1990, **A46**, 194-201.

COMPOSTOS

DERIVADOS DE H₄L⁴

No capítulo anterior comprobouse que H₆L³ ten capacidade para formar metaloligandos e/ou bloques polinucleares, que se poden utilizar como nodos, obténdose por calquera das vías complexos de alta nuclearidade. Sen embargo, a baixa cristalinidade dos compostos obtidos fixo que os resultados non fosen todo o satisfactorios que cabería esperar. Por dito motivo, ensaiouse a síntese dun novo ligando polidentado, esperando esta vez ter máis éxito na obtención e determinación da estrutura de complexos polinucleares discretos e/ou polímeros de coordinación. Así, deseñouse o novo ligando base de Schiff H₄L⁴ (esquema 3.3, páxina 44), o cal é un derivado de salpen (*N,N'*-bis(saliciliden)-1,3-propanodiamina), cun grupo -COOH adicional en cada anel aromático, en posición meta co grupo hidroxilo do anel. Esta base de Schiff contén un oco interno N₂O₂, con capacidade para aloxar un catión metálico de tamaño axeitado, xerando así un metalotectón con grupos carboxílicos libres. Estes grupos están situados o suficientemente lonxe do oco N₂O₂ como para que o complexo poida actuar potencialmente como metaloligando cara outro centro metálico. Tamén se debe recordar

7.1 Complexos con relación molar metal:ligando 1:1

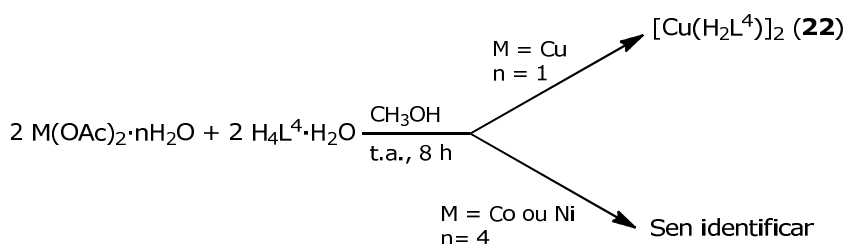
que, como xa se discutiu no capítulo 1, este tipo de metalotectons permite habitualmente formar redes extendidas (1-, 2 ou 3D) por enlace de hidróxeno a partir do bloque inicial.

Neste traballo estudouse a influencia da estequiometría da reacción metal:H₄L⁴, o pH e o efecto dos anións presentes no medio sobre os produtos finais obtidos, o que permitiu analizar tamén as posibilidades de actuación como metaloligando e de expansión da rede por enlace de hidróxeno dos derivados de H₄L⁴ con cobalto, níquel e cobre. Os resultados obtidos descríbense a continuación.

7.1 COMPLEXOS CON RELACIÓN MOLAR METAL:LIGANDO 1:1

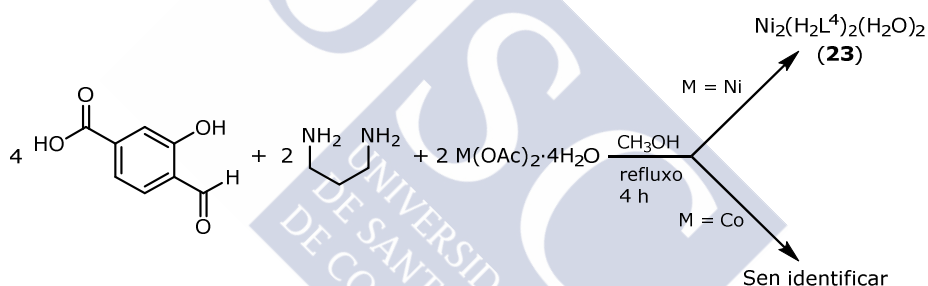
7.1.1 Sínteses

Estudouse a interacción de H₄L⁴·H₂O con acetato de cobalto(II), níquel(II) e cobre(II) en relación molar metal:ligando 1:1, tal como se resume no esquema 7.1. As reaccións leváronse a cabo en condicións moi suaves (temperatura ambiente e ausencia de bases adicionais no medio) para reducir o número de especies en disolución. Acadáronse resultados dispares en función dos catións metálicos empregados. Así, a síntese directa leva á obtención do composto dinuclear **22** para cobre, mentres que para níquel e cobalto non foi posible illar os complexos homólogos.



Esquema 7.1. Síntese directa a partir de H₄L⁴·H₂O e acetatos metálicos.

Dado que a síntese directa entre o ligando e o sal metálico non permitiu obter os compostos desexados para níquel e cobalto, recorreuse á síntese plantilla (*template*), tal como se amosa no esquema 7.2. Neste segundo intento, partiuse dos reactivos individuais requiridos para a síntese do ligando, xunto ao sal metálico, en relacións molares aldehido:diamina:metal 4:2:2, e en condicións máis enérxicas (maior temperatura) que as anteriores. Os estudos para a caracterización dos sólidos procedentes destas sínteses levan á inequívoca identificación do composto dinuclear de níquel **23**. De novo, o intento de síntese do composto de cobalto non deu os froitos esperados e o po obtido non se puido caracterizar correctamente.

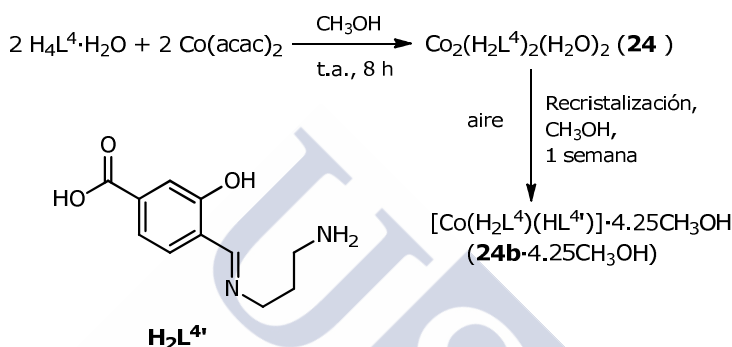


Esquema 7.2. Síntese plantilla para derivados de Ni e Co con H_4L^4 .

Tralos desafortunados resultados con Co^{2+} , nun último intento de illar o correspondente complexo, repetiuse a síntese directa indicada no esquema 7.1, pero empregando $\text{Co}(\text{acac})_2$ en vez do correspondente acetato como reactivo (esquema 7.3). Escolleuse este composto metálico de partida porque o propio acetilacetonato é máis básico que acetato e, por conseguinte, esperábase unha maior solubilización do ligando $H_4L^4 \cdot H_2O$ en metanol, tal como se corroborou experimentalmente. Deste xeito, foi posible illar o complexo desexado **24**. Sinalar que este é inestable en disolución por longo tempo, e os intentos de recristalización do mesmo en metanol levan á obtención

7.1 Complexos con relación molar metal:ligando 1:1

do subproduto **24b**·4.25CH₃OH, baixo a forma de monocristais aptos para o seu estudo por difracción de RX. O illamento de **24b**·4.25CH₃OH amosa que **24** é inestable en disolución, por dous motivos: 1) a oxidación aérea de Co^{II} a Co^{III}; 2) a hidrólise parcial da base de Schiff, que conduce á formación do novo ligando asimétrico H₂L^{4'} (esquema 7.3).



Esquema 7.3. Síntese do composto Co₂(H₂L⁴)₂(H₂O)₂.

7.1.2 Caracterización dos compostos

Os principais datos procedentes da caracterización dos complexos recóllense no apartado experimental 7.4.2. Os tres compostos (**22-24**) caracterizáronse mediante análise elemental, espectroscopia IV e espectrometría de masas. O composto **22** obtívose baixo a forma de monocristais por evaporación lenta das augas nais da reacción, polo que tamén se caracterizou mediante difracción de raios X de monocristal e estudos magnéticos. Para o subproduto **24b**·4.25CH₃OH unicamente se levou a cabo a súa caracterización cristalográfica.

7.1.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV dos complexos rexistráronse na rexión dos 400 aos 4000 cm⁻¹. A asignación das principais bandas recollese no

apartado experimental 7.4.2. A modo de exemplo, amósase o espectro IV de **23** na figura 7.1.

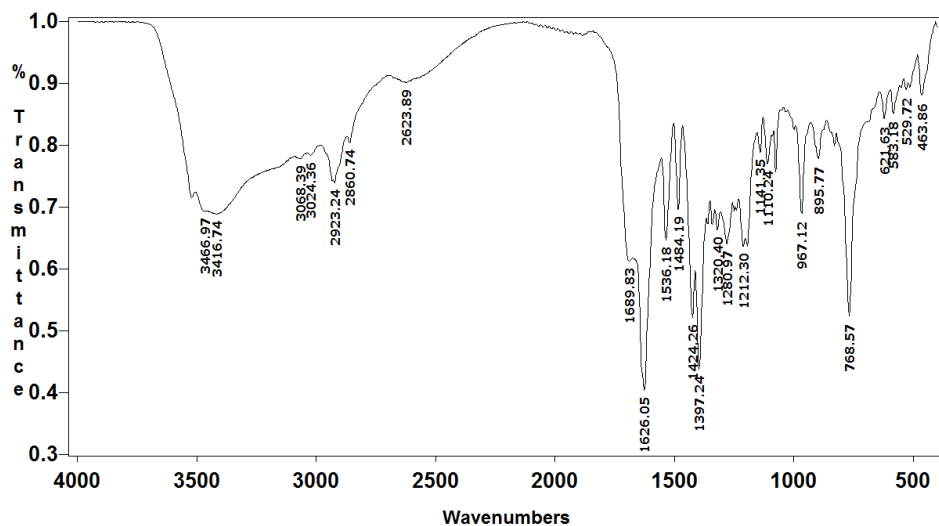


Figura 7.1. Espectro IV de **23**.

Destes espectros infravermellos débese destacar o seguinte:

1. A existencia dunha banda ancha centrada sobre 3400 cm^{-1} para **23** e **24**, que se asigna á vibración de tensión $\nu(\text{OH})$, de acordo coa presenza de auga nos complexos. Ademais, esta banda oculta o sinal correspondente ás vibracións dos grupos OH carboxílicos.¹ Estes últimos distínguense con claridade no espectro do complexo anhidro **22**, no cal se observa unha banda máis aguda a 3185 cm^{-1} .
2. Unha banda intensa en torno a 1700 cm^{-1} para **22-24**, típica de vibracións dos grupos carboxilato protonados.²
3. Obsérvase, ademais, unha banda sobre 1620 cm^{-1} para os tres complexos, correspondente á vibración de tensión do grupo imínico. Esta banda atópase desprazada ca. 10 cm^{-1} a número de onda menor con respecto ao ligando libre, de acordo coa coordinación da base de Schiff ao metal a través dos nitróxenos azometínicos.

Difracción de raios X de monocristal

Obtivéronse cristais válidos para o seu estudo por difracción de raios X de **22** e **24b**·4.25CH₃OH, segundo os procedementos descritos no apartado experimental 7.4.2.

22

Na figura 7.2 móstrase unha representación de elipsoides de **22**. As principais distancias e ángulos de enlace recóllense na táboa 7.1.

22 é un dímero centrosimétrico de fórmula estequiométrica [Cu(H₂L⁴)]₂. A unidade asimétrica consta dun único monómero [Cu(H₂L⁴)]. Nel, o átomo de cobre (Cu1) atópase unido a catro átomos dadores (N₂O₂) dun ligando base de Schiff bidesprotonado (H₂L⁴)²⁻. Pero ademais, o centro metálico coordínase a un átomo de osíxeno fenólico (O1#1), pertencente ao ligando dunha segunda molécula [Cu(H₂L⁴)], xerada por un centro de inversión. Así, ámbolos dous ións de cobre atópanse ponteados a través de dous átomos de osíxeno fenolato, dando lugar a un metalociclo Cu₂O₂, cunha distancia Cu...Cu de 3.2522(10) Å.

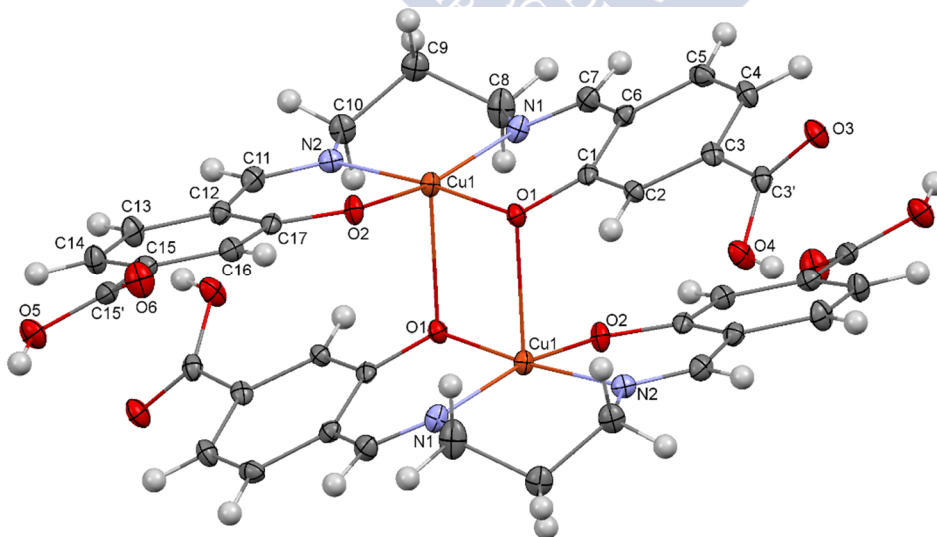


Figura 7.2. Representación de elipsoides (50% de probabilidade) de **22**.

Táboa 7.1. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace ($^\circ$) para **22**.*

Cu1—O2	1.9393(17)	Cu1—N2	2.010(2)
Cu1—O1	1.9443(16)	Cu1—O1 ^{#1}	2.380210(17)
Cu1—N1	1.975(2)	Cu1...Cu1	3.2522(10)
O2—Cu1—O1	82.14(7)	O2—Cu1—O1 ^{#1}	90.12(7)
O2—Cu1—N1	162.18(8)	O1—Cu1—O1 ^{#1}	82.95(7)
O1—Cu1—N1	90.83(8)	N1—Cu1—O1 ^{#1}	105.31(7)
O2—Cu1—N2	90.84(8)	N2—Cu1—O1 ^{#1}	94.61(7)
O1—Cu1—N2	172.54(8)	Cu1—O1—Cu1 ^{#1}	97.05(7)
N1—Cu1—N2	96.62(8)		

^{#1} -x+2, -y, -z+1. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluíndo o enlace de H, recóllense na táboa 7.1 do CD que se adxunta.

Como resultado, os átomos de cobre están nun ambiente N_2O_3 , cunha xeometría de pirámide de base cadrada distorsionada, tal como reflexa o valor de 0.17 para o índice de trigonalidade τ .³ As distancias Cu-O e Cu-N e os ángulos na contorna dos dous átomos de cobre están de acordo coa xeometría proposta,⁴ cos átomos de osíxeno O1 e O1^{#1} ocupando o vértice apical de cada unha das pirámides. Polo tanto, ámbalas dúas pirámides comparten unha arista basal-apical. Ademais, as distancias Cu-O1 e Cu-O1^{#1} (táboa 7.1) mostran a asimetría da ponte Cu-O_{fenolato}-Cu, con ángulos Cu-O-Cu de ca. 97 $^\circ$.

Os metalotectóns $[Cu(H_2L^4)]_2$ dan lugar a un complexo esquema de enlace de hidróxeno, que expande as moléculas iniciais nunha rede 3D. Neste esquema só se atopan implicados tres átomos de osíxeno dos grupos carboxílicos non desprotonados de cada ligando (O3, O4 e O5) e os átomos de osíxeno fenólico non ponte de cada base de Schiff (O2) (táboa 7.2, figura 7.3). Así, os átomos de osíxeno protonados de ambas funcións carboxílicas de cada ligando actúan como dadores de enlace de hidróxeno: un deles (O5) cara un

átomo de osíxeno carbonílico dunha función carboxílica dunha molécula veciña (O3^{#3}), e o outro (O4) cara un átomo de osíxeno

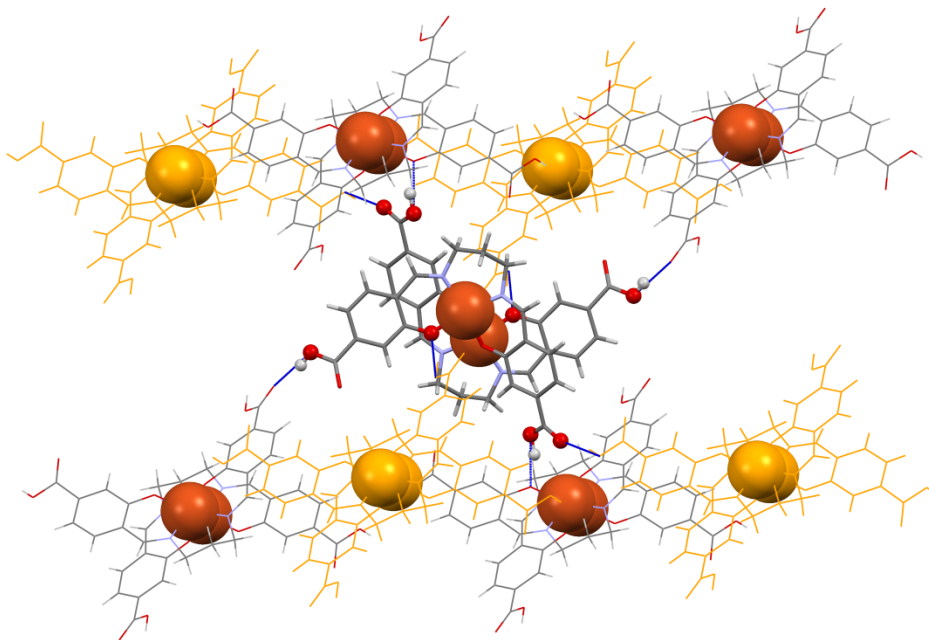


Figura 7.3. Representación do esquema de enlace de hidróxeno para **22**. Os enlaces de hidróxeno están coloreados en azul. Cada molécula do complexo actúa como H-dador cara outros catro complexos (amarelo) e adicionalmente, como H-aceptor cara outras catro moléculas de complexo (vermello). Soamente os átomos de H e O da molécula orixinal participantes en enlaces H se representan como bólas, ao igual que os átomos de cobre, para maior claridade.

Táboa 7.2. Principais parámetros de enlace de hidróxeno (Å, °) para **22**.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O4—H4A...O2 ^{#2}	0.99	1.56	2.502(2)	159
O5—H5A...O3 ^{#3}	0.85	1.80	2.638(2)	167

^{#2} *x*, -*y*-1/2, *z*+1/2; ^{#3} *x*+1, -*y*-1/2, *z*-1/2.

fenólico dun segundo bloque ($O2^{\#2}$). Do mesmo xeito, o átomo de osíxeno fenólico $O2$ e o átomo de osíxeno carboxílico $O3$ actúan como aceptores de enlace de hidróxeno fronte a dous átomos de osíxeno protonados de funcións carboxílicas pertencentes a outros dous bloques $[Cu(H_2L^4)]_2$ diferentes. Isto leva a que cada ligando promova catro interaccións por enlace de hidróxeno, o que significa que cada nodo dinuclear $[Cu(H_2L^4)]_2$ establece enlace de hidróxeno con oito complexos $[Cu(H_2L^4)]_2$ veciños diferentes, o que expande o metalotectón inicial nunha rede 3D (figura 7.3).

24b·4.25CH₃OH

A figura 7.4 mostra unha representación de elipsoides para **24b**. A táboa 7.3 recolle as principais distancias e ángulos de enlace.

A cela unidade de **24b·4.25CH₃OH** contén complexos mononucleares $[Co(H_2L^4)(HL^{4'})]$ e metanol como solvato. En $[Co(H_2L^4)(HL^{4'})]$ (**24b**), o ión Co^{III} está coordinado á base de Schiff $(H_2L^4)^{2-}$, a cal actúa como dador tetradentado N_2O_2 a través dos nitróxenos imínicos e os osíxenos fenólicos. Ademais, o cobalto únese ao ligando $(HL^{4'})^-$, que actúa como bidentado quelato a través dos átomos $N_{imínico}$ ($N21$) e $O_{fenólico}$ desprotonado ($O21$). Polo tanto, os grupos carboxilato protonados de $(H_2L^4)^{2-}$, así como o átomo de nitróxeno amínico ($N22$) e o ácido carboxílico pertencente a $(HL^{4'})^-$, permanecen sen coordinar. Como resultado, o cobalto atópase nun ambiente N_3O_3 , con xeometría octaédrica distorsionada. As distancias e ángulos de enlace están de acordo coa xeometría proposta e co estado de oxidación +3 para o ión cobalto,⁵⁻⁹ demostrando a súa oxidación aerobia a partir da mostra inicial.

Neste punto débese resaltar que a conformación adoptada por $(H_2L^4)^{2-}$ difire claramente da que adopta en **22**, onde mostra unha disposición *trans* case planar,⁵⁻⁶ cos átomos dadores coordinados ao ión metálico no plano basal. No caso de **24b·4.25CH₃OH**, a base de Schiff tetradentada adopta disposición *cis*- β (figura 7.5).

7.1 Complexos con relación molar metal:ligando 1:1

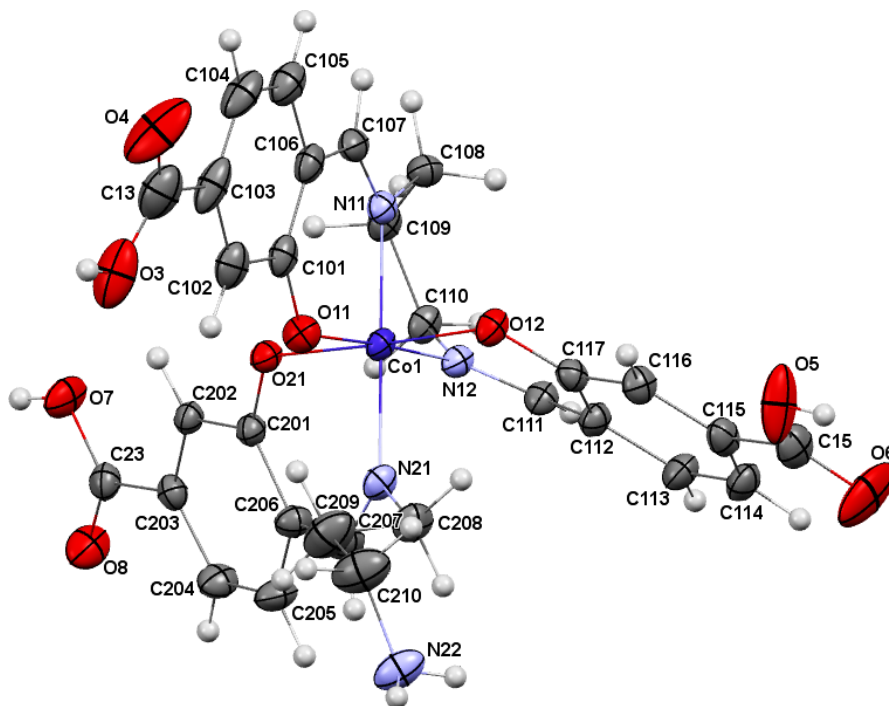


Figura 7.4. Representación ORTEP (50% de probabilidade) para **24b**.

Táboa 7.3. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace (°) para **24b**·4.25CH₃OH.*

Co1—O11	1.894(3)	Co1—N12	1.930(3)
Co1—O12	1.910(2)	Co1—N11	1.932(3)
Co1—O21	1.912(2)	Co1—N21	1.963(3)
O11—Co1—O12	90.15(11)	O21—Co1—N11	90.44(11)
O11—Co1—O21	87.54(11)	N12—Co1—N11	89.06(13)
O12—Co1—O21	177.02(11)	O11—Co1—N21	85.03(12)
O11—Co1—N12	176.88(12)	O12—Co1—N21	90.87(12)
O12—Co1—N12	91.85(12)	O21—Co1—N21	90.81(12)
O21—Co1—N12	90.53(11)	N12—Co1—N21	92.54(13)
O11—Co1—N11	93.41(12)	N11—Co1—N21	177.96(12)
O12—Co1—N11	87.81(12)		

* Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluíndo o enlace de H, atópanse incluídos na táboa 7.3 do CD que se adxunta.

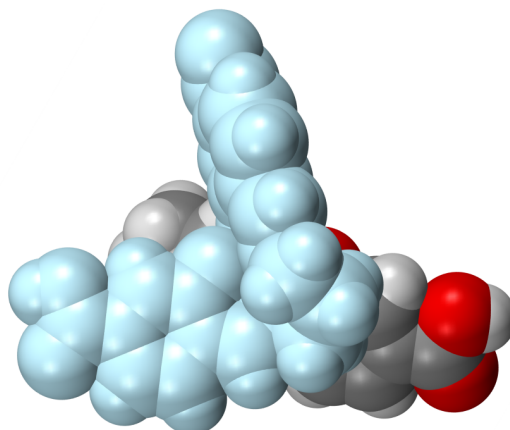


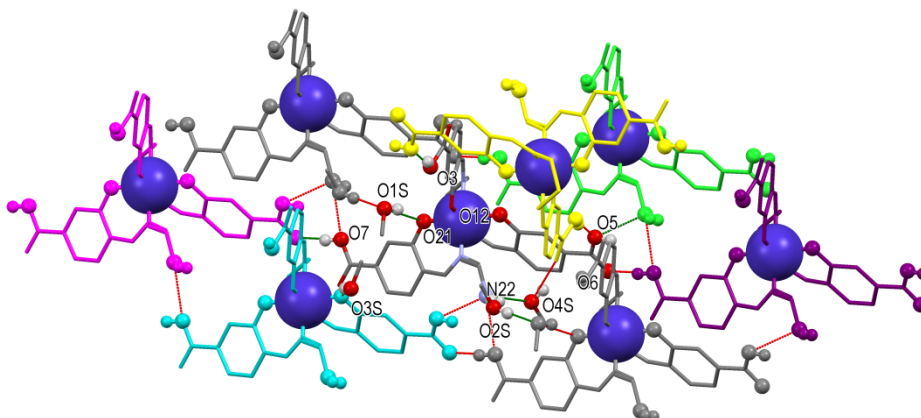
Figura 7.5. Diagrama de bólas de **24b**·4.25CH₃OH, amosando o plegamento *cis*- β de $(H_2L^4)^{2-}$, o cal aparece en azul para unha mellor visualización.

Esta disposición do ligando conduce a un produto quiral, existindo unha mestura racémica de ámbolos dous enantiómeros Δ e Λ na rede cristalina,¹¹ posto que o grupo espacial é centrosimétrico (*P*-1). Esta configuración *cis*- β , aínda que publicada por primeira vez fai anos,⁵ é pouco común para complexos do tipo Co^{III}-salen,^{5-6,8-9} especialmente para compostos non organometálicos.⁸⁻⁹

Ademais destas características estruturais descritas, o composto mononuclear **24b**·4.25CH₃OH actúa como metalotectón no crecemento dun sólido 3D por enlace de hidróxeno. Desta maneira, este composto tamén mostra un complexo esquema de enlace de hidróxeno (figura 7.6, táboa 7.4), no cal están implicados a amina primaria non coordinada e os tres grupos carboxílicos, xunto ao átomo de osixeno fenólico de $(HL^4)^-$ e o solvato metanol.

Coa intención de simplificar a comprensión deste esquema de enlace de hidróxeno sumamente complicado, soamente se considerarán enlaces de hidróxeno clásicos, con átomos de N e O como dadores e aceptores a distancias menores de 3 Å. Co mesmo propósito, só se terá en conta a compoñente maioritaria dalgúns enlaces de hidróxeno bifurcados.¹⁰

7.1 Complexos con relación molar metal:ligando 1:1



Esquema 7.6. Representación de bólas e barras da trama de enlace de hidróxeno de **24b**·4.25CH₃OH. Os enlaces de hidróxeno clásicos máis significativos representáanse como liñas de puntos verdes (H-dador) ou vermellas (H-aceptor). Os átomos de H e O implicados no enlace de H débúxanse como bólas ao 70%. As moléculas xeradas por simetría coloreáronse de distinto xeito.

Táboa 7.4. Principais parámetros de enlace de hidróxeno (Å, °) para **24b**·4.25CH₃OH.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O3—H3A···O5 ^{#2}	0.83	1.82	2.614(5)	161
O5—H5···N22 ^{#3}	0.84	2.11	2.734(5)	131
O5—H5···O7 ^{#4}	0.84	2.66	3.338(4)	139
O7—H7···O6 ^{#5}	0.84	1.73	2.553(4)	167
N22—H22B···O2S	0.92	1.88	2.788(5)	170
N22—H22A···O4S	0.87	1.90	2.732(6)	161
O1S—H1S···O21	0.84	1.95	2.762(4)	164
O2S—H2S···O1S ^{#6}	0.84	1.86	2.704(4)	177
O3S—H3S···O12 ^{#7}	0.84	2.17	2.972(5)	160
O3S—H3S···O11 ^{#7}	0.84	2.68	3.279(5)	130
O4S—H4S···O4 ^{#2}	0.84	1.99	2.763(6)	152

^{#2} -x+2, -y+1, -z; ^{#3} x+1, y, z; ^{#4} x+1, y+1, z; ^{#5} x-1, y-1, z; ^{#6} x, y+1, z; ^{#7} x-1, y, z.

Deste xeito, a molécula de complexo orixinal actúa como dador de enlace de hidróxeno cara outras catro, pero tamén como aceptor de hidróxeno. Así, o átomo de osíxeno protonado de cada residuo carboxílico de $(H_2L^4)^{2-}$ é un dador de enlace de hidróxeno: i) cara un grupo carboxílico dun nodo veciño ($O3 \cdots O5^{\#2}$); ii) bifurcado, cara o grupo amino doutra molécula de complexo próxima ($O5 \cdots N22^{\#3}$) e cara outro grupo carboxílico ($O5 \cdots O7^{\#4}$) correspondente a un metalotectón diferente. Ao mesmo tempo, o osíxeno protonado do grupo carboxílico de $(HL^4)^-$ é tamén un dador de hidróxeno para un átomo de osíxeno carboxílico dun cuarto tectón ($O7 \cdots O6^{\#5}$). Ademais, N22 interactúa con dúas moléculas de metanol (O2S e O4S). Á súa vez, O2S conduce a unha interacción intermolecular con outro solvato ($O1S^{\#6}$), o cal interactúa co átomo de osíxeno fenólico ($O21^{\#6}$) dunha nova molécula de complexo, polo que conecta o bloque inicial cun quinto nodo mononuclear.

Por outra parte, o complexo orixinal tamén mostra outras interaccións como aceptor de enlace de hidróxeno. Así e todo, aínda que existen un maior número de contactos, soamente hai dúas interaccións deste tipo que contribúen a expandir a rede: unha delas é un enlace de hidróxeno directo entre N22 e o átomo de osíxeno carboxílico O5 dunha sexta molécula de **24b** e a outra é mediada polo solvato metanol O1S. Así, o metanol solvato O2S, ligado a N22, e ambos pertencentes a unha sétima unidade, interactúa con O1S, o cal á súa vez establece enlace de hidróxeno co osíxeno fenólico O21 do monómero da unidade asimétrica.

Como resultado desta trama de enlace de hidróxeno extremadamente complicada, o bloque inicial interactúa directamente por enlace de hidróxeno con outros cinco, e vía ponte de dúas moléculas de metanol solvato (O2S, O1S), con dous bloques mononucleares adicionais. Como consecuencia, a molécula **24b** pertencente á unidade asimétrica interactúa de tal forma que $[Co(H_2L^4)(HL^4)]$ está conectado a outras sete moléculas veciñas,

como se mostra na figura 7.6, dando lugar a unha ensamblaxe compacta, que transforma o bloque inicial nunha rede 3D.

Estudos magnéticos

Estudouse o comportamento magnético dependente da temperatura de **22**, no intervalo 2-300 K, e baixo campos magnéticos aplicados de 500 G (2-30 K) e 10000 G (30-300 K). Unha representación do comportamento da mostra na forma de $\chi_M T$ vs T móstrase na figura 7.7. O valor de $\chi_M T$ a 300 K ($0.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) está próximo ao que cabería esperar para dous ións illados Cu^{II} con $g = 2.0$ ($0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Este valor decrece segundo baixa a temperatura, o que indica un acoplamento antiferromagnético intramolecular.

Os datos experimentais axustáronse mediante o programa MAGPACK,¹¹ baseado no Hamiltoniano de espín $H = -\sum J_{ij} S_i S_j$. Empregouse neste caso un modelo dunha soa J (figura 7.8), que incorpora adicionalmente o parámetro TIP .

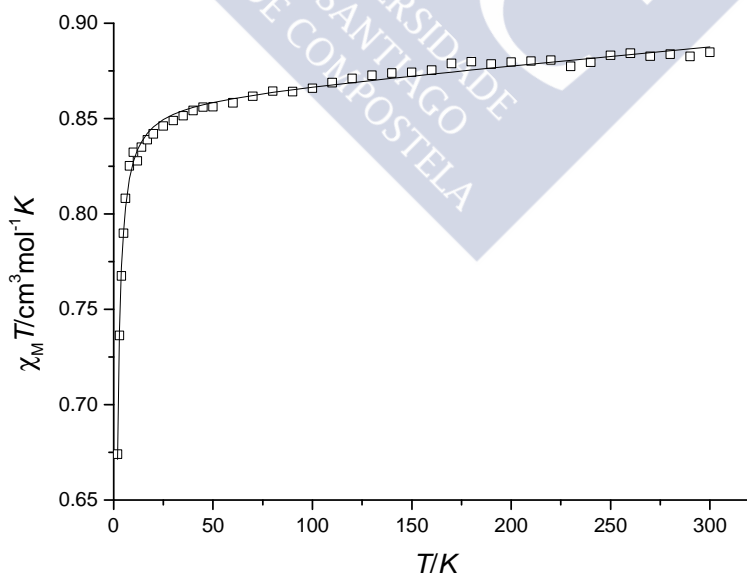


Figura 7.7. Representación $\chi_M T$ vs T para o composto **22**: □: datos experimentais; liña sólida: mellor axuste.

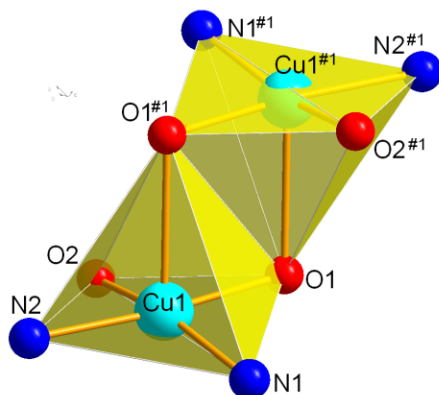


Figura 7.8. Representación de bólas e paus do poliedro de coordinación de **22**, amosando as vías de intercambio magnético.

O mellor axuste dos datos con este modelo proporcionou os seguintes valores dos parámetros: $2J = -1.04 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.14$ e $TIP = 9.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ($R = 1.19 \times 10^{-5}$).

