







VNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

FACULTAT DE QUÍMICA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorado:  
320C Química Inorgànica

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE NUEVOS SISTEMAS METALO-ORGÁNICOS  
BASADOS EN LIGANDOS POLIFUNCIONALES  
DERIVADOS DEL BIS(IMIDAZOL-2-IL)METANO**

Doctorando:  
Hugo Núñez Sánchez

Directores Tesis:  
Dr. Emilio Escrivà Montó y Dr. Juan José Server Carrió

Valencia, 10 de Mayo de 2012







## VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

D. Emilio Escrivà Montó y D. Juan José Server Carrió, Profesores Titulares del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia

### CERTIFICAN

Que el presente trabajo, titulado *Diseño, síntesis y caracterización de nuevos sistemas metalo-orgánicos con ligandos polifuncionales derivados del bis(imidazol-2-il)metano* ha sido realizado bajo su dirección conjunta por Hugo Núñez Sánchez en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València, y constituye la Memoria para optar al grado de Doctor en Química por la Universitat de València.

Burjassot, mayo 2012

Emilio Escrivà Montó

Juan José Server Carrió



Dedicada a mi madre, que me ha acompañado plenamente en todo el proceso, ha aguantado los rollos y me ha recomendado descansos cuando me ofuscaba y me ha apoyado tanto si mi decisión era seguir adelante o dejarlo estar. No ha vivido para ver el resultado final, pero este trabajo es también suyo.



El proceso de elaboración de una tesis es largo y duro y no se podría haber hecho sin la ayuda que de un modo u otro han brindado otras personas.

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a Emilio Escrivà y Juanjo Server, mis directores, por guiarme con paciencia y dedicación a través de toda esta etapa, tanto la investigación como la escritura de artículos y esta tesis, y convertirse en mi primera referencia en investigación.

A Julia García, Amparo Sancho y Lucía Soto, de nuestro grupo de investigación, por su apoyo, ideas y buenos momentos. Youness, que comenzó explicándome de qué iba eso del HBIP. Ángel y Nailett, que fueron una compañía muy enriquecedora y divertida.

Al Doctor Rafael Ballesteros por su inestimable ayuda en la síntesis y caracterización de los diferentes ligandos utilizados en nuestro trabajo. A la Dra. Carmen Ramírez de Arellano por sus consejos y ayuda en el estudio estructural de varios de los compuestos caracterizados. Al Doctor Luis Lezama por su ayuda en la caracterización de varios de los diferentes estudiados mediante Resonancia de Espín Electrónico. Al Doctor Carlos Gómez por sus consejos y ayuda en el estudio de las propiedades magnéticas. A la Dra. Begoña Verdejo por su apoyo y disposición para la realización de los estudios en disolución.

A mis chicas de Analítica: Isabel, Amparo, Virginia, Anna, Miriam y Cristina, por hacerme más llevadero estar en dos sitios, con tantos buenos momentos dentro y fuera del laboratorio, y por los ánimos y consejos de quienes ya han pasado por lo mismo.

A Inma Candel por encontrarle “el sombrero a la H” del Hamiltoniano. Y en general, a todos los que me han ayudado a seguir adelante con sus ánimos e interés, o con sus bromas sobre la tesis interminable.



## Abreviaturas y símbolos utilizados

BIBM	bis(2-imidazolil)bis(metoxicarbonil)metilmetano
BIM	bis(2-imidazolil)nitrometano
BIMAM	bis(imidazol-2-il)metilaminometano
BPT	Bipirámide trigonal
DRX	Difracción de Rayos X
EE	<i>End-to-end</i> (modo de coordinación del ión azida)
EF	Interacción aromática <i>edge-to-face</i>
EO	<i>End-on</i> (modo de coordinación del ión azida)
HBIP	Ácido 3,3-bis(2-imidazolil)propiónico
HDIMMAL	Ácido 2-di1H-2-imidazolilmetilmalónico
IR	Espectroscopía infrarroja
MBB	<i>Molecular building blocs</i>
OFF	Interacción aromática <i>offset face-to-face</i>
OTA	Octaedro tetragonalmente alargado
PBC	Pirámide de base cuadrada
RMN	Resonancia magnética nuclear
RSE	Resonancia de espín electrónico
sq	Escuarato

$d_c$	distancia centroide-centroide en las interacciones aromáticas
$d_p$	distancia plano-plano en las interacciones aromáticas
$\delta$	Parámetro de simetría del anión escuarato
$\gamma$	Ángulo entre el vector centroide-centroide y el vector perpendicular al anillo imidazol
$\tau$	Parámetro de distorsión de del poliedro de coordinación de átomos pentacoordinados



# Índice

	pág
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Química metalo-supramolecular	3
1.2. Enlace de hidrógeno	7
1.3. Las interacciones aromáticas ( <i>interacciones <math>\pi-\pi</math></i> )	8
1.4. Bibliografía	13
<b>Capítulo 2. Antecedentes y objetivos</b>	<b>17</b>
2.1. Antecedentes. Ligandos multifuncionales	19
2.1.1. <i>Ligandos N-heterocíclicos</i>	20
2.1.2. <i>Ligandos con el grupo bis(imidazol)</i>	21
2.2. Objetivos	27
2.3. Bibliografía	29
<b>Capítulo 3. Estudio del compuesto [Cu(BIP)(N<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O</b>	<b>35</b>
3.1. Introducción. El ión azida como puente	37
3.2. Caracterización del compuesto [Cu(BIP)(N <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O	38
3.2.1. <i>Caracterización estructural</i>	38
3.2.2. <i>Caracterización espectroscópica</i>	46
3.2.3. <i>Estudio del comportamiento magnético</i>	46
3.3. Correlaciones magneto-estructurales	49
3.4. Bibliografía	55
<b>Capítulo 4. Estudio del polímero monodimensional [Cu(HBIMAM)Cl(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)]<sub>n</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub></b>	<b>59</b>
4.1. Introducción. El anión escuarato como ligando puente	61
4.2. Estructura y propiedades del compuesto [Cu(HBIMAM)Cl(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )] <sub>n</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	64
4.2.1. <i>Descripción de la estructura cristalina</i>	64
4.2.2. <i>Caracterización espectroscópica</i>	71
4.2.3. <i>Estudio de las propiedades magnéticas</i>	74
4.3. Bibliografía	79

<b>Capítulo 5.</b>	<b>Estudio del sistema Cu-BIBM-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>83</b>
	5.1. El BIBM como ligando bidentado	85
	5.2. Caracterización del compuesto [Cu(BIBM) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	86
	5.2.1. Descripción de la estructura cristalina	86
	5.2.2. Caracterización espectroscópica	89
	5.3. El anión oxalato como ligando puente	91
	5.4. Caracterización del compuesto [{Cu(BIBM)} <sub>2</sub> (μ-1,2,3-C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 4H <sub>2</sub> O	93
	5.4.1. Caracterización estructural	93
	5.4.2. Caracterización espectroscópica	98
	5.5. Caracterización del compuesto ({Cu(BIBM)(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> (μ <sub>1,2,3,4</sub> -C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) $\cdot$ 6H <sub>2</sub> O	100
	5.5.1. Caracterización estructural	100
	5.5.2. Caracterización espectroscópica	107
	5.6. Comportamiento magnético de los compuestos dinucleares caracterizados	108
	5.7. Correlaciones magneto-estructurales	111
	5.8. Bibliografía	121
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Estudio y caracterización del DIMMAL, un nuevo ligando bisimidazólico</b>	<b>125</b>
	6.1. Introducción	127
	6.2. Caracterización estructural del H <sub>2</sub> DIMMAL $\cdot$ H <sub>2</sub> O	130
	6.3. Caracterización estructural de la sal sódica [Na <sub>4</sub> (DIMMAL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ]	137
	6.4. Caracterización espectroscópica de los compuestos H <sub>2</sub> DIMMAL $\cdot$ H <sub>2</sub> O y Na <sub>2</sub> (DIMMAL) $\cdot$ 5H <sub>2</sub> O	147
	6.4.1. Espectroscopía infrarroja	147
	6.4.2. Espectroscopía de RMN	149
	6.5. Estudio en disolución del sistema Cu(II)-DIMMAL.	150
	6.6. Bibliografía	155
<b>Capítulo 7.</b>	<b>Caracterización estructural y estudio de propiedades de diversos complejos mononucleares de Cu(II) con DIMMAL</b>	<b>159</b>
	7.1. Introducción	161
	7.2. Caracterización estructural del compuesto (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(DIMMAL) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 4H <sub>2</sub> O	162
	7.3. Caracterización estructural del compuesto [Cu(HDIMMAL) <sub>2</sub> ]	169
	7.4. Caracterización estructural del compuesto	176

	[Cu(DIMMAL)(en)(H <sub>2</sub> O)] · 5H <sub>2</sub> O	
	7.5. Caracterización espectroscópica y estudio del comportamiento magnético de los compuestos mononucleares Cu(II)-DIMMAL	182
	7.6. Bibliografía	189
<b>Capítulo 8.</b>	<b>Caracterización estructural y estudio de propiedades del compuesto dinuclear [Cu<sub>2</sub>(DIMMAL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O</b>	<b>191</b>
	8.1. Caracterización estructural del compuesto [Cu <sub>2</sub> (DIMMAL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	193
	8.2. Caracterización espectroscópica	200
	8.3. Estudio del comportamiento magnético	201
	8.4. Bibliografía	205
<b>Conclusiones</b>		<b>207</b>
<b>Apéndices</b>		<b>215</b>
	A 1. Técnicas físicas de caracterización utilizadas	217
	A2. Química Preparativa	221
	A.2.1 <i>Síntesis de los ligandos</i>	221
	A.2.2 <i>Síntesis de los complejos metálicos</i>	226
	A3. Espectroscopía infrarroja	233
	A4. Estudios cristalográficos	237
	A5. Lista de publicaciones	241



# 1

## Introducción



## 1.1. Química metalo-supramolecular

Una estrategia recurrente en el campo de la denominada *Ingeniería Cristalina* consiste en el diseño y obtención de entidades moleculares de pequeño tamaño y su utilización como bloques moleculares (*molecular building blocks*, MBBs) que al involucrarse en procesos de autoensamblaje generen sistemas de complejidad creciente y variadas arquitecturas cristalinas<sup>1</sup>. En este marco conceptual emerge con fuerza la relación simbiótica que se establece entre la Química Supramolecular y la Química de Coordinación. Es un hecho comúnmente aceptado que el proceso de autoensamblaje se erige en el hilo conductor del desarrollo y construcción de entramados complejos en el ámbito de la Química Supramolecular.<sup>2</sup>

Por otra parte, la versatilidad de la Química de Coordinación, al conjugar la multifuncionalidad de los ligandos con las particularidades de los iones metálicos, desempeña un papel relevante en la obtención de arquitecturas cristalinas con características específicas. La confluencia de objetivos y estrategias ha conducido a la introducción y popularización del término *Química metalo-supramolecular*.<sup>3</sup>

En función de la naturaleza de las interacciones que dirigen y controlan la formación del entramado cristalino podemos hablar de manera simplificada de redes metalo-orgánicas (*metallo-organic frameworks*, MOFs) o de redes no covalentes. Si bien la terminología utilizada resulta en ocasiones ambigua (e incluso en algunos casos contradictoria), la figura 1.1 permite hacerse una idea de conjunto de las diferencias entre uno y otro tipos de entramados.

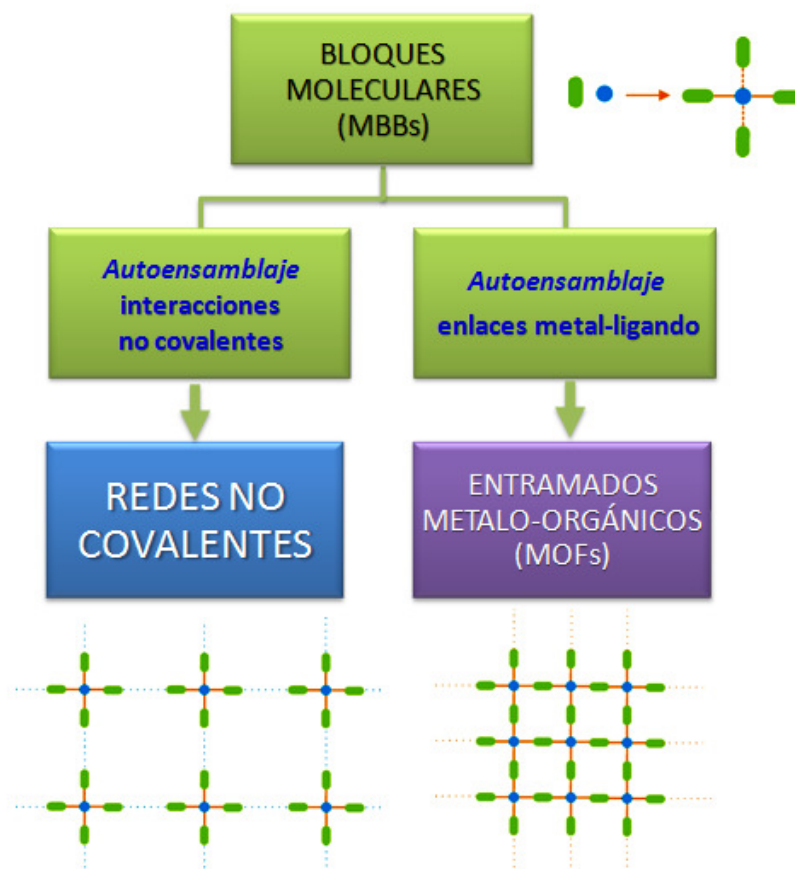


Figura 1.1. Esquema de la formación de redes no covalentes y de MOFs

La denominada *síntesis reticular* concierne en gran medida (pero no de forma exclusiva) a la síntesis y propiedades de entramados metalo-orgánicos en los que los componentes básicos de los mismos están conectados a través de enlaces covalentes, generándose la estructura cristalina tridimensional. Sin duda, el diseño, síntesis y



caracterización de los MOFs –también referidos en ocasiones como polímeros de coordinación dado que su estructura se propaga en una, dos o tres dimensiones a través de interacciones metal-ligando– es incuestionablemente una de las áreas de mayor pujanza actual en el campo de la Química Inorgánica. El interés que suscitan se sustenta en la diversidad de arquitecturas cristalinas que pueden originarse, así como en la variedad de propiedades funcionales aplicables en campos tan diversos como el magnetismo, la catálisis, el reconocimiento molecular, los materiales luminiscentes o la biología molecular, por citar algunos de ellos.<sup>4</sup> Sin embargo, el control sobre la topología final de la red cristalina aún representa un reto abierto dado que el proceso de autoensamblaje está influenciado en mayor o menor medida por las características dadoras del ligando, la disposición espacial del mismo, su rigidez o flexibilidad, las características de los iones metálicos (estereoquímicas más frecuentes, *plasticidad*, carácter duro-blando), etc.

Por el contrario, en la síntesis supramolecular -la constitución de la red cristalina *más allá de la molécula*<sup>5</sup> hacia sistemas complejos organizados- son las denominadas interacciones no covalentes las que controlan y dirigen el ensamblaje de los bloques moleculares. También existe cierta ambigüedad respecto al abanico de interacciones que pueden englobarse bajo este término. De acuerdo con Paton & Goodman<sup>6</sup> consideraremos como las más representativas y frecuentes los enlaces coordinativos (metal-ligando), los enlaces de hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals y las interacciones aromáticas (referidas usualmente como interacciones  $\pi$ - $\pi$ ). En la tabla 1.1 se recoge el intervalo de energías más frecuente para cada uno de los tipos de interacciones mencionados.<sup>7,8b,9a,9g</sup>

Tabla 1.1. Principales interacciones no covalentes

Interacción	E / kJ mol <sup>-1</sup>
Enlaces coordinativos	75 – 250
Enlaces de hidrógeno	2 – 150
Fuerzas de Van der Waals	1 – 50
Interacciones $\pi$ - $\pi$	1 – 20

Dichas interacciones son de variada naturaleza e intensidad, siendo en general más débiles que los enlaces covalentes, lo que en principio provoca que los sistemas supramoleculares sean termodinámicamente menos estables, cinéticamente más lábiles y dinámicamente más flexibles que las especies moleculares discretas. Sin embargo ello no nos debe inducir a asignarles un papel secundario en el proceso de construcción del cristal, ya que pese a su relativa *modestia* pueden llegar a distorsionar o alterar la topología y estabilidad de los bloques moleculares de manera sustancial.<sup>1,7</sup>

Entre el conjunto de interacciones no covalentes, junto a las mencionadas metal-ligando son sin duda enlace de hidrógeno y las aromáticas dos de los tipos de interacciones más y mejor estudiados en los últimos años. Como se comprobará a lo largo de esta memoria, las mismas juegan un papel determinante en la topología final de los edificios cristalinos en la mayoría de los sistemas estudiados por nosotros.