Tentouse comparar o valor de $2J$ obtido con aqueles descritos na bibliografía, co fin de comprobar a coherencia dos parámetros magnéticos calculados. Neste senso débese sinalar que as propiedades magnéticas de complexos dinucleares de cobre(II), dobremente ponteados no plano ecuatorial por átomos de osíxeno fenólico, son ben coñecidas, xa que foron amplamente estudadas.¹²⁻¹⁴ Destes estudos, dedúcese unha correlación lineal entre o valor de $2J$ e o ángulo Cu-O-Cu,¹² de tal xeito que todos os exemplos descritos ata o momento mostran sempre un forte ou moderado acoplamento antiferromagnético. No noso caso particular, o ángulo Cu-O-Cu, próximo aos 97° , claramente debería promover un forte acoplamento antiferromagnético.¹²⁻¹⁴ Non obstante, non se debe esquecer que en **22** os osíxenos fenólicos ponte ocupan posicións basal-apical das pirámides de base cadrada (figura 7.8). Polo tanto, considerando que os orbitais magnéticos para o Cu^{II} nun ámbito xeométrico de pirámide de base cadrada ($d_{x^2-y^2}$) se atopan nos respectivos planos basais, esta vía de superintercambio debería transmitir unha interacción pequena

7.1 Complexos con relación molar metal:ligando 1:1

(ferro-¹⁵ ou antiferromagnética¹⁵⁻¹⁶) ou nula.¹⁷ Isto está de acordo co reducido valor de $2J$ atopado para **22**, polo cal este valor calculado é consistente co que cabería esperar e non merece maior consideración.

7.1.2.2 Estudos en disolución

Espectrometría de masas

Registráronse os espectros de masas ESI⁺ de **22-24**. Os principais picos dos espectros resúmense na sección 7.4.2. O espectro de **23** inclúese como figura 7.9, a modo de exemplo.

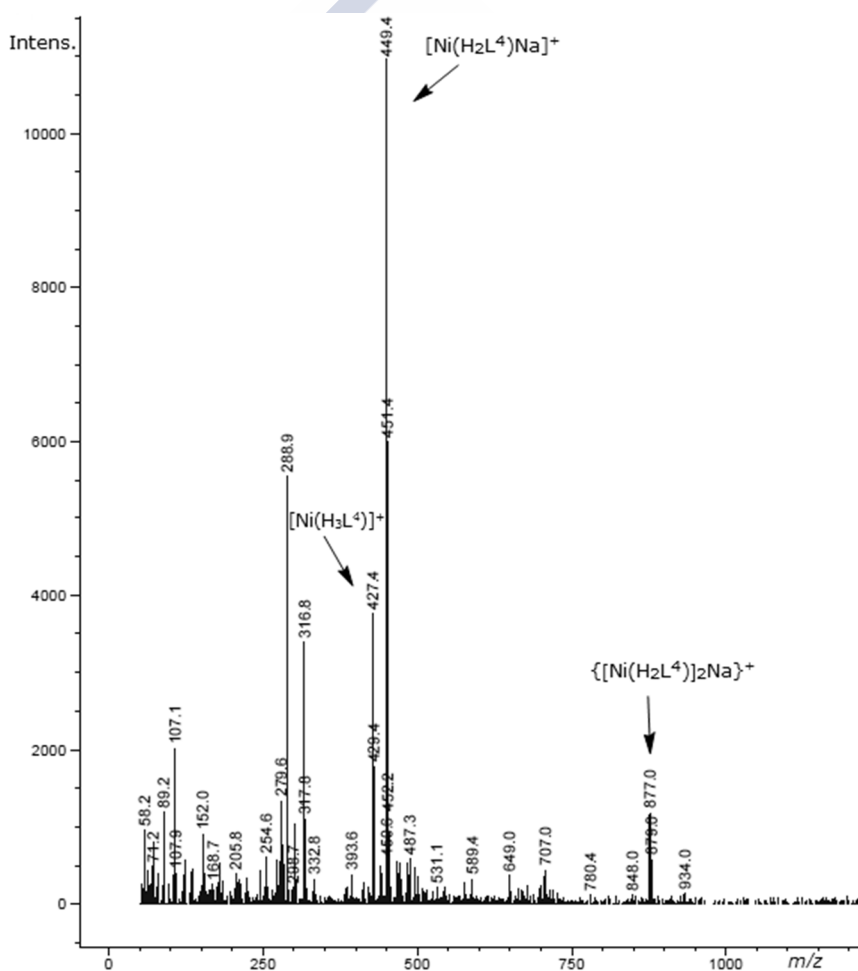


Figura 7.9. Espectro de masas ESI⁺ de **23**.

Dos resultados obtidos mediante esta técnica cómpre resaltar que nos espectros dos tres complexos, os picos de maior intensidade corresponden a fragmentos mononucleares $[M(H_3L^4)]^+$. Non obstante, todos os espectros tamén amosan picos de intensidade significativa correspondentes a fragmentos dinucleares ($\{[Cu(H_2L^4)]_2H\}^+$ a m/z 864.7 para **22**, $\{[Ni(H_2L^4)]_2Na\}^+$ a m/z 877.0 para **23** e $\{[Co(H_2L^4)]_2H\}^+$ a m/z 855.4 para **24**). Polo tanto, a espectrometría de masas suxire que os tres compostos son dinucleares tamén en disolución, probablemente con pontes μ -fenolato, tal como demostra a difracción de RX para **22**. Estes resultados parecen estar de acordo con que os complexos conservan en disolución a súa estrutura de estado sólido.

7.2 COMPLEXOS CON RELACIÓN MOLAR METAL:LIGANDO 2:1

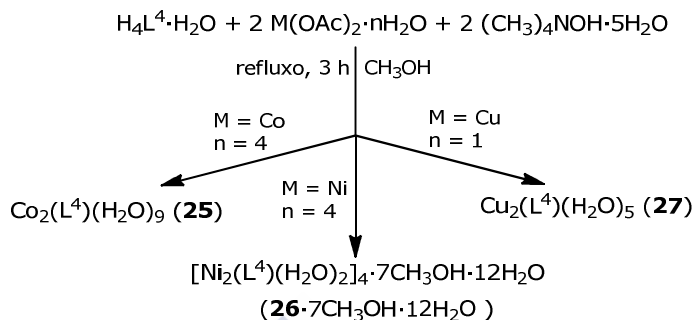
7.2.1 Sínteses

No apartado anterior demostrouse que cando os grupos ácido de H_4L^4 se atopan protonados, estes non participan na coordinación, e as sínteses levan á obtención de compostos unicamente dinucleares. A fin de intentar medrar a nuclearidade dos complexos, probouse a incrementar a relación molar metal:ligando e a engadir un medio básico, que favoreza a desprotonación dos grupos ácido e os comprometa na coordinación. Deste xeito, intentouse a síntese de complexos en relación molar metal:ligando 2:1, tal como se resume no esquema 7.4.

Así, fanse reaccionar os correspondentes acetatos metálicos co ligando, a refluxo e en presenza de hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado. Obtéñense deste xeito os complexos de fórmula empírica $M_2(L^4)(H_2O)_n$ para Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , que poden levar moléculas de outros solvatos, e nos que, como era de esperar debido

7.2 Complexos con relación molar metal:ligando 2:1

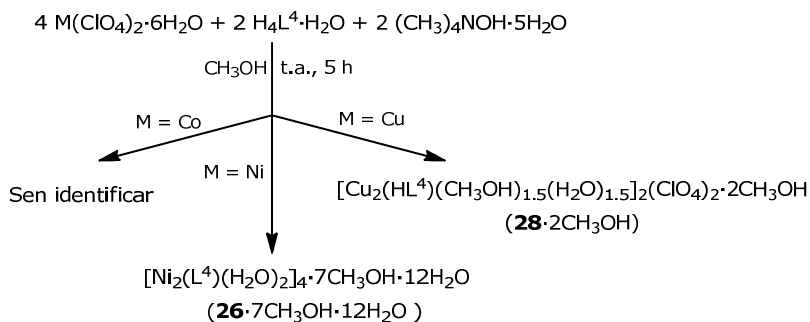
ao medio básico, o ligando semella atoparse totalmente desprotonado.



Esquema 7.4. Reacción de $\text{H}_4\text{L}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con acetatos metálicos en relación molar metal:ligando 2:1.

Os tres complexos formados precipitan baixo a forma dun po moi fino e son altamente insolubles nos disolventes habituais. Esta alta insolubilidade non permitiu a recristalización dos complexos, coa consecuente ambigüidade estrutural. Aínda así, afortunadamente, as augas nais do derivado de níquel produciron monocristais de $26 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, adecuados para a súa caracterización por difracción de RX.

Debido a esta baixa solubilidade, que prevén unha caracterización estrutural inequívoca por difracción de raios X para **25** e **27**, decidiuse intentar unha nova serie de sínteses partindo de sales metálicas cun anión debilmente coordinante, coa esperanza de obter compostos iónicos que incrementen a súa solubilidade e permitan a súa recristalización. Deste xeito, as anteriores sínteses repetíronse partindo de percloratos metálicos (esquema 7.5). Dado o potencialmente forte carácter oxidante dos percloratos, estas sínteses leváronse a cabo a temperatura ambiente, polo cal se prolongou o tempo de reacción.



Esquema 7.5. Reacción de percloratos metálicos con $H_4L^4 \cdot H_2O$ en relación molar metal:ligando 2:1.

As sínteses ensaiadas conducen a resultados dispares. Así, o sólido obtido para o derivado de cobalto non se puido identificar correctamente. No caso da síntese con níquel, semellan formarse varias especies pero o lavado sucesivo do sólido obtido permite recuperar a fracción máis insoluble de forma pura, que resultou ser novamente $26 \cdot 7CH_3OH \cdot 12H_2O$, o que se puido demostrar por difracción de RX de monocristal. Sen embargo, para cobre os resultados son claramente distintos. Para este metal, a lenta evaporación da disolución formada na reacción levou directamente á obtención de $28 \cdot 2CH_3OH$ baixo a forma de monocristais, o que permitiu a súa inequívoca caracterización. Este resultou ser un composto iónico tetranuclear de cobre que, a pesar das condicións de basicidade iniciais nas que se levou a cabo a reacción ($pH = 9$), conserva a metade dos grupos ácidos protonados, a diferenza da completa desprotonación para o derivado de níquel. Este resultado poderíase xustificar pola maior acidez do perclorato de cobre respecto do de níquel: é ben sabido que o catión $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, presente en $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, sofre hidrólise, acidificando a disolución, o que xustificaría a reprotonación dalgúns grupos carboxilatos, mentres que no caso de $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ esta hidrólise non está favorecida. Ademais, o illamento de $28 \cdot 2CH_3OH$ amosa que o contraión presente no medio podería ser responsable da natureza do composto a obter.

7.2.2 Caracterización dos compostos

Os compostos **25-28**·2CH₃OH caracterizáronse por técnicas analíticas e espectrométricas. A maiores, **26**·7CH₃OH·12H₂O e **28**·2CH₃OH puideron obterse baixo a forma de monocristais, adecuados para o seu estudo de difracción de RX. Tamén se analizaron as propiedades magnéticas destes dous últimos compostos a temperatura variable.

7.2.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV rexistráronse na rexión dos 400-4000 cm⁻¹. A asignación realizada para as principais bandas atópase no apartado experimental do presente capítulo (7.4.2). A modo de exemplo, na figura 7.10 amósase o espectro IV de **27**.

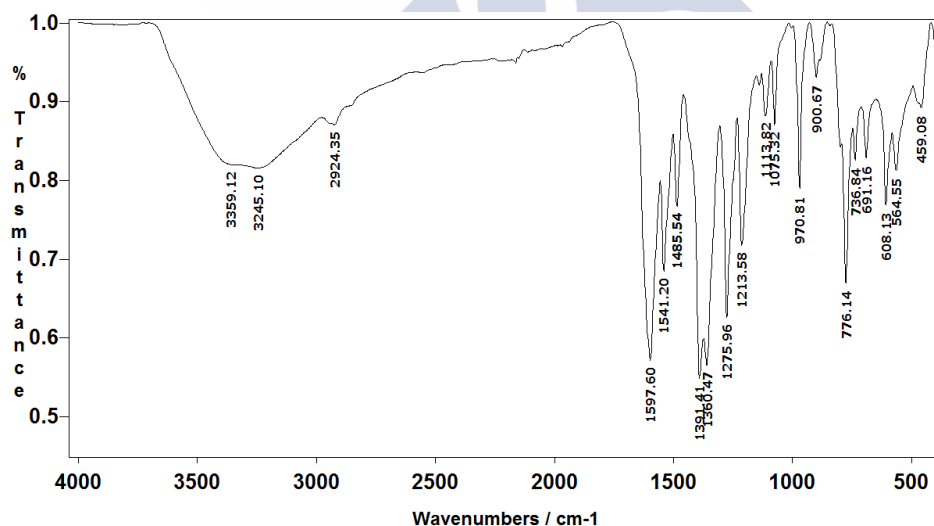


Figura 7.10. Espectro IV de **27**.

Dos espectros IV destacar a presenza dunha banda ancha, centrada entre 3212 e 3379 cm⁻¹, atribuída ao modo de vibración $\nu(\text{OH})$ da auga e/ou do metanol.¹ De novo, tal como xa se comentou

nos casos anteriores, obsérvase unha banda intensa en torno a 1625 cm^{-1} , que se asigna a $\nu(C=N)$, e que está de acordo coa coordinación da base de Schiff ao metal a través dos grupos imino. As bandas correspondentes a vibracións dos grupo CO dos carboxilatos non se puideron identificar inequivocamente, debido ao gran número de bandas que aparecen na rexión dos 1600 cm^{-1} . Unicamente no caso de **28**·2CH₃OH se pode asignar unha banda relacionada co grupo carboxilato sen desprotonar, a 1687 cm^{-1} , menos intensa que a que se observa para [Cu(H₂L⁴)]₂ (**22**). Este feito apunta cara a monodesprotonación dos grupos ácido en **28**. Ademais, a non observación de dita banda para **25-27** suxire a completa desprotonación do ligando neses casos, en consonancia coas fórmulas propostas e tal como corrobora a difracción de RX para **26**·7CH₃OH·12H₂O.

Difracción de RX de monocristal

Obtivéronse monocristais de **26**·7CH₃OH·12H₂O e **28**·2CH₃OH, adecuados para o seu estudo por difracción de RX, tal como se detalla no apartado experimental 7.4.2.

26·7CH₃OH·12H₂O

A unidade asimétrica de **26**·7CH₃OH·12H₂O contén o fragmento [Ni₂(L⁴)(H₂O)₄] e moléculas de metanol e auga de solvatación. O complexo presenta un eixo de orde 4, que replica a unidade dinuclear inicial, xerando o composto [Ni₂(L⁴)(H₂O)₄]₄ (**26**). Unha representación de elipsoides dunha unidade [Ni₂(L⁴)(H₂O)₄] amósase na figura 7.11. Na táboa 7.5 resúmense as súas principais distancias e ángulos de enlace.

Segundo o comentado, **26** trátase dun complexo octanuclear de níquel [Ni₂(L⁴)(H₂O)₄]₄, construído a partir de 4 unidades dinucleares [Ni₂(L⁴)(H₂O)₄] (figura 7.12), todas elas equivalentes. En cada unidade [Ni₂(L⁴)(H₂O)₄], o ligando, relativamente combado,

7.2 Complexos con relación molar metal:ligando 2:1

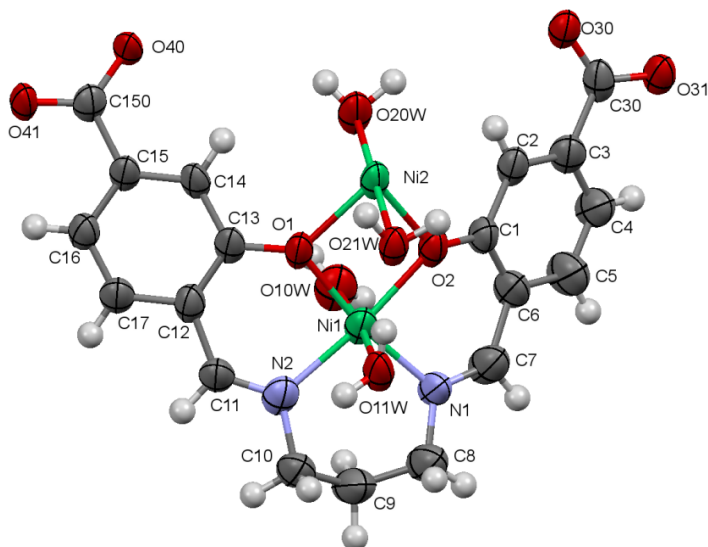


Figura 7.11. Representación de elipsoides (50% de probabilidade) do fragmento $[\text{Ni}_2\text{L}^4(\text{H}_2\text{O})_4]$ da unidade asimétrica de **26**.

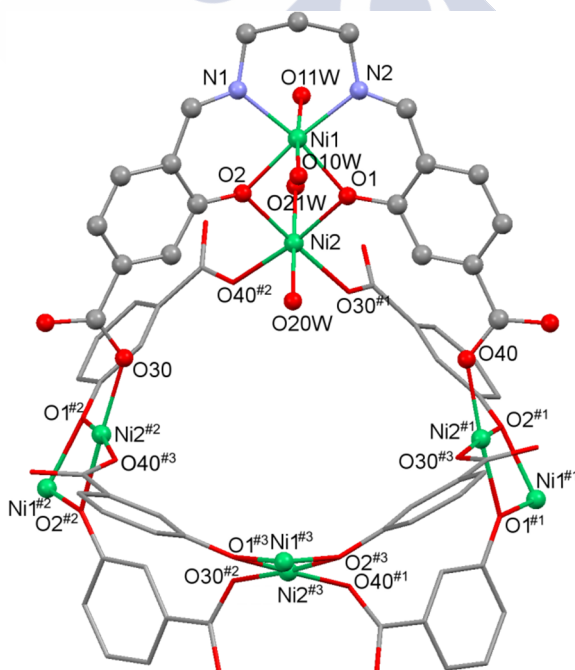


Figura 7.12. Representación de bolas e paus de **26**, amosando unicamente unha unidade completa. Para as demais unidades $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ móstranse só os átomos de níquel, coas pontes fenólicas, ademais das pontes carboxilato entre moléculas veciñas.

Táboa 7.5. Principais distancias (\AA) e ángulos de enlace ($^\circ$) para $26 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot *$

Ni1—O1	2.003(6)	Ni2—O20W	2.073(6)
Ni1—N1	2.008(8)	Ni2—O2	2.088(6)
Ni1—N2	2.023(9)	Ni2—O21W	2.094(6)
Ni1—O2	2.026(6)	Ni1...Ni2	3.130(2)
Ni1—O10W	2.112(7)	Ni1...Ni1 ^{#1}	11.114(2)
Ni1—O11W	2.140(6)	Ni2...Ni2 ^{#1}	6.792(2)
Ni2—O40 ^{#1}	2.043(6)	Ni1...Ni2 ^{#1}	8.727(2)
Ni2—O30 ^{#2}	2.050(7)	Ni2...Ni1 ^{#1}	8.808(2)
Ni2—O1	2.069(6)		
O1—Ni1—N1	170.4(3)	O40 ^{#1} —Ni2—O1	172.5(2)
O1—Ni1—N2	93.1(3)	O30 ^{#2} —Ni2—O1	98.5(2)
N1—Ni1—N2	96.3(3)	O40 ^{#1} —Ni2—O20W	90.6(3)
O1—Ni1—O2	80.2(2)	O30 ^{#2} —Ni2—O20W	86.4(3)
N1—Ni1—O2	90.3(3)	O1—Ni2—O20W	91.2(3)
N2—Ni1—O2	173.3(3)	O40 ^{#1} —Ni2—O2	95.3(2)
O1—Ni1—O10W	89.3(3)	O30 ^{#2} —Ni2—O2	174.9(3)
N1—Ni1—O10W	89.2(4)	O1—Ni2—O2	77.3(2)
N2—Ni1—O10W	89.0(3)	O20W—Ni2—O2	90.9(3)
O2—Ni1—O10W	90.2(3)	O40 ^{#1} —Ni2—O21W	88.9(2)
O1—Ni1—O11W	91.4(3)	O30 ^{#2} —Ni2—O21W	92.3(3)
N1—Ni1—O11W	90.8(3)	O1—Ni2—O21W	89.5(2)
N2—Ni1—O11W	86.1(3)	O20W—Ni2—O21W	178.6(3)
O2—Ni1—O11W	94.8(2)	O2—Ni2—O21W	90.4(2)
O10W—Ni1—O11W	175.0(3)	Ni1—O1—Ni2	100.4(2)
O40 ^{#1} —Ni2—O30 ^{#2}	89.0(3)	Ni1—O2—Ni2	99.0(2)

^{#1} $-y+1/4, x+1/4, -z+9/4$; ^{#2} $y-1/4, -x+1/4, -z+9/4$. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluído o enlace de H, recóllese na táboa 7.5 do CD que se adxunta.

aloja un ión Ni^{II} na súa cavidade interna Ni_2O_2 . Este centro metálico (Ni1) completa a súa esfera de coordinación con dúas moléculas de auga de coordinación. Pero ademais, os átomos de osíxeno fenólicos utilízanse para coordinarse a un segundo centro metálico (Ni2). Este segundo átomo de níquel completa a esfera de coordinación con outras dúas moléculas de auga e dous átomos de osíxeno ($\text{O}30^{\#1}$ e $\text{O}40^{\#2}$), cada un procedente dun grupo carboxilato desprotonado de senllas unidades $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ veciñas (figura 7.12), permanecendo un dos átomos de osíxeno de cada grupo carboxilato sen coordinar. Así, todos os ións Ni^{II} adoptan unha xeometría octaédrica distorsionada (táboa 7.5), se ben se distinguen dous tipos de centros metálicos: os internos (Ni1), que se atopan en ambientes hexacoordinados Ni_2O_4 , e os externos (Ni2) que se encontran en ambientes O_6 . Cada ión externo e interno están dobremente ponteados por átomos de osíxeno fenólicos, formando metalaciclos Ni_2O_2 asimétricos, cunha media dos ángulos Ni-O-Ni próxima aos 99.73° e distancias $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ de ca. 3.13 \AA . As distancias $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ entre unidades veciñas son moito maiores. Aínda así, estes átomos a longa distancia tamén se atopan ponteados, neste caso por fragmentos OCCCO, pertencentes aos residuos fenolcarboxílicos (figura 7.12). Esta ponte é dobre entre Ni2 e $\text{Ni}2^{\#1}$ (e demais átomos Ni2 de unidades dinucleares adxacentes) adoptando ambos fragmentos OCCCO unha disposición *syn-anti*, o que leva a unha distancia $\text{Ni}2\cdots\text{Ni}2^{\#1}$ de ca. 6.8 \AA . A ponte entre $\text{Ni}1\cdots\text{Ni}2^{\#1}$ e $\text{Ni}2\cdots\text{Ni}1^{\#1}$ (e entre demais átomos relacionados por simetría de unidades dinucleares veciñas) é simple, e amosa disposición *anti-anti*, o que leva a distancias entre os átomos ponteados de ca. 8.8 \AA . A maior distancia $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ dentro da molécula corresponde a $\text{Ni}1\cdots\text{Ni}1^{\#1}$, que non se atopan ponteados. Neste punto débese resaltar que os átomos de níquel do conxunto da molécula non se atopan no mesmo plano. De feito, os ángulos entre os planos dos metalaciclos Ni_2O_2 de unidades $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ adxacentes son próximos aos 79.26° .

A disposición espacial dos ligandos e unidades $[Ni_2(L^4)(H_2O)_4]$ unhas respecto das outras fai que **26** se poida describir como un metalacalix[4]areno alternado 1,3¹⁸⁻¹⁹ (figura 7.13).

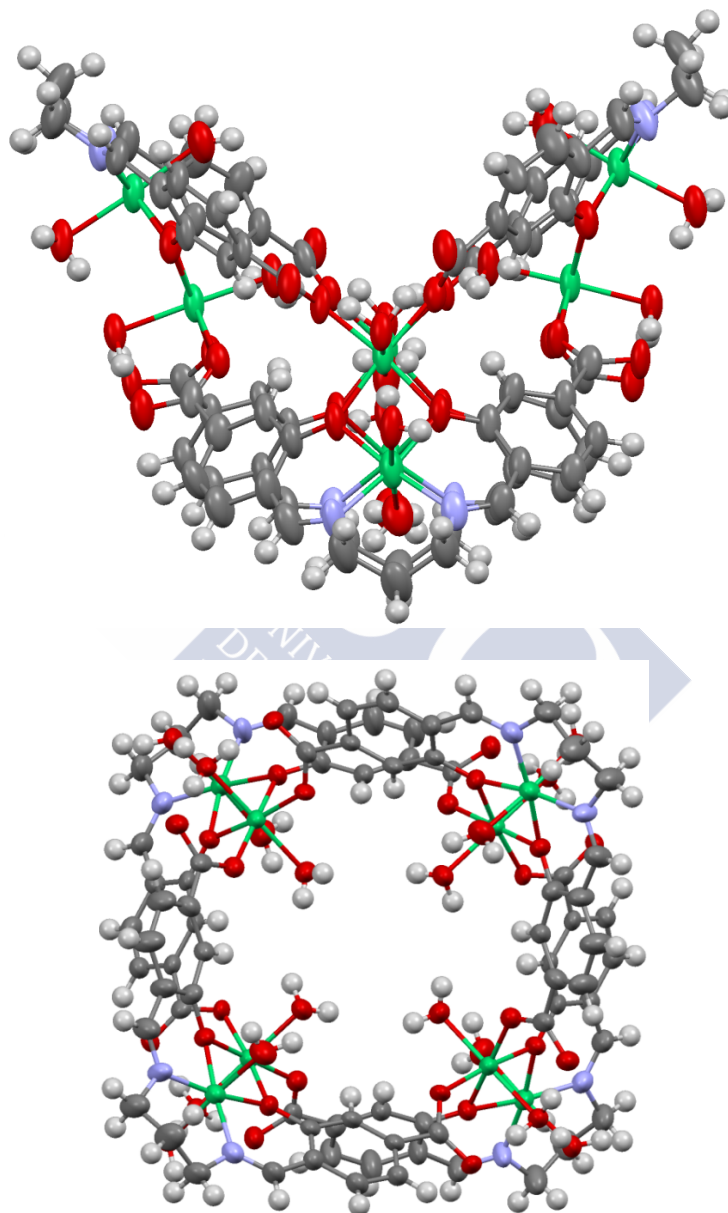


Figura 7.13. Representación para **26** amosando a disposición de metalacalix[4]areno alternado 1,3 ao longo do eixo *a* (arriba) e o eixo *c* (abaixo).

A superficie na parte máis estreita da cavidade do calixareno é preto de 88 \AA^2 . Esta superficie foi calculada medindo as distancias entre os metais nas diagonais dos átomos de níquel externos (próximas a 9.38 \AA), de acordo cun método descrito na bibliografía.²⁰ Na cavidade interna da copa, **26** aloxa moléculas de auga e metanol, moi desordenadas na súa maioría, retidas por enlace de hidróxeno cos osíxenos fenólicos, os osíxenos carboxílicos coordinados e as moléculas de auga coordinadas que apuntan cara o centro do oco. Pero ademais, as moléculas de auga coordinadas a Ni1 que apuntan cara o exterior (O11w), así como un dos átomos de osíxeno carboxílicos non coordinados (O41), tamén dan lugar a interaccións por enlace de hidróxeno intermolecular, que participan na expansión do metalcalixareno inicial (figura 7.14, táboa 7.6).

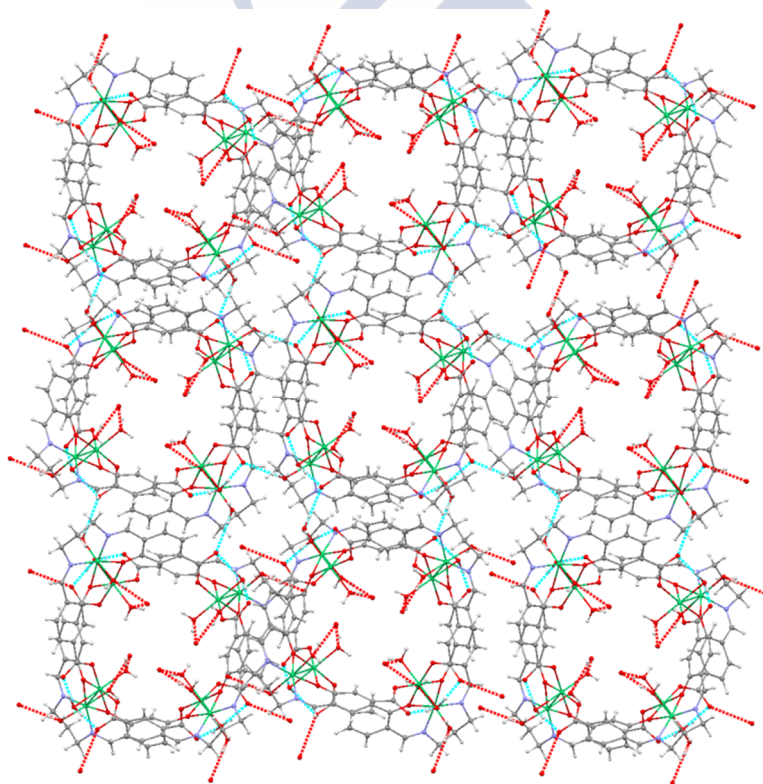


Figura 7.14. Representación do esquema de enlace de hidróxeno para **26**, amosando a disposición laminar (2D).

Táboa 7.6. Principais parámetros de enlace de hidróxeno (\AA , $^\circ$) entre metalacalixarenos para **26**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O11W—H11B...O41 ^{#4}	0.84	2.06	2.906(8)	178

^{#4} $-x, -y, -z+2$.

Deste xeito, cada unidade $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ do complexo orixinal participa en dous enlaces de hidróxeno con outro complexo octanuclear distinto: un como H-dador a través da molécula de auga O11w e outro como H-aceptor a través do osíxeno carboxílico O41. Isto leva a que cada calixareno interaccione con outros catro por enlace de hidróxeno, medrando a rede unicamente en dúas dimensións, dando lugar a unha disposición laminar, tal como se amosa na figura 7.14 (táboa 7.6). Nesta lámina, as moléculas de solvato atópanse todas elas atrapadas nos ocos internos do metalacalixareno.

28·2CH₃OH

A figura 7.15 amosa unha representación de elipsoides para **28** e as principais distancias e ángulos de enlace recóllense na táboa 7.7.

A cela elemental de **28**·2CH₃OH contén catións $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)(\text{CH}_3\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]_2^{2+}$, dous anións perclorato por catión e metanol como solvato. Así, **28**·2CH₃OH é un composto iónico, onde o catión é complexo. Deste xeito, **28**·2CH₃OH é un composto de coordinación tetranuclear, formado por dúas unidades dinucleares relacionadas por un centro de inversión, situado na metade do catión. Como consecuencia, **28**·2CH₃OH é un dímero de entidades dinucleares.

En cada fragmento dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)(\text{CH}_3\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]^+$, o ligando actúa inicialmente como dador tetradentado, aloxando un ión

cobre(II) (Cu1) na súa cavidade central *N,O,O,N*, aparentemente planar, tal como ocorre en **22** e **26**. A esfera de coordinación deste centro metálico complétase con auga ou cun dador metanol desordenado (O1S, O1S'), xa que na unidade asimétrica se poden atopar ámbolos dous dadores en vértices opostos dun pseudo-octaedro pero cunha ocupación de 0.5. Non obstante, non hai sitio suficiente para unha coexistencia simultánea, entón débese deducir que soamente unha das moléculas (auga ou metanol) se acha en cada unidade dinuclear. De calquera maneira, o número de coordinación de Cu1 é de cinco en todos os fragmentos, nun ambiente N_2O_3 , cunha xeometría de pirámide de base cadrada lixeiramente distorsionada ($\tau = 0.015$).³ Nesta pirámide, unha molécula de metanol ou auga (O1R) ocupan a posición apical.

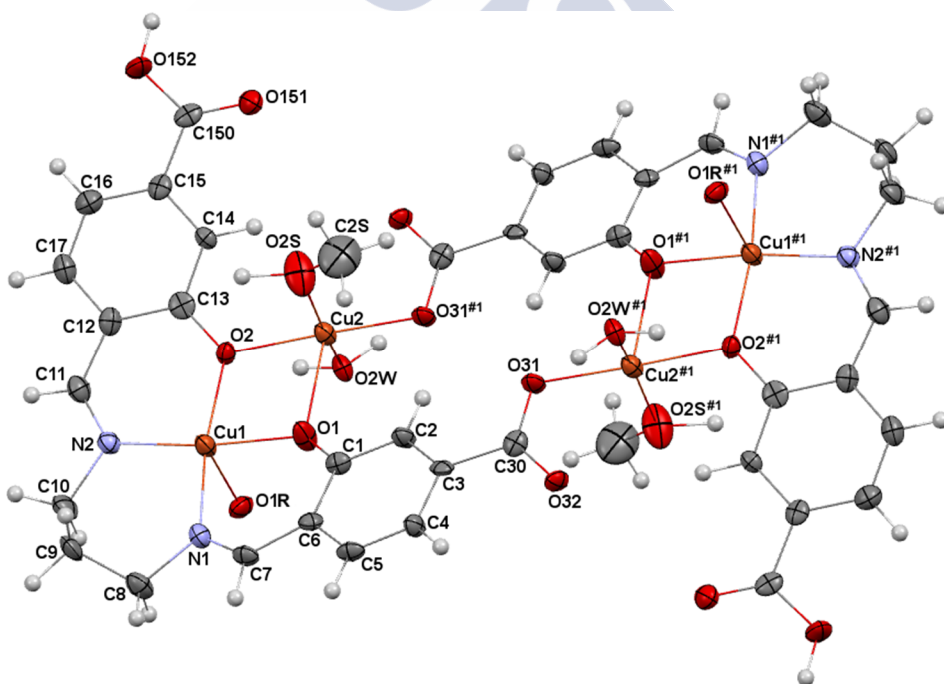


Figura 7.15. Representación de elipsoides (50% de probabilidade) para **28**. Os anións $(ClO_4)^-$ omitíronse para maior claridade. O1R = auga ou metanol.

Táboa 7.7. Principais distancias (Å) e ángulos de enlace ($^\circ$) para **28**·2CH₃OH.*

Cu1—O1	1.948(4)	Cu2—O31 ^{#1}	1.915(4)
Cu1—N2	1.968(5)	Cu2—O2W	1.985(4)
Cu1—N1	1.971(5)	Cu2—O2S	1.992(4)
Cu1—O2	1.976(4)	Cu1...Cu2	3.1723(9)
Cu1—O1W	2.405(7)	Cu2...Cu2 ^{#1}	6.823(1)
Cu1—O1S'	2.427(14)		
O1—Cu1—N2	169.71(18)	O31 ^{#1} —Cu2—O2W	90.93(15)
O1—Cu1—N1	91.29(17)	O2—Cu2—O2W	88.36(15)
N2—Cu1—N1	98.42(18)	O31 ^{#1} —Cu2—O2S	92.24(17)
O1—Cu1—O2	79.64(15)	O2—Cu2—O2S	88.85(17)
N2—Cu1—O2	90.78(17)	O2W—Cu2—O2S	163.70(18)
N1—Cu1—O2	170.61(17)	O31 ^{#1} —Cu2—O1	104.98(15)
O1—Cu1—O1W	87.9(2)	O2—Cu2—O1	73.64(14)
N2—Cu1—O1W	88.7(2)	O2W—Cu2—O1	98.51(15)
N1—Cu1—O1W	89.9(2)	O2S—Cu2—O1	96.09(18)
O2—Cu1—O1W	92.2(2)	Cu1—O1—Cu2	98.49(16)
O31 ^{#1} —Cu2—O2	178.34(16)	Cu1—O2—Cu2	108.15(17)

#1: -x+1, -y+1, -z+1. * Todos os demais ángulos e distancias de enlace, incluído enlace de H, recóllese na táboa 7.7 do CD que se adxunta.