## 1.2. Enlace de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno combina los aspectos de direccionalidad, fuerza y reversibilidad, los cuales le confieren un papel relevante en la construcción de arquitecturas supramoleculares. Sus singulares características han inducido a algunos autores a considerar la interacción D–H····A a un nivel parejo –en cuanto al papel estructural desempeñado– a la interacción metal-ligando. Admitiendo que tal valoración pueda resultar, en nuestra opinión, exagerada, es evidente que en modo alguno es una interacción *menor*.<sup>8</sup> Por razones prácticas resulta útil clasificar los diferentes tipos de enlace de hidrógeno en tres grandes grupos atendiendo a la intensidad de las interacciones, como se recoge en la tabla 1.2 de forma orientativa.<sup>8b</sup>

Tabla 1.2. Tipos de enlace de hidrógeno

	Fuerte	Moderado	Débil
Tipo de interacción	<i>Predominantemente covalente</i>	<i>Predominantemente electrostático</i>	<i>Electrostático dispersión</i>
D–H····A / Å	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
X–H vs H····Y	D–H ≈ H····A	D–H < H····A	D–H << H····A
direccionalidad	fuerte	moderada	débil
∠D–H····A / °	170 – 180	> 130	> 90
E / kJ mol <sup>-1</sup>	50 – 150	10 – 50	< 10
Δν <sub>HX</sub> / cm <sup>-1</sup>	25 – 30%	10 – 25%	< 10%

En lo que concierne a la funcionalidad y geometría de los enlaces de hidrógeno básicamente se puede hablar de tres tipos estructurales<sup>8b,8c</sup>, como se refleja en la figura 1.2.

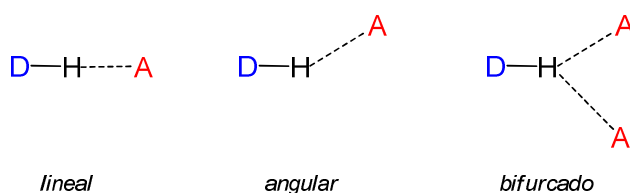


Figura 1.2. Topologías más frecuentes del enlace de hidrógeno

Sin duda alguna los enlaces de hidrógeno más frecuentes en el ámbito de los compuestos de coordinación son del tipo X–H···O (X = N, O). La utilización recurrente de ligandos multifuncionales que contienen grupos carboxílicos y/o heterociclos (ver capítulo 2) en la construcción de entramados complejos es sin duda la causa de la preponderancia de este tipo de interacciones.

### 1.3. Las interacciones aromáticas (interacciones $\pi$ – $\pi$ )

Las interacciones aromáticas son un importante grupo de fuerzas no covalentes que puedan llegar a desempeñar un papel tan relevante en la formación de estructuras extendidas como los enlaces de hidrógeno. Así, por ejemplo, se ha contrastado la importancia de su contribución a la estructura supramolecular en sistemas biológicos de gran relevancia como los ácidos nucleicos y la proteínas.<sup>9</sup> Sin embargo, en el ámbito de la Química metalo-supramolecular la atención preferente dedicada a las interacciones metal-ligando y los

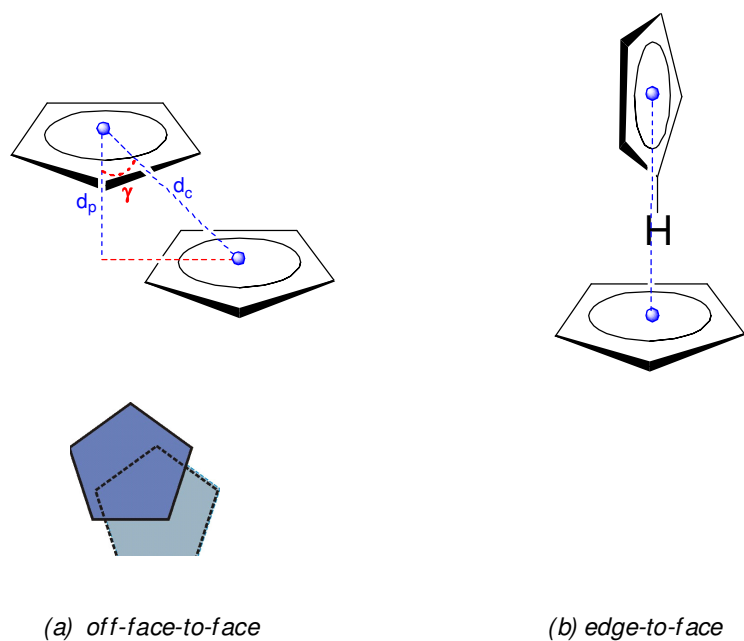
enlaces de hidrógeno ha ensombrecido el papel desempeñado por las interacciones aromáticas como acertadamente señaló C. Janiak en su trabajo “A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands”.<sup>10</sup> No obstante, su conocimiento en profundidad resulta de gran importancia para la comprensión del cómo y el porqué de la construcción de los edificios cristalinos donde dichas interacciones son operativas.

Hay que señalar que el término “interacciones aromáticas” no está exento de polémica y ambigüedad. Si genéricamente aceptamos como tales las interacciones entre sistemas aromáticos energéticamente favorables, las topologías límite de las mismas se reducen a dos situaciones genéricas: las interacciones off-face-to-face (abreviadamente OFF) y las interacciones edge-to-face (EF)<sup>10,11</sup>. En el primer caso los anillos aromáticos se disponen paralelamente pero desplazados uno respecto del otro<sup>1</sup>, mientras que en la segunda son aproximadamente perpendiculares. En la figura 1.3 se representan esquemáticamente ambos tipos de interacción.

El conjunto más simple de parámetros que permite caracterizar geoméricamente las interacciones aromáticas está constituido por los valores de  $d_p$  (distancia entre los planos medios de ambos anillos aromáticos en la interacción OFF),  $d_c$  (distancia centroide-centroide) y  $\alpha$  (ángulo entre el vector centroide-centroide y la perpendicular al plano medio de un anillo aromático).

---

<sup>1</sup> La disposición *face-to-face*, donde la superposición de los anillos es muy elevada es muy poco frecuente, habiéndose caracterizado un número muy reducido de estructuras con esta interacción.<sup>11</sup>



*Figura 1.3. Representación esquemática de las interacciones off-face-to-face (a) y edge-to-face (b) entre anillos aromáticos.*

En las interacciones entre los anillos aromáticos contribuyen dos términos energéticos: a) la interacción atractiva  $\pi$ - $\sigma$  entre la nube de densidad  $\pi$  de un anillo y los átomos de hidrógeno del otro (con densidad de carga positiva) y b) la interacción repulsiva entre las nubes de densidad electrónica  $\pi$  de ambos anillos (figura 1.4).

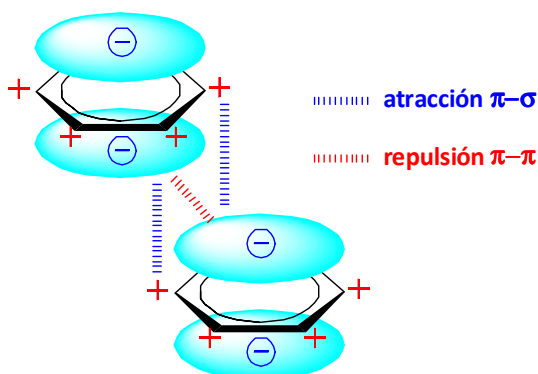


Figura 1.4. Interacciones atractivas y repulsivas entre anillos aromáticos.

En la interacción *edge-to-face* (alternativamente también denominada *point-to-face*) la primera de las contribuciones (del tipo  $C-H \cdots \pi$ ) es con diferencia la más relevante y resulta, en principio, la más favorable entálpicamente.<sup>10-12.</sup>

Pese a su relativa debilidad frente a las otras interacciones que compiten en la construcción de los entramados cristalinos, el carácter direccional de las interacciones  $\pi-\pi$  y la implicación en las mismas de fragmentos moleculares voluminosos les confieren un papel de gran relevancia en las orientaciones relativas de los ligandos durante el proceso de cristalización.<sup>13</sup> Por otra parte parece probada la influencia de las interacciones aromáticas sobre la capacidad de implicarse en enlaces de hidrógeno de los anillos aromáticos<sup>14</sup>, lo cual no hace sino realzar el papel estructural desempeñado por las mismas.





**1.4. Bibliografía**

- 1 (a) Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311. (b) Braga, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3705. (c) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629. (d) Sherrington, D. C.; Taskinen, K. A. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83. (e) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022. (f) Ball, P. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 15 (g) Noveron, J. C.; Lah, M. S.; del Sesto, R. E.; Arif, A. M.; Miller, J. S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6613. (h) Roesky, H. W.; Andruh, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 91. (i) Brammer, L. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 476. (j) Huang, Z.; Song, H.-B.; Du, M.; Chen, S.-T.; Bu, X.-H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 931. (k) Aakeröy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 22. (l) Lusby, P. J. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2011**, *107*, 297. (m) Farha, O. M.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652.
- 2 (a) Halpern, J. *PNAS* 2002 99:4762. (b) Lehn, J.-M. *PNAS* 2002 99:4763. (c) Hof, F.; Rebek, J. Jr. *PNAS* 2002 99:4775. (d) Lehn, J.-M. *Rep. Prog. Phys.* 2004, *67*, 249.
- 3 (a) Robson, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3735. (b) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022. (c) Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2781. (d) Gianneschi, N. C.; Masar, M. S. III; Mirkin, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 825. (e) Kurth, D. G. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*. (f) Glasson, C. R. K.; Lindoy, L. F.; Meehan, G. V. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 940.
- 4 (a) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276. (b) Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 169. (c) Cronin, L. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2005**, *101*, 348. (d) Northrop, B. H.; Yang, H.; Stang, P. J. *Chem. Commun.* **2008**, *45*, 5896. (e) Macgillivray,

## Capítulo 1

---

- L. R.; Papaefstathiou, G. S.; Frišci, T.; Hamilton, T. D.; Bucar, D.-K.; Chu, Q.; Varshney, D. B.; Georgiev, I. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 280. (f) Northrop, B. H.; Zheng, Y.-R.; Chi, K.-W.; Stang, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554. (g) Deng, H.; Olson, M. A.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 25.
- 5 (a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89. (b) Reinhoudt, D. N.; Crego-Calama, M. *Science* **2002**, *295*, 2403. (c) Zaworotko, M. J. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 4.
- 6 Paton, R. S.; Goodman, J. M. *J. Chem. Inf. Model.* **2009**, *49*, 944.
- 7 Desiraju, G. R. *Curr. Sci.* **2001**, *8*, 81.
- 8 (a) Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3745 (b) Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565. (c) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*. (d) Lutz, H. D. *J. Mol. Struct.* **2003**, *646*, 227. (e) Braga, D.; Maini, L.; Polito, M.; Grepioni, F. *Struct. Bond.* **2004**, *111*, 1. (f) Aakeröy, C. B.; Despera, J.; Valdés-Martínez, J. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 413.
- 9 (a) Burley, S. K.; Petsko, G. A. *Science* **1985**, *229*, 23. (b) Burley, S. K.; Petsko, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7995. (c) Jorgensen W. L., Severance, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768. (d) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525. (e) Serrano, L.; Bycroft, M.; Fersht, A. R. *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 465. (f) Samanta, U.; Pal, D.; Chakrabarti, P. *Acta Crystallographica* **1999**, *D55*, 1421. (g) Mignon, P.; Loverix, S.; Steyaert, J.; Geerlings, P. *Nucl. Acids Res.* **2005**, *33*, 1779.
- 10 (a) Hunter, C. A.; Sander, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525. (b) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104.

- 
- 11 (a) Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885. (b) Roesky, H. W.; Andruh, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 91. (c) Sony, S. M. M.; Ponnuswamy, M. N. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 736.
- 12 Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH/ $\pi$  Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley, N. York, **1998**.
- 13 Wu, H.-P.; Janiak, C.; Uehlin, L.; Klüfers, P.; Mayer, P. *Chem. Commun.* **1998**, 2637.
- 14 Mignon, P.; Loverix, S.; Geerlings, P. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401, 40.



# 2

## Antecedentes y objetivos



### 2.1. Antecedentes. Ligandos multifuncionales.

Como hemos expuesto en la introducción precedente, la generación de sistemas metalo-orgánicos supramoleculares requiere una adecuada elección de las entidades químicas básicas que constituirán el entramado cristalino. En ese sentido, la conveniente combinación de ligandos polidentados específicos que puedan actuar como quelantes y/o puentes con determinados iones metálicos puede conducir a la obtención de sistemas de dimensionalidad variable y diversa funcionalidad.

Características propias de los ligandos, como son la naturaleza y variabilidad de los grupos coordinantes, la *topicidad*<sup>2</sup> de los mismos, la mayor o menor rigidez de su estructura molecular, etc. tienen una notable influencia en la determinación de la estructura cristalina que se genere.<sup>2</sup> Las funcionalidades de estos sistemas poseen con frecuencia un carácter cooperativo, lo que implica una estrecha relación entre la *geometría local* de los centros coordinantes y su implicación en los entramados cristalinos. Por otra parte, el concurso de iones metálicos con una gran adaptabilidad a diferentes entornos coordinantes y sin ninguna preferencia claramente prefijada por índices o geometrías de coordinación concretos representa al mismo tiempo una oportunidad y un reto a la hora del diseño y/o elección de los ligandos a considerar. En este contexto, los iones Cu(II) son sin duda algunos excelentes candidatos para la construcción de

---

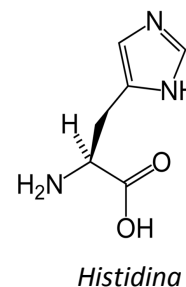
<sup>2</sup> De forma sucinta, el término *topicidad* hace referencia al número y la disposición topológica de los grupos coordinantes. Los ligandos monotópicos, con una sola posición coordinante actúan como ligandos terminales en la formación de especies discretas. Los ligandos politópicos por el contrario pueden, a priori, coordinarse a más de un centro metálico.<sup>1</sup>

entramados metalo-orgánicos dada la conocida *plasticidad*<sup>4</sup> de los mismos. Sin embargo, no podemos olvidar que el diseño y síntesis de sistemas metalo-orgánicos complejos es un reto de considerable dificultad, ya que son muchos y variados los factores que acaban estructurando y modulando el entramado cristalino. Además de los ya mencionados relativos a las características de ligandos e iones metálicos, no hay que olvidar la importancia de aspectos como las condiciones de síntesis (temperatura, pH del medio), el sistema disolvente, las técnicas de cristalización, etc.<sup>3</sup>

### 2.1.1. Ligandos N-heterocíclicos.

En el vasto conjunto de ligandos polifuncionales con grupos dadores N/O, el interés por aquéllos que poseen uno o más grupos N-heterocíclicos ha crecido de manera notable en las dos últimas décadas. La extensísima bibliografía existente sobre materiales metalo-orgánicos que incluyen azinas (bipiridina, terpiridina), diazinas (pirazina), azoles (pirrol), diazoles (imidazol, pirazol), etc. es una buena prueba de ello.<sup>5</sup>

El interés por los mismos se sustenta básicamente en dos motivos. Por un lado, la síntesis orgánica permite la obtención de sistemas poliazólicos o poliazínicos de enorme potencial como ligandos polidentados. Junto a su capacidad coordinante aportan las interacciones  $\pi-\pi$  como vector codirector de la formación de los entramados metalo-orgánicos, aportando un *orden relativo* a los mismos. Por otra parte es bien conocida la implicación de algunas de estas moléculas en sistemas biológicos de gran relevancia.<sup>6</sup> Así por ejemplo, el entorno

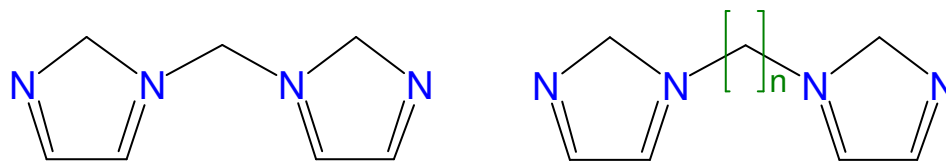




de coordinación del centro activo en numerosas metaloenzimas contiene varios grupos histidina, lo que ha impulsado la modelización de centros activos partiendo de la utilización de bloques moleculares relativamente sencillos.<sup>7</sup> En un número considerable de este tipo de sistemas se halla presente la comúnmente denominada *triada facial 2-His-1-carboxilato*. Este término hace referencia a la presencia de dos nitrógenos imidazólicos y un oxígeno de un grupo carboxilato ocupando tres posiciones de la esfera de coordinación de los iones metálicos en el centro activo con una disposición *facial* de las mismas.<sup>8</sup> En parte como consecuencia de ello se ha prestado en los últimos años una considerable atención al estudio de la química de coordinación de los sistemas N-heterocíclicos en conjunción con grupos carboxílicos, bien introduciéndolos como bloques moleculares independientes, bien mediante funcionalización de los primeros con los segundos (o viceversa).<sup>9</sup>

### **2.1.2. Ligandos con el grupo *bis(imidazol)*.**

Los ligandos bisimidazólicos como el bis(imidazol-1-il)metano<sup>10</sup> (BIM-1) ofrecen grandes posibilidades para la construcción de entramados metalo-orgánicos y/o la funcionalización de centros activos de metaloproteínas. El BIM-1 es un ligando bidentado flexible, versátil y con capacidad para involucrarse en un entramado de interacciones no covalentes mediante interacción de los anillos con densidad electrónica  $\pi$ .