Ademais, tal como xa se describiu para **26**, ambos átomos de osíxeno fenolato (O1 e O2) de cada ligando coordínanse a un segundo átomo de cobre (Cu2). A deficiente esfera de coordinación de Cu2 complétase cunha molécula de metanol, unha de auga, e un átomo de osíxeno dun grupo carboxilato O31^{#1}. Débese facer notar que Cu2 tamén parece interaccionar con O32^{#1}, pero a longa distancia Cu2...O32^{#1} [2.747(3) Å] indica que esta é unha interacción secundaria e non un enlace de coordinación.

Dado que O31^{#1} e O32^{#1} pertencen ao único grupo carboxílico desprotonado do ligando (HL⁴)³⁻ doutra unidade dinuclear [Cu₂(HL⁴)(CH₃OH)_{1.5}(H₂O)_{1.5}]⁺, esta interacción conecta os dous monómeros, xerándose así o catión dímero tetranuclear, no que o outro grupo carboxilato protonado de cada base de Schiff permanece sen coordinar.

Como consecuencia do descrito, Cu₂ atópase pentacoordinado nun ambiente O₅, cunha xeometría de pirámide de base cadrada distorsionada ($\tau = 0.244$),³ co osíxeno fenólico ponte O1 ocupando o seu ápice. Segundo isto, ambas pirámides de base cadrada arredor de Cu1 e Cu2 comparten unha arista en basal-apical, cun ángulo diedro entre os seus planos basais de 88.3°.

Como resultado de todo o comentado, o catión tetranuclear [Cu₂(HL⁴)(CH₃OH)_{1.5}(H₂O)_{1.5}]²⁺ contén catro ións cobre(II) con xeometría de pirámide de base cadrada e conectados a través de diferentes pontes, semellantes ás atopadas en **26**. Así, Cu1 e Cu2 están dobremente ponteados polos dous átomos de osíxeno fenólicos, dando lugar a un metalociclo Cu₂O₂ non simétrico, con distancia Cu1...Cu2 de 3.172 Å e ángulos Cu-O-Cu de 98.49(16) e 108.15(17)°. Cu1...Cu2^{#1} están conectados a través dun único fragmento OCCCCO do grupo fenolcarboxílico, nunha disposición *anti-anti*. A mesma conexión está presente entre Cu2 e Cu2^{#1}, pero neste caso a ponte é dobre e a disposición *syn-anti*. Estas pontes levan a distancias Cu1...Cu2^{#1} de 8.747 Å e Cu2...Cu2^{#1} de 6.823 Å. A distancia máis longa corresponde a Cu1...Cu1^{#1} (11.251 Å) e, ao igual que en **26**, estes centros metálicos non se atopan ponteados. Polo tanto, os catro átomos de cobre, que neste caso se achán no mesmo plano, forman un romboide, con lados de 3.172 e 8.747 Å e diagonais de 6.823 e 11.251 Å.

Neste punto cabe sinalar que a coordinación do ligando en **28** é semellante á vista para **26**, pero existe una diferenza substancial que parece promover a formación dun composto tetranuclear fronte a

un octanuclear: en **26** todos os grupos carboxilato están desprotonados e participan na coordinación mentres en **28** a desprotonación e coordinación só se dá para un dos grupos carboxílicos do ligando, permanecendo o outro protonado e non coordinado. Ademais, tamén se observa outra diferenza estrutural importante que concirne aos ligandos de unidades dinucleares adxacentes: en **28** son practicamente coplanares, mentres en **26** os ligandos de ditas unidades adoptan unha disposición moito máis perpendicular. Unha medida que pode dar idea desta diferenza é o ángulo entre os planos formados polos aneis bencénicos dos residuos carboxílicos coordinados dos dous ligandos de dúas unidades dinucleares veciñas. Este ángulo é de practicamente 75° para **26** mentres que é de 0° (caen no mesmo plano) para **28**.

Xa para rematar a discusión cristalográfica, sinalar que, de novo, a unidade tetranuclear de **28** xera diversos enlaces de hidróxeno, que participan na construción dunha nova rede 3D. Débese indicar que a desorde na proximidade de Cu1 complica moito a comprensión do esquema de enlace de hidróxeno, xa que soamente unha metade dos tectóns ten auga coordinada a Cu1, mentres que a outra metade ten metanol no lado oposto.

Neste esquema de enlace de hidróxeno, están implicadas as moléculas de auga, as funcións carboxílicas e os metanois solvatos (figura 7.16, táboa 7.8). Desta forma, a molécula de auga O2W dá lugar a dúas interaccións por enlace de hidróxeno: unha cun átomo de osíxeno do grupo carboxílico protonado (O151^{#4}) e outra co átomo de osíxeno non coordinado do grupo carboxílico desprotonado (O32^{#3}), ambos pertencentes á mesma unidade veciña. Estes dous contactos son recíprocos. Así, isto significa que hai un total de catro contactos por enlaces de hidróxeno entre estas dúas unidades, o que leva a unha curta distancia entre os átomos Cu2 (distancia Cu2...Cu2^{#4} ca. 5.87 \AA) destes tectóns adxacentes. Os mesmos contactos existen para o outro monómero do complexo tetranuclear.

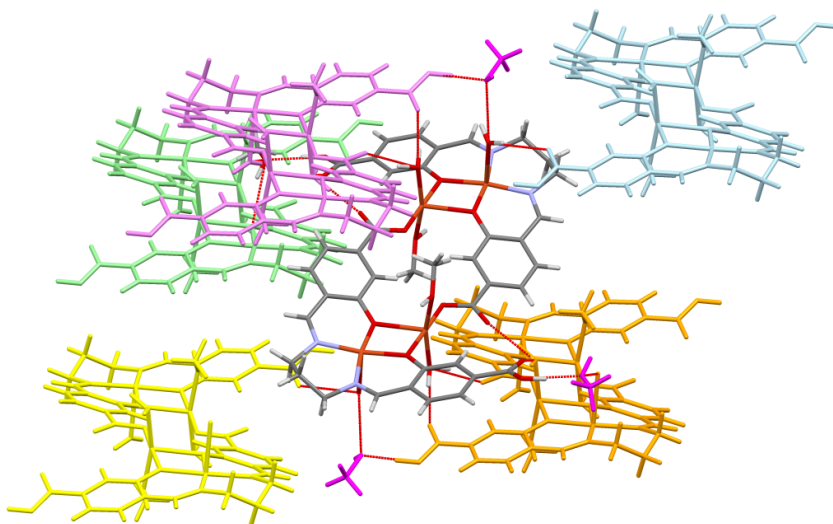


Figura 7.16. Esquema da trama do enlace de hidróxeno para **28**·2CH₃OH. As moléculas xeradas por distintas operación de simetría están coloreadas de xeito diferente.

Táboa 7.8. Principais parámetros de enlace de hidróxeno (Å, °) para **28**·2CH₃OH.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1W-H1W2...O151 ^{#2}	0.82	2.19	2.962(8)	157
O2W-H2W2...O32 ^{#3}	0.98	1.70	2.642(5)	161
O2W-H2W1...O151 ^{#4}	0.92	1.85	2.739(5)	162
O152-H152...O3S	0.98	1.60	2.571(6)	173
O3S-H3S...O1 ^{#5}	0.84	2.182	2.946(4)	151
O1S-H1S...Cl1	0.90	2.87	3.62(2)	143
O1S-H1S...O61	0.90	1.53	2.39(3)	158
O2S-H2S...O1S'	1.11	2.41	3.12(3)	120
O2S-H2S...Cl1	1.11	2.71	3.612(5)	139
O2S-H2S...O61	1.11	1.70	2.781(11)	165
O2S-H2S...O60'	1.11	2.45	3.54(2)	167

^{#2} x+1/2, -y+1/2, z+1/2; ^{#3} x, -y+1, z-1/2; ^{#4} -x+1, y, -z+1/2;

^{#5}: x-1/2, -y+1/2, z-1/2.

Polo tanto, cada entidade tetranuclear promove a interacción directa con outras dúas veciñas a través dos grupos carboxílicos e as moléculas de auga. Ademais, débese subliñar que cando un metalotectón ten auga coordinada a Cu1, tamén forma un enlace de hidróxeno cunha función carboxílica dunha molécula veciña ($O1w \cdots O151^{#2}$), de tal forma que algúns fragmentos dinucleares dan lugar a tres enlaces de hidróxeno mediados por grupos carboxílicos (interactuando neste caso, cada grupo con dous tectóns diferentes) mentres outros soamente dan os dous contactos mencionados.

Por outra banda, o enlace de hidróxeno entre o átomo de osíxeno carboxílico protonado ($O152$) e o solvato metanol ($O3S$) tamén axuda a medrar a rede. Así, $O3S$ establece un segundo contacto co átomo de osíxeno fenólico ($O1^{#5}$) dun metalotectón diferente, promovendo unha débil ponte entre dúas entidades tetranucleares. Neste caso, a distancia intertectónica $Cu \cdots Cu$ máis curta ($Cu2 \cdots Cu1^{#5}$) é de 8.0 \AA . Como resultado deste arrevesado esquema de enlace de H, o composto amosa unha disposición de lazo alternado cando a cela é vista segundo o eixo c (figura 7.17)

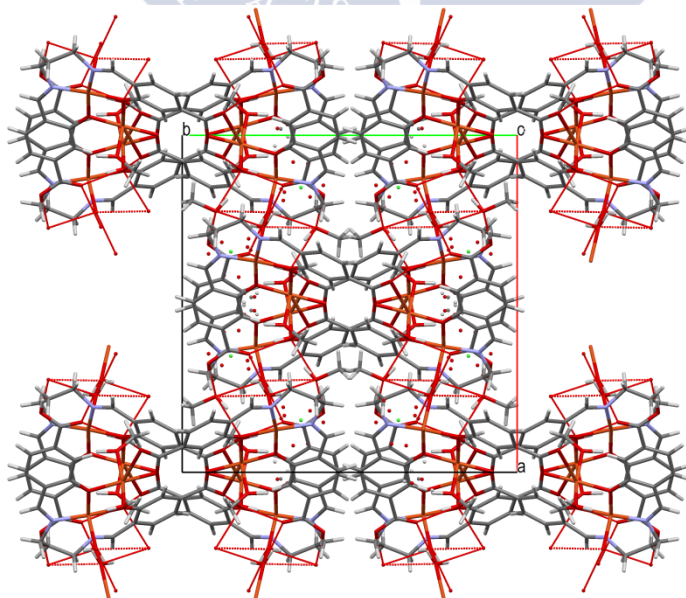


Figura 7.17. Vista ao longo de c do empacamento de $28 \cdot 2CH_3OH$.

Finalmente, non se debería rematar este apartado sen facer notar que as estruturas cristalinas de **26** e **28** demostran, sen lugar a dúbida, que H_4L^4 pode formar entidades dinucleares $[M_2(H_xL^4)(\text{solvato})_n]^{+y}$, as cales poden actuar como metaloligandos a través de ao menos unha das súas funcións carboxílicas. A nuclearidade dos complexos obtidos por ensamblaxe dirixida por coordinación entre bloques parece depender, en gran medida, do pH do medio, pois as funcións ácidas protonadas non semellan neste caso participar na coordinación. Pero este non debe ser o único factor dado que no caso que nos ocupa obtéñense complexos polinucleares discretos, por ensamblaxe finito de metaloligandos. Este é un achado salientable, posto que metaloligandos derivados de carboxisalen coas funcións carboxílicas bi- ou monodesprotonadas sempre dan lugar a polímeros de coordinación,²¹⁻²⁵ cunha única excepción descrita ata o momento, onde a rixidez do espazador da base de Schiff parece obrigar á formación dun triángulo.^{23b} Polo tanto, o presente traballo parece aportar algo relevante a este campo, onde se suxire que a relación molar metal:ligando e a lonxitude e flexibilidade do espazador da base de Schiff semellan factores determinantes na nuclearidade dos complexos a obter.

Estudos magnéticos

Estudáronse as propiedades magnéticas de **26**·7CH₃OH·12H₂O e **28**·2CH₃OH no intervalo de temperaturas 2-300 K, utilizando campos magnéticos de 300 (2-30 K) e 5000 G (30-300 K).

Na figura 7.18 represéntase a gráfica de $\chi_M T$ versus T para **26**·7CH₃OH·12H₂O. Nela pódese ver que o valor de $\chi_M T$ diminúe constantemente coa temperatura, se ben a diminución só é acusada por debaixo dos 80 K e non chega a acadar o valor de 0 a 2 K. Este comportamento está de acordo cun débil acoplamento neto de natureza antiferromagnética.

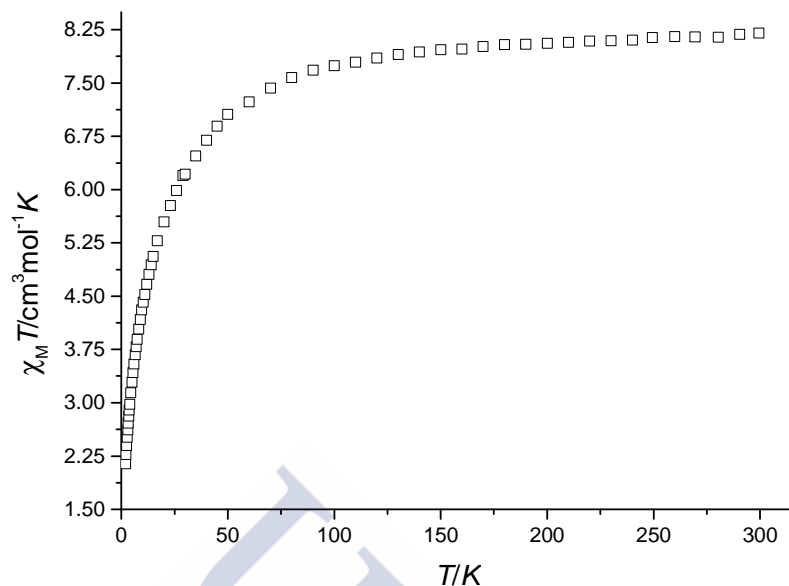


Figura 7.18. Representación dos datos experimentais de $\chi_M T$ vs T para $26 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

$2J_1$

Ni1...Ni2

Ni1#1...Ni2#1

Ni1#2...Ni2#2

Ni1#3...Ni2#3

$2J_2$

Ni2...Ni2#1

Ni2#1...Ni2#3

Ni2#3...Ni2#2

Ni2#2...Ni2

$2J_3$

Ni1...Ni2#1

Ni2...Ni1#1

Ni1#1...Ni2#3

Ni2#1...Ni1#3

Ni1#3...Ni2#2

Ni2#3...Ni1#2

Ni1#2...Ni2

Ni2#2...Ni1

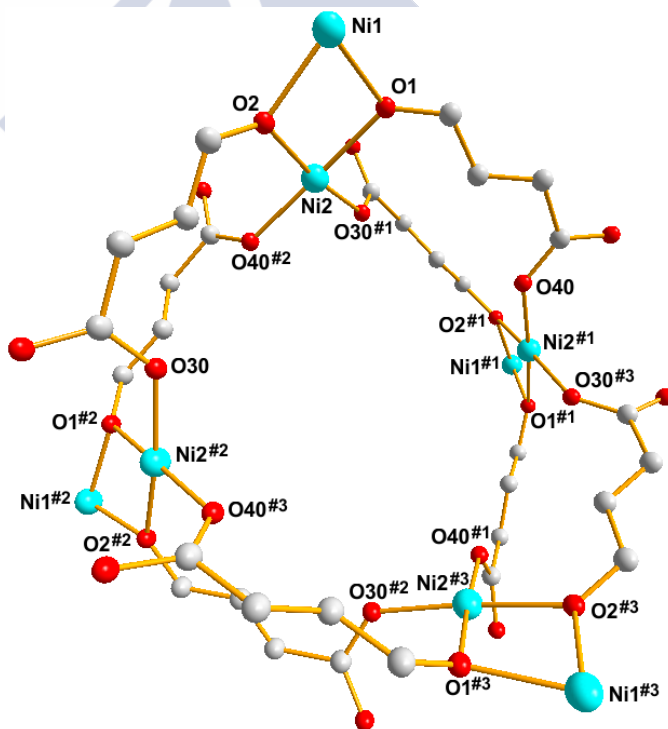


Figura 7.19. Vías de intercambio magnético para $26 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

A análise estrutural do complexo, como xa se sinalou, amosa varias vías de intercambio magnético (figura 7.19). Unha delas ocorre a través da dobre ponte $O_{\text{fenólico}}$ nos cores Ni_2O_2 ($2J_1$). Pero ademais, tal como se comentou anteriormente, existen outras vías de intercambio entre os osíxenos internos e externos de cores Ni_2O_2 pertencentes a distintas unidades $[Ni_2(L^4)(H_2O)_4]$. Estas vías pódense agrupar en dúas interaccións: entre $Ni^{2\cdots}Ni^{2\#2}$, e os demais átomos relacionados por simetría, mediada pola dobre ponte $OCCCCO$ *syn-anti* ($2J_2$) e entre $Ni^{1\cdots}Ni^{2\#1}$, e átomos simétricamente equivalentes, mediada pola ponte simple $OCCCCO$ *anti-anti* ($2J_3$). Do comentado dedúcese que o sistema posúe un total de 16 vías de intercambio magnético de tres tipos distintos (figura 7.19).

Isto complicaría moito os cálculos polo cal, antes de intentar tratar os datos, realizouse unha busca bibliográfica, co fin de ver se algunhas das interaccións magnéticas se poden desprezar e así simplificar o modelo. Débese sinalar que unicamente se describiu a caracterización estrutural e magnética de tres compostos, todos eles dunha mesma serie, con pontes $OCCCCO$ tales como as aquí descritas.^{2a} Nestes compostos, que conteñen ferro no oco interno e Gd, Y ou Tb coordinado aos grupos carboxilatos, a interacción do ferro co ión lantánido considérase nula. Ademais, describíronse outras interaccións similares, mediadas por pontes de seis átomos $OCCCCO$ ²⁶ ou $NCCCCO$ ²⁷ pertencentes a ligandos bencenocarboxílicos, que se atoparon desprezables.

De acordo cos datos bibliográficos, intentouse un primeiro tratamento magnético considerando $2J_2$ e $2J_3$ igual a cero, é dicir, intentáronse axustar os datos magnéticos como se o composto fose dinuclear e considerando unicamente $2J_1$ non nula. Así, os datos experimentais axustáronse coa ecuación derivada de Van Vleck para un sistema dinuclear de níquel(II),²⁸ incluíndo o parámetro de desdoblamento a campo nulo do estado fundamental (D) e o paramagnetismo independente da temperatura (ecuación [5]),

baseada no Hamiltoniano $H = -JS_1S_2 + D[S_z^2 - 1/3S(S+1)]$. A pesares diso, os datos daranse como se fosen función de $H = -2\sum J_{ij}S_iS_j$, a fin de manter a uniformidade no valor das J s ao longo do traballo.

$$\chi_M = \frac{Ng\mu_B}{3KT} f(x) + TIP \quad [5]$$

$$f(x) = \frac{6 \exp(a) + 24 \exp(-2a) + 6 \exp(-2b)}{\exp(2a) + 2 \exp(a) + 2 \exp(-2a) + 3 \exp(-2b) + \exp(-3b)}$$

$$\text{con } a = \frac{D}{KT} \text{ e } b = \frac{J}{KT}$$

O mellor axuste dos datos con este modelo rende os valores: $2J_1 = -1.77 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0$, $D = 2.76 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 3.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ($R = 3.43 \times 10^{-3}$). A concordancia das curvas experimental e teórica (figura 7.20) parece estar de acordo coa pequena contribución das pontes OCCCO ao magnetismo da mostra. O baixo valor da constante de acoplamento calculada indica así mesmo, unha débil interacción magnética mediada polas pontes fenólicas no core Ni_2O_2 .

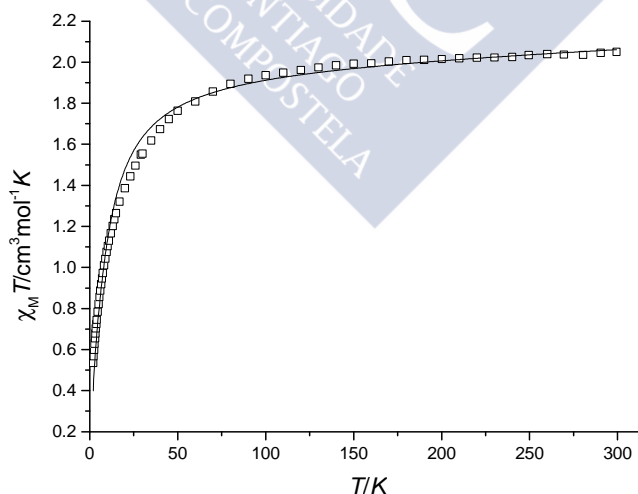


Figura 7.20. Representación de $\chi_M T$ vs T para $26 \cdot 7\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ por unidade dinuclear: \square : datos experimentais; liña sólida: mellor axuste.

Intentouse ver a consistencia do valor de $2J_1$, para o que se realizou unha nova busca bibliográfica. Este tipo de interacción foi moi estudada e propuxéronse algunhas correlacións entre o ángulo Ni-O-Ni e o valor da J . Deste xeito, Nanda *et al.*²⁹ propuxeron unha correlación lineal en compostos macrocíclicos, con acoplamento ferromagnético para ángulos menores de 97° . Bu *et al.*³⁰ tamén intentaron correlacionar ambos parámetros para complexos dinucleares con pontes simétricas, chegando á conclusión de que a relación non é lineal e de que o acoplamento ferromagnético só é posible por debaixo dos 93.5° . Ademais, o propio grupo de investigación no que se levou a cabo este traballo intentou ver a correlación experimental entre ámbolos dous parámetros para complexos dinucleares con cores Ni_2O_2 ,³¹ poñendo claramente de manifesto que, ademais do ángulo Ni-O-Ni, deben existir outros factores que inflúen notablemente na interacción magnética a través das pontes osíxeno. Este último estudo amosa que para ángulos no intervalo $99.5-100^\circ$ (valor promedio dos ángulos Ni-O-Ni en **26** de 99.73°), o valor de $2J$ pode oscilar dende -62 ata $+14.2 \text{ cm}^{-1}$.³¹ De feito, incluso para ángulos maiores (promedio de ángulos de 101.7°) se teñen atopado valores de $2J$ tan pequenos como -0.85 cm^{-1} .³² Polo tanto, o valor de $2J_1$ non é excepcional e non merece maior discusión.

A figura 7.21 amosa o comportamento magnético de **28**·2CH₃OH, baixo a forma de representación gráfica de $\chi_M T$ versus T . Nesta figura pódese observar que o valor de $\chi_M T$ a 300 K ($1.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) é menor do esperado para dous ións cobre(II) non acoplados con $g = 2$ ($1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Logo, o produto $\chi_M T$ decrece gradualmente a medida que diminúe a temperatura, ata acadar un valor próximo a cero por debaixo de 20 K. Este comportamento suxire un acoplamento intramolecular total antiferromagnético forte.

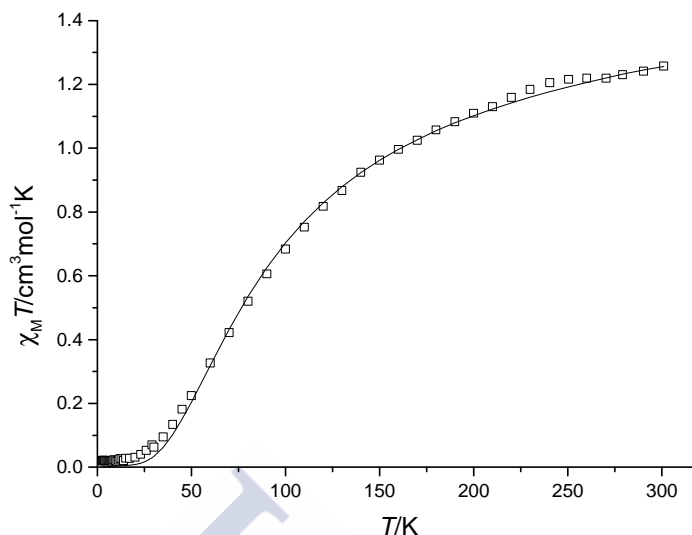


Figura 7.21. Representación de $\chi_M T$ vs T para $28 \cdot 2CH_3OH$: \square : datos experimentais; liña sólida: mellor axuste

Tamén se mediu a magnetización da mostra a 2 K (figura 7.22) e campo variable. Este estudo amosa que a $M/N\mu_B$ tende a 0.04 a 50000 G, de acordo coa natureza antiferromagnética do complexo e un estado fundamental de espín $S = 0$.

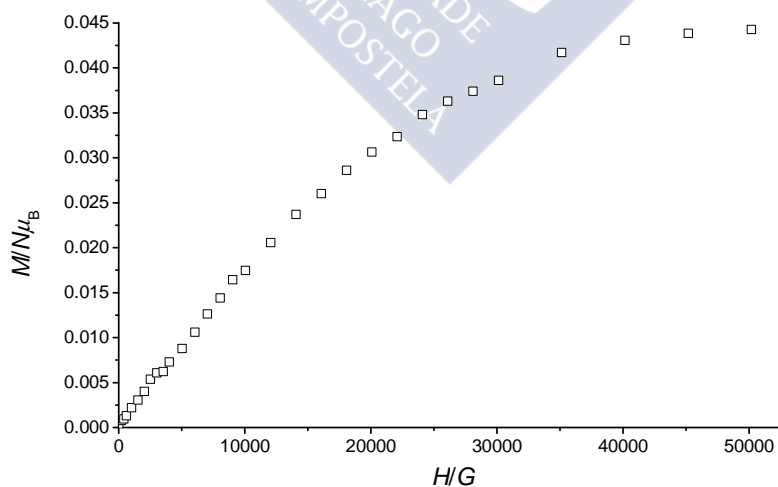


Figura 7.22. Variación da magnetización reducida ($M/N\mu_B$) co campo magnético a 2 K para $28 \cdot 2CH_3OH$.

7.2 Complexos con relación molar metal:ligando 2:1

A análise estrutural de **28**·2CH₃OH revela tres vías de intercambio magnético entre os catro centros de cobre, tal como xa se comentou na discusión estrutural e se representa na figura 7.23. Nesta figura, débese sinalar que $2J_1$ denota a interacción magnética entre Cu1 e Cu2, mediada por unha dobre ponte osíxeno, unha basal-basal (O2) e outra basal-apical (O1). $2J_2$ representa a interacción entre Cu1 e Cu2^{#1} a través dunha ponte OCCCO nun modo *anti-anti*, e nos planos basal-basal. Finalmente, $2J_3$ fai referencia á interacción entre Cu2 e Cu2^{#1}, mediada por dúas pontes OCCCO nun modo *syn-anti* en disposición basal-apical.

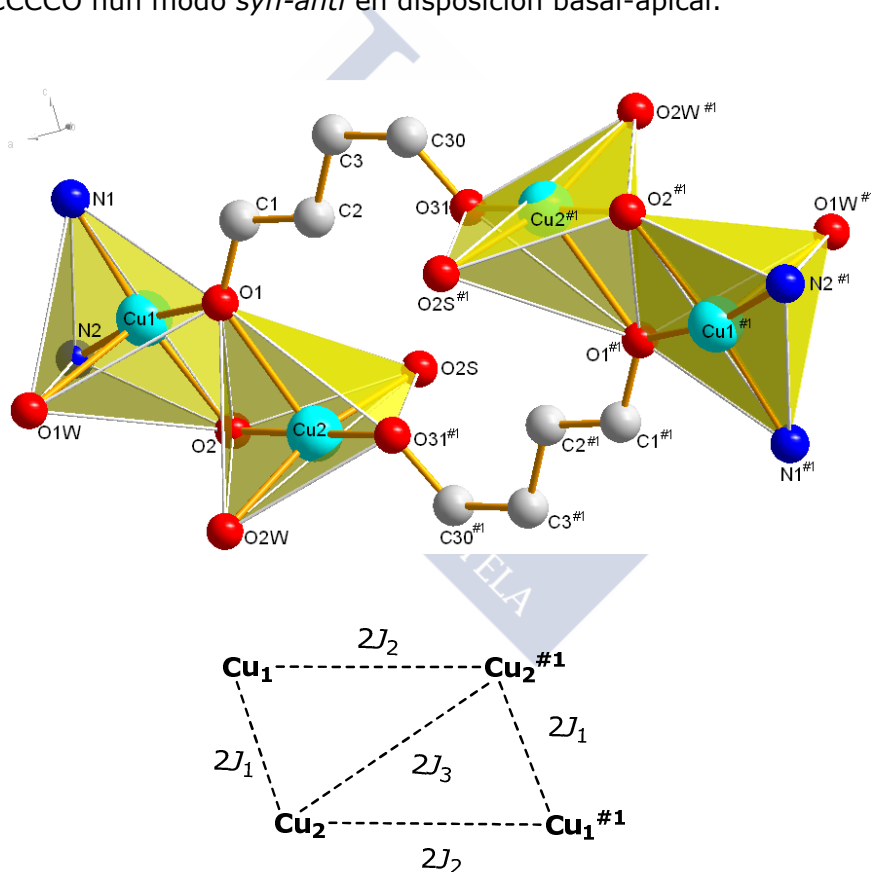


Figura 7.23. Vías de intercambio magnético para **28**·2CH₃OH.

Tal como xa se comentou para **26**, $2J_2$ e $2J_3$ poderían considerarse desprezables e tratar o sistema como dinuclear. Mais, obstante, dado que en **28** as vías de intercambio magnético son unicamente cinco, de tres tipos distintos, sistema moito máis simple dende un punto de vista magnético que **26**, intentouse un primeiro tratamento tendo en conta todas as potenciais vías de acoplamento. Isto faise co obxecto de corroborar se realmente o intercambio magnético a través das pontes OCCCO neste tipo de ligandos ten relevancia ou non, pois no único estudo atopado na bibliografía^{2a} este acoplamento descártase sen máis.

Así, nunha primeira aproximación, a curva de susceptibilidade tratouse co programa MAGPACK ($H = -2\Sigma J_{ij}S_iS_j$),¹¹ empregando o mencionado modelo de 3 J_s , ao que se sumou o parámetro *TIP*. O mellor axuste dos datos con este modelo rende un estado fundamental de espín calculado $S = 0$ e os seguintes parámetros: $2J_1 = -109.5 \text{ cm}^{-1}$, $2J_2 = -36.1 \text{ cm}^{-1}$, $2J_3 = 156.6 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.9$ e $TIP = 2.70 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ($R = 7.99 \times 10^{-4}$). Tendo en conta que $2J_2$ e $2J_3$ representan un intercambio magnético mediado por pontes de seis átomos (OCCCO), e que $2J_1$ fai referencia ao intercambio magnético a través de pontes dun só átomo, non parecen razoables os desmedidos valores de $2J_2$ e $2J_3$. Isto é especialmente certo para $2J_3$, considerando que é unha vía de interacción magnética en basal-apical, co cal esta vía de superintercambio debería transmitir unha interacción pequena ou nula.

Polo tanto, o modelo de 3 J_s non parece realista e, por iso, nunha segunda aproximación, $2J_2$ e $2J_3$ fixéronse a cero. O mellor axuste con esta aproximación proporciona os parámetros: $2J_1 = -113.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.90$ e $TIP = 3.63 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ($R = 1.08 \times 10^{-3}$), cun estado fundamental de espín calculado $S = 0$.

En vista dos resultados, analizouse a validez do parámetro $2J_1$ obtido. Dito parámetro, como se mencionou anteriormente, fai alusión ao acoplamento magnético a través da ponte bis(μ -fenolato)

e, este tipo de interacción para complexos dinucleares de cobre(II) foi obxecto de numerosos estudos, tal como xa se comentou neste traballo. Non obstante, débese recordar que nestes estudos, as dúas pontes fenolato ocupan posicións basais dos poliedros. Neste caso, unha das pontes (O2) é basal para as dúas pirámides, pero a outra (O1) é unha ponte basal-apical. Polo tanto, realizouse unha busca bibliográfica de complexos dinucleares con *core* Cu_2O_2 , estrutural e magneticamente caracterizados con este tipo de ponte. Ata onde nós sabemos, esta situación non se describiu previamente. Pero, como se comentou con anterioridade, a interacción basal-apical debe transmitir un pequeno ou nulo acoplamento magnético.¹⁵⁻¹⁷ Así, a interacción magnética entre Cu1 e Cu2 debería ser similar á mediada por unha soa ponte fenolato basal-basal.

Tendo isto en conta, realizouse unha revisión de complexos dinucleares de cobre(II) cunha soa ponte fenolato basal-basal (Cu_2O), atopándose que este tipo de situación non é moi frecuente.³³⁻³⁶ A partir dos principais parámetros estruturais para estes complexos (táboa 7.9), apréciase que o ángulo Cu-O-Cu xoga un papel fundamental no acoplamento magnético, como se demostrou previamente para cores Cu_2O_2 basal-basal,¹²⁻¹⁴ ademais doutros parámetros, como o ángulo entre planos basais (Θ). Deste xeito, a interacción magnética relativamente débil atopada para **28**·2CH₃OH, pode ser atribuída ao pequeno ángulo Cu-O-Cu e ao considerable ángulo diedro Θ (ver táboa 7.9). De feito, aínda que non parece emerxer unha correlación lineal entre estes ángulos e os valores de $2J$ para estes complexos,³³⁻³⁶ o valor de $2J_1$ non é excepcional e está no rango de valores atopados para complexos cunha única ponte fenolato de características estruturais similares.³⁵⁻³⁶ Polo tanto, o modelo dinuclear elixido parece correcto e estes datos semellan validar a suposición de intercambio magnético nulo a través das pontes OCCCO, tanto para o propio **28**·2CH₃OH como para **26**·7.5CH₃OH·12H₂O .

Táboa 7.9. Comparación de algúns parámetros magnetoestruturais en complexos dinucleares de cobre(II) cunha soa ponte fenolato basal-basal.

Compostos ^a	Cu-O _{Ph} -Cu/(^o)	Cu-O/(Å)	θ ^b	2J ^b / (cm ⁻¹)	Ref.
[Cu ₂ L ¹³ (N ₃) _{2.5}](ClO ₄) _{0.5} ^c	133.4	3.63	83.6	-280	33
[Cu ₂ L ¹³ (NO ₂) ₂ (H ₂ O)]ClO ₄	130.1	3.60	83.7	-244	33
Na[Cu ₂ L ¹⁴ (Py ₂)]	123.7	3.53	n.p.	-168	34
[Cu ₂ L ¹⁵ ₂ (SCN)(H ₂ O)]ClO ₄	111.5	3.29	81.2	-108.8	35
[Cu ₂ L ¹⁵ ₂ (N ₃)(H ₂ O)]ClO ₄	109.3	3.24	81.6	-103.9	35
[Cu ₂ L ¹⁵ ₂ (NCO)(H ₂ O)]ClO ₄	109.6	3.24	81.8	-95.9	35
{[L ¹⁶ Cu ₂ (μ-L ¹⁴)(NO ₃)(CH ₃ OH) _{0.3} (H ₂ O) _{0.7}]NO ₃ } [CuL ¹⁶ (NO ₃)(CH ₃ OH)]	110	3.20	n.p.	-84	36
[Cu ₂ (HL ⁴)(CH ₃ OH) _{1.5} (H ₂ O) _{1.5}] ₂ (ClO ₄) ₂	108.2	3.17	88.3	-113.5	*

n.p.: non publicado; ^a ligandos L^x (x = 13-16) son derivados de 2,6-R-fenol, con diferentes brazos R'; ^b ángulo entre planos basais dos poliedros, valores de 2J referidos ao Hamiltoniano H = -2J_{ij}S_iS_j; ^c media de valores para os dous complexos presentes na unidade asimétrica. *: este traballo.

7.2.2.2 Estudos en disolución

Espectrometría de masas

Os espectros de masas (ESI⁺) dos complexos rexistráronse en metanol como disolvente. A modo de exemplo, na figura 7.24 móstrase o espectro de **25**. A asignación dos picos máis significativos recóllese na sección experimental 7.4.2.

Dos espectros débese destacar que en todos os casos o pico de maior intensidade corresponde ao fragmento mononuclear [M(H₃L⁴)]⁺, se ben tamén se detectan picos de intensidade considerable en relación con fragmentos dinucleares [M₂(HL⁴)]⁺. Isto parece evidenciar, como mínimo, a existencia en disolución de unidades dinucleares. Para **26**·1.75CH₃OH·12H₂O e **28**·2CH₃OH, a pesar de confirmarse por difracción de RX a súa natureza polinuclear, non se atoparon fragmentos relacionados coa súa nuclearidade total.

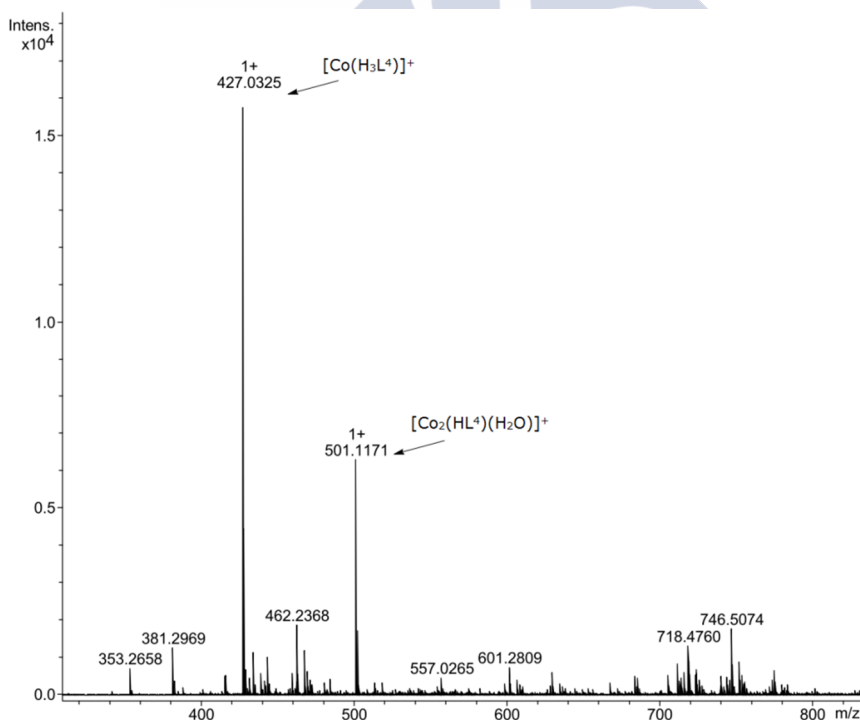


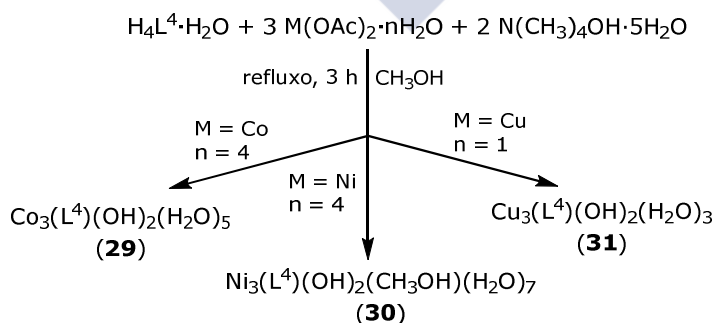
Figura 7.24. Espectro de masas ESI⁺ de **25**.

7.3 COMPLEXOS CON RELACIÓN MOLAR METAL:LIGANDO 3:1

7.3.1 Sínteses

Unha vez demostrado que a estequiometría da reacción e o pH do medio ten unha forte influencia na nuclearidade dos compostos a obter, decidiuse estudar a reactividade de $H_4L^4 \cdot H_2O$ fronte a Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} , esta vez empregando unha relación molar metal:ligando 3:1, e en medio básico. Ademais analizouse a influencia do contraión do sal metálico, partindo como no caso anterior de acetatos ou ben de percloratos metálicos.

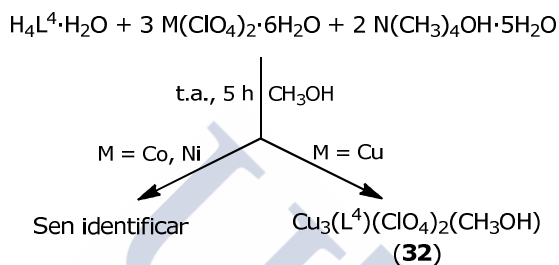
A reaccións levadas a cabo para estudar a interacción de $H_4L^4 \cdot H_2O$ cos acetatos metálicos en medio básico resúmense no esquema 7.6. Obsérvase así que en todos os casos se obteñen compostos con relación molar metal:ligando 3:1, tal como se esperaba, pero que non parecen conter o grupo acetato senón que semellan incorporar hidróxido procedente do medio básico. Todos eles se separan da mestura de reacción como pos moi finamente divididos e, dada a súa baixa solubilidade nos disolventes habituais, a pesares dos múltiples intentos de recristalización, non se puido caracterizar ningún deles por difracción de RX de monocristal.



Esquema 7.6. Reacción de $H_4L^4 \cdot H_2O$ con acetatos metálicos en relación molar metal:ligando 3:1.

7.3 Complexos con relación molar metal:ligando 3:1

Nun segundo intento de afondar na natureza destes compostos con relación molar metal:ligando 3:1, procedeuse a repetir as mesmas sínteses pero empregando percloratos metálicos como reactivos de partida e, polo tanto, realizando os experimentos a temperatura ambiente e prolongando o tempo de reacción, tal como se amosa no esquema 7.7.



Esquema 7.7. Reacción de H₄L⁴·H₂O con percloratos metálicos en relación molar metal:ligando 3:1.

Os experimentos realizados levan, en todos os casos, á obtención de disolucións que, previa concentración, acaban depositando sólidos coloreados pouco cristalinos. Polo tanto, estes experimentos parecen indicar que, neste caso, si se obteñen compostos iónicos, dada a súa alta solubilidade en metanol.

Aínda así, débese sinalar que os intentos de caracterización dos mencionados sólidos só levan a identificación satisfactoria do complexo de cobre **32**. Esta caracterización indica que o complexo contén o metal e a base de Schiff en relación molar 3:1, ademais de perclorato, o que suxire unha vez máis que a interacción de H₄L⁴ cos metais é versátil, dependendo en gran medida da estequiometría da reacción pero tamén dos anións presentes.

Desafortunadamente, para cobalto e níquel, os múltiples esforzos realizados para intentar coñecer a natureza dos sólidos formados non deron froitos, de tal xeito que os citados sólidos non se puideron identificar de xeito inequívoco.

7.3.2 Caracterización dos compostos

7.3.2.1 Estudos en estado sólido

Espectroscopia IV

Os espectros IV de **29-32** rexistráronse na rexión dos 400-4000 cm⁻¹. A asignación das principais frecuencias de vibración recóllense no apartado experimental 7.4.2 e na figura 7.25 amósase unha ilustrativa comparación dos espectros IV de **22** e **31**.

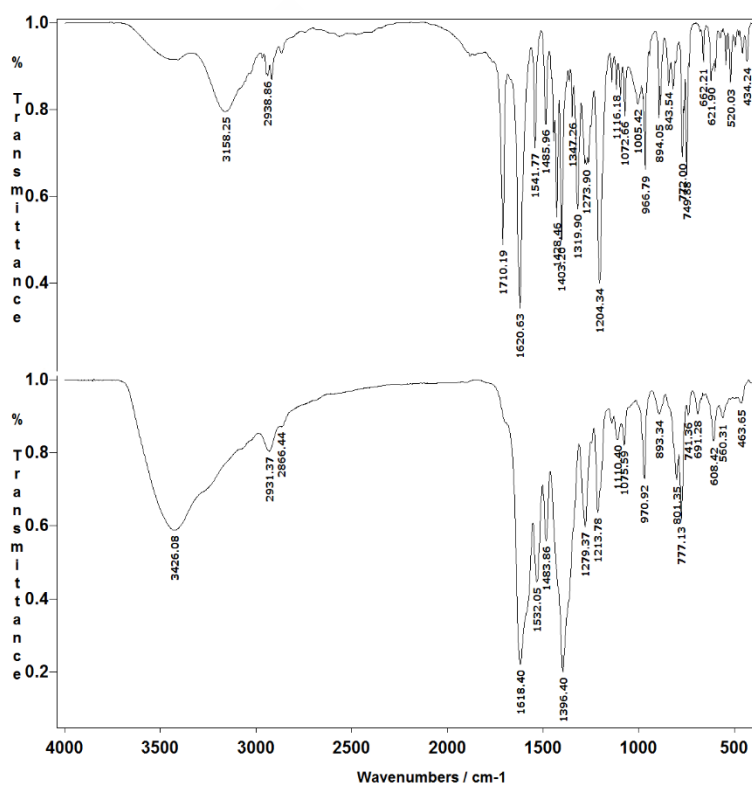


Figura 7.25. Comparación dos espectro IV de **22** (arriba) e **31** (abaixo).

Destes espectros cabe destacar a existencia dunha banda ancha centrada a ca. 3400 cm⁻¹ en todos os casos, que se atribúe ao modo de vibración $\nu(\text{OH})$ da auga e/ou metanol. Ademais, esta banda posúe un ombro a ca. 3200 cm⁻¹ para **29-31**, o que semella

7.3 Complexos con relación molar metal:ligando 3:1

concordar coa existencia de ligando hidroxí nestes tres complexos.¹ Tamén se debe subliñar a ausencia dunha banda intensa a ca. 1700 cm⁻¹, presente no ligando libre e nos complexos [M(H₂L⁴)]₂, e relacionada co residuo carboxilato protonado¹⁻² (figura 7.25). Esta ausencia indica a total desprotonación dos grupo ácidos, en concordancia coas fórmulas propostas.

Finalmente, sinalar que o espectro IV de **32** amosa unha banda moi intensa a 1072 cm⁻¹, que inequivocamente apunta á presenza de perclorato no complexo. A comparación do espectro de **32** co de **28**·2CH₃OH (figura 7.26) claramente pon de manifesto que non son o mesmo complexo e que, se ben ambos conteñen perclorato, en **32** os grupos ácidos atópanse completamente desprotonados fronte á monodesprotonación en **28**.

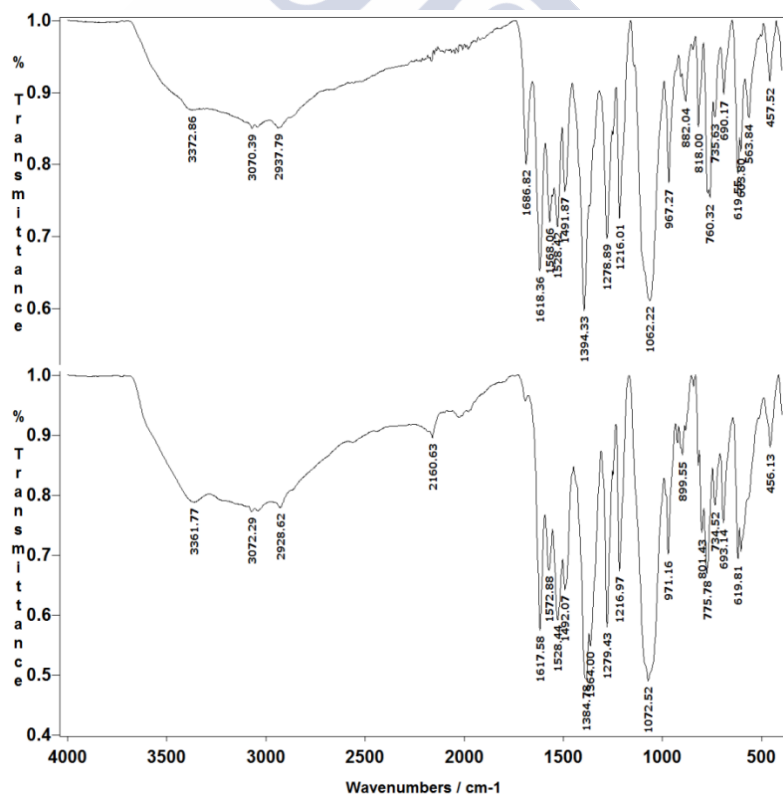


Figura 7.26. Comparación dos espectro IV de **28**·2CH₃OH (arriba) e **32** (abaixo).

7.3.2.2 Estudos en disolución

Espectrometría de masas

Os espectros de masas realizáronse empregando a técnica de electrospray positivo, en metanol como disolvente. Os principais picos recóllense no apartado experimental 7.4.2. A modo de exemplo, na figura 7.27 móstrase o espectro de **29**.

Dos espectros débese salientar que os picos de maior intensidade corresponden a fragmentos $[M(H_3L^4)]^+$, se ben no caso de **32** tamén se observa un pico de baixa intensidade correspondente a un fragmento dinuclear. Polo tanto, a espectrometría de masas non foi unha técnica moi útil para establecer a nuclearidade destes compostos.

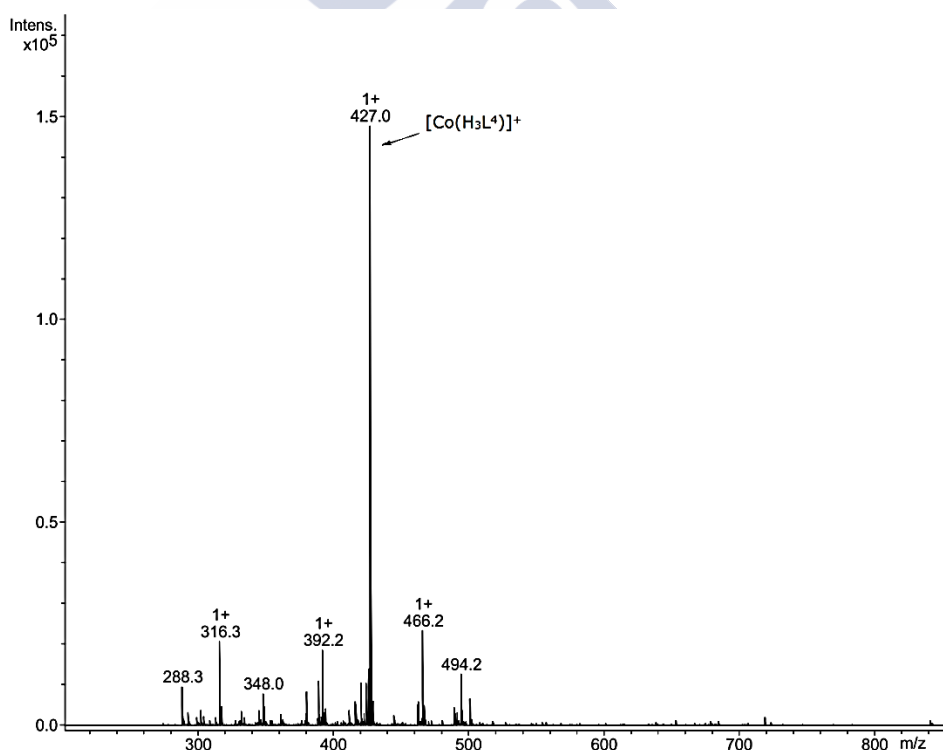


Figura 7.27. Espectro de masas ESI⁺ de **29**.

7.4 EXPERIMENTAL

7.4.1 Métodos de caracterización

Os puntos de fusión médronse nun aparato dixital Gallenkamp. As análises elementais de C, H e N realizáronse nun analizador Carlo Erba EA 1108. Os espectros IV rexistráronse nun espectrofotómetro Varian FT/IR 670, con sistema de reflectancia total atenuada (ATR), no rango dos 400-4000 cm^{-1} . Os espectros de masas realizáronse nun aparello Bruker Microtof, no seu modo de electrospray positivo, empregando metanol como disolvente.

7.4.2 Sínteses

Todos os disolventes, compostos metálicos, 1,3-diaminopropano, ácido 4-formil-3-hidroxibenzoico e hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado son produtos comerciais (Aldrich) de alta pureza, polo que se utilizaron sen maior purificación

7.4.2.1. *Complexos con relación molar metal:ligando 1:1*

[Cu(H₂L⁴)]₂ (**22**)

A unha disolución de Cu(OAc)₂·H₂O (0.065 g, 0.324 mmol) en metanol (35 mL) engádeselle H₄L⁴·H₂O (0.126 g, 0.324 mmol), xunto a outros 25 mL de metanol. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 8 h, no transcurso das cales se forma un precipitado verde. O sólido orixinado fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.13 g (93%). Mm: 863.77 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 52.34; H, 3.93; N, 6.45%; teórico para C₃₈H₃₂Cu₂N₄O₁₂: C, 52.83; H, 3.71; N, 6.49%. IV (KBr, ν/cm^{-1}): 3185 (OH_{carboxílico}), 1710 (COH_{carboxílico}), 1620 (C=N). EM (ESI⁺): *m/z* 431.8 [Cu(H₃L⁴)]⁺, 864.7 {[Cu(H₂L⁴)]₂H}⁺.

Obtense cristais verdes de [Cu(H₂L⁴)]₂, válidos para o estudo de difracción de raios X de monocristal, por evaporación lenta das augas nais da reacción.

$Ni_2(H_2L^4)_2(H_2O)_2$ (**23**)

A unha disolución de 1,3-diaminopropano (0.045 g, 0.602 mmol) en metanol (10 mL) engádeselle $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.15 g, 0.602 mmol) e 50 mL de metanol. A mestura axítase 15 min e a disolución resultante trátase con ácido 4-formil-3-hidroxibenzoico (0.200 g, 1.204 mmol). A mestura reflúese 4 h, mantendo axitación magnética, durante as cales se observa a precipitación dun sólido verde. O sólido recóllese por filtración a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.27 g (93%). Mm: $961.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. P.f.: $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise elemental: experimental: C, 50.75; H, 4.35; N, 6.19%; teórico para $C_{38}H_{36}Ni_2N_4O_{14}$: C, 51.27; H, 4.05; N, 6.30%. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3400 ($OH_{\text{carboxílico}} + H_2O$), 1690 ($COH_{\text{carboxílico}}$), 1626 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 427.4 $[Ni(H_3L^4)]^+$, 449.4 $[Ni(H_2L^4)Na]^+$, 877.0 $\{[Ni(H_2L^4)]_2Na\}^+$.

 $Co_2(H_2L^4)_2(H_2O)_2$ (**24**)

A unha disolución metanólica (35 mL) de $Co(acac)_2$ (0.104 g, 0.405 mmol) engádeselle $H_4L^4 \cdot H_2O$ (0.157 g, 0.405 mmol), xunto a 35 mL de metanol. A mestura axítase a temperatura ambiente durante 8 h xerándose un precipitado marrón verdoso. O sólido sepárase por filtración a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.16 g (79%). Mm: $998.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. P.f.: $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise elemental: experimental: C, 46.04; H, 4.75; N, 5.61%; teórico para $C_{38}H_{48}Co_2N_4O_{20}$: C, 45.7; H, 4.81; N, 5.61%. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3406 ($OH_{\text{carboxílico}} + H_2O$), 1702 ($COH_{\text{carboxílico}}$), 1633 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 427.2 $[Co(H_3L^4)]^+$, 855.4 $[Co(H_2L^4)]_2H^+$.

A recristalización de $Co_2(H_2L^4)_2(H_2O)_2$ en metanol en quente dá lugar á formación de cristais de $[Co(H_2L^4)(HL^4)] \cdot 4.25CH_3OH$ (**24b**·4.25CH₃OH), válidos para o seu estudo por difracción de raios X de monocristal.

7.4.2.2. Complexos con relación molar metal:ligando 2:1**Co₂(L⁴)(H₂O)₉ (25)**

A unha suspensión de H₄L⁴·H₂O (0.029 g, 0.078 mmol) en metanol (20 mL) agrégaselle outra disolución metanólica de (CH₃)₄NOH·5H₂O 0.1 M (1.6 mL, 0.16 mmol). Sobre a disolución amarela resultante (pH = 9.9) engádeselle directamente Co(OAc)₂·4H₂O (0.030 g, 0.157 mmol) e a mestura reflúese durante 3 h con axitación magnética. O sólido marrón que se forma fíltrase a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.029 g (57%). Mm: 648.34 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 34.80; H, 4.99; N, 4.47%; teórico para C₁₉H₃₄Co₂N₂O₁₅: C, 35.20; H, 5.29; N, 4.32%. IR (ATR, ν/cm⁻¹): 3214 (OH), 1623 (C=N). EM (ESI⁺): *m/z* 427.0 [Co(H₃L⁴)]⁺, 501.1 [Co₂(HL⁴)(H₂O)]⁺.

[Ni₂(L⁴)(H₂O)₄]₄·7CH₃OH·12H₂O (26·7CH₃OH·12H₂O)

A unha suspensión de H₄L⁴·H₂O (0.056 g, 0.144 mmol) en metanol (40 mL) vértese unha disolución metanólica 0.1 M de (CH₃)₄NOH·5H₂O (2.9 mL, 0.29 mmol), obténdose unha disolución de color amarelo (pH = 11.8). A continuación, sobre a disolución engádese Ni(OAc)₂·4H₂O (0.072 g, 0.289 mmol) e a mestura axítase a refluxo durante 3 h. O sólido verde que se forma sepárase por filtración a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.082 g (89%). Mm: 655.40 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 36.87; H, 5.13; N, 4.60%; teórico para C_{20.75}H₃₅N₂Ni₂O_{14.75}: C, 37.42; H, 5.26; N, 4.21%. IR (ATR, ν/cm⁻¹): 3239 (OH); 1627 (C=N). EM (ESI⁺): *m/z* 427.0 [Ni(H₃L⁴)]⁺, 485.1 [Ni₂(HL⁴)]⁺.

A lenta evaporación das augas nais permite a obtención de monocristais de **26·7CH₃OH·12H₂O**, aptos para o seu estudo por difracción de RX.

26·7CH₃OH·12H₂O tamén se obtén cando se utiliza Ni(ClO₄)₂·6H₂O en vez de Ni(OAc)₂·4H₂O como reactivo de partida,

levándose neste caso a reacción a temperatura ambiente (5 h de axitación) e lavando posteriormente o sólido obtido con metanol.

$Cu_2(L^4)(H_2O)_5$ (**27**)

A unha suspensión metanólica (20 mL) de $H_4L^4 \cdot H_2O$ (0.030 g, 0.081 mmol) engádeselle $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ 0.1 M en metanol (1.6 mL, 0.16 mmol). Á disolución amarela resultante (pH = 9.9) engádeselle $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.033 g, 0.162 mmol) e déixase a refluxo durante 3 h. O sólido verde orixinado sepárase por filtración a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.030 g (63%). Mm: 583.49 $g \cdot mol^{-1}$. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 38.61; H, 4.09; N, 4.88%; teórico para $C_{19}H_{24}Cu_2O_{12}N_2$: C, 39.11; H, 4.15; N, 4.80%. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3367 (OH), 1598 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 432.0 $[Cu(H_3L^4)]^+$, 496.9 $[Cu_2(HL^4)]^+$.

$[Cu_2(HL^4)(CH_3OH)_{1.5}(H_2O)_{1.5}]_2(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3OH$ (**28**·2CH₃OH)

A unha suspensión de $H_4L^4 \cdot H_2O$ (0.082 g, 0.211 mmol) en 45 mL de metanol engádeselle una disolución metanólica 0.1 M de $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ (4.2 mL, 0.42 mmol). Sobre a disolución amarela resultante, de pH 9.0, agrégase $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.157 g, 0.423 mmol), formándose instantaneamente unha nova disolución verde, que se deixa axitando 5 h a temperatura ambiente. Ao cabo deste tempo, séguese tendo unha disolución verde escuro, que se filtra en placa do nº 5 a gravidade, a fin de eliminar calquera pequena impureza. A disolución deixase evaporar lentamente e ás 48 h recóllense cristais verdes, axeitados para difracción de raios X de monocristal. Rendemento: 0.069 g (49%). Mm: 1401.97 $g \cdot mol^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 36.00; H, 3.38; N, 4.24%; teórico para $C_{43}H_{56}Cl_2Cu_4N_4O_{28}$: C, 36.80; H, 4.00; N, 4.00%. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3379 (H_2O), 1687 ($COH_{\text{carboxílico}}$), 1618 (C=N), 1062 (ClO_4). EM (ESI⁺): m/z 432.0 $[Cu(H_3L^4)]^+$, 865.0 $\{[Cu(H_2L^4)]_2H\}^+$.

7.4.2.3. Complexos con relación molar metal:ligando 3:1**Co₃(L⁴)(OH)₂(H₂O)₅ (29)**

A unha suspensión de H₄L⁴·H₂O (0.100 g, 0.258 mmol) en 50 mL de metanol engádeselle disolución metanólica 0.1 M de (CH₃)₄NOH·5H₂O (5.2 mL, 0.52 mmol), axitándose a mestura ata obter unha disolución amarela (pH = 11.0). Engádesese Co(OAc)₂·4H₂O (0.193 g 0.774 mmol) sobre a disolución e a mestura reflúese durante 3 h, obténdose un precipitado de cor laranxa, que se separa por filtración a baleiro e se seca ao aire. Rendemento: 0.13 g (72%). Mm: 667.21 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 34.65; H, 4.81 N, 4.00%; teórico para C₁₉H₂₆Co₃N₂O₁₃: C, 34.18; H, 3.90; N, 4.20%. IV (KBr, ν/cm⁻¹): 3423 (OH + H₂O), 1623 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 427.0 [Co(H₃L⁴)]⁺.

Ni₃(L⁴)(OH)₂(CH₃OH)(H₂O)₇ (30)

Unha suspensión de H₄L⁴·H₂O (0.100 g, 0.258 mmol) en metanol (50 mL) trátase con disolución metanólica 0.1 M de (CH₃)₄N·5H₂O (5.2 mL, 0.52 mmol), axitando ata obter unha disolución amarela (pH = 11.0). A continuación engádesese Ni(OAc)₂·4H₂O (0.192 g, 0.774 mmol) sobre a disolución, mantendo a axitación. A mestura reflúese durante 3 h, obténdose un sólido pulverulento de color amarelo-verdoso. O sólido sepárase por filtración a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.14 g (69%). Mm: 734.57 g·mol⁻¹. P.f.: > 300 °C. Análise elemental: experimental: C, 31.95; H, 5.27 N, 3.76%; teórico para C₂₀H₃₄N₂Ni₃O₁₆: C, 32.70; H, 4.67; N, 3.81%. IV (KBr, ν/cm⁻¹): 3421 (OH + H₂O + CH₃OH), 1623 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 427.1 [Ni(H₃L⁴)]⁺.

Cu₃(L⁴)(OH)₂(H₂O)₃ (31)

A unha suspensión de H₄L⁴·H₂O (0.100 g, 0.258 mmol) en 50 mL de metanol engádeselle disolución metanólica 0.1 M de (CH₃)₄NOH·5H₂O (5.2 mL, 0.52 mmol), axitándose a mestura ata

obter unha disolución amarela ($\text{pH} = 10.6$). Sobre a disolución engádese $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.162 g, 0.774 mmol) e a mestura reflúese durante 3 h. Obtense así un sólido pulverulento de color verde, que se illa por filtración a baleiro e se seca ao aire. Rendemento: 0.167 g (95%). Mm: $645.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. P.f.: $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise elemental: experimental: C, 35.79; H, 4.53; N, 4.39%; teórico para $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Co}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$: C, 35.38; H, 3.44; N, 4.34%. IV (KBr, ν/cm^{-1}): 3426 (OH + H_2O), 1618 (C=N). EM (ESI⁺): m/z 432.0 [$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)$]⁺.

$\text{Cu}_3(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{OH})$ (**32**)

A unha suspensión de $\text{H}_4\text{L}^4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.037 g, 0.095 mmol) en metanol (20 mL) engádese disolución metanólica 0.1 M de $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.9 mL, 0.190 mmol). Á disolución resultante engádeselle $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.069 g, 0.286 mmol). A mestura axítase durante 5 h a temperatura ambiente e o precipitado formado sepárase por filtración a baleiro e sécase ao aire. Rendemento: 0.027 g (36%). Mm: $787.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Análise elemental: experimental: C, 31.06; H, 2.56; N, 3.59%; teórico para $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{N}_2\text{O}_9$: C, 30.49; H, 2.30; N, 3.55%. IV (ATR, ν/cm^{-1}): 3361 (CH_3OH), 1617 (C=N), 1072 (ClO_4). EM (ESI⁺): m/z 432.0 [$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L}^4)$]⁺, 494.9 [$\text{Cu}_2(\text{HL}^4)$]⁺.

7.4.3 Difracción de RX

Obtivéronse cristais aptos para a difracción RX de monocristal de **22**, **24**·4.25 CH_3OH , **26**·7 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e **28**·2 CH_3OH , tal como se comentou anteriormente. Os principais parámetros experimentais da recollida e tratamento dos datos amósanse na táboa 7.10.

A toma de datos das estruturas levouse a cabo a 100 K, nun difractómetro Bruker SMART 1000 (**22**) ou Bruker Kappa APEXII CCD (**24**·4.25 CH_3OH , **26**·7 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e **28**·2 CH_3OH). Aplícase unha corrección de absorción de tipo multi-scan en todos os casos (SADABS).³⁷

Táboa 7.10. Datos cristalográficos e condicións experimentais na determinación das estruturas de **22** e **24b**·4.25CH₃OH.

	22	24b ·4.25CH ₃ OH
Fórmula	C ₃₈ H ₃₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₂	C _{34.50} H ₄₆ CoN ₄ O _{13.25}
Peso molecular	863.78	791.68
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073
Tamaño do cristal(mm ³)	0.38 x 0.20 x 0.04	0.18 x 0.13 x 0.07
Cor, forma	Verde, plano	Verde escuro, plano
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	10.3187(26)	8.8669(3)
<i>b</i> (Å)	16.5566(40)	11.8055(4)
<i>c</i> (Å)	10.9848(27)	17.7141(6)
α (°)	90	86.225(2)
β (°)	115.444(4)	80.224(2)
γ (°)	90	77.992(2)
Volume (Å ³)	115.444(4)	1786.47(10)
<i>Z</i>	2	2
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1.331	0.554
Nº total de refl. medidas	28640	34084
Reflexións únicas	3767 [<i>R</i> _{int} = 0.0441]	7239 [<i>R</i> _{int} = 0.0444]
Datos / rest. / parámetros	3767 / 0 / 255	7239 / 0 / 490
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0361 <i>wR</i> ₂ = 0.0831	<i>R</i> ₁ = 0.0610 <i>wR</i> ₂ = 0.1701
Índices <i>R</i> (todos os datos)	<i>R</i> ₁ = 0.0536, <i>wR</i> ₂ = 0.0881	<i>R</i> ₁ = 0.0866 <i>wR</i> ₂ = 0.1863

Continuación Táboa 7.10. Datos cristalográficos e condicións experimentais na determinación das estruturas de **28**·2CH₃OH e **26**·7CH₃OH·12H₂O.

	26 ·7CH ₃ OH·12H ₂ O	28 ·2CH ₃ OH
Fórmula	C ₈₃ H ₁₁₆ N ₈ Ni ₈ O ₅₉	C ₄₃ H ₅₆ Cl ₂ Cu ₄ N ₄ O ₂₈
Peso molecular	2639.51	1401.97
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	<i>I4₁/a</i>	<i>C2/c</i>
Lonxitude de onda (Å)	0.71073	0.71073
Tamaño do cristal(mm ³)	0.23 × 0.16 × 0.12	0.27 × 0.07 × 0.04
Cor, forma	Laranxa, prisma	Verde, agulla
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)
<i>a</i> (Å)	29.3530(6)	19.0860(16)
<i>b</i> (Å)	29.3530(6)	18.0840(17)
<i>c</i> (Å)	16.1124(4)	15.8470(15)
α (°)	90	90
β (°)	90	107.522(4)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	13882.4(7)	5215.8(8)
<i>Z</i>	4	4
Coef. de absorción (mm ⁻¹)	1.143	1.809
Nº total de refl. medidas	82208	25693
Reflexións únicas	6154 [<i>R</i> _{int} = 0.1123]	4231 [<i>R</i> _{int} = 0.0865]
Datos / rest. / parámetros	6154 / 0 / 420	4231 / 0 / 420
Índices <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0921 <i>wR</i> ₂ = 0.2870	<i>R</i> ₁ = 0.054 <i>wR</i> ₂ = 0.1205
Índices <i>R</i> (todos os datos)	<i>R</i> ₁ = 0.1707 <i>wR</i> ₂ = 0.3568	<i>R</i> ₁ = 0.0959 <i>wR</i> ₂ = 0.1394

As estruturas resolvéronse mediante unha combinación de métodos estándar directos, usando SIR-2008³⁸ e refináronse por técnicas de Fourier baseadas en F^2 , utilizando o paquete de programas SHELX-2013.³⁹ Todos os átomos, excepto os de hidróxeno, refináronse anisotropicamente. Os átomos de hidróxeno

7.4 Experimental

unidos a átomos de carbonos incluíronse en posicións calculadas, con U_{eq} dependentes dos mesmos. Os átomos de hidróxeno unidos a átomos de osíxeno ou nitróxeno de moléculas non desordenadas, e con índices de ocupación completo, e/ou susceptibles de participar nos respectivos esquemas de enlace de H, localizáronse no mapa de Fourier e, ou ben foron refinados anisotópicamente, ou con U_{eq} dependentes daqueles átomos aos que están unidos.

No caso de **26**·7CH₃OH·12H₂O, cabe resaltar a gran desorde observada para as moléculas de solvatación, acompañada dunha gran dispersión de carga residual. Estas circunstancias, levan, por exemplo, a atopar un total de 3 moléculas de auga na unidade asimétrica, pero diseminadas ata en 14 posicións diferentes. Por esta razón nin se localizaron, nin se asignaron os correspondentes átomos de H. Isto último, si se fixo coas 1.75 moléculas de metanol por unidade asimétrica, que neste caso están desordenadas en catro posicións diferentes. Os índices de ocupación deste solvatos desordenados calculáronse, en principio, con funcións variables, e finalmente fixéronse a índices que deran lugar a U_{eq} proporcionados e que simplificasen a fórmula final.

No caso de **28**·2CH₃OH, tamén se aprecia unha considerable desorde interna, que se modelizou na medida do posible, de xeito que sobre Cu1 se atoparía coordinado en posición apical, ben a unha molécula de metanol, co seu átomo de O desordenado (en dúas posicións) ou a unha molécula de auga. Aínda que o tratamento da desorde se fixo, en principio, calculando o índice de ocupación cunha función variable, dada a súa proximidade ao 50% de ocupación, acabouse fixando a este último valor, para simplificar a fórmula final do complexo. Este modelo de desorde implica que moléculas contiguas do complexo non poden ter o mesmo ligando esóxeno (H₂O ou CH₃OH) unido a Cu1 de cada unha das metades, pois por simetría os seus átomos colisionarían.