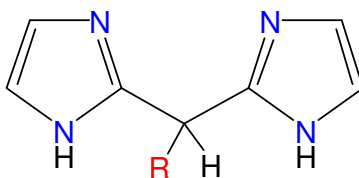
bis(imidazol-1-il)metano (BIM-1)

Relacionados con el bis(imidazol-1-il)metano se han diseñado y sintetizado una serie de ligandos mediante la estrategia de extender la cadena alifática entre los núcleos de imidazol o bien insertando anillos aromáticos entre los mismos. En estos sistemas la mencionada cadena carbonada actúa de *espaciador* entre los grupos dadores, obteniéndose ligandos enormemente flexibles con destacadas propiedades *contorsionistas*, lo que ha permitido la caracterización de un variado conjunto de entramados metalo-orgánicos de dimensionalidad variable.<sup>11</sup>

Alternativamente se han sintetizado y caracterizado otros ligandos bis-imidazólicos por funcionalización del bis(imidazol-2-il)metano (BIM-2)<sup>3</sup>. Dicho ligando, descrito por Joseph *et al.*<sup>12</sup> en 1977, es sin duda más polivalente que BIM-1, ya que la presencia de dos grupos NH permite su participación en entramados supramoleculares mediante enlaces de hidrógeno. Además, por desprotonación de dichos grupos puede llegar a actuar como ligando puente bis(imidazolato). En el esquema 2.1 se incluyen los principales ligandos caracterizados por Joseph *et al.* mediante la funcionalización formal del BIM-2.

---

<sup>3</sup> En el resto de capítulos de la presente memoria nos referiremos al BIM-2 como BIM por simplificación.



Esquema 2.1. Ligandos obtenidos por funcionalización del bis(imidazol-2-il)metano

R	Abreviatura	Nombre
—H	BIM	bis(imidazol-2-il)metano
—NO <sub>2</sub>	BINM	bis(imidazol-2-il)nitrometano
—NH-CH <sub>3</sub>	BIMAM	bis(imidazol-2-il)metilaminometano
—NH <sub>2</sub>	BIMA	bis(imidazol-2-il)metilamina
—NH-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BIM-iPr	[bis(imidazol-2-il)metil](isopropil)amina
—NH-CO <sub>2</sub> H	Hglyim	(carboximetilamino)bis(imidazol-2-il)metano
—CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BIBM	bis(2-imidazol-2-il)bis(metoxycarbonil)metilmetano
—CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	HBIP	ácido 3,3-bis(2-imidazol-2il)propiónico

En general ha sido poco estudiado el comportamiento coordinante de estos ligandos bis(imidazólicos) pese a sus potenciales posibilidades. Así por ejemplo del BIM-2 se han descritos los complejos mononucleares  $[\text{Cu}(\text{BIM-2})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ag}(\text{BIM-2})_2](\text{ClO}_4)$  y  $[\text{Cu}(\text{succinato})(\text{BIM-2})]_n$ .<sup>13-15</sup> La química de coordinación de los ligandos BIMAM, BIMA y BIM-iPr, potencialmente tridentados<sup>4</sup> con

<sup>4</sup> La relativa facilidad de protonación del nitrógeno alifático junto a más que probables restricciones estéricas hacen que estos tres ligandos actúen de facto como bidentados a través de los nitrógenos imidazólicos no protonados.

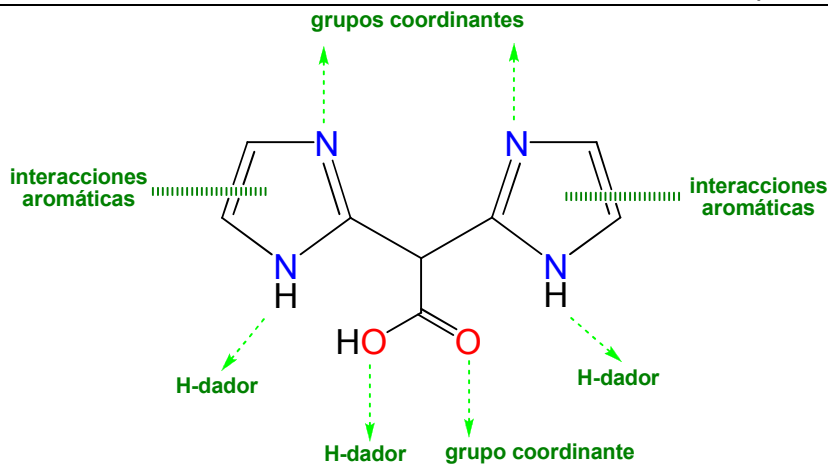
un grupo dador [NNN] tampoco ha sido muy desarrollada<sup>5</sup>. Los sistemas caracterizados se limitan a unos pocos complejos mononucleares como  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>16</sup> o  $[\text{Cu}(\text{BIM-iPr})_2(\text{FBF}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>17</sup> o dinucleares como  $[\{\text{CuCl}(\text{HL})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (L = BIMA, BIMAM) con un doble puente Cu–Cl...Cu axial-ecuatorial.<sup>15</sup> En todos los casos los ligandos actúan como bidentados, encontrándose protonado el nitrógeno alifático. Por el contrario el ligando GLYIM actúa como tetradentado (a través de los dos nitrógenos secundarios imidazólicos de un grupo GLYIM y el nitrógeno alifático y un oxígeno carboxílico de un segundo ligando) en el complejo dinuclear  $[\text{Cu}_2(\text{GLYIM})_2\text{Cl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>18</sup>

A finales de la década de los 90 nuestro grupo de investigación inició una vía de investigación orientada al estudio de nuevos sistemas complejos derivados de ligandos bis(imidazol). En dicho contexto se consideró que el ligando HBIP (del cual, sorprendentemente, no se había descrito ningún complejo metálico) poseía todos los requisitos para convertirse en un ligando multidentado con enorme potencial (esquema 2.2).

Evidentemente se trata de un ligando de elevada polivalencia, con un grupo dador [NNO] que lo hace particularmente atractivo. La flexibilidad del mismo permite suponer que puede actuar como ligando bidentado  $\kappa^2\text{-N,N}'$ , tridentado  $\kappa^3\text{-N,N',O}$  o como puente bidentado-monodentado  $\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,N}:\kappa\text{O}$ . En el primer caso estaríamos ante un comportamiento típico de ligando tripodal y que desde un punto de vista topológico podríamos considerar un heteroescorpión.<sup>19</sup>

---

<sup>5</sup> Recientemente nuestro grupo ha obtenido sistemas mono y dinucleares que contienen BIMAM con ligandos multiatómicos puente (ver capítulo 5).



Esquema 2.2. Ácido 3,3-bis(2-imidazol-2il)propiónico (HBIP)

Por otra parte el HBIP muestra una variada y compleja química ácido-base, lo que debía permitir la obtención de diferentes grados de protonación<sup>20</sup> y por ende enriquecer su comportamiento coordinante. Además, y como se refleja en el esquema 2.2, ofrece un variado abanico de posibilidades de contribuir al entramado supramolecular mediante interacciones no covalentes.

La utilización del HBIP de manera exclusiva o en combinación con pequeños ligandos multiatómicos puente como oxalato o escuarato permitió obtener diversos sistemas de dimensionalidad variable (mononucleares, oligonucleares, poliméricos).<sup>21</sup> El comportamiento coordinante que presenta el HBIP en el conjunto de sistemas caracterizados es variable, observándose las tres funcionalidades mencionadas en el párrafo anterior. Como hemos expuesto en el apartado 2.1, las diferentes condiciones de síntesis tienen una notable influencia en la topología que muestra el entramado cristalino de cada sistema.

## Capítulo 2

En la figura 2.1 se reproducen las estructuras de tres de los sistemas que se caracterizaron como representativos de todos ellos. En el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HBIP})_2](\text{HC}_4\text{O}_4)_2$  (**1**), pese a estar el carboxilato protonado actúa como ligando tripodal facial  $[\text{N},\text{N}',\text{O}]$ . En el compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIP})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**), donde el grupo  $\text{-CO}_2^-$  se encuentra desprotonado, actúa como ligando bidentado-monodentado, generándose una estructura polimérica 1-D con la secuencia  $\cdots\text{Cu}-[\text{N},\text{N}']-\text{[O]}-\text{Cu}\cdots$ . Y en el tercer caso  $[\{\text{Cu}(\text{HBIP})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**) (de nuevo protonado) la molécula de HBIP actúa como ligando bidentado a través de sendos nitrógenos imidazólicos.

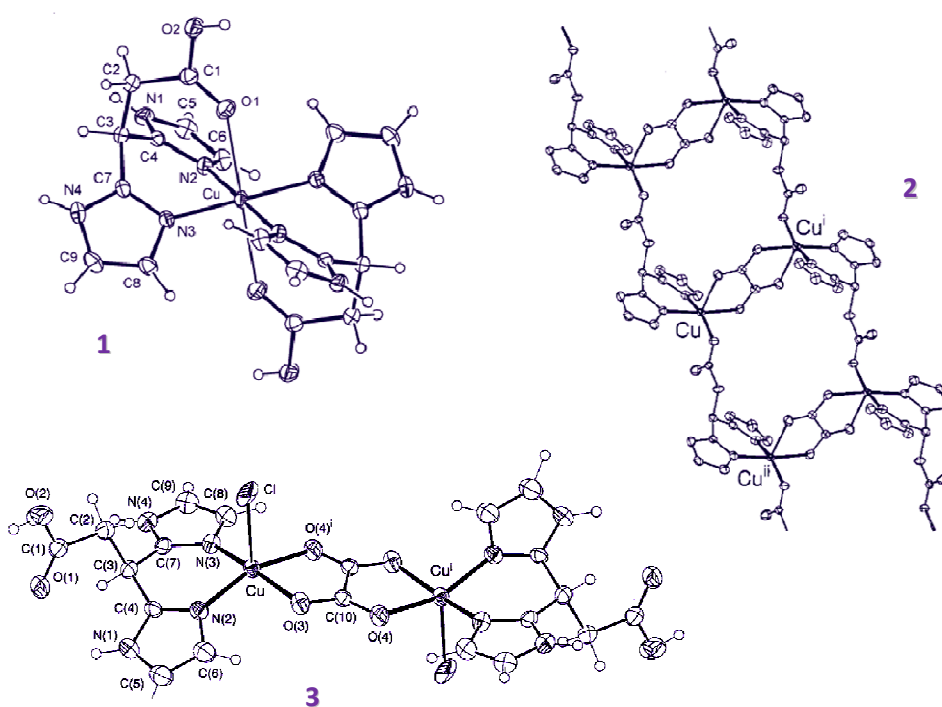


Figura 2.1. Estructuras de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{HBIP})_2](\text{HC}_4\text{O}_4)_2$  (**1**),  $[\{\text{Cu}(\text{BIP})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) y  $[\{\text{Cu}(\text{HBIP})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**)

## 2.2. Objetivos.

El perfil del objetivo esencial de la presente Tesis Doctoral consiste en ampliar los horizontes de la química de coordinación de los ligandos bis(imidazol). Los objetivos concretos que se persiguen son:

1. Profundizar en el estudio de las posibilidades que ofrecen ligandos potencialmente tridentados como el ácido 3,3-bis(2-imidazol-2-il)propiónico (HBIP) y el bis(imidazol-2-il)metilaminometano (BIMAM) en la obtención de entramados metalo-orgánicos de dimensionalidad variable. Con tal fin se utilizarán dichos ligandos en combinación con pequeños ligandos puente multiatómicos (LPMA) como pseudohaluros (ión azida) u oxocarbones (aniones oxalato y escuarato).
2. Estudiar el papel que puedan jugar los ligandos bis(imidazol) en la propagación de las interacciones magnéticas en aquellos sistemas en los que conecten dos iones metálicos. La combinación de estos ligandos con LPMA nos permitirá también abordar el estudio de posibles correlaciones magneto-estructurales en los diferentes sistemas magnéticamente condensados que se caractericen.
3. Ampliar el estudio a ligandos derivados del bis(2-imidazol-2-il) (BIM) cuya química de coordinación no ha sido explorada. En ese contexto nos proponemos estudiar en particular el ligando bis(2-imidazol-2-il)bis(metoxicarbonil)metilmetano (BIBM), en el que la presencia de dos grupos éster voluminosos y con débil carácter coordinante lo convierten *de facto* en un ligando bidentado [N,N'].
4. Abordar la síntesis y caracterización de nuevos y originales ligandos por funcionalización del BIM-2. En ese sentido parece a priori viable que la hidrólisis cuidadosamente controlada del BIBM

## *Capítulo 2*

---

puede conducir a la obtención de un nuevo ligando tetradentado [N,N',O,O'] a través de dos nitrógenos imidazólicos y dos grupos carboxilato.



**2.3. Bibliografía.**

- 1 (a) Venkataraman, D.; Lee, S.; Moore, J. S.; Zhang, P.; Hirsch, K. A.; Gardner, G. B.; Covey, A. C.; Prentice, C. L. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2030. (b) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483. (c) Deng, Y.; Liu, H.; Yu, B.; Yao, M. *Molecules* **2010**, *15*, 3478.
- 2 (a) Meng, W.-L.; Liu, G.-X.; Okamura, T.; Kawaguchi, H.; Zhang, Z.-H.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2092. (b) Pardo, E.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 2780. (c) Liang, X.-Q.; Zhou, X.-H.; Chen, C.; Xiao, H.-P.; Li, Y.-Z.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1041. (d) Su, Z.; Chen, M.; Okamura, T.; Chen, M.-S.; Chen, S.-S.; Sun, W.-Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 985.
- 3 Zheng, B.; Dong, H.; Bai, J.; Li, Y.; Li, S.; Scheer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7778.
- 4 (a) Gazo, J.; Bersuker, I. B.; Garaj, J.; Kabesová, M.; Kohout, J.; Langfelderová, H.; Melnik, M.; Serator, M.; Valach, F. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *19*, 253. (b) Murphy, B.; Hathaway, B. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 237. (c) Chaurin, V.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1740.
- 5 (a) Trofimenko, S. *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115. (b) Mukherjee, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 151. (c) Sunatsuki, Y.; Motoda, Y.; Matsumoto, N. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 199. (d) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892. (e) Steel, P. J. *Molecules* **2004**, *9*, 440. (f) Steel, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 243. (g) Noro, S.-I.; Kitagawa, S.; Akutagawa, T.; Nakamura, T. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 240. (h) Pettinari, C.; Masciocchi, N.; Pandolfo, L.; Pucci, D.

- Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1106. (i) Khutia, A.; Sanz-Miguel, P. J.; Lippert, B. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2010**, Article ID 169054, 8 páginas.
- 6 (a) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239. (b) Ferguson-Miller, S.; Babcock, G. T. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2889. (c) Wallar, B. J.; Lipscomb, J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625. (d) Flint, D. H.; Allen, R. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2315. (e) Wasser, I. M.; de Vries, S.; Moënne-Loccoz, P.; Schröder, I.; Karlin, K. D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1201. (f) Kail, B.; Nemykin, V. N.; Davie, S. R.; Carrano, C. J.; Hammes, B.; Basu, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1281. (g) Parkin, G. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699. (h) Bruijninx, P. C. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Faassen, E. E.; Weckhuysen, B. M.; van Koten, G.; Klein-Gebbink, R. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *4*, 779. (i) Cheruzel, L. E.; Cecil, M. R.; Edison, S. E.; Mashuta, M. S.; Baldwin, M. J.; Buchanan, R. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3191.
- 7 (a) Kaim, W.; Rall, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43. (b) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563. (c) Campbell, C. J.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Smeets, W.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2703. (d) Gajda, T.; Krämer, R.; Jancsó, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1635. (e) Jancsó, A.; Gajda, T.; Mulliez, E.; Korecz, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2679. (f) Gelinsky, M.; Vogler, R.; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2560. (g) Holm, R. H.; Solomon E. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 347.
- 8 (a) Hammes, B. S.; Carrano, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4593. (b) Karambelkar, V. V.; Krishnamurthy, D.; Stern, C. L.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P. *Chem. Commun.* **2002**, 2772. (c) Burzlaff, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5580. (d) Türkoglu, G.; Ulldemolins, C. P.; Müller, R.; Hübner, E.; Heinemann, F. W.; Wolf, M.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2962.
- 9 (a) Bruijninx, P. C. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Faassen, E. L.; Weckhuysen, B. M.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Eur. J. Inorg.*
-

- 
- Chem.* **2005**, 779. (b) Kervinen, K.; Bruijninx, P. C. A.; Beale, A. M.; Mesu, J. G.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3208. (c) Santillan, G. A.; Carrano, C. J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1751. (d) Bruijninx, P. C. A.; Lutz, M.; den Breejen, J. P.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, 1181 (e) Bruijninx P. C. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Hagen, W. R.; Weckhuysen, B. M.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2275.
- 10 (a) Jin, C.-M.; Lu, H.; Wu, L.-Y.; Huang, J. *Chem. Commun.* **2006**, 5039. (b) Hwang, I.-C.; Chandran, R. P.; Singh, N. J.; Khandelwal, M.; Thangadurai, T. D.; Lee, J.-W.; Chang, J. A.; Kim, K. S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8062. (c) Jin, S.; Chen, W. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3756. (d) Jin, S.; Chen, W.; Qiu, H. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 2071. (e) Jin, S.; Wang, D.; Chen, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 685. (f) Jin, S.-W.; Chen, W.-Z. *Polyhedron* **2007**, 26, 3074. (g) Masciocchi, N.; Albisetti, A. F.; Sironi, A.; Pettinari, C.; Di Nicola, C.; Pettinari, R. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5328.
- 11 (a) Li, X.-J.; Wang, X.-Y.; Gao, S.; Cao, R. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1508. (b) Jin, S.; Chen, W.; Qiu, H. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 10, 2071. (c) Masciocchi, N.; Pettinari, C.; Alberti, E.; Pettinari, R.; Di Nicola, C.; Albisetti, A. F.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10491. (d) Qi, Y.; Che, Y.-X.; Batten, S. R.; Zheng, J.-M. *CrystEngComm* **2008**, 10, 1027. (e) Qi, Y.; Luo, F.; Batten, S. R.; Che, Y.-X.; Zheng, J.-M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2806. (f) Zhang, W.-L.; Liu, Y.-Y.; Ma, J.-F.; Jiang, H.; Yang, J. *Polyhedron* **2008**, 27, 3351. (g) Ghosh, S.; Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S. *Dalton Trans.* **2008**, 1850. (h) Zhang, L.-P.; Ma, J.-F.; Yang, J.; Liu, Y.-Y.; Wei, G.-H. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4660. (i) Li, X.; Weng, X.; Tang, R.; Lin, Y.; Ke, Z.; Zhou, W.; Cao, R. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3229. (j) Liu, G.-X.; Zhu, K.; Xu, H.-M.; Nishihara, S.; Huang, R.-Y.; Ren, X.-M. *CrystEngComm* **2010**, 12, 1175. (k) Li, X.; Weng, X.; Tang, R.; Lin, Y.; Ke, Z.; Zhou, W.; Cao, R. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3228.
-

- 12 Joseph, M.; Leigt, T.; Swain, M. L. *Synthesis* **1977**, 459.
- 13 Place, C.; Zimmermann, J.-L.; Mulliez, E.; Guillot, G.; Bois, C.; Chottard, J.-C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4030.
- 14 Abuskhuna, S.; Briody, J.; McCann, M.; Devereux, M.; Kavanagh, K.; Fontecha, J. B.; McKee, V. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1249.
- 15 Min, P.; Tao, W.; Chuan-Ming, J. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 600.
- 16 Koolhaas, G. J. A. A.; van Berkel, P. M.; van der Slot, S. C.; Mendoza-Diaz, G.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Kooijman, H.; Veldman, N.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3525.
- 17 Song, Y.; Massera, C.; Gamez, P.; Lanfredi, A. M. M.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3025.
- 18 Campbell, C. J.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Smeets, W. J.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *21*, 2703.
- 19 (a) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842. (b) Bruijninx, P. C. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Faassen, E. E.; Weckhuysen, B. M.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 779. (c) Peters L.; Tepedino M. F.; Haas, T.; Heinemann F, W.; Wolf, M.; Burzlaff, N. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 392.
- 20 Várnagy, K.; Sóvágó, I.; Ágoston, K.; Likó, Z.; Süli-Vargha, H.; Sanna, D.; Micera, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2939.
- 21 (a) Sancho, A.; Gimeno, B.; Amigó, J. M.; Ochando, L. E.; Debaerdemaeker, T.; Folgado, J. V.; Soto, L. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 153. (b) Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Escrivá, E.; Folgado J. V.; Soto, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1174. (c)

Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Escrivà, E.; Soto, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6832. (d) Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; García-Lozano, J.; Folgado, J. V.; Sancho, A.; Escrivà, E.; Vitoria, P.; Soto, L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1125.



# 3

## Estructura y caracterización del polímero bidimensional $[\text{Cu}(\text{BIP})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$





### 3.1 Introducción. El ión azida como puente.

Como hemos expuesto en el capítulo anterior, la utilización del HBIP como ligando *multifuncional* ha permitido la obtención de sistemas de dimensionalidad variable con aniones oxalato y escuarato como ligandos puente.<sup>1</sup> Uno de los objetivos que nos marcamos como parte de la presente Tesis Doctoral fue ampliar el estudio iniciado utilizando otros ligandos multiatómicos de pequeño tamaño capaces de transmitir interacciones magnéticas entre los iones metálicos, como es el caso de los iones azida.

El anión  $N_3^-$  puede actuar como ligando puente entre dos iones metálicos, esencialmente en los modos  $\mu_{1,3}$  (*end-to-end*, EE) y ( $\mu_{1,1}$  *end-on*, EO) (figura 3. 1).<sup>2</sup>

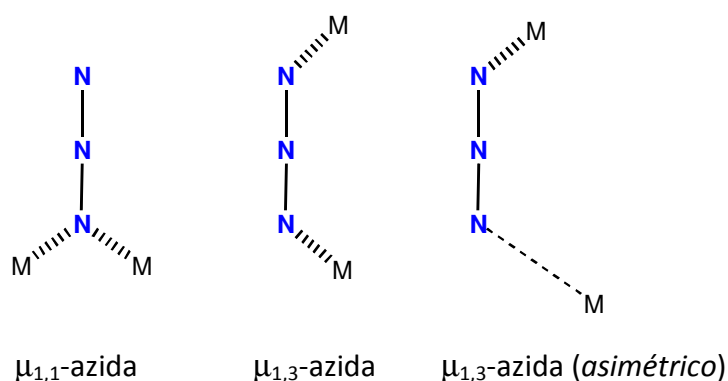


Figura 3.1. Modos de coordinación más habituales del anión azida.

Es generalmente aceptado que el modo de coordinación *EE* favorece las interacciones antiferromagnéticas, mientras que el

modo *EO* exhibe comportamientos tanto ferromagnéticos como antiferromagnéticos, en función esencialmente del valor del ángulo Cu—N—Cu.<sup>3-10</sup> Sin embargo, el extenso conjunto de datos que pueden cotejarse actualmente evidencia que las afirmaciones anteriores pecan posiblemente de excesivamente reduccionistas, en especial por lo que se refiere al modo de coordinación *EE*. En los sistemas con puentes [(L)Cu( $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>)Cu(L)] se han observado interacciones tanto antiferromagnéticas como ferromagnéticas de intensidad variable. Hasta la fecha no se ha podido establecer una correlación magneto-estructural plenamente convincente (ver apartado 3.3).

Las estrategias de síntesis diseñadas hacia la obtención de sistemas magnéticamente condensados a partir del sistema Cu(II)-BIP con iones azida como ligando puente nos han permitido obtener y caracterizar el compuesto [Cu(BIP)( $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O.

## 3.2. Caracterización del compuesto [Cu(BIP)(N<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O.

### 3.2.1. Caracterización estructural.

La estructura cristalina del compuesto [Cu(BIP)( $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O consta de entidades neutras [Cu(BIP)N<sub>3</sub>] y moléculas de agua de cristalización. En la figura 3.2 se reproduce la estructura de las unidades [Cu(BIP)N<sub>3</sub>]. Los parámetros moleculares (distancias y ángulos de enlace) más significativos se recogen en la tabla 3.1.

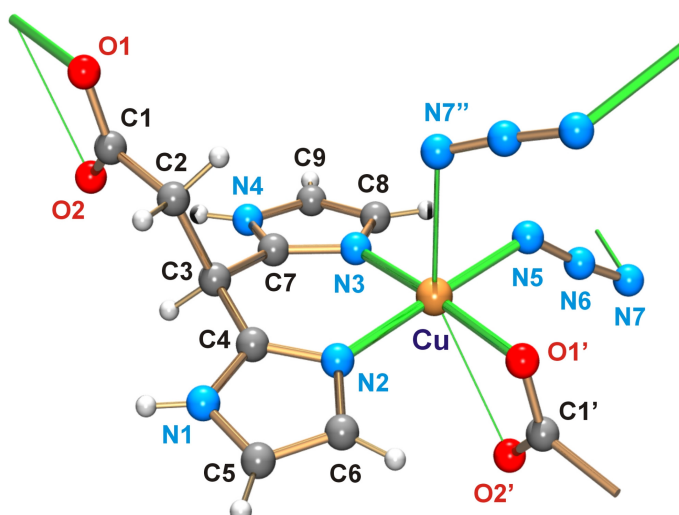


Figura 3.2. Perspectiva de la unidad  $[Cu(BIP)N_3]$  con el esquema de numeración atómica mostrando la conectividad entre entidades vecinas.

Los bloques moleculares están conectados a través de grupos carboxilato del BIP el cual actúa como ligando monodentado-bidentado ( $\kappa^2-N,N'-\kappa O$ ), dando lugar a cadenas que se extienden a lo largo de la dirección  $[1,0,0]$  (figura 3.3) generándose, en principio, un polímero de coordinación 1-D.

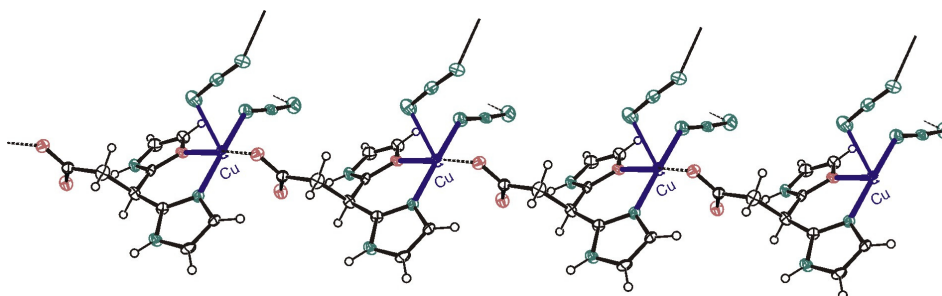


Figura 3.3. Cadenas  $[Cu(N_3)]-\{BIP\}-[Cu(N_3)]-$  a lo largo de la dirección  $[1,0,0]$

Tabla 3.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más representativos en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIP})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

<i>Entorno de coordinación de los iones cobre(II)</i>			
Cu(1)–N(2)	1.984(5)	Cu(1)–O(1 <sup>l</sup> )	2.021(4)
Cu(1)–N(3)	1.982(5)	Cu(1)–N(7 <sup>ll</sup> )	2.531(4)
Cu(1)–N(5)	1.986(5)	Cu(1)–O(2 <sup>l</sup> )	2.718(6)
N(2)–Cu(1)–N(3)	90.4(2)	N(3)–Cu(1)–N(7 <sup>ll</sup> )	95.0(2)
N(2)–Cu(1)–N(5)	178.9(2)	N(3)–Cu(1)–O(2 <sup>l</sup> )	120.1(2)
N(2)–Cu(1)–O(1 <sup>l</sup> )	89.9(2)	N(5)–Cu(1)–O(1 <sup>l</sup> )	89.2(2)
N(2)–Cu(1)–N(7 <sup>ll</sup> )	97.5(2)	N(5)–Cu(1)–N(7 <sup>ll</sup> )	83.1(2)
N(2)–Cu(1)–O(2 <sup>l</sup> )	53.7(2)	N(5)–Cu(1)–O(2 <sup>l</sup> )	89.4(2)
N(3)–Cu(1)–N(5)	90.5(2)	O(1 <sup>l</sup> )–Cu(1)–O(2 <sup>l</sup> )	53.6(2)
N(3)–Cu(1)–O(1 <sup>l</sup> )	173.7(2)	N(7)–Cu(1)–O(2 <sup>l</sup> )	144.2(2)
<i>Grupos azida</i>			
N(5)–N(6)	1.210(7)	N(6)–N(7)	1.144(7)
N(7)–N(6)–N(5)	174.3(7)		
<i>Grupos carboxilato</i>			
C(1)–O(1)	1.277(3)	C(1)–O(2)	1.236(3)
O(1)–C(1)–O(2)	125.2(2)		

*Operaciones de simetría: I  $x+1, y, z$ ; II  $-x+\frac{1}{2}, +y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$*

La distancia más corta entre dos átomos de cobre vecinos a lo largo de tales cadenas es 8.033(1) Å. Por otra parte, entidades  $[\text{Cu}(\text{BIP})\text{N}_3]$  pertenecientes a cadenas vecinas están unidas por puentes azida asimétricos (*trans*- $\mu$ -1,3-azida) que se extienden a lo largo de la dirección [0,1,0], generándose de este modo un entramado polimérico bidimensional paralelo a los planos [1,1,0], sustentado por los enlaces metal-ligando Cu–BIP y Cu–N<sub>3</sub>.

La distancia entre iones cobre(II) de cadenas vecinas conectados a través de los puentes azida es de 5.66(1) Å. En la figura 3.4 se muestra la estructura 2-D descrita. Finalmente, son las interacciones no covalentes (enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas) las que conducen a la formación del entramado tridimensional.