7.4.4 Medidas magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética para **22**, **26**·7CH₃OH·12H₂O e **28**·2CH₃OH realizáronse no Servei de Magnetoquímica da Universitat de Barcelona cun susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL. As devanditas medidas rexistráronse no intervalo de temperaturas 2-300 K, a campos magnéticos de 300 G (2-30 K) e 5000 G (30-300 K). Para **28**·2CH₃OH tamén se realizaron medidas de magnetización a 2 K e campo variable, entre 0 e 50000 G. As correccións diamagnéticas estimáronse a partir das Táboas de Pascal. O factor de concordancia calculouse segundo a ecuación $R = \Sigma(\chi_{MT_{exp}} - \chi_{MT_{cal}})^2 / \Sigma(\chi_{MT_{exp}})^2$

7.5 BIBLIOGRAFÍA

1. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
2. a) A. Bhunia, Y. Lan, V. Mereacre, M. T. Gamer, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12697–12704. b) A. Bhunia, M. A. Gotthardt, M. Yadav, M. T. Gamer, A. Eichhçfer, W. Kleist, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 1986–1995.
3. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C. G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349-1356.
4. (a) A. Ray, D. Maity, A. Pramanik, K. K. Das, M. Nandi, A. Bhaumik, M. Nethaji, S. Mondal, M. Mukherjee, M. Ali, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3659-3666. (b) A. Biswas, M. G. B. Drew, Y. Song, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **376**, 422-427.
5. (a) M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. D*, 1969, 1248. (b) N. A. Bailey, B. M. Higson, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 503-508.
6. (a) R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tazher, V. Vrdoljak, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6805-6811. (b) R. Dreos, G.

7.5 Bibliografía

- Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3433-3440. (c) R. Dreos, L. Mechi, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3815-3821. (d) R. Dreos, L. Mechi, L. Randaccio, P. Siega, E. Zangrando, R. Ben Hassen, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 3305-3309.
7. M. Fondo, N. Ocampo, A. M. Garcia-Deibe, M. Corbella, M. S. El-Fallah, J. Cano, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, *Dalton Trans.*, 2006, 4905-4913.
 8. S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1693-1701.
 9. A. Cyriac, J. Y. Jeon, J. K. Varghese, J. H. Park, S. Y. Choi, Y. K. Chung, B. Y. Lee, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 1444-1447.
 10. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76.
 11. (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 6081-6088. (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 985-991.
 12. L. K. Thompson, S. K. Mandal, S. S. Tandon, J. N. Bridson, M. K. Park, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3117-3125.
 13. R. Gupta, S. Mukherjee, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 4025-4030.
 14. D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2086-2095.
 15. J. Manzur, H. Mora, A. Vega, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, M. T. Garland, M. S. El Fallah, A. Escuer, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6924-6932.
 16. D.-J. Che, G. Li, X.-L. Yao, Z. Yu, D.-P. Zhou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2683-2687.
 17. N. Novoa, F. Justaud, P. Hamon, T. Roisnel, O. Cador, B. Le Guennic, C. Manzur, D. Carrillo, J. R. Hamon, *Polyhedron*, 2014, **86**, 81-88.

18. J. A. R. Navarro, E. Bareaa, M. A. Galindoa, J. M. Salasa, M. A. Romero, M. Quirósa, N. Masciocchib, S. Gallib, A. Sironic, B. Lippertd, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2436.
19. J. Kulesza, B. Silva-Barros, S. Alves Jr, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 2192–2212.
20. X. Li, B. Wu, R. Wang, H. Zhang, C. Niu, Y. Niu, H. Hou, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2600–2613.
21. R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, H. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2684–2687.
22. a) F. Song, C. Wang, J. M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 15390–15398. b) J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8674–8678.
23. (a) Y-M. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7480–7481. (b) J. Heo, Y-M. Jeon, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7712–7713.
24. (a) A. Bhunia, P. W. Roesky, Y. Lan, G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10483–10485. (b) P. W. Roesky, A. Bhunia, Y. Lan, A. K. Powell, S. Kureti, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2035–2037. (c) A. Bhunia, Y. Lan, V. Mereacre, M. T. Gamer, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 12697–12704. (d) A. Bhunia, M. A. Gotthardt, M. Yadav, M. T. Gamer, A. Eichhçfer, W. Kleist, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 1986–1995.
25. C. Zhu, G. Yuan, X. Chen, Z. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8058–8061.
26. X. Li, T. Guan, X. Guo, X. Li, Z. Yu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 2307–2316.
27. M. Stylianou, C. Drouza, Z. Viskadourakis, J. Giapintzakis, A. D. Keramidas, *Dalton Trans.*, 2008, 6188–6204.
28. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.

7.5 Bibliografía

29. K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1337-1338.
30. X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang, D.-Z. Liao, J.-K. Tang, R.-H. Zhang, M. Shionoya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 593-598.
31. M. Fondo, A. M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. L. Llamas-Saiz, *Dalton Trans.*, 2006, 4260-4270.
32. M. J. Prushan, D. M. Tomezsko, S. Lofland, M. Zeller, A. D. Hunter, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 2245-2254.
33. K. Bertoncello, G. D. Fallon, J. H. Hodgkin, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4750-4758.
34. R. C. Holz, J. M. Bradshaw, B. Bennett, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 1219-1225.
35. C. R. Choudhury, S. K. Dey, R. Karmakar, C.-D. Wu, C.-Z. Lu, M. S. El Fallah, S. Mitra, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1360-1366.
36. A. Ray, C. Rizzoli, G. Pilet, C. Desplanches, E. Garribba, E. Rentschler, S. Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 2915-2928.
37. SADABS: Area-Detector Absorption Correction. Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, 1996.
38. SIR2008. An improved tool for crystal structure determination and refinement. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 2005, **38**, 381-388.
39. G. M. Sheldrick, *Appl. Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112-122.

CONCLUSIÓNS

Sintetizáronse un total de 4 ligandos (3 novos e un previamente publicado) e 32 novos complexos de coordinación, dos cales foi posible caracterizar por difracción de RX un número representativo.

Dos estudos levados a cabo na obtención e caracterización destes compostos pódese concluír:

1. Obtense acetato-complexos dinucleares derivados de HL¹ con Ni^{II} e Co^{II}, de fórmulas [M(L¹)(OAc)]₂. A interacción de acetato de zinc(II) con este ligando produce o complexo [Zn(L¹)(o-O-C₆H₄CHO)]₂ (**1**), onde o aldehído coordinado procede da hidrólise do ligando imidazolidina, poñendo de manifesto a menor estabilidade de HL¹ fronte a zinc.
2. A interacción directa de acetilacetato de Zn^{II}, Ni^{II} ou Co^{II} con HL¹ permite illar os correspondentes complexos [M(L¹)(acac)]₂ en todos os casos, amosando que un medio máis básico (creado por acetilacetato fronte a acetato) estabiliza mellor o dador imidazolidina.
3. A interacción de Cu^{II} con HL¹ provoca a completa hidrólise do ligando en diversas condicións de reacción, sendo inevitable incluso nun medio básico, o que non permite illar ningún

complejo de cobre derivado de HL¹. Este proceso de hidrólise xera compostos mononucleares ou polímeros de coordinación, onde am¹ está presente como ligando, e a nuclearidade dos produtos obtidos depende do anión existente no medio.

4. A hidrólise de HL¹ en presenza de acetato de cobre(II) leva á obtención do polímero de coordinación lineal **4**, que posúe pontes simples $\mu\text{-OH}_2$, que median un débil acoplamento antiferromagnético, sendo **4** o primeiro exemplo de polímero lineal de cobre con pontes simples $\mu\text{-OH}_2$ cristalografica e magneticamente caracterizado.
5. A caracterización cristalográfica dos complexos dinucleares derivados de HL¹ (**1**, **3b**, **5-7**) pon de manifesto que (L¹)⁻ actúa sempre como ligando tridentado ponte, subministrando unha ponte fenolato e unha ponte NCN, xerándose deste xeito bloques [M(L¹)₂]²⁺, con dúas vacantes de coordinación sobre cada centro metálico, que son ocupadas por ligandos esóxenos.
6. O ligando (L¹)⁻ en **1**, **3b** e **5-7** impón unhas restricións xeométricas tales que levan a distancias M...M moi curtas e ángulos M-O-M moi agudos, próximos a 90°.
7. Os estudos magnéticos dos complexos **3**, **6** e **7**, derivados de HL¹, amosan que todos eles son ferromagnéticos, se ben nin **6** nin **7** presentan comportamento de imán molecular.
8. Os cálculos DFT para **7** demostran:
 - a) que ambas pontes NCN e fenolato contribúen ao ferromagnetismo da mostra, se ben a principal vía de acoplamento ferromagnético son as pontes fenolato.
 - b) que o ángulo Ni-O-Ni experimental de 90° é o óptimo para que o acoplamento ferromagnético sexa máximo.
9. Os resultados experimentais e cálculos teóricos están de acordo con que HL¹ impón restricións xeométricas nos seus complexos, que levan a ángulos M-O-M moi agudos. E este factor é determinante no ferromagnetismo observado para os complexos

contendo este ligando. Polo tanto, isto significa que, ata onde nós sabemos, HL¹ é o primeiro ligando que é capaz de promover o acoplamento ferromagnético ao permitir controlar o parámetro xeométrico ángulo M-O-M.

10. Os intentos de empregar os complexos dinucleares derivados de HL¹ como nodos na construción de complexos de maior nuclearidade, usando dicarboxilatos (malonato, succinato e tereftalato) como espazadores, en xeral non foron frutíferos. Estes estudos demostran que:
 - a) o uso da aproximación nodo-espazador partindo dos acetilacetato-complexos non permite a obtención de ningún complexo, o que semella debido á alta insolubilidade dos derivados de acetilacetato nos disolventes habituais.
 - b) os mellores resultados obtéñense facendo uso de tereftalato como conector, non sendo posible illar ningún composto nos intentos de síntese partindo de malonato ou succinato.
 - c) unicamente foi posible identificar os tereftalato-complexos de zinc e cobalto $M_2(L^1)_2(p-O_2C-C_6H_4-CO_2)(H_2O)_n$ (**8** e **10**), empregando acetato ou nitrato do metal como reactivo inicial, respectivamente.
 - d) os intentos de sínteses partindo de nitrato ou perclorato de zinc, HL¹ e tereftalato levan nos dous casos á obtención do complexo **1**, poñendo de manifesto a influencia do contraión presente no medio sobre a natureza do composto de zinc obtido.
 - e) os ensaios realizados con sales de cobre(II) só permitiron identificar os complexos **9** e **11**, derivados de am1, de acordo coa hidrólise total do ligando.
11. H₃L² é completamente inestable en disolución en presenza de ións metálicos, producíndose a hidrólise do anel imidazolidínico, e non sendo posible illar ningún composto deste dador.

12. A interacción de acetato de cobre(II) con H_3L^2 conduce á formación do complexo tetranuclear **12**, que contén am_2 como ligando, presenta tres modos de coordinación distintos para os grupos acetato e amosa comportamento antiferromagnético.
13. Os complexos derivados de H_6L^3 , o cal inicialmente debería actuar como dinucleante, presentan nuclearidade variable. Isto non permitiu illar sistematicamente bloques $[M_2(H_xL^3)]^n$ pero si observar a súa presenza en complexos de maior nuclearidade, nos cales estes bloques actúan como metaloligandos ou como nodos iniciais na obtención de complexos polinucleares.
14. A nuclearidade dos complexos derivados de H_6L^3 non depende da relación estequiométrica metal:ligando senón do grado de desprotonación do ligando, por determinar este a súa denticidade. Así:
 - a) cando se parte de acetatos metálicos, que xeran medio básico débil, obtense complexos heptanucleares, nos que o ligando se atopa penta- ou hexadesprotonado, e onde dous metalotectóns $[M_2(H_xL^3)]^{n-}$ ($x = 1, n = -1; x = 0, n = -2$) parecen empregar todos os seus grupos hidroxí dos brazos externos para unir 3 centros metálicos adicionais, tal como demostra a estrutura cristalina de **13**·1.75CH₃OH·5.75H₂O.
 - b) os intentos de empregar a aproximación nodo-espazador usando ácidos dicarboxílicos como conectores, conducen a complexos de fórmulas empíricas con nuclearidade variable. Deste xeito, para cobre en presenza de tereftalato íllase o complexo tetranuclear **17**, por unión de dous bloques $[Cu_2(H_3L^3)]^{2+}$, onde todos os grupos 3-hidroxí permanecen protonados e sen coordinar.
15. A base de Schiff $H_4L^4 \cdot H_2O$ reacciona con Co^{II} , Ni^{II} e Cu^{II} en relación molar 1:1 con formación de metalotectóns dinucleares $[M(H_2L^4)]_2(H_2O)_n$ ($n = 0-2$), cando os grupos carboxílicos permanecen protonados. Estes metalotectóns xeran redes 3D por

enlace de hidróxeno, no que se atopan implicados os grupos carboxílicos protonados e non coordinados, tal como demostra a estrutura cristalina de **22**.

16. A dinuclearidade de **22** é salientable, dado que os complexos metálicos derivados de 4- ou 5-carboxisalen e análogos descritos na bibliografía, onde os grupos ácidos están protonados, son mononucleares. Deste xeito, **22** supón o primeiro complexo deste tipo que é dinuclear, apuntando á influencia da lonxitude e flexibilidade do espazador da base de Schiff sobre a nuclearidade.
17. $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ é inestable en disolución metanólica ao aire, sufrindo non só oxidación atmosférica, senón tamén hidrolizando parcialmente o ligando, para xerar o complexo mononuclear **24b** \cdot 4.25 CH_3OH .
18. A estrutura cristalina de **24b** \cdot 4.25 CH_3OH amosa unha disposición *cis*- β para a base de Schiff tetradentada, o cal é pouco común, especialmente para compostos non organometálicos de Co^{III} .
19. A nuclearidade dos complexos derivados de H_4L^4 depende da estequiometría metal:ligando, do pH, dos ión metálicos e/ou dos contraíóns presentes no medio de reacción. Así:
 - a) obtéñense complexos de fórmula empírica $\text{M}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; n = 5-9$) cando se fai reaccionar H_4L^4 con acetatos metálicos en medio básico ($\text{pH} = 9.9-11.8$) en relación molar metal:ligando 2:1.
 - b) a mesma reacción, cambiando unicamente os acetatos por percloratos metálicos, leva á obtención do mesmo composto no caso de níquel e do complexo tetranuclear **28** para cobre. A estrutura cristalina de **28** \cdot 2 CH_3OH mostra que o ligando se atopa monoprotonado, ao contrario do que ocorre en **27**, probablemente como consecuencia da distinta acidez do acetato de cobre(II) e perclorato de cobre(II) en disolución.
 - c) a reacción de acetatos metálicos con $\text{H}_4\text{L}^4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en medio básico en relación molar metal:ligando 3:1 xera os complexos

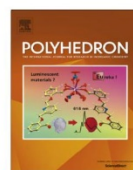
29-31, de fórmula empírica $M_3(L^4)(OH)_2(\text{solvato})_n$. A mesma reacción con percloratos metálicos só permite identificar o complexo $Cu_3(L^4)(ClO_4)_2(CH_3OH)$ (**32**), amosando tamén neste caso a influencia dos anións presentes no medio sobre a natureza do composto a obter.

20. **28** é un complexo tetranuclear de cobre mentres que **26** é un complexo octanuclear de níquel. A distinta nuclearidade de ambos complexos con relación molar metal:ligando 2:1 semella debida á monoprotonación do ligando en **28** e a súa total desprotonación en **26**. A comparación de ambos compostos pon claramente de manifesto que os bloques $[M_2(H_xL^4)(\text{solvato})_y]^n$ só poden actuar como metaloligandos a través dos grupos ácidos desprotonados.
21. **26** e **28** son complexos polinucleares discretos, o que contrasta cos compostos previamente descritos derivados de 4- ou 5-carboxisalen nos que os grupos ácidos se atopan monoprotonados ou completamente desprotonados, que son todos eles polímeros de coordinación, cunha única excepción notable. Isto parece suxerir unha notable influencia do espazador do ligando na nuclearidade dos compostos.
22. **26** pódese definir como un metalacalix[4]areno alternado 1,3 de níquel(II), composto pouco común, no que a parte máis estreita do oco ten unha superficie de *ca.* 88 Å, mentres que no dímero tetranuclear **28** os ligandos adoptan unha disposición *cuasi* planar un respecto do outro, cos catro átomos de cobre no mesmo plano, conformando os vértices dun romboide.
23. **26** e **28** son compostos antiferromagnéticos, nos cales o acoplamento é mediado principalmente polas pontes osíxeno fenolato dentro dos cores M_2O_2 .

ANEXO: ARTIGOS CIENTÍFICOS E COMUNICACIÓNS EN CONGRESOS

A realización da presente tese doutoral deu lugar, ata o momento, á publicación de dous artigos científicos e á presentación dunha comunicación.





Hydrolysis of imidazolidine ligands mediated by Cu^{II}: Mononuclear, tetranuclear and 1D Cu^{II}-amine complexes



Matilde Fondo^{a,*}, Jesús Doejo^a, Ana M. García-Deibe^a, Jesús Sanmartín^a, Concepción González-Bello^b, Ramón Vicente^c

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

^bCentro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CIQUS), Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

^cDepartament de Química Inorgánica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2015

Accepted 10 July 2015

Available online 18 July 2015

Keywords:

Copper(II)

Imidazolidine ring hydrolysis

Amine complex

Single μ -aquo coordination polymer

Tetranuclear acetate

ABSTRACT

The potential ability of HL¹ [2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yl)phenol] and H₃L² [2,2'-(2-(2-hydroxyphenyl)imidazolidin-1,3-diyl)diethanol] to act as ligands towards copper(II) was tested under different reaction conditions. These essays show that both HL¹ and H₃L² are unstable in the presence of Cu^{II}, suffering total imidazolidine ring hydrolysis and yielding amine complexes. In this way, four different copper(II) complexes could be isolated, depending on the reaction conditions, the ligand itself and the counterions present in the medium. Accordingly, the complexes [Cu(am1)(H₂O)(OAc)₂]_n (**1**) (am1 = *N,N'*-dimethylethylenediamine), [Cu(am1)(H₂O)₂(*p*-O₂C-C₆H₄-CO₂)_n] (**2**), [Cu(am1)₂(NO₃)₂] (**3**) and [Cu₄(am2)₂(OAc)₈]·CH₃CN·2H₂O (**4**) (am2 = *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine) were obtained as the main products of the hydrolytic processes. The crystallographic characterisation of all of them shows great structural diversity. Thus, **1** is a mono-aqua bridged coordination polymer and **2** is a terephthalate bridged zig-zag chain, while **3** and **4** are discrete mononuclear and tetranuclear complexes, respectively. Magnetic characterisation of **1**, **2** and **4** reveals different behaviours, with magnetic exchanges varying from weak ferromagnetic (**2**) to quite strong antiferromagnetic (**4**). The magnetic study of **1** is remarkable, as it constitutes, as far as we know, the first mono-aqua bridged copper(II) chain magnetically analysed, being an antiferromagnetic system.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Imidazolidines are a well-known class of organic compound of growing interest, due to their numerous pharmaceutical applications, such as anticarcinogenic [1], hypotensor [2] or antibacterial agents [3]. In spite of this, the coordination chemistry of this kind of donor, except for imidazolidine-thiones and hydantoins, is still scarcely explored. In this way, maybe the most investigated imidazolidines as ligands are H₃api derivatives (Chart 1). From these studies, some conclusions could be drawn. Thus, in general, these ligands interact with f-block cations yielding M₂L₂ complexes [4–9] while in the case of p-block [10] or first row d-block metals [11–20], the ligand allocates a metal ion in each of its *NNO* pockets, the central phenol oxygen atom acting as a bridge between them. These usually lead to [M₂L]²⁺ cations, the charge being balanced by free anions or anionic exogenous ligands. Among the interesting properties shown by d-block complexes of this kind, the magnetic

properties stand out. In this way, we have demonstrated that the [M₂L]²⁺ cations (M = paramagnetic metal) are ferromagnetic, the ferromagnetism being promoted by the *NCN* imidazolidine bridge [18]. Therefore, assembly of [M₂L]²⁺ units through appropriate links, which could maximise the magnetic interactions between the dinuclear blocks, could give rise to polynuclear complexes or coordination polymers with, hopefully, molecular magnet behaviour. Nevertheless, the bulkiness of this kind of ligand prevents the growth of the initial blocks beyond two, yielding at the most tetranuclear compounds [16a,17a,c,e,18–20].

Other remarkable fact of this kind of ligand is that they usually are stable in solution in the presence of metal ions in a neutral or basic medium and, in fact, few examples of hydrolysis of the imidazolidine ring have been reported. In this way, hydrolytic processes seem to take place mainly accompanied by air oxidation of d-block metal centres from M(II) to M(III) [21]. Nevertheless, when the phenol ring is changed by pyridine, the instability of the imidazolidine moiety seems to increase [22].

With the above considerations in mind, and as a continuation of our work in the field of imidazolidine coordination chemistry, we

* Corresponding author.

E-mail address: matilde.fondo@usc.es (M. Fondo).

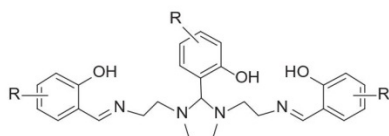


Chart 1. R-H₃api.

have synthesized small donors of this type, derived from salicylaldehyde and diamines (Scheme 1). The interaction of these ligands with copper(II) under different reaction conditions was studied and the results achieved are described herein.

2. Experimental

2.1. Chemicals

All solvents and reactants are high grade commercially available substances and were used without further purification.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses of C, H and N were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyser. ¹H NMR spectra of HL¹ and H₃L² were recorded on a Bruker AC-300 spectrometer, using CDCl₃ as solvent. Infrared spectra were recorded in the ATR mode on a PerkinElmer TwoTM FT/IR spectrophotometer in the range 4000–500 cm⁻¹. Electrospray mass spectra were obtained on a Hewlett-Packard LC/MS.

2.3. Synthesis of the ligands and metal complexes

2.3.1. HL¹

HL¹ was prepared by a modification of a method previously reported [23] and characterised by ¹H NMR spectroscopy. The ligand was obtained as follows: to a solution of 2-hydroxybenzaldehyde (6.10 mL, 82.95 mmol) in absolute ethanol (250 mL), *N,N'*-dimethylethylenediamine (13.1 g, 100 mmol) and MgSO₄ were added. The suspension was stirred at room temperature for 16 h and then filtered. The filtrate was concentrated under pressure to yield a yellow liquid, which was purified by distillation in a glass oven. Yield: 14.03 g (88%), b.p.: 145 °C. ¹H NMR (300 Hz, CDCl₃) δ: 11.52 (s, 1H, OH); 7.21 (td, *J* = 8.1 and 1.8 Hz, 1H, H₆); 6.97 (dd, *J* = 7.5 and 1.8 Hz, 1H, H₄); 6.84 (dd, *J* = 8.4 and 1.2 Hz, 1H, H₇); 6.77 (td, *J* = 7.5 and 1.2 Hz, 1H, H₅); 3.42 (s, 1H, H₂); 3.40 (m, 2H, 2H₁); 2.59–2.53 (m, 2H, 2H₁); 2.28 (s, 6H, 6H₉) ppm.

2.3.2. H₃L²

To a solution of 2-hydroxybenzaldehyde (4.72 mL, 64 mmol) in absolute ethanol (200 mL), *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (9.61 g, 64.84 mmol) and MgSO₄ were added. The resultant suspension was stirred at room temperature for 16 h and then filtered. The obtained oil was purified by recrystallisation in ethylacetate, giving rise to H₃L² as yellow crystals. Yield: 8.65 g (54%),

m.p.: 83–88 °C. Anal. Calc. for C₁₃H₂₀N₂O₄: C, 61.90; H, 7.93; N, 11.21. Found: C, 61.76; H, 8.47; N, 11.21. ¹H NMR (300 Hz, CDCl₃) δ: 7.20 (td, *J* = 8.0 and 1.8 Hz, 1H, H₆), 6.96 (dd, *J* = 7.8 and 1.5 Hz, 1H, H₄), 6.80 (m, 2H, H₅+H₇), 3.81 (s, 1H, H₂), 3.63–3.42 (m, 6H, 3 × CH₂), 2.85–2.74 (m, 2H, CH₂), 2.57–2.63 (m, 2H, CH₂) and 2.39 (dt, *J* = 12.5 and 4.1 Hz, 2H, CH₂) ppm. IR (ATR, ν/cm⁻¹): 3404 (b), 3500 (sh) (OH). MS (ES⁻): *m/z* 251.1385 [M-H]⁻.

2.3.3. [Cu(am1)(H₂O)(OAc)₂] (1)

To a solution of HL¹ (0.087 g, 0.453 mmol) in acetonitrile (10 mL), Cu(OAc)₂·H₂O (0.092 g, 0.453 mmol) was added. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and the obtained solution was concentrated to ca. ¼ of its initial volume. Slow evaporation (24 h) of the concentrated solution yielded blue single crystals of 1, suitable for X-ray diffraction studies.

1 can also be obtained by reaction between the amine and copper(II) acetate: to an acetonitrile (15 mL) solution of *N,N'*-dimethylethylenediamine (0.048 g, 0.541 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.108 g, 0.541 mmol) was added. The mixture was stirred for 1 h and the formed solid was filtered off and dried in air. Yield: 0.087 g (57%), m.p.: 225–227 °C. Anal. Calc. for C₈H₁₈CuN₂O₅: C, 33.62; H, 6.35; N, 9.80. Found: C, 33.68; H, 7.30; N, 9.76%. IR (ATR, ν/cm⁻¹): 3179 (NH), 1560, 1381 (COO).

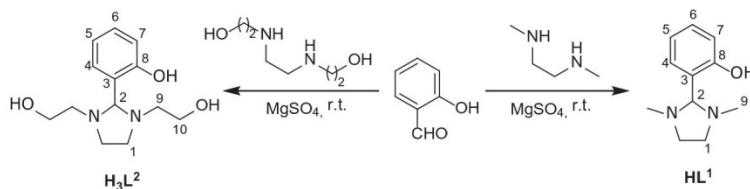
2.3.4. [Cu(am1)(H₂O)₂(p-O₂C-C₆H₄-CO₂)]_n (2)

To an acetonitrile (15 mL) solution of HL¹ (0.101 g, 0.526 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.107 g, 0.526 mmol) was added. The mixture was stirred, yielding a green solution. Terephthalic acid (0.045 g, 0.263 mmol) was dissolved in 5 mL of methanol, and the solution was basified with (CH₃CH₂)₃N (1 mL) up to pH 9.8. This basic solution was added to the initial green solution dropwise. The mixture was stirred for 5 h at room temperature and then filtered in order to avoid any possible impurity. The volume of the resultant clean solution was reduced to ca. 10 mL and then acetone was slowly added. Diffusion of acetone in the acetonitrile solution yielded blue single crystals of 2, suitable for X-ray diffraction studies.

2 can also be obtained from a mixture of the amine, copper(II) acetate and terephthalic acid, as follows: an acetonitrile (5 mL) solution of *N,N'*-dimethylethylenediamine (0.050 g, 0.567 mmol) and a methanol (8 mL) solution of Cu(OAc)₂·H₂O (0.113 g, 0.567 mmol) were mixed. To the resultant solution terephthalic acid (0.096 g, 0.567 mmol) was added. The suspension was stirred at room temperature for 5 h, giving rise to a blue solid, which was filtered and dried in air. Yield: 0.149 g (70%), m.p.: 269–270 °C. Anal. Calc. for C₁₂H₂₀CuN₂O₆: C, 40.93; H, 5.68; N, 7.96. Found: C, 41.16, H, 5.47; N, 7.93%. IR (ATR, ν/cm⁻¹): 3436 (H₂O), 3214 (NH), 1560, 1358 (COO). MS (ES⁺): *m/z* 316 [Cu(am1)(p-O₂C-C₆H₄-CO₂)H]⁺.

2.3.5. [Cu(am1)₂(NO₃)₂] (3)

To an acetonitrile (15 mL) solution of HL¹ (0.085 g, 0.443 mmol), Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.107 g, 0.443 mmol) was added and the mixture was stirred for 5 min, giving rise to a green



Scheme 1. Synthetic route for imidazolidines, with numbering scheme for NMR spectra.

solution. To this, a methanol (4 mL) solution of terephthalic acid (0.019 g, 0.110 mmol) and $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ (1 mL) of pH 9.6 was added dropwise. The mixture was refluxed for 5 h and the resultant solution was filtered in order to eliminate any possible impurity. To the solution, a thin layer of diethylether was added. Diffusion of ether in the methanol/acetonitrile solution yielded crystals of $[\text{Cu}(\text{am}1)_2(\text{NO}_3)_2]$, suitable for single X-ray diffraction studies.

3 can also be obtained as follows: to a methanol (3 mL) solution of *N,N'*-dimethylethylenediamine (0.100 g, 1.118 mmol), an acetonitrile solution (10 mL) of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.135 g, 0.559 mmol) was added. The mixture was refluxed for 5 h and the resultant solution was evaporated to dryness. The obtained oil residue was stirred in acetone (5 mL) for 15 min, yielding a blue solid. The solid is filtered off and dried in air. Yield: 0.128 g (63%), m.p.: 145–146 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{CuN}_6\text{O}_6$: C, 26.38; H, 6.60; N, 23.08. Found: C, 25.95; H, 6.95; N, 22.36%; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3432 (H_2O), 3238, 3211 (NH), 1360 (NO_3^-). MS (ES^+): m/z 213 $[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{NO}_3)]^+$.

2.3.6. $[\text{Cu}_4(\text{am}2)_2(\text{OAc})_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

To an acetonitrile (30 mL) solution of H_3L^2 (0.100 g, 0.398 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.162 g, 0.797 mmol) was added. The mixture was stirred at room temperature for 1 h and the small quantity of formed green solid was discarded. The solution was left to slowly evaporate (48 h) and blue crystals of $[\text{Cu}_4(\text{am}2)_2(\text{OAc})_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, suitable for X-ray diffraction studies, were collected by filtration and dried in air. Yield: 0.057 g (28% based on Cu), m.p.: 150–152 °C. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_{20}$: C, 32.73; H, 5.73; N, 6.36. Found: C, 32.73; H, 4.89; N, 6.34%. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3231 (NH), 1552, 1413 (COO). MS (ES^+): m/z 691.02 $[\text{Cu}_3(\text{am}2)(\text{OAc})_6\text{H}]^+$.

4 can also be obtained by direct interaction of $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and am2 in 2:1 molar ratio in acetonitrile.

2.4. Crystallographic measurements

Crystal data and details of refinement are given in Table 1. Crystals of **1–4**, suitable for single-crystal X-ray studies, were obtained as previously described. Data were collected at 100 K on a Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer, employing graphite-monochromated Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using *SADABS* [24]. The structures were solved by standard direct methods [25] and then refined by full-matrix least-squares techniques on F^2 [26]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were included in the structure factor calculations in geometrically idealised positions. Those hydrogen atoms implied in the H-bonding schemes were found in Fourier maps and refined with thermal parameters dependent on the parent atom. Hydrogen atoms of disordered water in **4** were not found and not included.

2.5. Magnetic measurements

Magnetic susceptibility measurements for powder crystalline samples of **1**, **2** and **4** were carried out at the Unitat de Mesures Magnètiques of the Universitat de Barcelona with a Quantum Design SQUID MPMS-XL susceptometer. The magnetic susceptibility data were recorded in the 2–300 K temperature range under magnetic fields of 300 G (2–30 K) and 5000 G (2–300 K). Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's Tables. The agreement factor is based on the function $R = \sum(\chi_{\text{M}}T_{\text{exp}} - \chi_{\text{M}}T_{\text{cal}})^2 / \sum(\chi_{\text{M}}T_{\text{exp}})^2$.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterisation of the ligands

Both ligands were obtained according to Scheme 1, using absolute ethanol as solvent, by a modification of a method previously reported for the synthesis of HL^1 [23].

Analytical and spectroscopic data corroborate the isolation of the desired compounds, with formation of the imidazolidine ring. Thus, the ^1H NMR spectrum of HL^1 is in complete agreement with reported results [23]. The ^1H NMR spectrum of H_3L^2 shows a unique set of signals, accounting for a total of four aromatic protons and thirteen aliphatic ones, as expected for pure H_3L^2 . Among these signals, the most characteristic one is a singlet at 3.81 ppm (1H), assigned to H2, according to the formation of the imidazolidine moiety. In addition, its mass spectrum (ESI^-) shows a peak of 100% intensity at m/z 251.14 ($[\text{M}-\text{H}]^-$), with mass and isotopic distribution patterns in complete agreement with the presence of H_3L^2 in solution.

It is remarkable that both species are soluble and seem to be stable in common organic solvents (alcohols, chloroform, acetonitrile, ethylacetate, dimethylsulfoxide, etc) and no signs of decomposition were observed when they were subjected to purification or different analyses in solution.

3.2. Synthesis of the metal complexes

The reactivity of HL^1 and H_3L^2 with Cu^{II} under different reaction condition was tested (Scheme 2). In all the essays, interaction of imidazolidines with Cu^{II} leads to total hydrolysis of the ligands, yielding amine complexes. This hydrolysis does not depend on the counterion present in the reaction medium and cannot be prevented even in a basic medium in an aprotic solvent, thus showing the high instability of both HL^1 and H_3L^2 towards Cu^{II} . This instability clearly contrasts with the observed stability for copper-amine derivatives, for which just one case of hydrolysis was reported [27] until now, as far as we know. In the related case, the breakdown of the ring seems to be caused by the aqueous acid medium employed, as one should expect.

Accordingly, four amine complexes were obtained in four different experiments. Surprisingly, the amine complexes show very different nuclearity depending on the ligand and counterion present in the medium. Thus, complexes with nuclearity ranging from 1 (**3**) to four (**4**) and 1D coordination polymers (**1** and **2**) were obtained (Scheme 2). All of them were fully characterised by analytical and spectroscopic techniques and by X-ray diffraction studies. The magnetic behaviour of **1**, **2** and **4** at variable temperature was also studied.

The IR spectroscopy unequivocally demonstrates the presence of amine ligands in all the complexes, with characteristic NH bands at ca. 3200 cm^{-1} . In addition, **1**, **2** and **4** also show typical bands of carboxylate vibrations in the ranges 1552–1560 and 1358–1413 cm^{-1} . For **3**, the presence of the nitrate group is suggested by a strong band at 1360 cm^{-1} .

3.3. X-ray diffraction studies

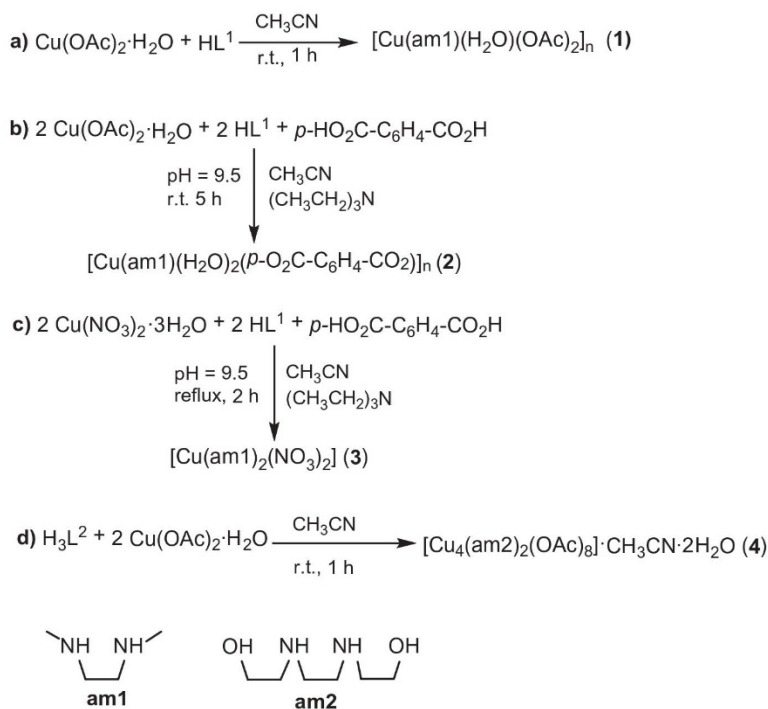
3.3.1. $[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})_2]_n$ (**1**)

An ellipsoid diagram for **1** is shown in Fig. 1 and main distances and angles are recorded in Table 2.

The asymmetric unit of **1** is composed of a Cu^{II} ion coordinated to an amine ligand (am1), which acts as bidentate chelate, two acetate groups, coordinated as terminal monodentate donors, and a water ligand. These monomeric units connect to each other through the water ligands, which behave as μ_2 bridges. Thus, the

Table 1
Crystal and structure refinement parameters for 1–4.

	1	2	3	4
Formula	C ₈ H ₂₀ CuN ₂ O ₅	C ₁₂ H ₂₀ CuN ₂ O ₆	C ₈ H ₂₄ CuN ₆ O ₆	C ₃₀ H ₅₉ Cu ₄ N ₅ O ₂₂
Formula weight	287.80	351.84	363.88	1095.98
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁ (n)	C2/c	P2 ₁	P $\bar{1}$
Wavelength (Å)	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
a (Å)	8.5778(4)	21.8221(6)	7.2920(2)	7.9297(8)
b (Å)	8.8221(3)	8.5600(2)	8.4210(3)	11.3736(12)
c (Å)	16.5258(7)	16.8032(4)	13.1055(5)	13.2246(13)
α (°)	90	90	90	95.290(7)
β (°)	102.671(3)	115.2760(10)	105.730(2)	98.356(7)
γ (°)	90	90	90	103.016(7)
V (Å ³)	1220.12(9)	2838.29 (12)	774.62(5)	1140.0(2)
Z	4	8	2	1
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.799	1.568	1.446	1.922
Reflections collected	49267	37946	14390	34590
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	3888 (0.0754)	3401 (0.0607)	1922 (0.0336)	6666 (0.0772)
Date/restraints/parameters	3888/0/165	3401/0/216	1922/0/105	6666/0/354
Final <i>R</i> index [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0327, <i>wR</i> ₂ = 0.0761	<i>R</i> ₁ = 0.0298, <i>wR</i> ₂ = 0.0689	<i>R</i> ₁ = 0.0229, <i>wR</i> ₂ = 0.0531	<i>R</i> ₁ = 0.0381, <i>wR</i> ₂ = 0.0978
<i>R</i> index (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0510, <i>wR</i> ₂ = 0.0850	<i>R</i> ₁ = 0.0434, <i>wR</i> ₂ = 0.0741	<i>R</i> ₁ = 0.0289, <i>wR</i> ₂ = 0.0559	<i>R</i> ₁ = 0.0499, <i>wR</i> ₂ = 0.1051



Scheme 2.

initial [Cu(am1)(H₂O)(OAc)₂] block expands into a 1D coordination polymer. In the zig-zag chain, the copper ions are in N₂O₄ environments, with distorted octahedral geometry. In this polyhedron, the basal plane is occupied by the nitrogen atoms of the amine and by two oxygen atoms, each one belonging to an acetate ligand. The elongated apical sites are filled by water molecules. As a result, the contiguous Cu^{II} centres are single bridged by an oxygen atom of a water donor, in such a way that two adjacent octahedrons share one of its apical vertexes. The single asymmetric apical-

apical μ -aqua bridge leads to a Cu1–O–Cu1^{#2} angle of 130.8° and Cu1 \cdots Cu1^{#2} distance of 4.4144 (3) Å. It must be noted that this apical-apical disposition is always adopted by the reduced number of copper(II) complexes with just a single aqua bridge described in literature [28–30]. In this way, the Cu1–O_{water} distances (Table 2) are the shortest of those reported for this kind of bridge (ranging from ca. 2.496 to 2.755 Å). In addition, the Cu–O–Cu angle, although unexceptional, is quite uncommon, as the reported values centred around ca. 109° or ca. 160° [28–30]. In this sense, it should be

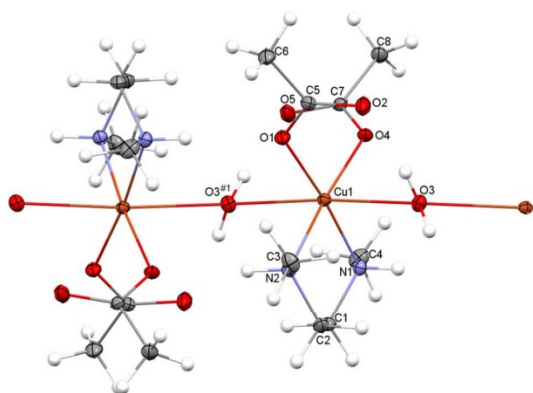


Fig. 1. Ellipsoid diagram (50% probability) for a fragment of **1**.

noted that a similar Cu–Ni coordination polymer with a single aqua bridge and Cu–O–Ni angles of *ca.* 133° has been previously reported [31].

Finally, it is worth of mention that the zig-zag chain is additionally stabilised by intrachain hydrogen bonds (Table S1 and Fig. S1). Accordingly, each water molecule (O3) promotes two hydrogen bond interactions with two non-coordinated oxygen atoms (O2 and O5^{#2}) of two different acetate donors, each one belonging to one adjacent monomer. Besides, the amine nitrogen atoms also act as hydrogen bond donors towards the coordinated oxygen atoms of the acetates groups (O1^{#2} and O4^{#1}) of two different neighbouring monomer moieties.

3.3.2. [Cu(am1)(H₂O)₂(p-O₂C-C₆H₄-CO₂)_n (**2**)

Fig. 2 shows an ellipsoid diagram for **2** and main distances and angles are recorded in Table 3.

The crystal structure of **2** consists of [Cu(am1)(H₂O)₂]⁺ units connected through bridging (p-O₂C-C₆H₄-CO₂)²⁻ dianions, which act as bimonodentate in a *syn-anti* mode, to form a polymeric chain with a zig-zag arrangement (Fig. 2). In this chain, each copper atom is in a distorted octahedral N₂O₄ environment. The amine ligand, acting as bidentate chelate, and two oxygen atoms of two different bridging terephthalate donors form the basal plane, while the water molecules occupy the apical sites of the octahedron. Thus, the terephthalate ligand spans the metal atoms with a distance of *ca.* 11.22 Å.

The water molecules of the zig-zag chain mediate a series of hydrogen bonds that enlarge the 1D polymer to construct a 3D network (Fig. S2 and Table S2). In this intricate hydrogen bond scheme participates the water molecules, coordinated (O4) and non-

coordinated (O2 and O3) oxygen atoms of the carboxylate groups and the amine nitrogen atoms (N11 and N12). As a result, each [Cu(am1)(H₂O)₂(p-O₂C-C₆H₄-CO₂)] monomer moiety of the 1D polymer interacts with monomer entities of four different chains, giving rise to a 3D network. In this network, some monomer units of two different chains interact through four hydrogen bonds, promoting the shortest Cu···Cu distance, of *ca.* 5.5 Å. It should be noted that this intermolecular distance is significantly shorter than the Cu···Cu intrachain one (*ca.* 11 Å).

3.3.3. [Cu(am1)₂(NO₃)₂] (**3**)

An ellipsoid diagram for **3** is shown in Fig. 3 and main distances and angles in Table 4.

3 is a monomer that contains in its asymmetric unit a copper(II) ion, a diamine ligand and a nitrate group. The complex has an inversion centre located in the copper atom, which makes both halves of the molecule equivalent. Thus, Cu^{II} is coordinated to two amine ligands, acting as bidentate chelate, and to two nitrate anions, acting as terminal monodentate donors. Accordingly, the metal centre is in an N₄O₂ environment, with distorted octahedral geometry. The basal plane of the octahedron is occupied by the nitrogen atoms of the amines while the nitrate groups fill the elongated apical positions.

The structure is stabilized by additional intramolecular and intermolecular hydrogen bonds, where all the ligands are implicated (Fig. S3 and Table S3). Accordingly, two intramolecular hydrogen bonds are established between one nitrogen atom of each amine (N20) and one non-coordinated oxygen atom of each nitrate group (O2). In addition, each mononuclear block interacts with other four neighbouring ones. In this way, two of these interactions are between the other amine nitrogen atom (N10) and one oxygen atom of the nitrate donor (O2) of two different molecules. The other two interactions are similar: both O2 and O2^{#1} act as H-acceptors of N10 atoms of other two mononuclear blocks. This hydrogen bond scheme gives rise to a 2D solid (Fig. S3). In this sheet, the Cu···Cu distances are of *ca.* 7.79 Å.

3.3.4. [Cu₄(am2)₂(OAc)₈]·CH₃CN·2H₂O (**4**)

Fig. 4 shows an ellipsoid diagram for **4** and Table 5 main distances and angles.

The unit cell of the tetranuclear complex **4** contains half of the [Cu₄(am2)₂(OAc)₈] molecule, the other half being generated by an inversion centre, and water and acetonitrile as solvates. In this molecule, the monodentate acetate ligands, and the uncoordinated -CH₂CH₂OH residue of the amine ligands, are disordered over two sites.

The tetranuclear complex contains two kind of copper ions. Two of them (Cu2 and Cu2^{#1}) form a dimer, with four acetate groups bridging the two metal centres as bidentate donors, in a *syn-syn* mode, as in [Cu(OAc)₂(H₂O)]₂ [32]. Each copper atom of this central unit is connected to a [Cu(am2)(OAc)]⁺ fragment through an acetate ligand, acting as bridging bidentate in a *syn-anti* way. Thus, the metal ions of the central dinuclear unit are pentacoordinated in an O₅ environment, with all the donors coming from acetate groups. The trigonality index τ [33] of 0.22 indicates that the geometry is distorted square pyramidal, the basal plane being made by the oxygen atoms of the *syn-syn* acetates while the apical site is occupied by the oxygen atom of the bridging *syn-anti* acetate.

The external Cu1 atoms also show coordination number five, with $\tau = 0.006$, suggesting a slightly distorted square pyramid geometry. In this case, three basal coordination positions are occupied by the amine donor, which acts as tridentate, using both amine nitrogen atoms and just an alcohol oxygen atom (O1) to link the metal centre, with O2 remaining uncoordinated. In addition, the fourth basal coordination site is occupied by the oxygen atom of a terminal monodentate acetate anion. The apical site is filled by

Table 2
Main bond distances (Å) and angles (°) for **1**.

Cu1–O1	1.9739 (12)	Cu1–O3	2.4216 (12)
Cu1–O4	1.9744 (12)	Cu1–O3 ^{#1}	2.4332 (13)
Cu1–N1	2.0368 (15)	Cu1···Cu1 ^{#2}	4.4144 (3)
Cu1–N2	2.0411 (15)		
O1–Cu1–O4	91.11 (5)	N1–Cu1–O3	87.50 (5)
O1–Cu1–N1	174.61 (5)	N2–Cu1–O3	90.51 (5)
O4–Cu1–N1	92.15 (5)	O1–Cu1–O3 ^{#1}	85.08 (5)
O1–Cu1–N2	91.59 (6)	O4–Cu1–O3 ^{#1}	98.18 (5)
O4–Cu1–N2	175.26 (5)	N1–Cu1–O3 ^{#1}	90.20 (5)
N1–Cu1–N2	85.45 (6)	N2–Cu1–O3 ^{#1}	85.93 (5)
O1–Cu1–O3	97.06 (5)	O3–Cu1–O3 ^{#1}	175.909 (10)
O4–Cu1–O3	85.29 (5)	Cu1–O3–Cu1 ^{#2}	130.81 (6)

^{#1} $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$.

^{#2} $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$.

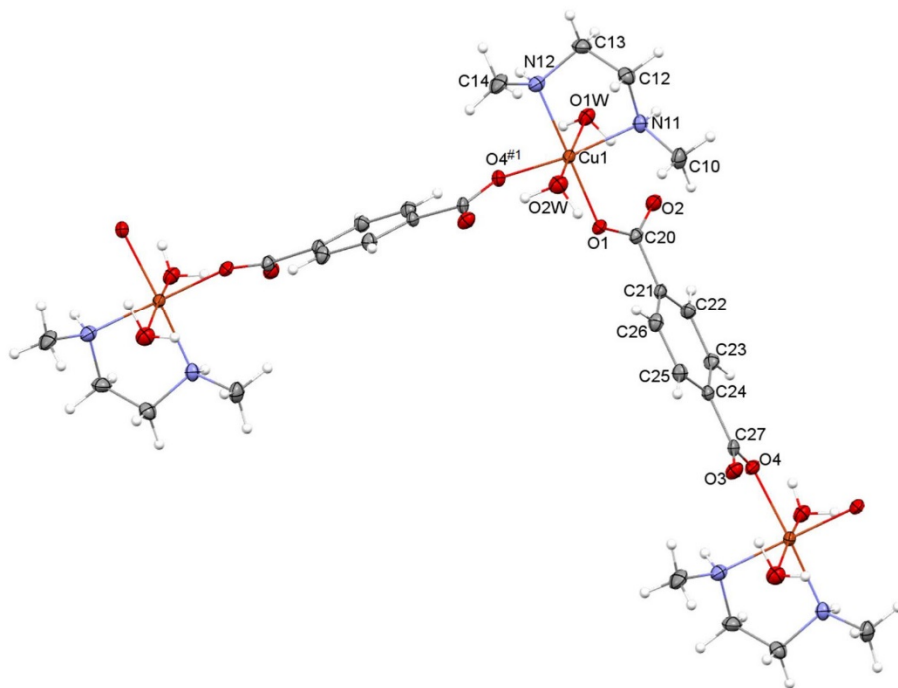


Fig. 2. Ellipsoid diagram (50% probability) for a fragment of **2**.

Table 3
Main bond distances (Å) and angles (°) for **2**.

Cu1–O1	1.9548 (14)	Cu1–O2W	2.4524 (16)
Cu1–O4 ^{#1}	2.0027 (14)	Cu1–O1W	2.5273 (16)
Cu1–N12	2.0334 (18)	Cu1···Cu1 ^{#2}	11.2257(5)
Cu1–N11	2.0383 (18)		
O1–Cu1–O4 ^{#1}	90.85 (6)	O1–Cu1–O2W	89.01 (6)
O1–Cu1–N12	178.35 (7)	O4 ^{#1} –Cu1–O2W	102.07 (6)
O4 ^{#1} –Cu1–N12	89.29 (7)	N12–Cu1–O1W	86.07 (6)
O1–Cu1–N11	94.69 (6)	N11–Cu1–O1W	86.98 (7)
O4 ^{#1} –Cu1–N11	169.97 (7)	O2W–Cu1–O1W	172.24 (6)
N12–Cu1–N11	85.42 (7)		

^{#1} $x, -y + 1, z + 1/2$.

^{#2} $x, -y + 1, z - 1/2$.

the oxygen atom of the bridging bidentate *syn-anti* acetate. Accordingly, the oxygen atoms of the *syn-anti* carboxylate occupy the apical sites of both pyramids around Cu1 and Cu2.

As a result of the described structural features, it should be noted that the tetranuclear complex shows three different coordination modes for the acetate ligand: bridging bidentate *syn-syn*, bridging bidentate *syn-anti* and terminal monodentate. The different coordination mode and number of the bridges lead to dissimilar Cu···Cu distances. Thus, Cu2 and Cu2^{#1} are quadruple bridged by bidentate *syn-syn* acetate donors, giving rise to a Cu2···Cu2^{#1} distance of 2.6254(6) Å, while Cu1 and Cu2 are single bridged by the bidentate *syn-anti* acetate, with a Cu1···Cu2 distance of ca. 5.14 Å.

3.4. Magnetic measurements

The magnetic behaviour of **1**, **2** and **4** was studied in the 2–300 K temperature range.

A plot of $\chi_M T$ vs T for **1** is depicted in Fig. 5. This graph shows that the $\chi_M T$ product remains almost constant between 300 and

50 K and that then decreases upon cooling up to 2 K. This behaviour is in agreement with a weak antiferromagnetic coupling.

As previously stated, **1** is a linear chain, where the copper ions are bridged by single water bridges. Consequently, the susceptibility data were fitted by expression (1) for the magnetic susceptibility of isotropically coupled $S = 1/2$ ions in linear chains [34].

$$\chi_M T = \frac{(Ng^2 \mu_B^2/k)}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (1)$$

where $x = |J|/kT$, from Hamiltonian:

$$H = -2J \sum_i (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z) \quad (2)$$

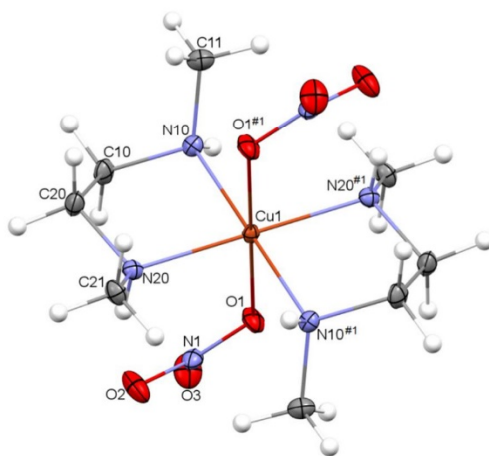


Fig. 3. Ellipsoid diagram (50% probability) for **3**.

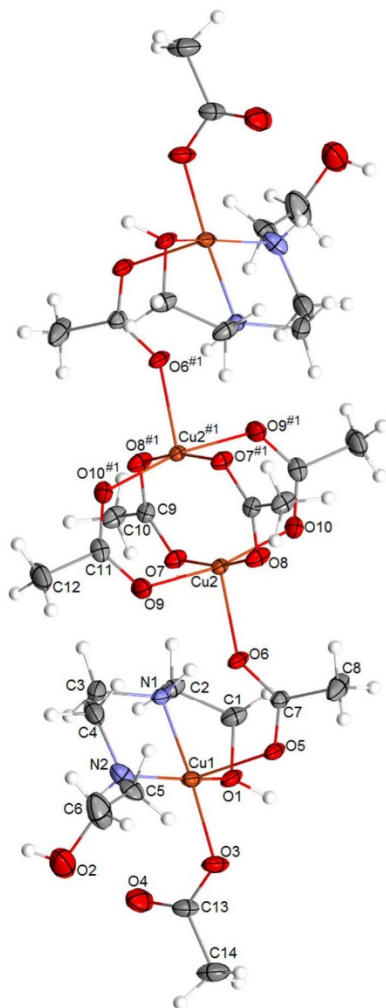
Table 4
Main bond distances (Å) and angles (°) for **3**.

Cu1–N10 ^{#1}	2.0288 (12)	Cu1–N20	2.0514 (12)
Cu1–N10	2.0288 (12)	Cu1–O1 ^{#1}	2.4830 (10)
Cu1–N20 ^{#1}	2.0514 (12)	Cu1–O1	2.4830 (10)
N10 ^{#1} –Cu1–N10	180.0	N20 ^{#1} –Cu1–O1 ^{#1}	85.54 (4)
N10 ^{#1} –Cu1–N20 ^{#1}	85.40 (5)	N20–Cu1–O1 ^{#1}	94.46 (4)
N10–Cu1–N20 ^{#1}	94.60 (5)	N10 ^{#1} –Cu1–O1	85.81 (4)
N10 ^{#1} –Cu1–N20	94.60 (5)	N10–Cu1–O1	94.19 (4)
N10–Cu1–N20	85.40 (5)	N20 ^{#1} –Cu1–O1	94.46 (4)
N20 ^{#1} –Cu1–N20	180.0	N20–Cu1–O1	85.54 (4)
N10 ^{#1} –Cu1–O1 ^{#1}	94.19 (4)	O1 ^{#1} –Cu1–O1	180.00 (4)
N10–Cu1–O1 ^{#1}	85.81 (4)		

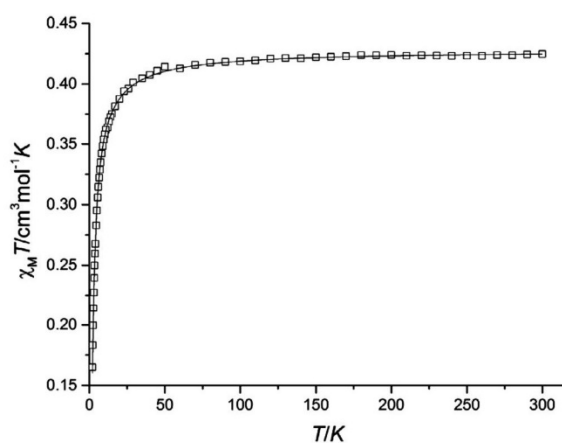
^{#1} –x, –y, –z.

The best result of the fit, shown as the solid line in Fig. 5, is $2J = -4.36 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.14$ ($R = 2.21 \times 10^{-6}$).

$2J$ represents the magnetic coupling mediated by the water apical–apical bridge. As a consequence, there is not overlap with the magnetic orbitals of the metal centres and the exchange interaction through the water bridge should be weak, as it occurs. In spite

**Fig. 4.** Ellipsoid diagram (50% probability) for **4**. Solvate molecules are omitted for clarity.**Table 5**
Main bond distances (Å) and angles (°) for **4**.

Cu1–O3	1.9338 (18)	Cu2–O8	1.9603 (16)
Cu1–N1	1.9988 (19)	Cu2–O9	1.9656 (17)
Cu1–O1	2.0198 (18)	Cu2–O10	1.9733 (17)
Cu1–N2	2.031 (2)	Cu2–O7	1.9815 (16)
Cu1–O5	2.2200 (17)	Cu2–O6	2.1185 (16)
Cu1...Cu2	5.1445 (7)	Cu2...Cu2 ^{#1}	2.6254 (6)
O3–Cu1–N1	171.04 (8)	O8–Cu2–O9	88.98 (8)
O3–Cu1–O1	91.83 (8)	O8–Cu2–O10	88.39 (8)
N1–Cu1–O1	82.61 (7)	O9–Cu2–O10	168.40 (7)
O3–Cu1–N2	97.55 (9)	O8–Cu2–O7	168.79 (7)
N1–Cu1–N2	85.37 (9)	O9–Cu2–O7	89.40 (7)
O1–Cu1–N2	157.84 (8)	O10–Cu2–O7	90.99 (7)
O3–Cu1–O5	87.87 (7)	O8–Cu2–O6	103.24 (7)
N1–Cu1–O5	99.72 (7)	O9–Cu2–O6	92.19 (7)
O1–Cu1–O5	96.80 (7)	O10–Cu2–O6	99.42 (7)
N2–Cu1–O5	103.55 (8)	O7–Cu2–O6	87.91 (7)

^{#1} –x + 1, –y + 1, –z + 1.**Fig. 5.** Temperature dependence of $\chi_M T$ for **1**: □: experimental data; –: best fit.

of this, attempts were made to compare the magnetic parameters with those reported in literature. It should be noted that the crystallographically and magnetically characterised Cu^{II} complexes containing mono-aqua bridges are still scarcely reported. In fact, just three dimers of this type were found in literature [30] and no coordination polymers with both crystallographic and magnetic studies were reported until now, as far as we know. Accordingly, **1** constitutes the first mono-aqua bridged copper(II) polymer crystallographically solved and magnetically analysed.

In all the dinuclear related examples, the water bridge is a common apical vertex of both polyhedrons, with a Cu–O–Cu angle of ca. 109°, and $2J$ coupling constant of ca. -13 cm^{-1} . This value seems too high for an apical–apical bridge and, in fact, this has been attributed to hydrogen bond interactions within the dimer, what has been demonstrated by DFT calculations for one of the complexes [30a]. Therefore, in the published cases, the main exchange pathway is not attributed to bridging H₂O but to the intra-dimer H-bonds. In our case study, there are some significant structural differences with those previously described complexes. Thus, the Cu–O–Cu angle is larger (130.81 (6)°) and, then, the antiferromagnetic coupling should be more favoured, in spite of the apical–apical position of the bridge. Consequently, in our case study a stronger magnetic exchange is expected. Accordingly, the low negative $2J$ value seems coherent with the water bridge pathway, regardless of the presence of some

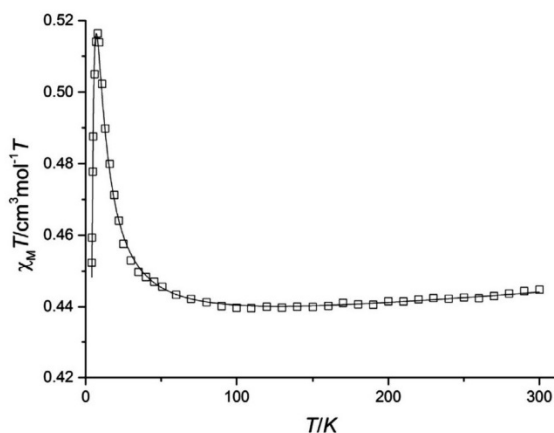


Fig. 6. Representation of $\chi_M T$ vs T for **2**: \square : experimental data; $-$: best fit.

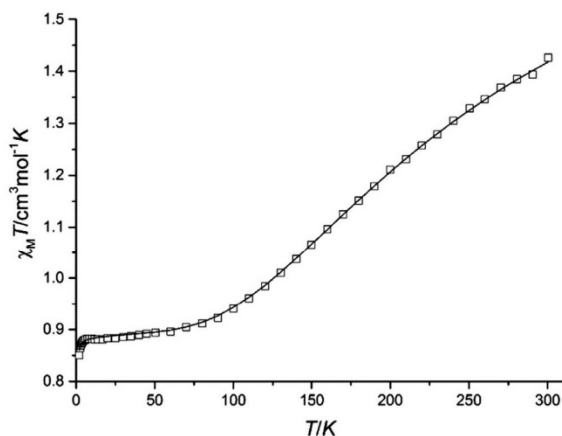


Fig. 7. Representation of $\chi_M T$ vs T for **4**: \square : experimental data; $-$: best fit.

intrachain hydrogen bonds, what seem less effective than the related ones to mediate the magnetic coupling.

The magnetic behaviour of **2** is represented in Fig. 6 in the form of $\chi_M T$ (per Cu^{II} ion) vs T . This $\chi_M T$ product remains practically constant between 300 and 60 K and then increases with decreasing temperature, to reach a maximum value of $0.518 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at

7.9 K. Then, the product drops on cooling, reaching a value of $0.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. This behaviour agrees with an intramolecular ferromagnetic coupling, the decreasing of $\chi_M T$ at low temperature being attributed to either the intermolecular interactions and/or to the zero field splitting of the ground state.

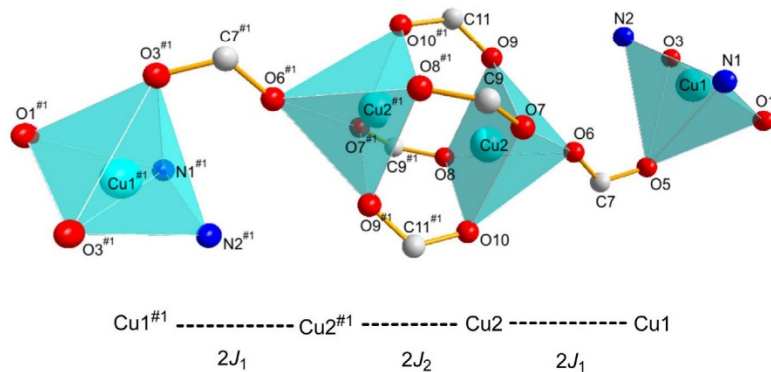
The susceptibility data were fitted using the 1D chain model for the Cu^{II} system (**1**) [33], modified for intermolecular interactions [35], in agreement with the hydrogen bond scheme observed in solid state, and introducing the TIP parameter. The best fit with this expression (Fig. 6, solid line) gives the following values: $2J = 7.06 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.14$, $zJ' = -0.32 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 3.90 \times 10^{-5}$ ($R = 4.08 \times 10^{-6}$).

It must be noted that $2J$ represents the magnetic coupling mediated by a bismonodentate terephthalate bridge, linked in a *syn-anti* mode. Fortunately, Massoud et al. published in 2006 [36] a revision of magneto-structurally characterised copper(II) complexes with single terephthalate bridges. Some additional examples can be found in literature [37–41] but in all cases the $2J$ value is low, ranging from -6 to 10.1 cm^{-1} . Thus, the coupling constant for **2** is in the expected range. It should be noted that most copper terephthalate complexes are antiferromagnetic but, in spite of the multiple attempts to establish some structural-magnetic correlation for this kind of compound, no patterns seem to emerge [36] and, therefore, no more considerations can be made.

The $\chi_M T$ vs T graph for **4** is shown in Fig. 7. The $\chi_M T$ value at 300 K ($1.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) is lower than the expected one for four uncoupled Cu^{II} ions with $g = 2$ ($1.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). The curve decreases continuously with decreasing temperature, reaching a value of $0.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. This behaviour indicates a global antiferromagnetic coupling.

The structural analysis for **4** reveals two different superexchange pathways (Scheme 3): one between $\text{Cu}1$ and $\text{Cu}2$ ($2J_1$), mediated by a *syn-anti* acetate occupying apical-apical positions; the other one between $\text{Cu}2$ and $\text{Cu}2^{\#1}$, mediated by four *syn-syn* acetates in the basal plane.

It is well known that *syn-anti* carboxylates always promote small magnetic interactions, which are usually ferromagnetic [42–48]. Besides, in the present case study, this *syn-anti* acetate is an apical–apical bridge and, therefore, the magnetic interaction should be very small or null. With these considerations in mind, the $\chi_M T$ vs T data were fitted with the MAGPACK program ($H = -2\sum J_i S_i S_j$) [49] using a $2J$ -model, where $2J_1$ was set to zero, in order to avoid overparameterisation. The best fit with this model gives the parameters $2J_2 = -314.7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.16$ and $TIP = 2.40 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 9.94 \times 10^{-6}$). This $2J_2$ value compares fairly well with that found for $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ [50] and other similar acetates [51–53], what seems to indicate that the chosen approximation is correct.



Scheme 3. Superexchange magnetic pathways for **4**.

4. Conclusions

HL^1 and H_3L^2 can be satisfactorily obtained by condensation of the corresponding secondary diamines and salicylaldehyde and are stable in common organic solvents. Nevertheless, the presence of Cu^{II} in the solution media promotes total hydrolysis of both organic compounds. The cleavage of the imidazolidine ring cannot be avoided even in an aprotic solvent and in a basic medium. This hydrolytic process in the presence of copper(II) leads to isolate Cu^{II} -amine complexes of different nuclearity and dimensionality. These seem to depend on the amine and on the counterions in the medium. Thus, 1D coordination polymers (**1** and **2**) or discrete mononuclear (**3**) or tetranuclear (**4**) complexes are isolated as main products of the metal-induced hydrolysis. Among them, **1** is remarkable for being a rare case of mono-aqua bridged zig-zag chain while **4** should be mentioned for showing three different coordination modes for the acetate ligands within the molecule. Magnetic characterisation of **1**, **2** and **4** demonstrate magnetic behaviours varying from weakly ferromagnetic (**2**) to quite strongly antiferromagnetic (**4**) systems. The weak antiferromagnetic coupling observed for **1** is noticeable, given that, as far as we know, this constitutes the first mono-aqua bridged copper(II) chain structurally and magnetically characterised.

Acknowledgment

The authors thank Ministerio de Economía y Competitividad – Spain (CTQ2012–30662) for financial support.

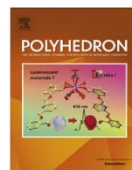
Appendix A. Supplementary data

CCDC 1402982–1402985 contains the supplementary crystallographic data for complexes **1–4**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.028>.