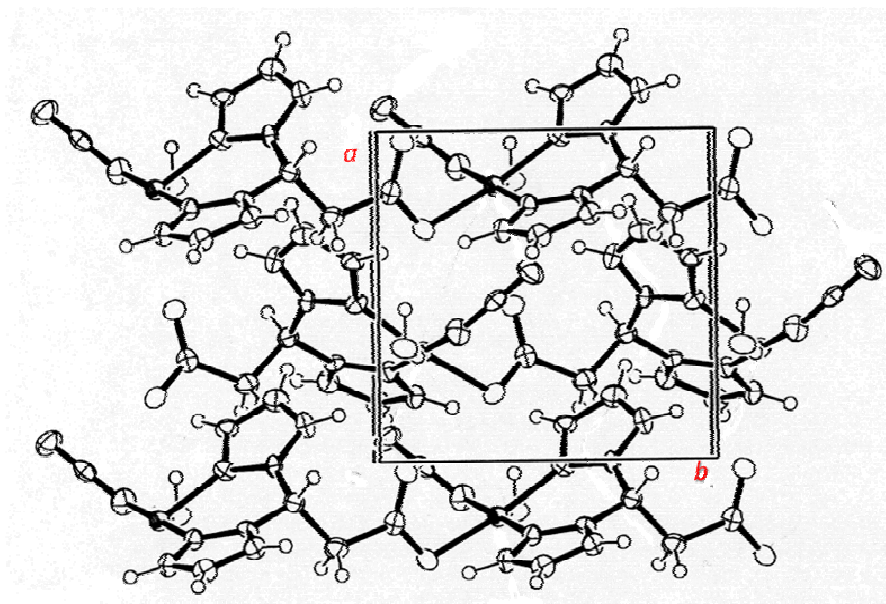


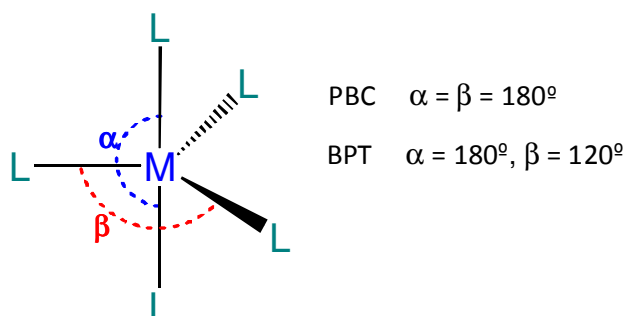
Figura 3.4. Estructura bidimensional del compuesto  $[Cu(BIP)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (proyección sobre  $ab$ ).

En los cromóforos  $\text{CuN}_3\text{ON}'$  el átomo de cobre se encuentra en un entorno cuadrado-piramidal distorsionado, mostrando un modo de coordinación 4+1. En el plano ecuatorial se sitúan dos átomos de nitrógeno pertenecientes a dos grupos imidazol, un átomo de nitrógeno del anión azida y un átomo de oxígeno del grupo carboxilato; la posición apical está ocupada por un átomo de nitrógeno  $[\text{N}(7)^{\text{ii}}]$  de un grupo azida de una cadena vecina. Las

### Capítulo 3

distancias Cu-L<sub>eq</sub> se encuentran dentro del intervalo normal y son comparables con las longitudes de enlace halladas en otros complejos de Cu(II)-BIP y Cu(II)-μ-1,3-azido, respectivamente.<sup>7,8</sup>

La distorsión del poliedro CuN<sub>3</sub>ON' puede cuantificarse mediante el parámetro  $\tau$  introducido por Addison *et al.*<sup>11</sup> para átomos pentacoordinados ( $\tau = (\alpha - \beta)/60$ )

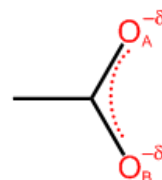


Dicho parámetro toma un valor  $\tau = 0$  en el caso de una geometría ideal piramidal de base cuadrada (PBC) y  $\tau = 1$  si la geometría adoptada es la de bipirámide trigonal (BPT). En el cromóforo CuN<sub>3</sub>ON',  $\tau = 0.08$ , lo cual indica claramente que el poliedro de coordinación es topológicamente muy próximo a una geometría PBC.

Por otro lado, si se considera la interacción Cu-O(2)<sup>l</sup> como una extensión de la pentacoordinación, se podría describir la estereoquímica del átomo de cobre como un octaedro alargado y fuertemente distorsionado. Bajo este punto de vista el grupo carboxilato actuaría como un ligando bidentado quelante en coordinación *off-the-z-axis* con un ángulo N(7)<sup>ll</sup>-Cu-O(2)<sup>l</sup> de 144.2(1)°. La geometría de coordinación del átomo de cobre podría describirse de este modo como 4+1+1\* (cromóforos CuN<sub>3</sub>ON'O'), intermedia entre la pentacoordinación y la hexacoordinación. En cuanto al

enlace *off-the-z-axis* la distancia Cu—O<sub>ax</sub> excede a la distancia Cu—O<sub>eq</sub> en 0.70 Å aproximadamente. De acuerdo con el criterio introducido por Hathaway<sup>12</sup>, los átomos de oxígeno axiales deben ser considerados como semicoordinados. En ese sentido, debe considerarse la interacción Cu—O(2)<sup>1</sup> como muy débil, como por otra parte es habitual en compuestos que contienen oxoaniones anisobidentados triangulares y tetraédricos.<sup>13</sup>

La geometría de las moléculas de BIP (distancias interatómicas y ángulos) es similar a la encontrada previamente en compuestos de HBIP/BIP<sup>-</sup> con cobre(II)<sup>1</sup>. Los anillos imidazol, como es de esperar, son planos, con desviaciones no



$$\delta = [d(\text{C}-\text{O}_A) - d(\text{C}-\text{O}_B)] \times 10^3$$

mayores de 0.08(5) Å. El ángulo diedro entre los dos anillos de imidazol es de 23.3(2)°, y los anillos forman ángulos diedros con los planos de coordinación basal de 10.9(2) y 16.2(2)°. El grupo carboxilato es casi perpendicular al plano basal (el ángulo diedro es 89.5(3)°). Por otro lado, las distancias de enlace C-O satisfacen la tendencia C-O<sub>coord</sub> > C-O<sub>semicoord</sub>, como cabe esperar de la polarización de la densidad de carga hacia los átomos de oxígeno unidos al metal. El parámetro de asimetría  $\delta$ , definido de acuerdo con el esquema adjunto, toma el valor  $\delta = 1$  para el carboxilato C(1) y  $\delta = 15$  para C(10).

Los grupos azida son, dentro del margen de error experimental, prácticamente lineales (ángulo N(5)-N(6)-N(7) de 174.3(7)°). Por otra parte, el hecho de observarse dos distancias N-N (1.144(7) y 1.210(7) Å) es coherente con el comportamiento asimétrico de coordinación exhibido por los grupos azida.

Tabla 3.2. Enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(BIP)(N<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O

X–H...Y (Å)	X–H (Å)	X...Y (Å)	H...Y (Å)	∠X–H...Y (°)
O(3)–H(3A)...O(1 <sup>III</sup> )	0.91	2.822(5)	1.93	168
O(3)–H(3B)...N(5)	0.99	2.850(6)	1.95	149
N(1)–H(1)...O(3 <sup>IV</sup> )	0.86	2.854(5)	2.05	156
N(4)–H(4)...O(3 <sup>III</sup> )	0.86	2.973(5)	2.22	146

Operaciones de simetría: III  $-x-1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; IV  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

Como ya se ha comentado anteriormente, son los enlaces de hidrógeno (tabla 3.2) los que, junto a las interacciones  $\pi$ – $\pi$  entre anillos imidazol, contribuyen a la formación de la estructura tridimensional conectando las capas donde se sitúan los bloques moleculares.

En la figura 3.5 se reproduce una proyección sobre el plano *bc*. Como puede observarse, son las moléculas de agua de cristalización -situadas entre capas- las que contribuyen de manera relevante a conformar la disposición tridimensional. Por una parte actúan como H-donores hacia los átomos N(5) y O(1), pertenecientes a los grupos azida y carboxilato coordinados al ión cobre(II), respectivamente, de dos entidades [Cu(BIP)N<sub>3</sub>] vecinas. Simultáneamente actúan como H-aceptores con los átomos de nitrógeno de imidazol, N(1) y N(4), de diferentes capas. Tal como se espera de una disposición casi tetraédrica, los seis ángulos H–O(3)–H' están próximos a 109.5° (valor medio de 108.5°). El sistema resultante de enlaces de hidrógeno conduce a una red tridimensional. El empaquetamiento del cristal se completa con interacciones entre los sistemas aromáticos de los anillos de imidazol paralelos (a lo largo de la dirección *b*) *offset-face to face* con valores de  $d_c$  comprendidos entre 3.7 y 4.0 Å.



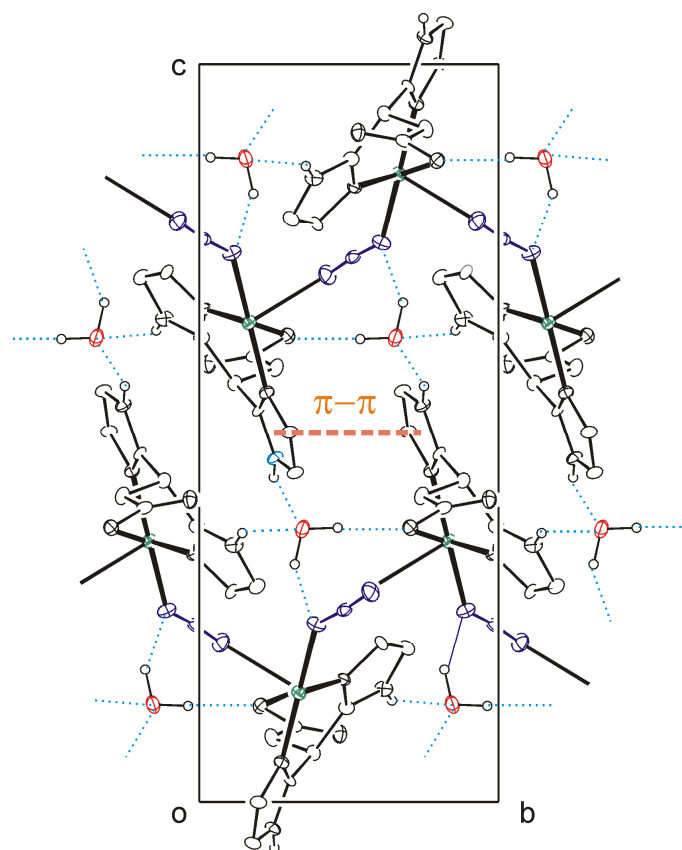


Figura 3.5. Empaquetamiento cristalino en  $[Cu(BIP)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

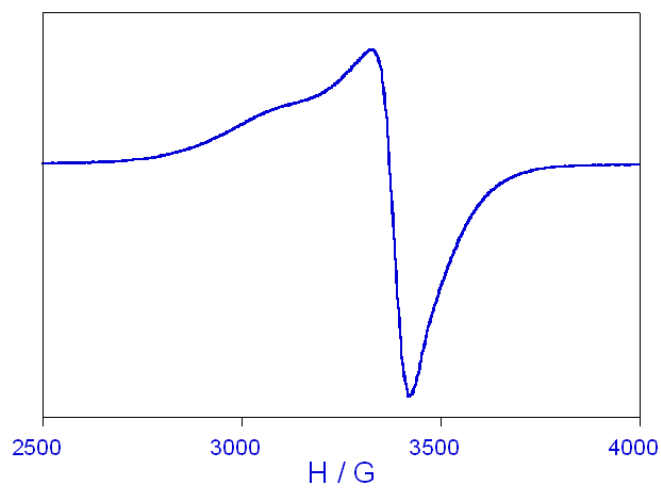


Figura 3.6. Espectro de RSE del compuesto  $[Cu(BIP)(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (banda X) a temperatura ambiente.

---

**3.2.2. Caracterización espectroscópica.**

El espectro de reflectancia difusa del complejo muestra una banda de absorción ancha en la región visible, con un máximo centrado aproximadamente en  $15800\text{ cm}^{-1}$ , lo que es consistente con un cobre(II) pentacoordinado con geometría de pirámide cuadrada ligeramente distorsionada.<sup>14</sup>

El espectro RSE sobre muestras policristalinas a temperatura ambiente (banda-X) muestra una señal axial ancha (con ausencia de estructura hiperfina) y valores de  $g_{\parallel} = 2.23$  y  $g_{\perp} = 2.06$  ( $g_{\text{medio}} = 2.12$ ). Al disminuir la temperatura hasta 100 K no se observan cambios significativos en la forma y posición de la señal. Los valores de  $g$  están en buen acuerdo con los esperados para cromóforos  $\text{CuN}_3\text{ON}'$ , indicando un estado fundamental básicamente  $d_{x^2-y^2}$  para los iones Cu(II).

**3.2.3. Estudio del comportamiento magnético.**

La variación de la susceptibilidad con la temperatura no muestra ningún máximo en el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, al representar la variación de  $\chi_m T$  frente a la temperatura (figura 3.7) se observa un pequeño descenso (si bien resulta significativo) a  $T < 15\text{ K}$ , indicando débiles interacciones antiferromagnéticas entre los iones de cobre(II).

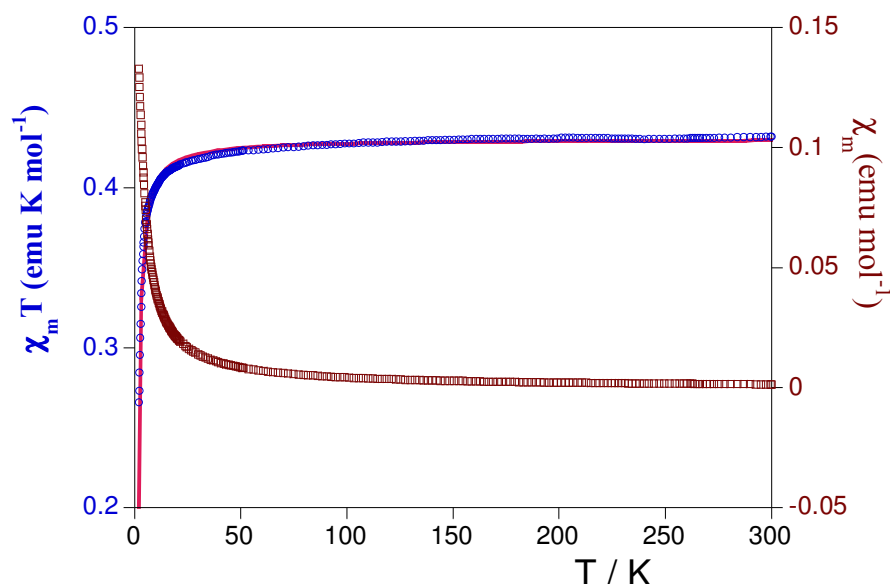


Figura 3.7. Variación de  $\chi_m T$  frente a la temperatura en  $[\text{Cu}(\text{BIP})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Como se ha descrito previamente, el compuesto presenta una estructura polimérica bidimensional. Sin embargo, un análisis detallado de dicho entramado permite tratar el sistema desde el punto de vista magnético como monodimensional. Las uniones covalentes implican por una parte a los aniones BIP (*intracadenas*) y por otra a los puentes azida  $\mu_{1,3}\text{-N}_3$  (*intercadenas*). La vía de propagación intracadenas es de longitud muy elevada, ya que la suma de las longitudes de todos los enlaces implicados es aproximadamente 11 Å. Según la función límite propuesta por Coffman y Buettner para las interacciones antiferromagnéticas de largo alcance<sup>15</sup>,  $|2J| = 1.35 \cdot 10^7 e^{-1.8R}$  (siendo R la distancia total a través de la hipotética vía de propagación). De acuerdo con la misma,  $|2J| \leq 0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Además, la mencionada vía de propagación implica

dos enlaces C-C, que ofrecen un soporte muy deficiente para la propagación de las interacciones magnéticas.<sup>16</sup>

Así pues podemos considerar el compuesto estudiado (desde el punto de vista magnético) como un polímero 1-D constituido por cadenas  $\cdots\text{Cu}\cdots\{\mu\text{-}1,3\text{-N}_3\}\cdots\text{Cu}\cdots$  (ver figura 3.3) y, consecuentemente, su comportamiento magnético puede analizarse en términos de una cadena de Heisemberg regular de  $S = \frac{1}{2}$ . En nuestro caso hemos ajustado los datos experimentales a la expresión de Bronwn *et al.*<sup>17</sup> derivada de los resultados numéricos de Bonner y Fisher<sup>18</sup>:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \frac{0.25 + 0.14995x + 0.30094x^2}{1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3}$$

donde  $x = |J|/kT$ . El mejor ajuste se obtiene con  $J = -0.48(1)$  y  $g = 2.15$ , con un factor de correlación de  $R = 4 \cdot 10^{-4}$  ( $R$  se define como  $\Sigma[(\chi_M)_{\text{obs}} - (\chi_M)_{\text{calc}}]^2 / \Sigma[(\chi_M)_{\text{obs}}]^2$ ).