References

- [1] M.A. Khanfar, K.A. Sayed, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 5397.
- [2] L.A. Al-Sinawi, Q.A. Mekki, S. Hassan, A. Hedges, C. Burke, S.G. Moody, J. O'Grady, *Prostaglandins* **29** (1985) 99.
- [3] F. Fujisaki, K. Toyofuku, M. Egami, S. Ishida, N. Nakamoto, N. Kashige, F. Miake, K. Sumoto, *Chem. Pharm. Bull.* **61** (2013) 1090.
- [4] (a) T. Isobe, S. Kida, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 2561; (b) T. Isobe, S. Kida, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 1862.
- [5] L.W. Yang, S. Liu, E. Wong, S.J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 2164.
- [6] R.C. Howell, K.V.N. Spence, I.A. Kahwa, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2727.
- [7] J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, R.F. Ziessel, L.J. Charbonnière, S. Mitra, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3993.
- [8] M. Nematirad, W.J. Gee, S.K. Langley, N.F. Chilton, B. Moubaraki, K.S. Murray, S.R. Batten, *Dalton Trans.* **41** (2012) 13711.
- [9] L. Zhao, J. Wu, K. Hongshan, J. Tang, *CrystEngComm* **15** (2013) 5301.
- [10] P. Wei, D. Atwood, *Chem. Commun.* (1997) 1427.
- [11] N.A. Bailey, E.D. Mckenzie, J.M. Worthington, *Inorg. Chim. Acta* **25** (1977) L137.
- [12] (a) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2444; (b) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2781.
- [13] (a) C.T. Zereyk, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch* **60b** (2005) 940.; (b) C.T. Zereyk, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch* **60b** (2005) 727.
- [14] E.P. Copeland, I.A. Kahwa, J.T. Maque, G.L. McPherson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2849.
- [15] U. Mukhopadhyay, L. Govindasamy, K. Ravikumar, D. Vehmurugan, D. Ray, *Inorg. Chem. Commun.* **1** (1998) 152.
- [16] (a) A.R. Paital, W.T. Wong, G. Aromí, D. Ray, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 5727; (b) A.R. Paital, M. Sakar, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 4762; (c) A.R. Paital, M. Sakar, M. Mikuriya, D. Ray, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 5360; (d) A.R. Paital, J. Ribas, L. Barrios, G. Aromí, D. Ray, *Dalton Trans.* (2009) 256; (e) A. Sarkar, A.R. Paital, R.A. Khan, F. Arjmand, V. Bertolasi, C. Mathonière, R. Clérac, D. Ray, *Dalton Trans.* **42** (2013) 12495, and references therein.
- [17] (a) M. Fondo, A.M. García-Deibe, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, A.L. Llamas-Saiz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 4746; (b) M. Fondo, A.M. García-Deibe, M. Corbella, J. Ribas, A. Llamas-Saiz, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.* (2004) 3503; (c) M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, R. Vicente, M. Corbella, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 255; (d) M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, M. Corbella, M.S. El Fallah, J. Cano, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, *Dalton Trans.* (2006) 4905; (e) M. Fondo, A.M. García-Deibe, N. Ocampo, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, E. Oliveira, C. Lodeiro, *New J. Chem.* **32** (2008) 247; (f) A.M. García-Deibe, M. Fondo, N. Ocampo, J. Sanmartín, E. Gómez-Fórneas, *New J. Chem.* **34** (2010) 1073; (g) M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, J. Sanmartín, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 2376.
- [18] M. Fondo, A.M. García-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5011.
- [19] (a) M. Fondo, A.M. García-Deibe, N. Ocampo, M.R. Bermejo, J. Sanmartín, *Dalton Trans.* (2004) 2135; (b) M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartín, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 9861.
- [20] (a) P.K. Nanda, G. Aromí, D. Ray, *Chem. Commun.* (2006) 3181; (b) A.R. Paital, V. Bertolasi, G. Aromí, J. Ribas-Arino, D. Ray, *Dalton Trans.* (2008) 861.
- [21] (a) M. Bera, K. Biradha, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 3556; (b) M. Bera, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 437; (c) P.K. Nanda, D. Mandal, D. Ray, *Polyhedron* **25** (2006) 702; (d) S. Paul, W.-T. Wong, D. Ray, *Inorg. Chim. Acta* **372** (2011) 160.
- [22] M. Boca, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, G. Kickelbick, W. Linert, F. Renz, I. Svoboda, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 3205.
- [23] M. Gray, P.J. Parsons, *Synlett* (1991) 729.
- [24] (a) SADABS – Bruker AXS Area Detector Scaling and Absorption Correction, version 2008/1, University of Göttingen, Germany, 2008.; (b) R.H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **51** (1995) 33.
- [25] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 381.
- [26] SHELX2013 Programs for Crystal Structure, Analysis: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **64** (2008) 112.
- [27] P.K. Nanda, M. Bera, G. Aromí, D. Ray, *Polyhedron* **25** (2006) 2791.
- [28] (a) R.P. Sharma, A. Saini, S. Kumar, P. Venugopalan, V. Ferretti, *J. Mol. Struct.* **1060** (2014) 256; (b) S. Kumar, R.P. Sharma, A. Saini, P. Venugopalan, V. Ferretti, *J. Mol. Struct.* **1083** (2015) 398.
- [29] C. Maxim, L. Sorace, P. Khuntia, A.M. Madalan, V. Kravtsov, A. Lascialfari, A. Caneschi, Y. Journaux, M. Andruh, *Dalton Trans.* **39** (2010) 4838.
- [30] (a) P. Talukder, S. Sen, S. Mitra, L. Dahlenberg, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 329; (c) C. Biswas, M.G.B. Drew, S. Asthana, C. Desplanches, A. Ghosh, *J. Mol. Struct.* **965** (2010) 39.
- [31] O.V. Nesterova, S.R. Petrusenko, D.S. Nesterov, V.N. Kokozay, B.W. Skelton, J. Jezierska, W. Linert, A. Ozarowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 3529.
- [32] J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening, *Acta Cryst.* **6** (1953) 227.
- [33] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C.G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [34] (a) J.C. Bonner, M.E. Fisher, *Phys. Rev. A* **135** (1964) 640; (b) Extended linear Chain Compounds, ed. J.S. Miller, Plenum Press, New York, 1983, vol. 3, p. 45.
- [35] (a) R.L. Carlin, R. Burriel, F. Palacio, R.A. Carlin, S.F. Keij, D.W. Carnegie Jr., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 3351; (b) R.L. Carlin, K. Kopinga, O. Kahn, M. Verdager, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1786.
- [36] S.S. Massoud, F.A. Mautner, R. Vicente, H.N. Sweeney, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 1489.
- [37] C.S. Hong, Y.S. You, *Polyhedron* **23** (2004) 3043.
- [38] S.K. Chawla, M. Arora, K. Nattinen, K. Rissanen, J.V. Yakhmi, *Mendeleeev Commun.* (2006) 20.
- [39] S. Choubey, S. Roy, K. Bhar, R. Ghosh, P. Mitra, C.-H. Lin, J. Ribas, B.K. Ghosh, *Polyhedron* **55** (2013) 1.
- [40] F.A. Mautner, R. Vicente, F.R.Y. Louka, S.S. Massoud, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 1339.
- [41] P.S. Mukherjee, D. Ghoshal, E. Zangrando, T. Mallah, N.R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4675.
- [42] D.K. Towle, S.K. Hoffmann, W.E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 394.
- [43] (a) C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. Hernández-Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1363; (b) H. Arora, F. Lloret, R. Mukherjee, *Dalton Trans.* (2009) 9759; (c) J. Pasán, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron* **30** (2011) 2451.
- [44] B. Zurowska, J. Mrozinski, *Inorg. Chim. Acta* **342** (2003) 23.
- [45] S. Tanase, G.A. Van Albada, R. De Gelder, E. Bouwman, J. Reedijk, *Polyhedron* **24** (2005) 979.
- [46] K.-Y. Choi, S.-Y. Park, A.-K. Shin, *J. Chem. Crystallogr.* **36** (2006) 7.
- [47] R. Baldomà, M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, M.A. Maestro, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 8144.

- [48] F. Su, L. Lu, S. Feng, M. Zhu, Z. Gao, Y. Dong, *Dalton Trans.* 44 (2015) 7213.
- [49] (a) J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 985;
(b) J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6081.
- [50] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 214 (1952) 451.
- [51] A. Escuer, S.B. Kumar, M. Font-Bardia, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* 286 (1999) 62.
- [52] L. Rigamonti, S. Carlino, Y. Halibi, F. Demartin, C. Castellano, A. Ponti, R. Pievo, A. Pasini, *Polyhedron* 53 (2013) 157.
- [53] A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 627.



Carboxylic decorated Schiff base complexes as metallotectons for hydrogen bonded 3D networks

Matilde Fondo*, Jesús Doejo, Ana M. García-Deibe, Noelia Ocampo, Jesús Sanmartín

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2015

Accepted 7 July 2015

Available online 26 July 2015

Keywords:

Hydrogen bond

Metallotecton

Carboxylic decorated Schiff base

cis-β arrangement

Cu₂O₂ core

ABSTRACT

The reaction of H₄L (*N,N'*-bis(4-carboxysalicylidene)-1,3-propylenediamine) with Cu^{II}, Ni^{II} and Co^{II} in a 1:1 ligand to metal molar ratio yields dinuclear [M(H₂L)]₂(H₂O)_n [M = Cu (**1**), Ni (**2**), Co (**3**); n = 0–2] complexes. Recrystallisation of **1** and **3** in methanol gives single crystals of the unaltered [Cu(H₂L)]₂ (**1**) and [Co(H₂L)(HL')]·4.25CH₃OH (**3b**·4.25CH₃OH), where HL' is the partially hydrolysed Schiff base. This agrees with the instability of **3** in solution, suffering not only hydrolysis but air oxidation of cobalt(II) to cobalt(III). In addition, the crystal structure of **3b** shows that (H₂L)²⁻ adopts an unfamiliar cis-β arrangement in this complex. Furthermore, crystallographic characterisation of **1** and **3b**·4.25CH₃OH also shows that they both act as metallotectons in the construction of 3D networks by hydrogen bonding, promoted via the ancillary carboxylic donors of the ligand. Variable-temperature magnetic characterisation of **1** demonstrates that it is a weakly antiferromagnetically coupled system.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Supramolecular interactions can be used to manipulate and direct the arrangement of molecules in crystal lattices, with the aim of creating systems of different network dimensionalities. The most popular methodologies for the generation of such networks have been the use of hydrogen bonds between organic tectons [1] or the construction of coordination polymers, also referred as metal–organic frameworks [2]. Such materials have aroused widespread interest due to their potential applications in many fields, such as gas storage, catalyst and magnetism [2].

A different approach to isolate infinite frameworks is the use of discrete coordination compounds, named as metallotectons, where the ligand has additional functional groups that allow for their assembly into well-ordered networks [3]. Accordingly, much effort has been made to graft functional groups (amine, carboxyl, hydroxyl etc) onto various ligands which could participate in the rational construction of 1–3D supramolecular systems by means of hydrogen bonding between discrete coordination complexes [3,4]. Many of the studies of this type, where the metallotectons are derived from a chelating ligand, involve the use of bis-carboxylic acids of 2,2'-bipyridine or carboxyphenylporphyrins [3a,5–7].

Surprisingly, Schiff bases of the salen type, decorated with carboxylic ancillary donors, have begun to be used in the construction of metallotectons only recently [8], in spite of their easy

preparation. In this way, it should be noted that Schiff bases created for that purpose are derived from 4- or 5-carboxybenzaldehydes, as 3-carboxysalen type ligands usually yield dinuclear complexes [9] but do not tend to expand the network through the carboxylate function.

X-ray studies of the complexes with 4- or 5-carboxysalen type ligands published to date [8,10–15] show that most of them contain the fully deprotonated ligand, giving rise to 1D, 2D or 3D coordination polymers [8,10–14], where the carboxylic functions are implicated in the coordination to the metal centres. Additionally, some mononuclear complexes have also been isolated, and in this case the ancillary carboxylic donors are always protonated [8,12,13,15]. In spite of this, the hydrogen-bond driven growth of the network, mediated by the carboxylic protonated functions, has been poorly analysed. In addition, these studies point out that the position of the carboxylic functions, the flexibility of the spacer and the solvent of the reaction also seem to play an important role in the construction of the supramolecular structure.

With the previous considerations in mind, and as an extension of our long experience in the field of Schiff base coordination chemistry, we have designed a new N₂O₂ donor with additional grafted –COOH functions. This ligand has a longer spacer (propylene) than most of the described salen-type ligands used in the construction of metallotectons, which should confer higher flexibility. The reaction of this ligand with copper(II), nickel(II) and cobalt(II) in a 1:1 M ratio was studied and the results achieved are described herein.

* Corresponding author.

E-mail address: matilde.fondo@usc.es (M. Fondo).

2. Experimental

2.1. Chemicals

All solvents, 4-formyl-3-hydroxybenzoic acid, 1,3-diaminopropane, cobalt(II) acetylacetonate, cobalt(II) acetate tetrahydrate, nickel(II) acetate tetrahydrate and copper(II) acetate hydrate are commercially available and were used without further purification.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses of C, H and N were performed on a Carlo Erba EA 1108 analyser. The ^1H NMR spectrum of $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ was recorded on a Bruker AC-300 spectrometer, using $\text{DMSO}-d_6$ as the solvent. Infrared spectra were recorded on a PerkinElmer TwoTM FT/IR spectrophotometer, using the ATR sampling technique, in the range $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Electrospray mass spectra were obtained on a Hewlett–Packard LC/MS spectrometer, in methanol as the solvent.

2.3. Synthesis of the ligand and metal complexes

2.3.1. $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$

To a methanol solution (35 mL) of 1,3-diaminepropane (0.092 g, 1.24 mmol), 4-formyl-3-hydroxybenzoic acid (0.42 g, 2.48 mmol) and 30 mL of methanol were added. The mixture was stirred for 3 h under reflux. The obtained yellow solution was concentrated in a rotary evaporator to ca. 10 mL and a yellow solid precipitated. The solid was filtered off and washed with diethylether. Yield: 96%, m.p.: $294\text{--}296\text{ }^\circ\text{C}$. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$: C, 58.76; H, 5.15; N, 7.22. Found: C, 58.74; H, 4.80; N, 7.28%. IR (ATR, v/cm^{-1}): 1635 (C=N), 1701 (COOH), 3426 (OHcarboxylate + H_2O). MS (ESI $^+$): m/z : 370.2 [H_3L] $^+$. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ , ppm: 13.46 (2H, OH); 8.63 (2H, s, H3); 7.51 (2H, d, H6); 7.39 (2H, dd, H5); 7.32 (2H, d, H8); 3.69 (4H, t, H2); 2.02 (2H, q, H1).

2.3.2. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})]_2$ (**1**)

To a methanol (35 mL) solution of $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.065 g, 0.324 mmol), $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.126 g, 0.324 mmol) and 25 mL of methanol were added. The mixture was stirred in air at room temperature for 8 h and a green powder precipitated. The solid was filtered off and dried in air. Yield: 93%, m.p.: $>300\text{ }^\circ\text{C}$. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$: C, 52.83; H, 3.71; N, 6.49. Found: C, 52.34; H, 3.93; N, 6.45%. IR (ATR, v/cm^{-1}): 1620 (C=N), 1710 (COOH), 3185 (OHcarboxylate). MS (ESI $^+$): m/z 431.8 [$\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})$] $^+$, 864.7 [[$\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2$] H] $^+$.

Green crystals of **1**, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained by slow evaporation of a dilute solution of the powder sample in methanol.

2.3.3. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**)

To a methanol (10 mL) solution of 1,3-diaminepropane (0.045 g, 0.602 mmol), nickel(II) acetate tetrahydrate (0.15 g, 0.602 mmol) and 50 mL of methanol were added. The mixture was stirred for 15 min and to the resultant solution 4-formyl-3-hydroxybenzoic acid (0.2 g, 1.204 mmol) was added. The mixture was stirred in air at room temperature for 8 h and a green powder precipitated. The solid was filtered off and dried in air. Yield: 93%, m.p.: $>300\text{ }^\circ\text{C}$. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Ni}_2\text{O}_{14}$: C, 51.27; H, 4.05; N, 6.30; O, 25.18. Found: C, 50.75; H, 4.35; N, 6.19; O, 25.01%. IR (KBr, v/cm^{-1}): 1626 (C=N), 1690 (COOH), 3400 (OHcarboxylate + H_2O).

MS (ESI $^+$): m/z 427.4 [$\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})$] $^+$, 449.4 [$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})\text{Na}$] $^+$, 877.0 [[$\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2$] Na] $^+$.

2.3.4. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**3**)

To a methanol (35 mL) solution of $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0.104 g, 0.405 mmol), $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.157 g, 0.405 mmol) and 35 mL of methanol were added. The mixture was stirred in air at room temperature for 8 h and a dark green powder precipitated. The solid was filtered off and dried in air. Yield: 82%, m.p.: $>300\text{ }^\circ\text{C}$. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{14}$: C, 51.23; H, 4.04; N, 6.29; O, 25.17. Found: C, 51.19; H, 4.50; N, 6.21; O, 24.87%. IR (ATR, v/cm^{-1}): 1630 (C=N), 1702 (COOH), 3406 (OHcarboxylate + H_2O). MS (ESI $^+$): m/z 427.2 [$\text{Co}(\text{H}_3\text{L})$] $^+$, 855.4 [[$\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2$] H] $^+$.

Recrystallisation of **3** in methanol yielded a few single crystals of [$\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$] $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$ (**3b** $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$), suitable for X-ray diffraction studies.

2.3.5. Crystallographic measurements

Crystal data and details of refinement are given in Table 1. Crystals of **1** and **3b** $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$, suitable for single-crystal X-ray studies, were obtained as previously described. Data were collected at 100 K on a Bruker SMART 1000 (**1**) or a Bruker X8 Kappa APEXII (**3b** $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$) diffractometer, employing graphite-monochromated $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) radiation. Multi-scan absorption corrections were applied using SADABS [16]. The structures were solved by standard direct methods, employing SIR-2004 [17] and refined by Fourier techniques based on F^2 using SHELXL [18]. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. Hydrogen atoms bonded to carbon atoms were included in the structure factor calculation in idealised positions, but not refined. Hydrogen atoms attached to oxygen atoms were located in the Fourier map and then they were isotropically treated, or refined with thermal parameters dependent of their parent atoms. In the case of **3b** $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$, the disorder of some solvated methanol molecules gives rise to an excessive proximity of some of the methyl H atoms, which could not be solved with an adequate disorder model.

3. Results and discussion

3.1. Ligand synthesis and characterisation

The new hydrated Schiff base $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Scheme 1) was prepared by a typical condensation, using 1,3-diaminepropane and

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1** and **3b** $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$.

	1	3b $\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$
Formula	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$	$\text{C}_{34.25}\text{H}_{46}\text{CoN}_4\text{O}_{13.25}$
M_w	863.78	784.68
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
λ (Å)	0.71073	0.71073
T (K)	100(2)	100(2)
a (Å)	10.3187(26)	8.8669(3)
b (Å)	15.5566(40)	11.8055(4)
c (Å)	10.9848(27)	17.7141(6)
α ($^\circ$)	90	86.225(2)
β ($^\circ$)	115.444(4)	80.224(2)
γ ($^\circ$)	90	77.992(2)
Z	2	2
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.331	0.554
Reflections collected	28 640	34 084
Independent reflections (R_{int})	3767 (0.0441)	7239 (0.0444)
Data/restraints/parameters	3767/0/255	7239/0/490
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0361$ $wR_2 = 0.0831$	$R_1 = 0.0610$ $wR_2 = 0.1701$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0536$ $wR_2 = 0.0881$	$R_1 = 0.0866$ $wR_2 = 0.1863$

4-formyl-3-hydroxybenzoic acid. The characterisation of the ligand by elemental analysis, electrospray mass spectrometry, IR and ^1H NMR spectroscopies agree with the isolation of $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ with high purity, as well as with its stability in solution. Thus, the IR spectrum shows three main bands, two sharp ones at 1635, 1701 cm^{-1} , and a broad one at 3437 cm^{-1} , which can be assigned to the asymmetric stretching frequencies of the $\text{C}=\text{N}$, COOH and OH (phenol, carboxylic and water) groups [19], respectively.

The mass spectrum of the ligand is in agreement with the expected one: it shows a peak of 100% intensity at m/z 370.2, corresponding to the molecular fragment $[\text{H}_5\text{L}]^+$. The stability and purity of the Schiff base in solution is also supported by the ^1H NMR spectrum, recorded with $\text{DMSO}-d_6$ as the solvent (Fig. S1), with suppression of the water peak. This spectrum shows a single set of signals that are in complete accordance with the predictable one (Fig. S1, Scheme 1), the most significant signals being the following ones:

1. A singlet at δ 8.63 ppm (2H), assigned to the imine protons.
2. Three signals between δ 7.30 and 7.55 ppm, which integrate to two protons each, in agreement with the equivalence of both aromatic rings. Additionally, their multiplicity allows unequivocal assignment of the H5 (δ 7.39 ppm), H6 (δ 7.51 ppm) and H8 (δ 7.32 ppm) protons.
3. A triplet (4H) at δ 3.69 ppm and a quintuplet (2H) at δ 2.02 ppm, in agreement with the presence of the aliphatic propylene chain.

3.2. Reaction of $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ with cobalt, nickel and copper

The reaction of $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ with cobalt(II), nickel(II) and copper(II) salts in a ligand to metal molar ratio of 1:1 was studied. Thus, in a first approach, the interaction of the ligand with one equivalent of cobalt(II), nickel(II) or copper(II) acetate in methanol was investigated (Scheme 2a). This set of reactions only leads to $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]$ (**1**) as a pure product, as in the case of nickel and cobalt the isolated solids seem to be mixtures of the free ligand and the metal complexes. Accordingly, new attempts were made to synthesise the cobalt and nickel compounds. In this way, the template synthetic route was tested (Scheme 2b). This allows isolation of the nickel complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) as a pure sample, but not the 1:1 cobalt:ligand metal complex. The latter one (named as **3**) can be synthesised by the interaction of $\text{H}_4\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Co}(\text{acac})_2$ at room temperature (Scheme 2c), which seems to indicate that the outcome depends deeply on the pH of the medium, given that acetylacetonate is more basic than acetate. Nonetheless, the formula of all the complexes agree with the isolation of dinuclear compounds, with a ligand to metal molar ratio of 1:1, where the carboxylic functions are protonated.

Attempts to crystallise the complexes were fruitful only for **1**, completely unsuccessful for **2**, while for **3** crystals were obtained where the ligand was partially hydrolysed. These latter crystals are $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}')]\cdot 4.25\text{CH}_3\text{OH}$ (**3b**·4.25 CH_3OH) (Scheme 2b). Thus, the isolation of **3b**·4.25 CH_3OH shows that **3** is unstable in solution in air for two reasons: (1) the air oxidation of Co^{II} to Co^{III} ; (2) the partial hydrolysis of the Schiff base, which produces the new asymmetric ligand HL' (Scheme 2).

All the complexes were studied by spectroscopic, spectrometric and analytical methods. **1** and **3b**·4.25 CH_3OH were also crystallographically characterised. Additionally, **1** was magnetically analysed.

3.3. Spectroscopic and spectrometric characterisation

The infrared spectra of all the compounds contain a sharp band between 1620 and 1630 cm^{-1} , assigned to $\nu(\text{CN}_{\text{imine}})$. This band is displaced in all cases (5–15 cm^{-1}) to lower wavenumbers with respect to the free ligand, in agreement with the coordination of the Schiff base to the metal ions through the imine nitrogen atoms. In addition, all the complexes also show a second sharp band in the range 1690–1710 cm^{-1} , characteristic of protonated salen-carboxylic functions [11c,d]. The protonation of the carboxylic groups in **1** is also suggested by a band at 3158 cm^{-1} , typical of the OH vibration of a carboxylic function [19]. This band, although observed for **1**, cannot be detected for **2** and **3**, due to the presence of water in these compounds.

The ESI mass spectra of all the complexes show peaks with mass and isotopic distribution patterns related to mononuclear fragments of the type $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})]^+$ or $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})\text{Na}]^+$, and to dinuclear moieties ($[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2\text{H}\}]^+$ at m/z 864.7 for **1**, $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Na}\}]^+$ at m/z 877.0 for **2** and $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2\text{H}\}]^+$ at m/z 855.4 for **3**), as exemplified for **2** in Fig. S2. Thus, the mass spectrometry also suggests the dinuclear nature of the complexes in solution.

3.4. X-ray diffraction studies

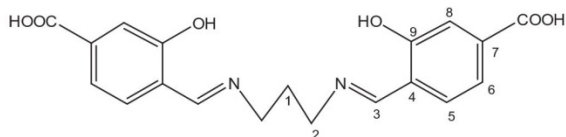
3.4.1. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]$ (**1**)

An ellipsoid diagram for **1** is shown in Fig. 1 and selected bond lengths and angles in Table 2. **1** is a centrosymmetric dimer of the type $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]$. In each monomer, the metal ion is bonded to the four inner N_2O_2 donor atoms of one $(\text{H}_2\text{L})^{2-}$ ligand, in addition to a phenol oxygen atom $\text{O}1^{\#1}$, belonging to a ligand of a second $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})]$ moiety, generated by an inversion centre. Thus, both copper ions of the dimer are bridged by two phenolate oxygen atoms, giving rise to a Cu_2O_2 metallacycle, with a $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distance of 3.2522(10) Å.

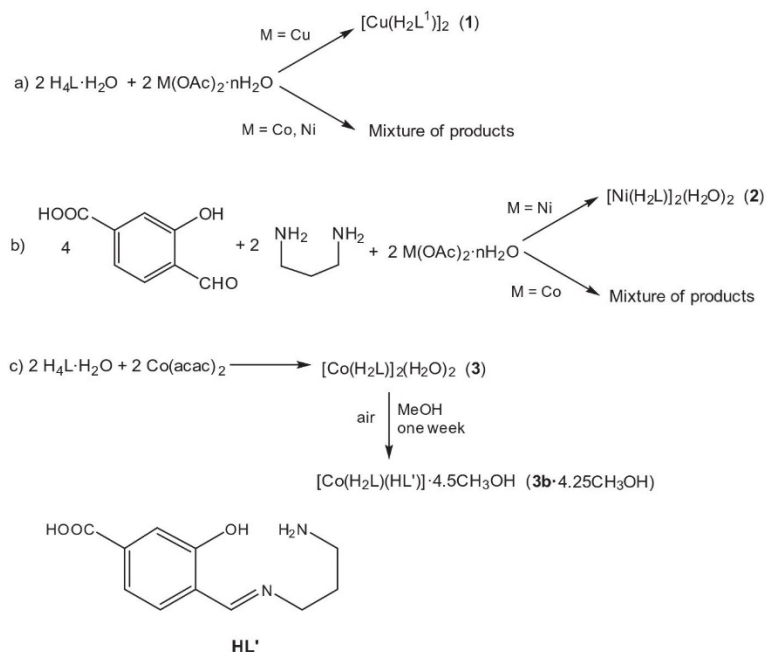
As a result, the copper atoms are in an N_2O_3 environment, with a distorted square pyramidal geometry ($\tau = 0.17$) [20]. The Cu–O and Cu–N distances, as well as the bond angles around copper atoms, agree with the proposed geometry [21], with $\text{O}1^{\#1}$ at the apex of the pyramid. Therefore, both pyramids share a basal-apical edge, as shown in Fig. 2. In addition, the Cu– $\text{O}1$ and Cu– $\text{O}1^{\#1}$ distances (Table 2) show the asymmetry of the Cu– $\text{O}_{\text{phenolate}}$ –Cu bridges, with Cu–O–Cu angles of ca. 97°.

At this point it is worth mentioning that although phenolate bridges are a common feature for Schiff base complexes, the dimeric nature of **1** must be highlighted. In this way, it should be pointed out that the related $\text{Cu}(\text{salpn})$ complex $[\text{salpn} = N,N'$ -bis(salicylidene)1,3-propylenediamine] is a monomer [22]. A monomer nature has also been described for all the discrete 1:1 salen:M type complexes with grafted carboxylic functions that have been crystallographically solved [8,12–14]. Accordingly, the dinuclear nature of **1** is remarkable, as it represents the first example of a carboxylic-grafted 1:1 salen:M type complex that is a dimer. The published mononuclear complexes are all 5-carboxysalen derivatives, with phenyl [8] or cyclohexyl spacers [12–14]. Therefore, this seems to indicate that, in some way, the 4-position of the carboxylic group and/or the more flexible propylene spacer in **1**, increases the donor character of the phenolate oxygen atoms.

Finally, it is remarkable that the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]$ discrete units act as metallocatons in the construction of a 3D hydrogen bonded network (Table 3, Fig. 3). In this hydrogen bonding scheme, only three



Scheme 1. H_4L with the numbering scheme for ^1H NMR.



Scheme 2. Synthesis of the complexes.

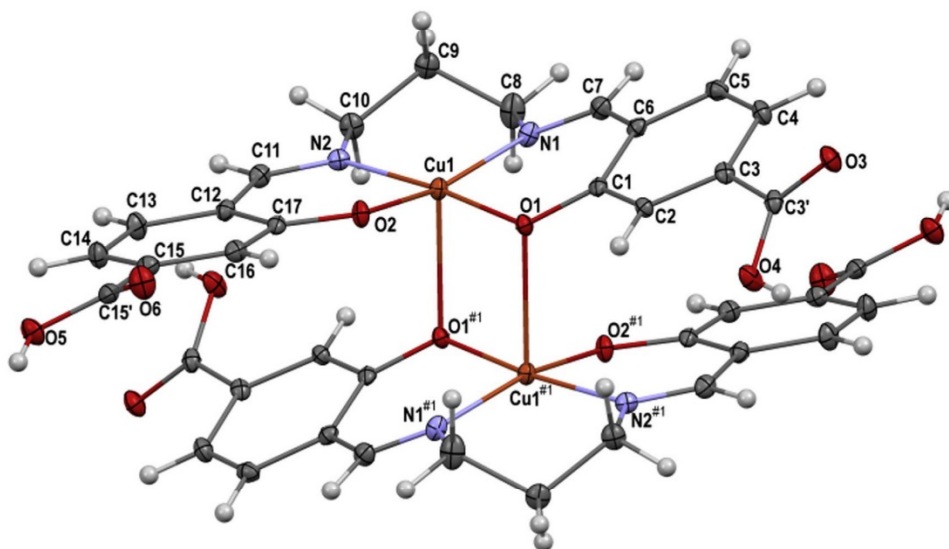


Fig. 1. Ellipsoids (50% probability) diagram for 1.

oxygen atoms of the protonated carboxylic groups of each ligand (O3, O4 and O5) and the non-bridging phenol oxygen atom of each Schiff base (O2) are implicated. In this way, the protonated oxygen atoms of both carboxylic functions of each ligand act as hydrogen bond donors: one of them (O5) towards an oxygen atom of a carboxylic function of a symmetry related molecule (O3^{#3}), and the other one (O4) towards a phenolate oxygen atom of a different symmetry related block (O2^{#2}). Correspondingly, O2 and O3 act as hydrogen bond acceptors of two protonated oxygen atoms of carboxylic functions belonging to two other different [Cu(H₂L)]₂

blocks. Thus, each ligand promotes a total of four hydrogen bond interactions, which means that each dinuclear [Cu(H₂L)]₂ node establishes hydrogen bonds with 8 different neighbouring [Cu(H₂L)]₂ complexes (Fig. 3), thus expanding the initial dinuclear metallotecton into a 3D network (Figs. S3 and S4).

3.4.2. [Co(H₂L)(HL')]·4.25CH₃OH (3b·4.25CH₃OH)

Fig. 4 shows an ellipsoid diagram for 3b. Selected bond lengths and angles are given in Table 4. The unit cell of 3b·4.25CH₃OH contains mononuclear [Co(H₂L)(HL')] (3b) complexes and some

Table 2
Main bond distances (Å) and angles (°) for **1**.

Cu1–O2	1.9393(17)	Cu1–N1	1.975(2)
Cu1–O1	1.9443(16)	Cu1–N2	2.010(2)
Cu1–O1 ^{#1}	2.3802(17)	Cu1...Cu1 ^{#1}	3.2522(10)
O2–Cu1–O1	82.14(7)	O2–Cu1–O1 ^{#1}	90.12(7)
O2–Cu1–N1	162.18(8)	O1–Cu1–O1 ^{#1}	82.95(7)
O1–Cu1–N1	90.83(8)	N1–Cu1–O1 ^{#1}	105.31(7)
O2–Cu1–N2	90.84(8)	N2–Cu1–O1 ^{#1}	94.61(7)
O1–Cu1–N2	172.54(8)	Cu1–O1–Cu1 ^{#1}	97.05(7)
N1–Cu1–N2	96.62(8)		

Symmetry code #1: $-x+2, -y, -z+1$.

methanol molecules as solvates. In **3b**, the cobalt ion is coordinated to the Schiff base (H₂L)²⁻, which acts as an N₂O₂ tetradentate donor, and to (HL')⁻, which behaves as bidentate chelate through its N-imine atom (N21) and the deprotonated O-phenol atom (O21). Therefore, the carboxylic groups of (H₂L)²⁻, the amine N-atom (N22) and the carboxylic acid function of (HL')⁻ remain protonated, as well as uncoordinated. As a result, the metal centre is in an N₃O₃ environment, with a pseudo-octahedral geometry. The bond distances and angles agree with a +3 oxidation state for the cobalt ion [23–27], which demonstrates the aerial oxidation suffered by the metal centre.

It should be noted that the spatial arrangement shown by (H₂L)²⁻ clearly differs from that observed in **1**, where it adopts a nearly planar *trans* disposition, with its four donor atoms coordinated to the metal ion in the basal plane. In the case of **3b**, the tetradentate Schiff base adopts a strained *cis-β* arrangement (Fig. 4, bottom), leading to a chiral product, containing a racemic mixture of both Δ and Λ enantiomers in the crystal lattice [24], since the space group is centrosymmetric (P1̄). This *cis-β* configuration, although first reported many years ago [23], is still quite uncommon for Co^{III} salen-type complexes [23,24,26,27], especially for non-organometallic ones [26,27]. In order to attain this disposition, the trimethylene spacer adopts a conformation that can be described as a distorted *gauche-eclipsed* disposition, as its torsion angles are near -74.5° and 24.5° . These angles differ clearly from those measured for the same fragment of **1**, of ca. -73.7° and 69.0° , with a *gauche-gauche* conformation (δ, λ). These two latter conformations also contrast with that adopted by the propylenediamine residue of (HL')⁻, as this display an *anti-gauche* disposition, with torsion angles of approximately -177.1° and -66.0° .

In addition to these structural features, it is worth noting that **3b**·4.25CH₃OH also acts as a metallotecton for a new 3D hydrogen bonded supramolecular framework. In this way, this complex also shows a highly intricate hydrogen bonding scheme (Table 5, Fig. 5), where the non-coordinated amine group (N22), the three carboxylic functions, joint with the coordinated phenolate O-atom O21 of (HL')⁻ and the methanol solvates are implicated.

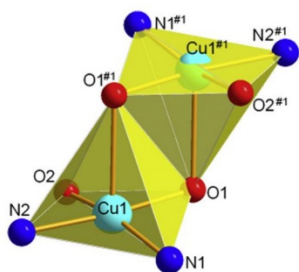


Fig. 2. Balls and stick view of the coordination polyhedra for the Cu^{II} ions in **1**.

With the intention of simplifying the understanding of the H-bonding scheme, only classic H-bonds with N and O atoms as donors and acceptors at distances shorter than 3 Å are considered. With the same intention, only the major component of some bifurcated H-bonds [28] will be considered.

Accordingly, the original **3b** molecule acts as a hydrogen bond donor towards four other molecules, and also as a hydrogen acceptor. In this way, the protonated O-atom of each carboxylic residue of (H₂L)²⁻ is a hydrogen bond donor: one of them towards a carboxylic function of a neighbouring node (O3...O5^{#1}) and the other one bifurcated towards the amine group of other adjacent complex molecule (O5...N22^{#2}) and towards one carboxylic group (O5...H5...O7^{#3}) of another metallotecton. At the same time, the protonated oxygen atom of the carboxylic group of (HL')⁻ is also an H-donor for an oxygen carboxylic atom of a fourth tecton (O7...O6^{#4}). In addition, N22 interacts with two different methanol solvates (O2S and O4S). Simultaneously, O2S leads to an intermolecular interaction with other methanol solvate (O1S^{#5}), which also interacts with the phenol oxygen atom O21^{#5}, thus connecting the initial block with a fifth one.

Additionally, the complex also shows many interactions as a hydrogen-bond acceptor. Nevertheless, only two of them contribute to expand the network: one is a direct interaction between N22 and the carboxylic oxygen atom O5 of a sixth different molecule and the other one is mediated by the methanol solvate O1S. Thus, a methanol solvate O2S of a seventh symmetry related unit interacts with O1S, which at the same time establishes a hydrogen bond with O21.

As a result of this extremely complicated hydrogen bond scheme, the initial block interacts *via* direct hydrogen bonds with other five blocks and *via* a bridge-like interaction through two methanol solvates [O2S, O1S] with two additional mononuclear blocks. As a consequence, each [Co(H₂L)(HL')] molecule is connected to seven neighbouring ones, as Fig. 5 shows, so yielding a compact 3D assembly.

3.5. Magnetic studies

The magnetic behaviour of **1** has been investigated in the 2–300 K temperature range. A plot of $\chi_M T$ versus T for **1** is shown in Fig. 6. The $\chi_M T$ value at 300 K ($0.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) is close to that expected for two uncoupled copper(II) ions with $g = 2$. This value gradually decreases upon cooling, suggesting an intramolecular antiferromagnetic coupling.

The experimental data were treated with the MAGPACK program [29], based on the spin Hamiltonian $H = -2S_1S_2, A 1J$ model, which additionally incorporates the TIP parameter, was used to fit the data. The best least-squares fit (Fig. 6) gives the following parameters: $2J = -1.04 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.14$ and $TIP = 3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R = 9.25 \times 10^{-6}$).

Attempts were made to compare this $2J$ value with those reported in the literature. The magnetic properties of dinuclear copper(II) complexes equatorially bridged by pairs of phenolate oxygen atoms have been extensively studied [30–32]. From these studies, a straight-line relation between the J value and the Cu–O–Cu angle has been established [30], and all the examples show a strong or moderate antiferromagnetic coupling. In our case

Table 3
Hydrogen bond parameters for **1** (Å and °).