Este comportamiento puede entenderse en términos de la naturaleza de los orbitales implicados en las interacciones de intercambio, junto con consideraciones estructurales de los puentes azida. Como es habitual en los sistemas condensados donde el ligando puente ocupa una posición axial de un átomo metálico y una ecuatorial del átomo vecino (sistemas *axial-ecuatorial*), las interacciones magnéticas son extraordinariamente débiles. En el caso del ión azida dicho comportamiento cabe atribuirlo al pobre solapamiento que se produce en el contexto descrito entre los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  del grupo  $\text{N}_3^-$  y el orbital magnético.<sup>19-23</sup>

Como se ha discutido anteriormente, en los cromóforos  $\text{CuN}_3\text{ON}'$  el electrón desapareado del ión cobre(II) está descrito esencialmente por un orbital magnético formado por el orbital metálico  $d_{x^2-y^2}$  con

poca contribución del orbital  $d_{z^2}$ , quedando localizado básicamente en los planos basales, que son prácticamente perpendiculares a la dirección de propagación de la interacción. De este modo, la pequeña interacción antiferromagnética detectada se debe atribuir al pequeño carácter  $z^2$  adquirido por los orbitales magnéticos debido a la ligera distorsión del poliedro de coordinación (figura 3.8).

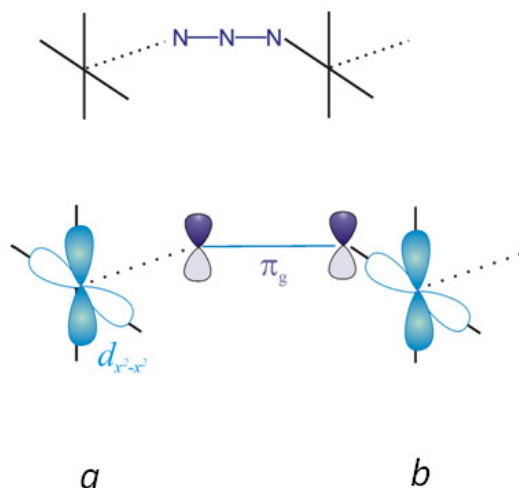


Figura 3.8. Orbital magnético del fragmento [Cu(BIP)] interactuando con el átomo de nitrógeno del grupo azida en (a) posición axial (b) posición ecuatorial.

### 3.3. Correlaciones magneto-estructurales.

Han sido diversos los intentos de establecer correlaciones magneto-estructurales simples entre el signo y la intensidad de las interacciones y los parámetros topológicos de los puentes  $\{\text{Cu}(\mu_{1,3}\text{-N}_3)\text{Cu}\}$  en sistemas con entornos pentacoordinados para los átomos

metálicos. En general se han considerado parámetros como el grado de distorsión del poliedro de coordinación de los iones cobre(II) (parece plausible que una mayor distorsión de la geometría PBC hacia la BPT implique una participación mayor del orbital  $d_{z^2}$  al orbital magnético), la distancia Cu-N<sub>ax</sub> o el ángulo de torsión del puente Cu—N<sub>1</sub>—N<sub>3</sub>—Cu (figura 3.9).

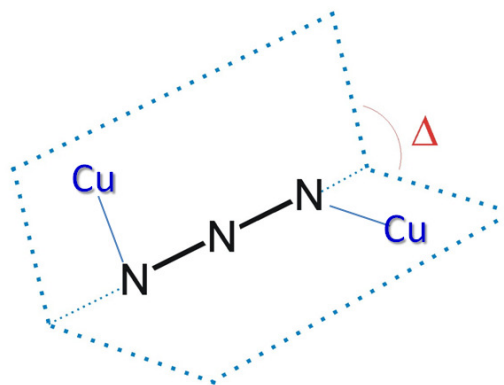


Figura 3.9. Ángulo de torsión Cu-NNN-Cu (se supone el grupo azida lineal).

En la tabla 3.3 se recogen los valores de estos parámetros para una serie de sistemas condensados con iones Cu(II) pentacoordinados y puentes (simples y dobles)  $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>. En el conjunto de sistemas analizados se han detectado interacciones tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas, siendo las intensidades en uno y otro sentido débiles o como mucho moderadas ( $-22.5 < J < +19.7$ ). Cabe destacar la elevada intensidad de la interacción antiferromagnética detectada en el compuesto<sup>20</sup>  $\text{Cu}_2(\text{Medpt})_2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ , con un valor de  $J = -105.2 \text{ cm}^{-1}$ . En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se representa la variación del parámetro de canje J en función de diversos parámetros geométricos de los fragmentos  $[\text{Cu}(\text{L})\{(\mu_{1,3}\text{-N}_3)\text{Cu}(\text{L})\}]$ . Como se observa en los tres casos analizados, la dispersión de los

valores de  $J$  es elevada, por lo que no es posible concluir la existencia de correlaciones magneto-estructurales sencillas en este tipo de sistemas. Es razonable pensar que los parámetros analizados van a influir en el signo y la intensidad de la interacción, pero el modo en el que lo hacen y la existencia de efectos cooperativos entre los mismos es una cuestión que permanece abierta.

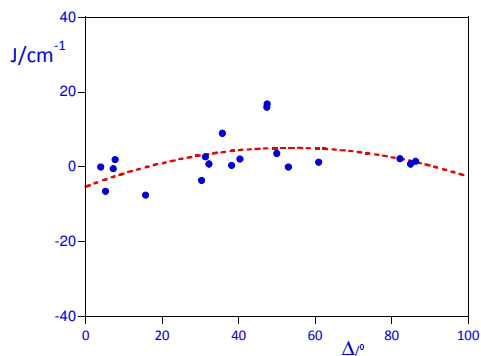


Figura 3.10. Variación del parámetro  $J$  en función del ángulo de torsión  $\text{Cu-N}_3\text{-Cu}$  ( $\Delta$ ).

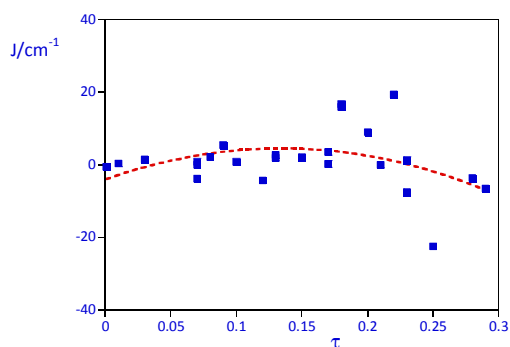


Figura 3.11. Variación del parámetro  $J$  en función del parámetro de distorsión del poliedro  $\text{CuL}_5$  ( $\tau$ )

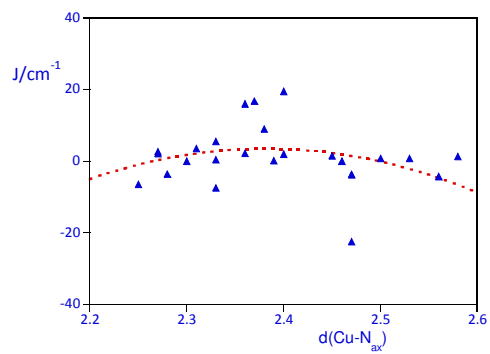


Figura 3.12. Variación del parámetro  $J$  en función de la distancia de enlace  $\text{Cu-N}_{ax}$



Tabla 3.3. Datos magnetoestructurales seleccionados en sistemas con puentes asimétricos [(L)Cu{(μ<sub>1,3</sub>-N<sub>3</sub>)Cu(L)}] (entorno pentacoordinado para los iones Cu(II))

Compuesto <sup>a</sup>	d(Cu-N <sub>ax</sub> )	τ	Δ/°	J/cm <sup>-1</sup>	Ref
Cu <sub>2</sub> (Medpt) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.31	0.23	11.3	-105.2	<b>20</b>
[Cu(Sdida)(μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ]	2.4 <sup>b</sup>	0.25 <sup>b</sup>	-	-22.5	<b>21</b>
[Cu <sub>2</sub> (Me <sub>5</sub> dien) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.25	0.29	5.2	-13.0	<b>22</b>
[Cu <sub>2</sub> (Me <sub>5</sub> dien) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.33	0.23	15.7	-7.5	<b>2b</b>
[Cu <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.56	0.12	-	-4.3	<b>23</b>
[Cu(bpym)(μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2.47	0.07	-	-3.8	<b>19</b>
[Cu <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (EtMe <sub>4</sub> dien) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.28	0.28	30.4	-3.6	<b>2b</b>
[Cu <sub>2</sub> (tBupy) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.46	0.21	53.1	~0.0	<b>24</b>
{[Cu(acac)(phen)] <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )}(ClO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	2.30 <sup>b</sup>	0.07 <sup>b</sup>	4.1	~0.0	<b>25</b>
[Cu <sub>2</sub> (DMAP) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	2.39	0.17	-	0.2	<b>26</b>
[Cu(benzilamina)(μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	2.33	0.01	38.2	0.4	<b>27</b>
[Cu(atrz) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )	2.53	0.10	32.3	0.8	<b>28</b>
{[Cu(L <sup>9</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ))] <sub>2</sub> ·2nH <sub>2</sub> O}	2.50	0.07	85.0	0.8	<b>29</b>
{[Cu(L <sup>10</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ))] <sub>2</sub> ·2nH <sub>2</sub> O}	2.58	0.23	61.1	1.3	<b>29</b>
{Cu(L <sup>1</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> }	2.45	0.03	86.3	1.5	<b>30</b>
[Cu(L <sup>2</sup> ((μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> )) <sub>n</sub> ]	2.40	0.13	102.7	2.0	<b>31</b>
[Cu(L <sup>3</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> )) <sub>n</sub> ]	2.27	0.15	40.4	2.1	<b>31</b>
[Cu(L <sup>4</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> )) <sub>n</sub> ]	2.36	0.08	82.2	2.2	<b>32</b>
[Cu(L <sup>5</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> )) <sub>n</sub> ]	2.27	0.13	31.3	2.7	<b>31</b>
[Cu(L <sup>6</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> )) <sub>n</sub> ]	2.31	0.17	50.0	3.6	<b>32</b>
[Cu <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-bipy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.33 <sup>b</sup>	0.09 <sup>b</sup>	-	5.5	<b>33</b>
[Cu <sub>2</sub> (Et <sub>3</sub> dien) <sub>2</sub> (μ-1,3-N <sub>3</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.38	0.20	35.8	9.0	<b>34</b>
[Cu(L <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2.36	0.18	47.4	16.0	<b>35</b>
[Cu(bben)(N <sub>3</sub> )((μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (1)]	2.37	0.18	47.5	16.8	<b>36</b>
[Cu(L <sup>8</sup> ((μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )) <sub>n</sub> )]	2.40	0.22	-	19.7	<b>37</b>
{[CuL <sup>9</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> ·2nH <sub>2</sub> O}	2.50	0.07	85.0	0.8	<b>38</b>
{[CuL <sup>10</sup> (μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> }	2.58	0.23	61.0	1.3	<b>38</b>
[Cu(BIP)(μ <sub>1,3</sub> -N <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	2.53	0.08	71.4	-0.5	

<sup>a</sup>4-amino-1,2,4-triazol; bben=1,2-bis(benzilamino)etano; Bmpmb = N.Nbis[(3,5-dimetilpirazol-1-il)-metil]benzilamina; DMAP = 4-(dimetilamino)piridina; Et<sub>3</sub>dien= trietildietilentiaramina; L = base de Schiff obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con N,Ndimetilpropano-1,3-diamina; L<sup>1</sup> = (Z)-1,1,1-trifluoro-4-(quinolin-8-ilamino)but-3-en-2-ona enamino; L<sup>2</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con 1-dimetilamino-2-propilamina; L<sup>3</sup> = base de Schiff

## Capítulo 3

---

obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con N,N,2,2-tetrametilpropano-1,3-diamina; L<sup>3</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con 4-(2-aminoetil)morfolina; L<sup>4</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con N,N-dimetiletano-1,2-diamina; L<sup>5</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con N,N,2,2-tetrametilpropano-1,3-diamina ; L<sup>6</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de piridin-2-aldehído con N,N-dietiletano-1,2-diamina; L<sup>7</sup> = (L=1,1,1-trifluoro-7-(dimetilamino)-4-metil-5-aza-3-hepten-2-onato; L<sup>8</sup> = N,Nbis[(3,5-dimetilpirazol-1-il)-metil]benzilamina; Me<sub>3</sub>dien =1,1,4,7,7-pentametildietilenetriamina EtMe<sub>4</sub>dien = 4-etol-1,1,7,7-tetrametildietilenetriamina; Medpt=5-metildipropilentiamina; tBupy=p-tert-butilpiridina; Et<sub>3</sub>dien=1,4,7-trietildietilenetriamina; Sdida = 1-(N-salicilideneimin)-2-(N,N-dimetil)-aminoetano. L<sup>9</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de salicilaldehído con 4-(2-aminoetil)-morfolina. L<sup>10</sup> = base de Schiff obtenida por condensación de salicilaldehído con aminoetil-piperidina.

<sup>b</sup>Valores medios

**3.3. Bibliografía.**

- 1 (a) Sancho, A.; Gimeno, B.; Amigó, J. M.; Ochando, L. E.; Debaerdemaeker, T.; Folgado, J. V.; Soto, L. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 153. (b) Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Escrivá, E.; Folgado J. V.; Soto, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1174. (c) Nuñez, H.; Escrivá, E.; Server-Carrió, J.; Sancho A.; García-Lozano, J.; Soto, L. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 117. (d) Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.-J.; García-Lozano, J.; Folgado, V.; Sancho, A.; Escrivà, E.; Vitoria, P.; Soto, L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 5.
  
- 2 (a) Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Manuel, M. E.; Bridson, I. N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5555. (b) Thompson, L. K.; Tandon, S. S.; Manuel, M. E. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2356. (c) Mukherjee, P. S.; Maji, T. K.; Mostafa, G.; Mallah, T.; Chandhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5147. (d) Mukherjee, P. S.; Maji, T. K.; Mostafa, G.; Mallah, T.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5147. (e) Escuer, A.; Font-Bardia, M.; Peñalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 195. (f) Zhang, Y.-Z.; Wei, H.-Y.; Pan, F.; Wang, Z.-M.; Chen, Z.-D.; Gao, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5841. (g) Woodward, J. D.; Backov, R. V.; Abboud, K. A.; Dai, D.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 638. (h) Ghosh, A. K.; Ghoshal, D.; Zangrando, E.; Ribas, J.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1786. (i) Abu-Youssef, M. A. M.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4654. (j) Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Öhrström, L. *Dalton Trans.* **2008**, 3553. (k) Ma, Y.; Zhang, J.-Y.; Cheng, A.-L.; Sun, Q.; Gao, E.-Q.; Liu, C.-M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6142. (l) Tandon, S. S.; Bunge, S. D.; Motry, D.; Sánchez-Costa, J.; Aromí, G.; Reedijk, J.; Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4873. (m) Li, R.-Y.; Wang, B.-W.; Wang, X.-Y.; Wang, X.-T.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7174. (n) Chen, Z.-L.; Jiang, C.-F.; Yan, W.-H.; Liang, F.-P.; Batten, S. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4674.

### Capítulo 3

---

- 3 Comarmond, J.; Plumere, P.; Lehn, J. M.; Agnus, Y.; Louis, R.; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgestern-Badarau, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- 4 Charlot, M.-F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- 5 Cabrero, J.; de Graaf, C.; Bordas, E.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *10*, 2307.
- 6 Woodard, B.; Willett, R. D.; Haddad, S.; Twamley, B.; Gomez-Garcia, C. J.; Coronado, E. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1822.
- 7 Zhang, Y. S.; Yao, K. L.; Liu, Z. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 124308.
- 8 Zeng, Y.-F.; Hu, X.; Liu, F.-C.; Bu, X.-H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 469.
- 9 Pilet, G.; Médebielle, M.; Tommasino, J.-B.; Chastanet, G.; Le Guennic, B.; Train, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4718.
- 10 Adhikarya, C.; Konera, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2933.
- 11 Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- 12 Hathaway, B. J. in G. Wilkinson (ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1985**, Vol. 5, Pergamon, Oxford, p. 604.
- 13 Addison, C. C.; Logan, N.; Wallwork, S. C.; Garner, C. D. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1971**, *25*, 289.
- 14 (a) Hathaway, B. J. *Struct. Bonding* **1984**, *57*, 55. (b) Youngme, S.; Phuengphai, P.; Pakawatchai, C.; Kongsaree, P.; Chaichit, N. *Acta Cryst.* **2008**, *B64*, 318.

- 
- 15 Coffman, R. E.; Buettner, G. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *83*, 2387.
- 16 Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- 17 Brown, D. B.; Donner, J. A.; Hall, J. W.; Eilson, S. R.; Wilson, R. B.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2635.
- 18 Bonner, J. C.; Fischer, M. E. *Phys. Rev.* **1968**, *165*, 647.
- 19 De Munno, G.; Lombardi, M. G.; Paoli, P.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *282*, 252.
- 20 Escuer, A.; Font-Bardia, M.; Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Penalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 681.
- 21 Chaudhuri, S.; Koner, S. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2191.
- 22 Felthouse, T. R.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 444.
- 23 Mukherjee, P. S.; Dalai, S.; Mostafa, G.; Lu, T.-H.; Rentschler, E.; Chaudhuri, N. R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1203.
- 24 Bkouche-Waksman, I.; Sikorav, S.; Kahn, O. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1983**, *13*, 303.
- 25 Madalan, A. M.; Noltemeyer, M.; Neculai, M.; Roesky, H. W.; Schmidtman, M.; Müller, A.; Journaux, Y.; Andruh, M. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *359*, 459.
- 26 Liu, G.; Jing, H.; Xue, D. *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 81.
- 27 You, X. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3633.

### Capítulo 3

---

- 28 Liu, J.-C.; Fu, D.-G.; Zhuang, J.-Z.; Duan, C.-Y.; You, X.-Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2337.
- 29 Chastanet, G.; Le Guennic, B.; Train, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4718.
- 30 Dalai, S.; Mukherjee, P. S.; Drew, M. G. B.; Lu, T.-H.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 335, 85.
- 31 Mukherjee, P. S.; Maji, T. K.; Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Rosair, G.; Mautner, F. A.; Chaudhuri, N. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 943.
- 32 Li, L.; Liao, D.; Jiang, Z.; Yan, S. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1019.
- 33 Escuer, A.; Font-Bardia, M.; Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Penalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *New J. Chem.* **2004**, 28, 681.
- 34 Aronica, C.; Jeanneau, E.; El Moll, H.; Luneau, D.; Gillon, P.; Goujon, A.; Cousson, A.; Carvajal, M. A.; Robert, V. *New J. Chem.* **2002**, 26, 176.
- 35 Xie, Y.; Liu, Q.; Jiang, H.; Du, C.; Xu, X.; Yu, M.; Zhu, Y. *New J. Chem.* **2002**, 26, 176.
- 36 Banerjee, I.; Marek, J.; Herchel, R.; Ali, M. *Polyhedron* **2010**, 29, 1201.
- 37 Sasmal, S.; Sarkar, S.; Aliaga-Alcalde, N.; Mohanta, S. *Inorg. Chem.* **2011**, 29, 5687.

# 4

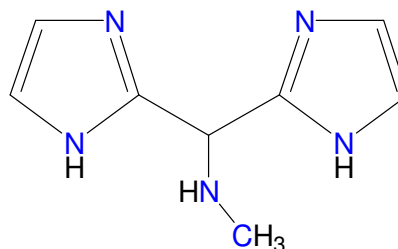
Estudio del polímero  
monodimensional  
 $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}$   
 $(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$





#### 4.1. Introducción. El anión escuarato como ligando puente.

El bis(imidazol-2-il)metilaminometano (BIMAM) destaca por su capacidad coordinante -potencialmente puede actuar como ligando bi o tridentado- así como por poseer diversos centros dadores/aceptores de enlaces de hidrógeno, lo que unido a la posibilidad de generar interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol le concede un gran atractivo en el diseño de *Molecular Building Blocks* (MBB) con los que construir redes supramoleculares que impliquen a iones metálicos. Sin embargo, como hemos puesto de manifiesto en el capítulo 2 de la presente memoria, hasta la fecha son pocos los complejos de BIMAM estructuralmente caracterizados. Junto a los reseñados en el mencionado capítulo cabe destacar los caracterizados por nuestro grupo de investigación,<sup>1</sup> de fórmula  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})(\text{C}_2\text{O}_4)]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$  y  $[\{\text{Cu}(\text{HBIMAM})(\text{OH}_2)(\text{OCIO}_3)\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{ClO}_4)_2$ . En ambos casos el BIMAM actúa como ligando bidentado  $\kappa^2\text{-N,N}'$ , ocupando sendas posiciones ecuatoriales en la esfera de coordinación de los iones Cu(II). Los MBBs (figura 4.1), mononucleares y dinucleares en el primer caso y dinucleares en el segundo, están entrelazados mediante diversos enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas entre los núcleos de imidazol, originándose estructuras supramoleculares tridimensionales.



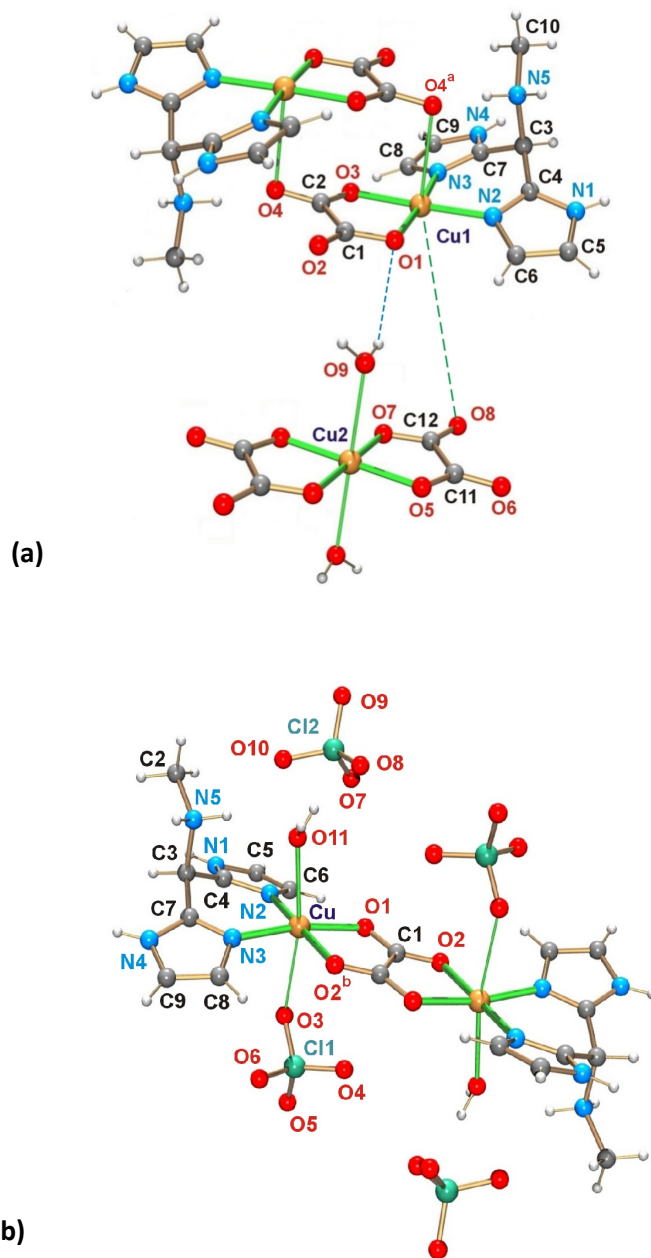


Figura 4.1. MBBs de los compuestos  $[Cu(HBIMAM)(C_2O_4)]_2[Cu(C_2O_4)_2(OH_2)_2]$  (a) y  $[{Cu(HBIMAM)(OH_2)(OCIO_3)}_2(\mu-C_2O_4)](ClO_4)_2$  (b).

El dianión  $C_4O_4^{2-}$  (3,4-dihydroxyciclobut-3-eno-1,2-dionato, escurato -abreviadamente sq-) es sin duda el más relevante de los ciclocarbonos aromáticos sencillos.<sup>2</sup> Sus semejanzas con el anión oxalato, en especial las referentes a la capacidad y versatilidad para actuar como ligando puente, han conducido en los últimos años a que se haya generado una extensa bibliografía sobre compuestos metal-escurato donde se pone de manifiesto una extensa variedad de la nuclearidad y dimensionalidad de los mismos.<sup>3</sup> El anión escurato suele adoptar generalmente uno de los cuatro modos de coordinación representados en la figura 4.1 cuando actúa como ligando puente:

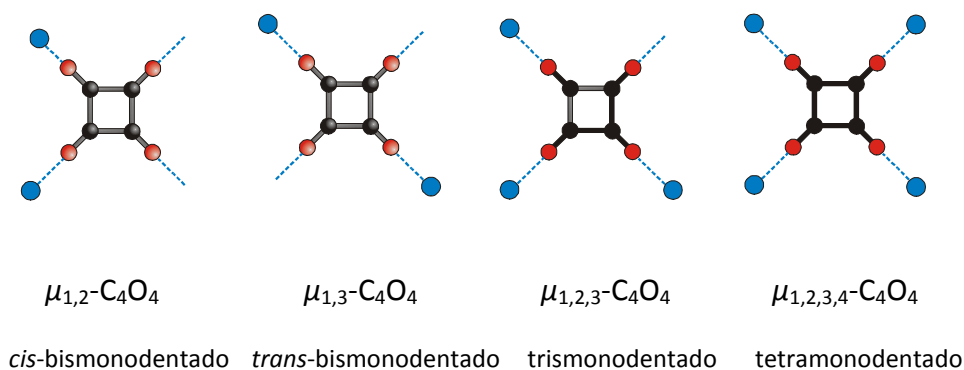


Figura 4.2. Modos de coordinación habituales del anión escurato

Dependiendo del modo de coordinación, las distancias entre los iones metálicos conectados a través del puente escurato varían entre valores en torno a 5 Å para el modo  $\mu_{1,3}-C_4O_4$ , hasta valores próximos a 8 Å para el modo  $\mu_{1,2}-C_4O_4$ . La caracterización magnética de dichos sistemas muestra, por lo general, débiles interacciones antiferromagnéticas, evidenciándose que el grupo escurato proporciona un débil soporte para la propagación de la interacción. Si

se restringe el análisis a los complejos de cobre(II) con puentes escuarato bismonodentado se observa que en aquellos sistemas que contienen puentes  $\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4$  los valores absolutos de la constante de acoplamiento singlete-triplete ( $J$ ) se sitúan en el intervalo  $\sim 0\text{-}9\text{ cm}^{-1}$ , mientras que los sistemas con puentes  $\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4$  presentan interacciones ligeramente más intensas ( $10 \leq |J| \leq 26\text{ cm}^{-1}$ ). Este diferente comportamiento se atribuye a la mayor deslocalización de los orbitales SOMO en los puentes  $\mu_{1,2}\text{-C}_4\text{O}_4$  comparados con los del modo  $\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4$ .<sup>31,3m</sup> En los últimos años se ha descrito un reducido número de sistemas con puentes escuarato que exhiben un débil comportamiento antiferromagnético.<sup>31,3j,4</sup> En la parte final del presente capítulo se discutirán las posibles correlaciones magneto-estructurales en los sistemas con puentes  $\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4$ .

En el contexto de la línea de trabajo que nuestro grupo de investigación viene desarrollando sobre sistemas de dimensionalidad variable con ligandos bis(imidazólicos) y ligandos puente multiatómicos se abordó el sistema Cu(II)-BIMAM- $\text{C}_4\text{O}_4$ , cuyo resultado más relevante fue la síntesis y caracterización del polímero de coordinación monodimensional  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## 4.2. Estructura y propiedades del compuesto $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})$

### 4.2.1. Descripción de la estructura cristalina.

La estructura cristalina del compuesto está constituida por entidades  $[\text{CuCl}(\text{HBIMAM})]^{2+}$  conectadas a través de puentes  $\mu\text{-}1,3\text{-sq}$ , lo que genera cadenas infinitas que se extienden a lo largo de la dirección  $[0,0,1]$ . Las distancias cobre-cobre a lo largo de las cadenas siguen una secuencia alternante de valores *cortos* ( $7.32\text{ \AA}$ ) y *largos*

(8.01 Å). Las cadenas adyacentes interactúan a través de puentes de hidrógeno -que implican a moléculas de agua del entorno- así como interacciones aromáticas entre los núcleos de imidazol. En la figura 4.3 se muestra en detalle la estructura de la secuencia  $\cdots[\text{CuCl}(\text{HBIMAM})]\cdots\text{C}_4\text{O}_4\cdots[\text{CuCl}(\text{HBIMAM})]\cdots\text{C}_4\text{O}_4\cdots$  que genera las mencionadas cadenas. Por otra parte, en la figura 4.4 se reproduce la estructura de las cadenas vistas aproximadamente a lo largo de *c*. Los parámetros moleculares (distancias y ángulos de enlace) más significativos se recogen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más representativos en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Entorno de coordinación de los iones cobre(II)			
Cu–N(2)	1.953(6)	Cu–O(1)	1.983(5)
Cu–N(3)	2.007(7)	Cu–O(3)	2.055(5)
Cu–Cl	2.444(2)		
N(2)–Cu–N(3)	89.4(3)	N(3)–Cu–O(1)	89.9(2)
N(2)–Cu–Cl	95.3(2)	N(3)–Cu–O(3)	147.6(2)
N(2)–Cu–O(1)	174.3(2)	O(1)–Cu–Cl	90.0(2)
N(2)–Cu–O(3)	91.6(2)	O(1)–Cu–O(3)	85.9(2)
N(3)–Cu–Cl	119.5(2)	O(3)–Cu–Cl	92.6(2)
Grupos escuarato			
C(9)–C(10)	1.459(10)	C(11)–C(12)	1.459(10)
C(9)–C(10)#1	1.460(10)	C(11)–C(12)#2	1.472(10)
C(9)–O(1)	1.264(10)	C(11)–O(3)	1.251(9)
C(10)–O(2)	1.259(9)	C(12)–O(4)	1.256(9)
C(10)–C(9)–C(10)#1	90.4(6)	C(12)–C(11)–C(12)#2	89.5(7)
O(1)–C(9)–C(10)	134.2(7)	O(3)–C(11)–C(12)	140.6(7)
O(1)–C(9)–C(10)#1	135.4(7)	O(3)–C(11)–C(12)#2	129.9(7)
O(2)–C(10)–C(9)	136.0(7)	O(4)–C(12)–C(11)	136.0(7)
O(2)–C(10)–C(9)#1	134.4(7)	O(4)–C(12)–C(11)#2	133.5(7)

Operaciones de simetría: #1  $-x, -y, -z$ ; #2  $-x, -y, -z+1$



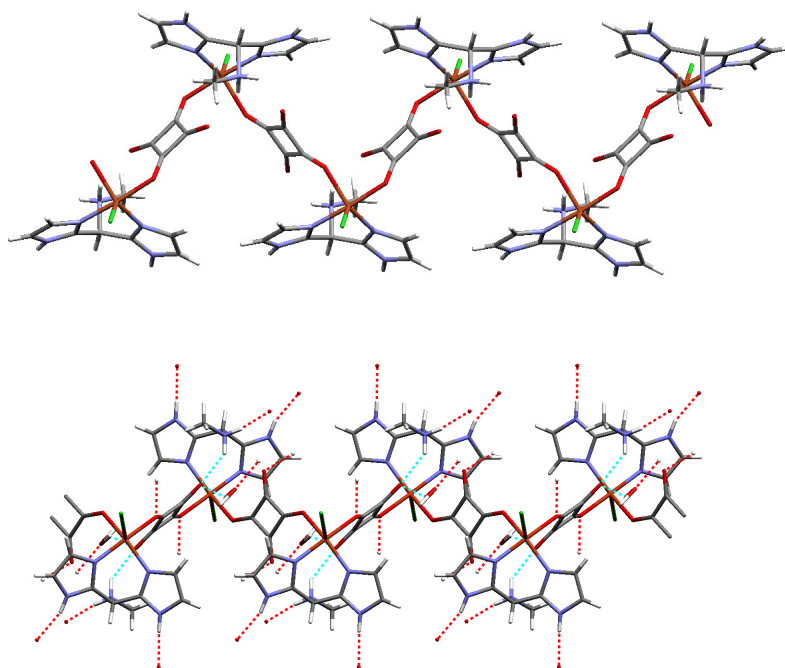


Figura 4.4. a) Cadenas en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  vistas aproximadamente a lo largo de  $c$ . b) La misma figura girada respecto de  $c$  y eliminando los enlaces de hidrógeno.