D–H...A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
O4–H4A...O2 ^{#2}	0.99	1.56	2.502(2)	159
O5–H5A...O3 ^{#3}	0.85	1.80	2.638(2)	167

Symmetry codes: #2: $x, -y - 1/2, z + 1/2$; #3: $x + 1, -y - 1/2, z - 1/2$.

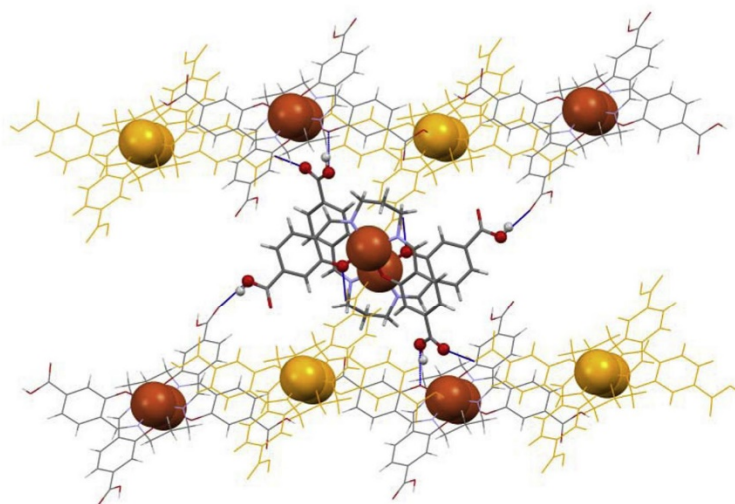


Fig. 3. H-bonding scheme for a complex molecule of **1** (represented with sticks): H-bonds are blue coloured. Each molecule of **1** interacts as an H-donor with other four complex molecules and, additionally, with another four more (orange coloured) as an H-acceptor. Only the H and O atoms of the original molecule participating in H-bonds are represented as balls, while all the copper atoms are space-filled represented, for a better understanding. (Colour online.)

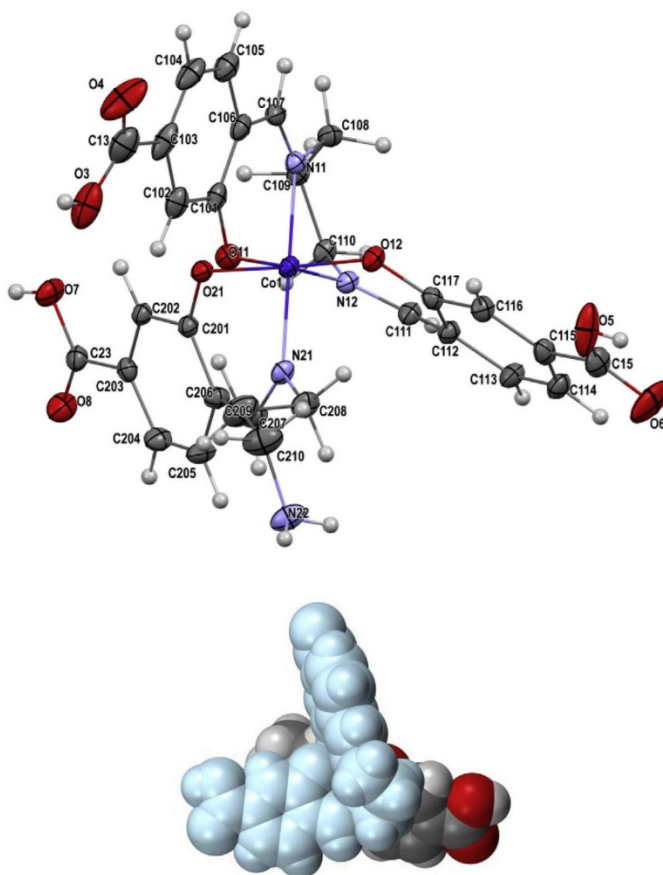


Fig. 4. Top: Ellipsoids (40% probability) diagram for **A-3b**; bottom: rear view of a space-filled diagram of the complex, showing the cis- β folding of $(H_2L)^{2-}$, which has been blue-coloured, for a better understanding. (Colour online.)

Table 4
Main bond distances (Å) and angles (°) for **3b**·4.25CH₃OH.

Co(1)–O(11)	1.894(3)	Co1–N12	1.930(3)
Co(1)–O(12)	1.910(2)	Co1–N11	1.932(3)
Co(1)–O(21)	1.912(2)	Co1–N21	1.963(3)
O(11)–Co(1)–O(12)	90.15(11)	O21–Co1–N11	90.44(11)
O(11)–Co(1)–O(21)	87.54(11)	N12–Co1–N11	89.06(13)
O(12)–Co(1)–O(21)	177.02(11)	O11–Co1–N21	85.03(12)
O(11)–Co(1)–N(12)	176.88(12)	O12–Co1–N21	90.87(12)
O(12)–Co(1)–N(12)	91.85(12)	O21–Co1–N21	90.81(12)
O(21)–Co(1)–N(12)	90.53(11)	N12–Co1–N21	92.54(13)
O(11)–Co(1)–N(11)	93.41(12)	N11–Co1–N21	177.96(12)
O(12)–Co(1)–N(11)	87.81(12)		

Table 5
Main hydrogen bond parameters for **3b**·4.25CH₃OH (Å and °).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O3–H3A...O5 ^{#1}	0.83	1.82	2.614(5)	160.8
O5–H5...N22 ^{#2}	0.84	2.11	2.734(5)	130.9
O5–H5...O7 ^{#3}	0.84	2.66	3.338(4)	139.3
O7–H7...O6 ^{#4}	0.84	1.73	2.553(4)	167.0
N22–H22B...O2S	0.92	1.88	2.788(5)	169.8
N22–H22A...O4S	0.87	1.90	2.732(6)	160.6
O1S–H1S...O21	0.84	1.95	2.762(4)	163.7
O2S–H2S...O1S ^{#5}	0.84	1.86	2.704(4)	176.8
O3S–H3S...O12 ^{#6}	0.84	2.17	2.972(5)	160.4
O4S–H4S...O4 ^{#1}	0.84	1.99	2.763(6)	151.7

Symmetry codes: #1: $-x+2, -y+1, -z$; #2: $x+1, y, z$; #3: $x+1, y+1, z$; #4: $x-1, y-1, z$; #5: $x, y+1, z$; #6: $x-1, y, z$.

study, a Cu–O–Cu angle of *ca.* 97° should also clearly give rise to a strong antiferromagnetic coupling [30–32]. However, it should be noted that in **1** the phenolate oxygen bridges are located occupying a basal–apical edge of the square pyramids (Fig. 2). This superexchange pathway, which does not seem very effective, has been less studied than the equatorial one. In spite of this, there are several examples of this kind of magnetic interaction reported in the literature that indicate that it should promote a small (ferro- [33] or antiferromagnetic [33,34]) or null [35] magnetic exchange. Thus, this is in agreement with the low $-2J$ value found for **1**, which does not merit further consideration.

4. Conclusions

The Schiff base H₄L, with a propylene spacer and grafted 4-carboxylic functions, form dinuclear Cu^{II} (**1**), Ni^{II} (**2**) and Co^{II} (**3**)

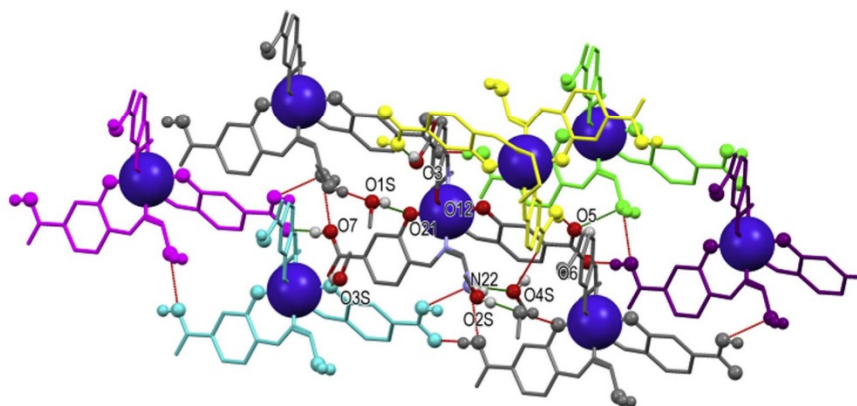


Fig. 5. The H-bonding scheme for **3b**·4.25CH₃OH. All the molecules are represented as sticks while their H and O atoms involved in H-bonds are represented as labelled balls. The cobalt atoms are drawn as space-filled at 70%. Molecules generated by symmetry have been differently coloured according to Table 4 (#1: yellow; #2: green; #3: purple; #4: magenta; #5: grey; #6: blue). All H atoms not involved in H-bonds have been omitted for clarity. (Colour online.)

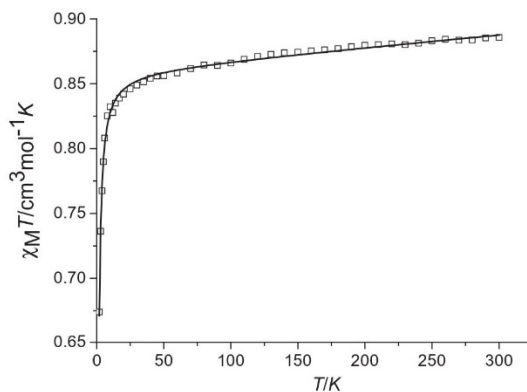


Fig. 6. Plot of χ_{MT} versus T for **1**. Scattered points: experimental results; solid line: best fit.

dimers with a 1:1 ligand to metal molar ratio, where the carboxylic functions remain protonated. This dinuclear nature is remarkable, as it is unique in crystallographically characterised carboxylate metallotectons with a 1:1 ligand to metal molar ratio, which traditionally are always mononuclear complexes. Thus, the flexibility of the propylene spacer and/or the 4-position of the carboxylic function must play a fundamental role in the donor character of the phenolate oxygen atoms. In addition, the cobalt compound is unstable in solution, suffering oxidation of Co^{II} to Co^{III}, which is accompanied by partial hydrolysis of the Schiff base, yielding a mononuclear complex (**3b**·4.25CH₃OH), which contains a new asymmetric imine ligand.

The crystallographic study of **1** and **3b** shows that the bisdeprotonated (H₂L)²⁻ ligand adopts different conformations. Thus, while in **1** it shows a typical nearly planar disposition, in **3b** adopts an unfamiliar *cis*- β arrangement, scarcely reported for non-organometallic Co^{III} Schiff base complexes. Moreover, the crystallographic characterisation also reveals that, for both **1** and **3b**, the protonated carboxylic functions promote quite complicated hydrogen bonding schemes, which expand the metallotectons into 3D networks. Finally, a magnetic study of the crystallographically analysed copper complex shows that it is a weakly coupled system, the interaction being mediated by phenolate oxygen atoms in basal–apical disposition.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 1062583 and 1062584 contain the supplementary crystallographic data for complexes **1** and **3b**, respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.050>.

References

- [1] See for example: (a) K. Yoosaf, A. Llanes-Pallas, T. Marangoni, A. Belbakra, R. Marega, E. Botek, B. Champagne, D. Bonifazi, N. Armadori, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 3262; (b) J.D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 2622; (c) G.R. Desiraju, *Chem. Commun.* (2005) 2995; (d) M.D. Ward, *Chem. Commun.* (2005) 5838; (e) A.D. Burrows, *Struct. Bonding* **108** (2004) 55.
- [2] For examples of recent reviews see (a) M.Y. Masoomi, A. Morsali, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 2921; (b) H.-L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Commun.* **47** (2011) 3351; (c) D. Zhao, D.J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **44** (2011) 123; (d) S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 2490; (e) A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2127.
- [3] For recent articles see, for example: (a) M.W. Hosseini, *Applications of Supramolecular Chemistry*, CRC Press, 2012. 231; (b) N. Rigby, T. Jacobs, J.P. Reddy, M.J. Hardie, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 1871; (c) A. Duong, T. Maris, J.D. Wuest, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 5605.
- [4] See, for example: (a) A.R. Stefankiewicz, G. Rogez, J. Harrowfield, A.N. Sobolev, A. Madalan, J. Huuskonen, K. Rissanen, J.-M. Lehn, *Dalton Trans.* **41** (2012) 13848; (b) S. Hara, H. Houjou, I. Yoshikawa, K. Araki, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 5113; (c) A. Duong, V. Métaud, T. Maris, J.D. Wuest, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 2026; (d) M.S. Deshpande, A.S. Kumbhar, V.G. Puranik, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 1952.
- [5] (a) E. Tynan, P. Jensen, A.C. Lees, B. Moubaraki, K.S. Murray, P.E. Kruger, *CrystEngComm* **7** (2005) 90; (b) M. Kato, S. Kishi, Y. Wakamatsu, Y. Sugi, Y. Osamura, T. Koshiyama, M. Hasegawa, *Chem. Lett.* **34** (2005) 1368; (c) C.J. Matthew, M.R.J. Elsegood, G. Bernardinelli, W. Clegg, A.F. Williams, *Dalton Trans.* (2004) 492; (d) E. Tynan, P. Jensen, P.E. Kruger, A.C. Lees, M. Nieuwenhuyzen, *Dalton Trans.* (2003) 1223.
- [6] For example (a) E.D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J.R. Long, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14382; (b) C.A. Kent, B.P. Mehl, L. Ma, J.M. Papanikolas, T.J. Meyer, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 12767; (c) J.-Y. Wu, T.-T. Yeh, Y.-S. Wen, J. Twu, K.-L. Lu, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 467; (d) E. Tynan, P. Jensen, N.R. Kelly, P.E. Kruger, A.C. Lees, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Dalton Trans.* (2004) 3440–3447.
- [7] (a) T. Sakuma, H. Sakai, T. Hasobe, *Chem. Commun.* **48** (2012) 4441; (b) A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, *Polyhedron* **30** (2011) 2711; (c) S. George, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 755; (d) Y. Diskin-Posner, S. Dahal, I. Goldberg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 1288.
- [8] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, H. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 2684.
- [9] See, for example: (a) F. Coleman, D. Dux, A. Erxleben, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639** (2013) 1584; (b) Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaudt, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7585.
- [10] (a) Y.-M. Jeon, J. Heo, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 7480; (b) J. Heo, Y.-M. Jeon, C.A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 7712.
- [11] (a) A. Bhunia, P.W. Roesky, Y. Lan, G.E. Kostakis, A.K. Powell, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 10483; (b) P.W. Roesky, A. Bhunia, Y. Lan, A.K. Powell, S. Kureti, *Chem. Commun.* **47** (2011) 2035; (c) A. Bhunia, Y. Lan, V. Mereacre, M.T. Gamer, A.K. Powell, P.W. Roesky, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 12697; (d) A. Bhunia, M.A. Gotthardt, M. Yadav, M.T. Gamer, A. Eichhfer, W. Kleist, P.W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 1986.
- [12] F. Song, C. Wang, J.M. Falkowski, L. Ma, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 15390.
- [13] J.M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50** (2011) 8674.
- [14] C. Zhu, G. Yuan, X. Chen, Z. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 8058.
- [15] M. Allard, R. Ricoux, R. Guillot, J.-P. Mahy, *Inorg. Chim. Acta* **382** (2012) 59.
- [16] (a) SADABS, Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, 1996; (b) R.H. Blessing, *Acta Crystallogr.* **A51** (1995) 33.
- [17] SIR2004 M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Casciarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 381.
- [18] G.M. Sheldrick, *Appl. Crystallogr.* **A64** (2008) 112.
- [19] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [20] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijk, C.G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [21] See, for example: (a) A. Biswas, M.G.B. Drew, Y. Song, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **376** (2011) 422; (b) A. Ray, D. Maity, A. Pramanik, K.K. Das, M. Nandi, A. Bhaumik, M. Nethaji, S. Mondal, M. Mukherjee, M. Ali, *Polyhedron* **28** (2009) 3654.
- [22] M.G.B. Drew, R. Nandan, R.P. Sharma, *Acta Cryst.* **C41** (1985) 1755.
- [23] (a) M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Chem. Commun.* (1969) 1248; (b) N.A. Bailey, B.M. Higson, E.D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 503.
- [24] R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tazher, V. Vrdoljak, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 6805; (a) R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tazher, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 3433; (b) R. Dreos, L. Mechi, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, *J. Organomet. Chem.* **690** (2005) 3815; R. Dreos, L. Mechi, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, V. Zangrando, R. Ben, Hassen, *J. Organomet. Chem.* **691** (2006) 3305; (c) P. Siega, R. Dreos, G. Brancatelli, E. Zangrando, C. Tavagnacco, V. Vrdoljak, T. Hrenar, *Organometallics* **33** (2014) 909.
- [25] M. Fondo, N. Ocampo, A.M. García-Deibe, M. Corbella, M.S. El-Fallah, J. Cano, J. Sanmartín, M.R. Bermejo, *Dalton Trans.* (2006) 4905.
- [26] S. Chattopadhyay, M.G.B. Drew, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 1693.
- [27] A. Cyriac, J.Y. Jeon, J.K. Varghese, J.H. Park, S.Y. Choi, Y.K. Chung, B.Y. Lee, *Dalton Trans.* **41** (2012) 1444.
- [28] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48.
- [29] (a) J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 6081; (b) J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 985.
- [30] L.K. Thompson, S.K. Mandal, S.S. Tandon, J.N. Bridson, M.K. Park, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 3117.
- [31] R. Gupta, S. Mukherjee, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 4025, and references therein.
- [32] D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 2086.
- [33] J. Manzur, H. Mora, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, M.T. Garland, M.S. El Fallah, A. Escuer, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 6924.
- [34] D.J. Che, G. Li, X.L. Yao, Y. Zhu, D.P. Zhou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2683.
- [35] N. Novoa, F. Justaud, P. Hamon, T. Roisnel, O. Cador, B. Le Guennic, C. Manzur, D. Carrillo, J.R. Hamon, *Polyhedron* **86** (2015) 81.

EC SOC
18



The 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry

November 1-30, 2014

PROCEEDINGS



Editors: Julio A. Seijas & M. Pilar Vázquez Tato
CD-ROM edition, ISBN 978-3-906980-55-3
Published in 2014 by MDPI, Basel, Switzerland
© 2014 by MDPI, Basel, Switzerland

USC
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTADE DE CIENCIAS
VICERRECTORADO DE
COORDINACIÓN DO
CAMPUSES DE LUGO

RSOQ
Real Sociedade Española de Química

RE
GA
LVS

MDPI

seS
in
reaction
and catalysis

Total hydrolysis of a new imidazolidine induced by Zn^{II}

Matilde Fondo^a, Jesús Doejo^a, Ana M. García-Deibe,^a Jesús Sanmartín^a, Concepción González-Bello^b

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

^b Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS), Universidad de Santiago de Compostela, c/ Jenaro de la Fuente s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
E-mail: matilde.fondo@usc.es

Abstract

2,2'-(2-(2-hydroxyphenyl)imidazolidin-1,3-diyl)diethanol (H₃L) was obtained by condensation between 2-hydroxybenzaldehyde and *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine. Its potential ability as *NNOOO* donor towards Zn^{II} was tested. This study shows that zinc(II) mediates the fast hydrolysis of H₃L, yielding the free aldehyde and amine. This latter was crystallographically characterised, showing a supramolecular 1D architecture based on hydrogen bond interactions.

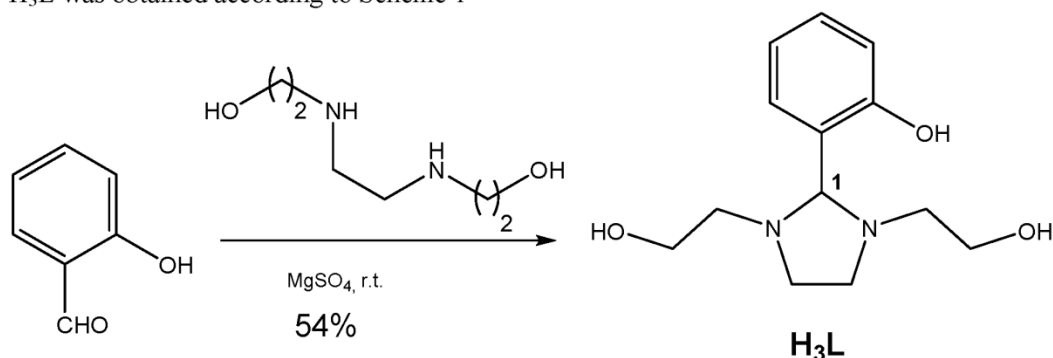
Keywords: imidazolidine / hydrolysis / zinc / 1D ladder

Introduction

Imidazolidines are a well-known class of organic compound of growing interest, due to their numerous pharmaceutical applications, such as anticarcinogenic [1], hypotensor [2] or antibacterial agents [3]. In spite of this, the ability of this kind of donor to bind to metal atoms is still scarcely explored. As a continuation of our studies in the interaction of imidazolidine ligands with *d*-block metal ions [4], we describe herein the synthesis of the H₃L (Scheme 1) and its stability in the presence of Zn^{II}.

Results and discussion

H₃L was obtained according to Scheme 1



Scheme 1

Analytical and spectroscopic data corroborate the isolation of the desired compound, with formation of the imidazolidine ring. Thus, H1 and C1 atoms (Scheme 1) appear in the ¹H and ¹³C NMR spectra at 3.81 ppm (singlet) and 88.9 ppm, respectively, and the mass spectrum (ESI) shows the molecular peak at *m/z* 251 (M-H).

The reaction of H₃L towards Zn(OAc)₂ was tested. This reaction leads to a yellow oil, whose spectroscopic characterisation clearly shows that the ligand suffers hydrolysis. Thus, the oil is really a mixture, composed of the free zinc acetate, amine and aldehyde (Figure 1). These species could be unequivocally identified by comparison of the ¹H NMR spectrum of the oil with those of the free compounds. In this way, it should be noted that the hydrolysis of the ligand is clearly demonstrated by the presence of a new singlet at 9.86 ppm and the total absence of the singlet at 3.81 ppm, corresponding to H1.

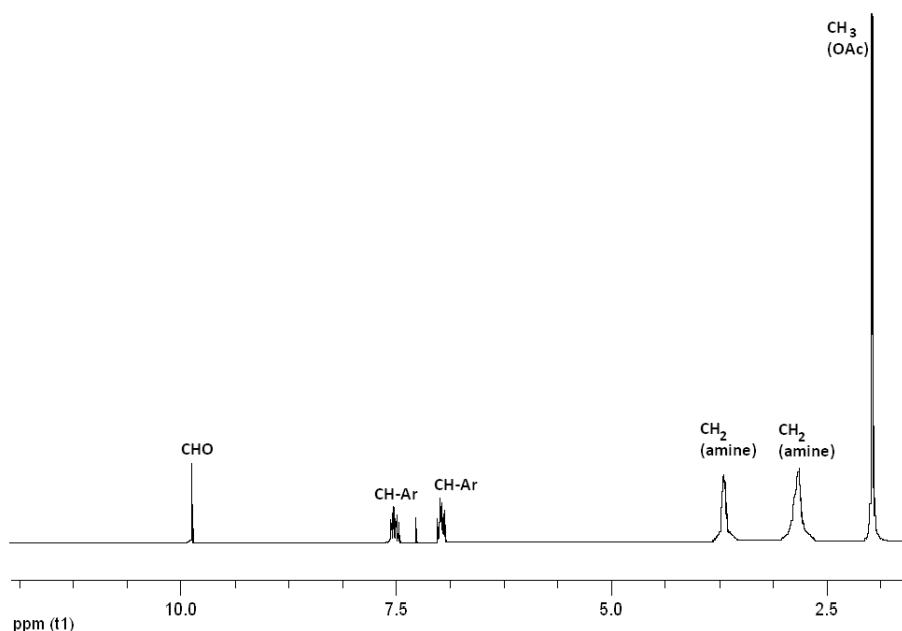


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of the oil in CDCl_3

This result indicates that the presence of the 2-hydroxyethyl residues makes extremely labile the C1-N bond in H_3L . This can be stated because many zinc complexes with similar ligands, lacking 2-hydroxyethyl groups, have been previously isolated without any evidence of hydrolysis [5].

The hydrolysis of H_3L and the presence of the free amine in the oil mixture could also be unequivocally established by single X-ray diffraction studies. Thus, the free amine was isolated from the mixture in the form of single crystals. A perspective view of the molecule is shown in Figure 2. All the angles and distances are in the range of those expected for this kind of compound and do not deserve further consideration. Therefore, just to note that the amine has an inversion centre in the middle of the molecule, being both halves equivalent.

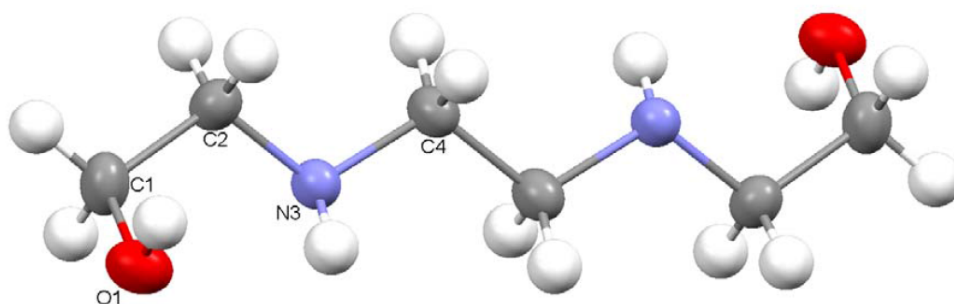


Fig. 2. Ellipsoid diagram for H_3L . Only the non-H atoms of the asymmetric unit are labelled.

In addition, it is remarkable that both the amine and hydroxyl groups are involved in hydrogen bonds. These interactions expand the initial molecule into a 1D solid. Thus, the overall structure of the amine can be described as a supramolecular ladder (Figure 3).

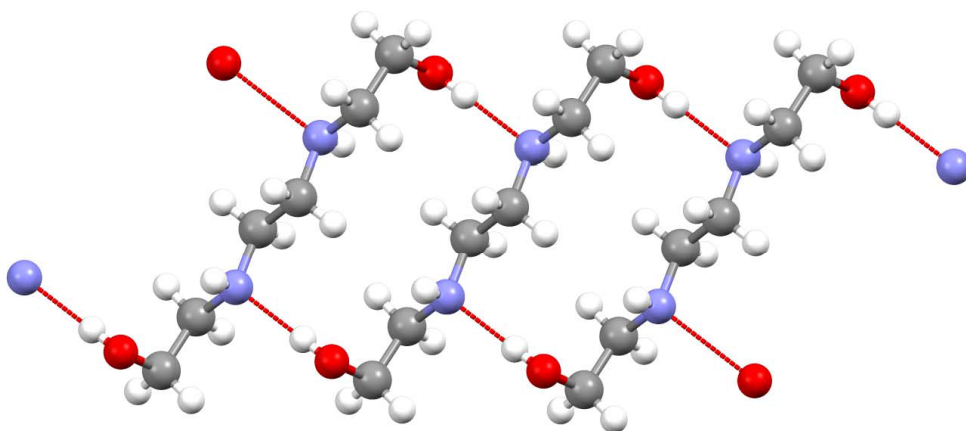


Fig. 3. Hydrogen bond scheme for H_3L

Conclusions

The new imidazolidine derivative H_3L was prepared with high yield and purity. The reactivity of the organic compound towards Zn^{II} shows that the C1-N bond is extremely unstable in the occurrence of this metal ion, suffering complete hydrolysis. This process leads to a mixture of 2-hydroxybenzaldehyde, N,N' -bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine and the zinc(II) salt. The high instability of this bond is associated with the presence of the 2-hydroxyethyl residue.

The X-ray structure of the free amine, obtained from the final crude of the reaction, shows an extended hydrogen bond scheme that expands the initial amine node into an infinite ladder.

Experimental

Synthesis of H_3L

H_3L was isolated as follows: to a solution of 2-hydroxybenzaldehyde (4.72 ml, 64 mmol) in absolute ethanol (200 mL), N,N' -bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (9.61 g, 64.84 mmol) and $MgSO_4$ were added. The resultant suspension was stirred at room temperature for 16 h. and then filtered. The obtained oil was purified by recrystallisation in ethylacetate, giving rise to H_3L (8.65 g, 54 %), as yellow crystals. m.p.: 83–88 °C. Elemental analysis: found: C, 61.76; H, 8.47; N, 11.21; calcd. for $C_{13}H_{20}N_2O_4$ C, 61.90; H, 7.93; N, 11.21. 1H -RMN (250 Hz, $CDCl_3$) δ : 7.20 (dt, $J = 1.8$ and 8.0 Hz, 1H, ArH), 6.96 (dd, $J = 1.5$ and 7.8 Hz, 1H, ArH), 6.80 (m, 2H, 2 \times ArH), 3.81 (s, 1H, CH), 3.63-3.42 (m, 6H, 3 \times CH₂), 2.79 (m, 2H, CH₂), 2.60 (m, 2H, CH₂) and 2.39 (td, $J = 4.1$ and 12.5 Hz, 2H, CH₂) ppm. ^{13}C -RMN (63 MHz, $CDCl_3$) δ : 157.7 (C), 130.8 (CH), 130.2 (CH), 120.8 (C), 118.9 (CH), 116.9 (CH), 88.9 (CH), 59.8 (2 \times CH₂), 54.0 (2 \times CH₂) and 49.9 (2 \times CH₂) ppm. IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3404 (b), 3500 (sh) (OH). MS (ESI-) m/z found, 251.1385; calcd. for $C_{13}H_{20}O_3N_2$ (M-H).

Reaction of H_3L with Zn^{II}

To a solution of H_3L (0.05 g, 0.2 mmol) in acetonitrile (10 mL), a solution of $Zn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.087 g, 0.4 mmol) was added. The resultant solution was stirred at room temperature for 1 h. and concentrated to dryness. The obtained yellow oil was characterised by 1H NMR spectroscopy. 1H -RMN (250 Hz, $CDCl_3$) δ : 9.86 (s, 1H, CHO), 7.55-7.46 (m, 2H, ArH), 7.01-6.93 (m, 2H, ArH), 3.76-3.63 (m, CH₂), 2.74-2.73 (m, CH₂), 1.93 (s, CH₃-OAc) ppm.

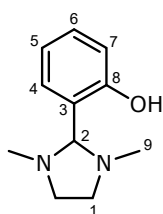
Attempts of recrystallisation of the crude oil in ethylacetate yield single crystals of N,N' -bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, suitable for X-ray diffraction studies. Crystal data: (at 100(2) K): monoclinic, $P2_1/n$, $C_6H_{16}N_2O_2$, $MW = 148.21$, with $a = 9.944(5)$ Å, $b = 8.778(54)$ Å, $c = 18.967(5)$ Å and $\beta = 92.306(5)$, $V = 398.77(7)$ Å³, $Z = 2$; $R_1 = 0.0326$ and $wR_2 = 0.0846$ ($I > 2\sigma$).

References

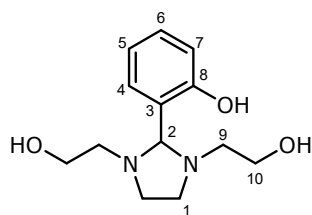
- [1] M. A. Khanfar, K. A. Sayed, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 5397.
- [2] L. A Al-Sinawi , Q.A Mekki, S. Hassan, A. Hedges, C. Burke, S. G. Moody, J. O'Grady, *Prostaglandins*, **1985**, *29*, 99.
- [3] F. Fujisaki, K. Toyofuku, M. Egami, S. Ishida, N. Nakamoto, N. Kashige, F. Miake, K. Sumoto, *Chem. Pharm. Bull.* **2013**, *61*, 1090.
- [4] M. Fondo, N. Ocampo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, I. García-Santos, A.J. Mota, J. L. Pérez-Lustres, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11770.
- [5] A.M. García-Deibe, M. Fondo, N. Ocampo, J. Sanmartín, E. Gómez, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1073 and references therein.

LIGANDOS

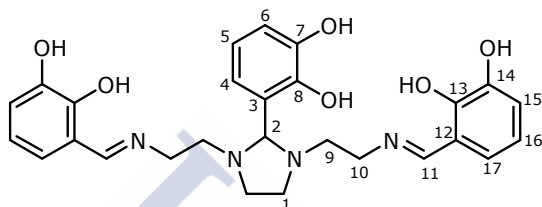
(Enumeración para RMN)



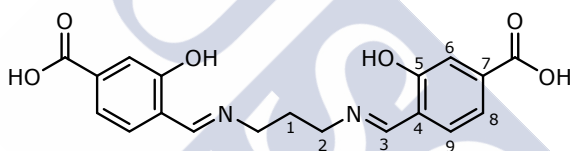
HL¹



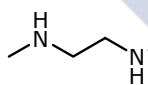
H₃L²



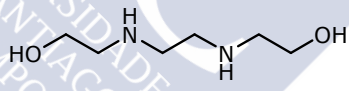
H₆L³



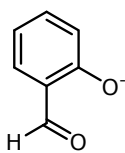
H₄L⁴



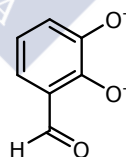
am1



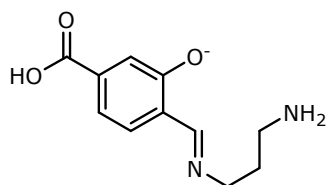
am2



(L¹)⁻



(L³)²⁻



(HL⁴)⁻

COMPLEXOS METÁLICOS

- 1** $[\text{Zn}(\text{L}^1)(o\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})]_2$
- 2** $\text{Co}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_8$
- 3** $\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$
- 3b** $[\text{Ni}(\text{L}^1)(o\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CHO})]_2$
- 4** $[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})_2]_n$
- 5** $[\text{Zn}(\text{L}^1)(\text{acac})]_2$
- 6** $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{acac})]_2$
- 7** $[\text{Ni}(\text{L}^1)(\text{acac})]_2$
- 8** $\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$
- 9** $[\text{Cu}(\text{am}1)(\text{H}_2\text{O})_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)]_n$
- 10** $\text{Co}_2(\text{L}^1)_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_7$
- 11** $[\text{Cu}(\text{am}1)_2(\text{NO}_3)_2]$
- 12** $[\text{Cu}_4(\text{am}2)_2(\text{OAc})_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 13** $[\text{Zn}_7(\text{L}^3)_2(\text{L}^{3'})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 14** $\text{Cu}_7(\text{L}^3)_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{OH})_6$
- 15** $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}^3)(\text{acac})_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$
- 16** $\text{Ni}_2(\text{H}_3\text{L}^3)(\text{acac})(\text{CH}_3\text{OH})_2$
- 17** $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^3)]_2(p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2]$
- 18** $\text{Zn}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5$
- 19** $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$
- 20** $\text{Ni}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CH}_3\text{OH})$
- 21** $\text{Cu}_4(\text{L}^3)(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{-CO}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$
- 22** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^4)]_2$
- 23** $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$
- 24** $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$
- 24b** $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{HL}^{4'})]$
- 25** $\text{Co}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_9$
- 26** $[\text{Ni}_8(\text{L}^4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]$
- 27** $\text{Cu}_2(\text{L}^4)(\text{H}_2\text{O})_5$
- 28** $[\text{Cu}_2(\text{HL}^4)(\text{CH}_3\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]_2(\text{ClO}_4)_2$
- 29** $\text{Co}_3(\text{L}^4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5$
- 30** $\text{Ni}_3(\text{L}^4)(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7$
- 31** $\text{Cu}_3(\text{L}^4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$
- 32** $\text{Cu}_3(\text{L}^4)(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{OH})$