Los iones escuarato se localizan alrededor de centros de inversión, y la unidad asimétrica está formada por dos mitades de escuarato independientes con un conjunto de parámetros topológicos muy similares (ver tabla 4.1). Los valores de los ángulos C-C-O ( $129.9(7)^\circ$ - $135.4(7)^\circ$ ) son similares a los descritos con anterioridad para otros complejos de cobre(II) con escuarato  $\mu$ -1,3-bis(monodentado). Los dianiones escuarato son esencialmente planos, siendo las mayores desviaciones del plano medio  $0.0064 \text{ \AA}$  y  $0.0068 \text{ \AA}$  para  $[\text{O}(1)\text{O}(2)]$  y  $[\text{O}(3)\text{O}(4)]$ , respectivamente. Todos los átomos de oxígeno (excepto  $\text{O}(3)$ ) están implicados en enlaces de hidrógeno. El parámetro

## Capítulo 4

introducido por Y. Akhrieff *et al.*<sup>3j</sup> es un buen indicador de la simetría de los grupos  $C_4O_4^{2-}$ . Dicho parámetro se define como  $\delta = \sum |d(C-C)_i - d(C-C)_{medio}| + \sum |d(C-O)_i - d(C-O)_{medio}|$ . Para una simetría ideal  $D_{4h}$ ,  $\delta = 0$ . En el caso de la molécula  $H_2C_4O_4$  (simetría  $C_{2v}$ ) el valor de calculado a partir de los datos experimentales<sup>7</sup> es  $\delta = 0.221 \text{ \AA}$ . En el compuesto  $[Cu(HBIMAM)Cl(C_4O_4)_2]_n \cdot (H_2O)_n$  se ha obtenido un valor de  $\delta = 0.012$ , dato que pone de manifiesto una elevada simetría en los grupos  $C_4O_4$ .

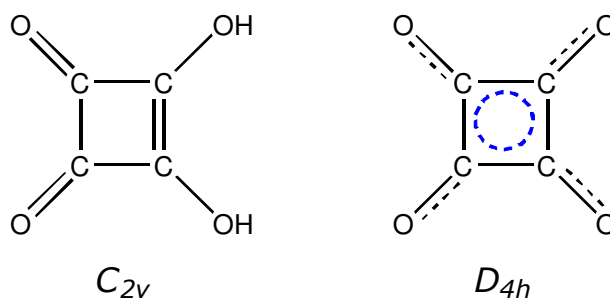


Figura 4.5. Simetrías ideales de las especies  $H_2C_4O_4$  y  $C_4O_4^{2-}$

El empaquetamiento cristalino viene determinado tanto por los enlaces de hidrógeno (tabla 4.2) como por las interacciones aromáticas entre los núcleos de imidazol.

Tabla 4.2. Enlaces de hidrógeno en  $[Cu(HBIMAM)Cl(\mu_{1,3}\text{-}C_4O_4)]_n \cdot nH_2O$

X-H...Y (Å)	X-H (Å)	H...Y (Å)	X...Y (Å)	X-H...Y(°)
O(5)-H(5D) ...O(2)	1.04	2.01	2.865(9)	137
O(5)-H(5C) ...Cl#1	1.12	2.16	3.121(9)	143
N(1)-H(10) ...O(5)#2	0.86	1.88	2.714(9)	162
N(4)-H(40) ...O(1)#3	0.86	2.10	2.915(8)	158
N(5)-H(5A) ...O(2)	0.90	2.20	2.955(8)	141
N(5)-H(5B) ...O(4)#2	0.90	1.80	2.692(8)	171

Operaciones de simetría: #1  $x, y-1, z$ ; #2  $-x-1, -y, -z+1$ ; #3  $x-1, y, z$



Uno de dichos contactos (N(5)···O(2)) es una interacción dentro de la misma cadena entre grupos  $\text{-NH}_2^{\oplus}$  (amina secundaria protonada) como dador de hidrógeno y los átomos de oxígeno O(2) no coordinados. Los restantes enlaces de hidrógeno N—H···O conectan las cadenas  $\cdots[\text{CuCl}(\text{HBIMAM})]\cdots\text{C}_4\text{O}_4\cdots[\text{CuCl}(\text{HBIMAM})]\cdots\text{C}_4\text{O}_4\cdots$  generándose una estructura 2-D con las capas aproximadamente paralelas a los planos *ca*.

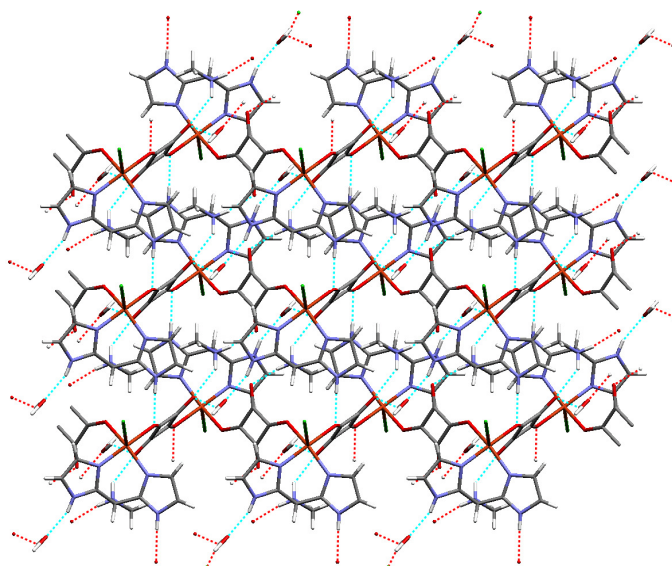


Figura 4.6. Proyección sobre *ca* mostrando las capas en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Las moléculas de agua de cristalización se localizan entre las capas, y participan en enlaces de hidrógeno moderados. Actúan como dador de hidrógeno hacia los átomos de O(2) y Cl de sendas cadenas vecinas pertenecientes a capas diferentes. La estructura tridimensional se alcanza debido a las interacciones no covalentes entre capas, en las que se hallan implicados tanto enlaces de hidrógeno (O(5)—H···Cl) como interacciones aromáticas.

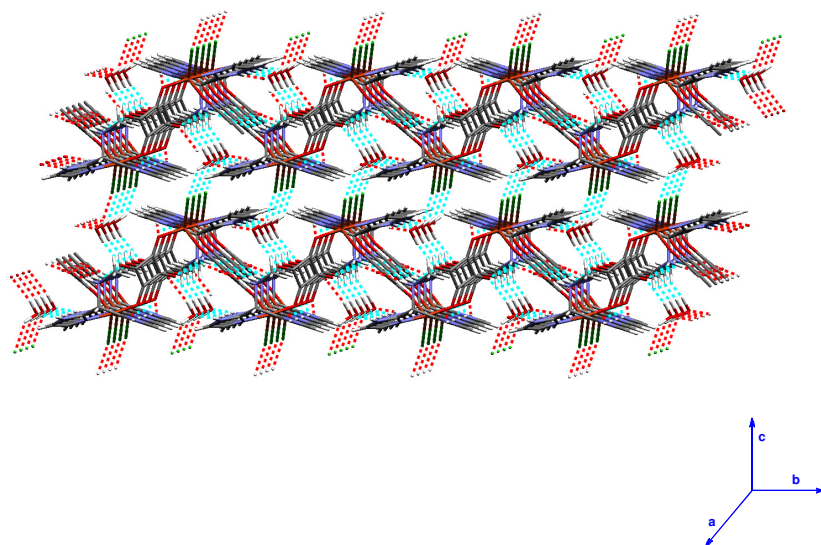
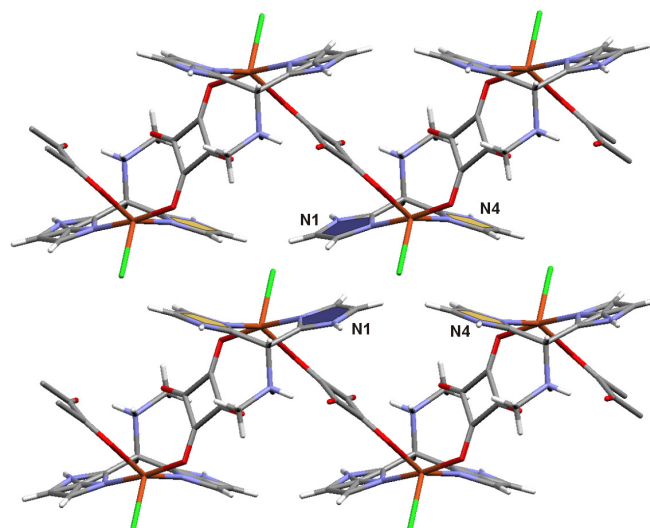


Figura 4.7. Estructura 3-D del compuesto  $[Cu(HBIMAM)Cl(\mu_{1,3}-C_4O_4)]_n \cdot nH_2O$  (proyección sobre  $cb$ )

Consideremos la contribución de las interacciones aromáticas para la estabilización de la estructura cristalina del compuesto. La configuración en forma de *mariposa* de los fragmentos bis(imidazólicos) juega un papel decisivo en la modelación de la topología de la estructura tridimensional. Los anillos imidazol de una molécula de BIMAM están implicados en sendas interacciones *offset face-to-face* con grupos aromáticos pertenecientes a capas vecinas: interacciones OFF1, entre los imidazoles [N(1)N(2)] e interacciones OFF2, entre imidazoles [N(3)N(4)]. En la figura 4.8 se representa una proyección sobre el plano  $cb$  donde se ponen de manifiesto dichas interacciones.



$\pi-\pi$	$d_c / \text{Å}$	$d_p / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$
OFF1	3.87	3.32	30.9
OFF2	3.56	3.23	24.9

Figura 4.8. Fragmento de la estructura de  $[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , resaltando las interacciones aromáticas entre los anillos imidazol. (Se incluyen los parámetros geométricos de las interacciones)

#### 4.2.2. Caracterización espectroscópica.

El espectro de reflectancia difusa del compuesto muestra una absorción muy ancha en la región visible, con el máximo centrado a aproximadamente  $13.400 \text{ cm}^{-1}$ . La posición del máximo es consistente con la presencia de iones cobre(II) pentacoordinados, cuya geometría sea intermedia entre pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal.<sup>8,9</sup>

El espectro EPR en banda-Q a temperatura ambiente de muestras policristalinas del compuesto muestra una señal rómbica (ver figura 4.9) con  $g_1 = 2.29_5$ ,  $g_2 = 2.12_1$  y  $g_3 = 2.03_3$  ( $g_m = 2.15$ ), la cual no se modifica de forma significativa al bajar la temperatura. Los valores calculados son similares a los que se han hallado en otros complejos pentacoordinados de cobre(II) con geometrías intermedias entre la pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal.

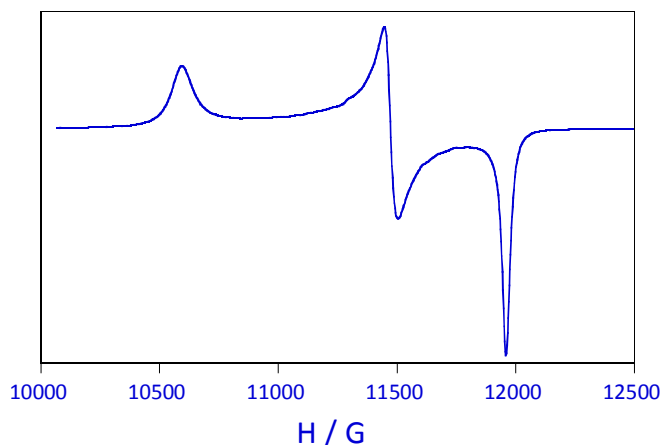


Fig. 4.9. Espectro de RPE (banda Q) a temperatura ambiente del compuesto  $[Cu(HBIMAM)Cl(\mu_{1,3}\text{-}C_4O_4)]_n \cdot nH_2O$ .

En los cromóforos  $CuClN_2O_2$  podemos adoptar un sistema de coordenadas tal que los ejes  $x$  e  $y$  se puedan considerar *quasi*-paralelos a las direcciones  $Cu\text{-}Cl$  y  $Cu\text{-}O(1)$  (el ángulo  $Cl\text{-}Cu\text{-}O(1)$  es de hecho  $90.0(2)^\circ$ ) (ver figura 4.10)

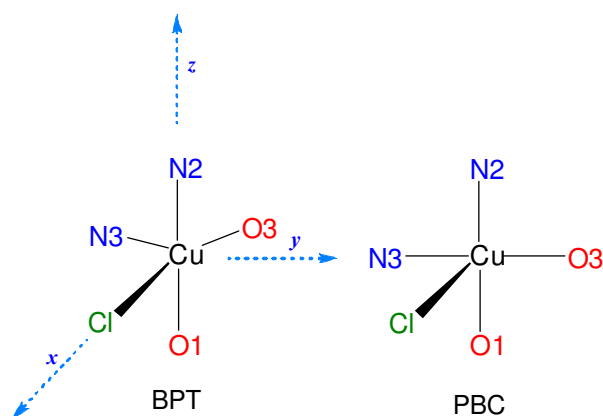


Figura 4.10. Estereoquímicas ideales del cromóforo  $\text{CuClN}_2\text{O}_2$ .

Siguiendo el modelo vibracional propuesto por Reinen *et al.*<sup>10</sup>, la función de onda del estado fundamental de un ión  $\text{Cu(II)}$  en un entorno pentacoordinado puede representarse mediante la expresión:  $\varphi_g = (1+c^2)^{-1/2}[d_{z^2}+c d_{x^2-y^2}]$ , siendo  $c = 0$  para una geometría ideal TBP (estado fundamental  $d_{z^2}$ ) y  $c = 3^{-1/2}$  para una geometría PBC (estado fundamental  $d_{z^2-y^2}$ ). Las expresiones correspondientes a los componentes de  $g$  son las siguientes:

$$g_z = g_o + 8[c^2/(1+c^2)] u_z$$

$$g_y = g_o + 2[c^2/(1+c^2)] [1-\sqrt{3}/c]^2 u_y$$

$$g_x = g_o + 2[c^2/(1+c^2)] [1+\sqrt{3}/c]^2 u_x$$

siendo  $u_i$  las contribuciones orbitales<sup>††</sup>. Tomando como valor promedio de las mismas  $u_i = 0.037$  ( $g_m = g_o + 4u_i$ ) los valores

<sup>††</sup>  $u_i = k_i \xi_o / \Delta_i$ , siendo  $k_i$  los factores de covalencia,  $\xi_o$  el parámetro de acoplamiento spin-orbital para un ión  $\text{Cu(II)}$  libre ( $\xi_o = 830 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\Delta_i$  las energías de las transiciones  $d-d$ .

experimentales de g pueden reproducirse satisfactoriamente con un valor de  $c = 0.37$ , lo que implica un estado fundamental para los iones Cu(II) intermedio entre  $d_{z^2}$  (BPT) y  $d_{z^2-y^2}$  (PBC), en buen acuerdo con los resultados estructurales.

#### 4.2.3. Estudio de las propiedades magnéticas.

En la figura 4.11 se representan conjuntamente las variaciones de la susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) y del producto  $\chi_M T$  frente a la temperatura para el compuesto  $[Cu(HBIMAM)Cl(\mu_{1,3^-}C_4O_4)]_n \cdot nH_2O$ .

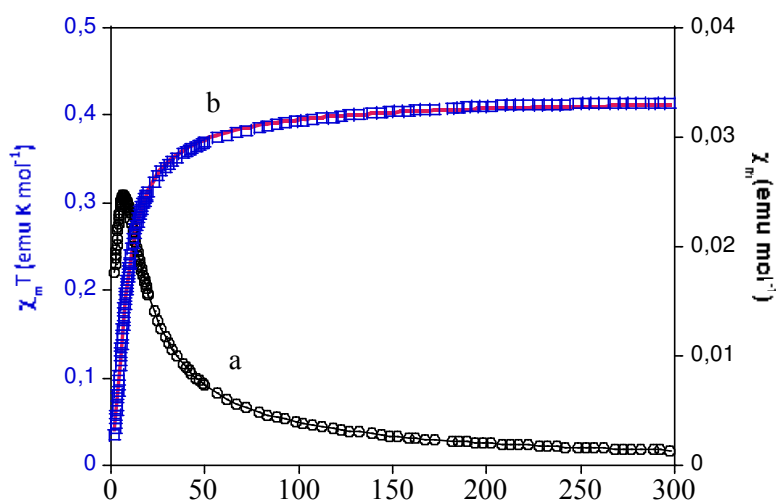


Figura 4.11. Representación de  $\chi_M$  (a) y  $\chi_M T$  (b) frente a la temperatura para el compuesto  $[Cu(HBIMAM)Cl(\mu_{1,3^-}C_4O_4)]_n \cdot nH_2O$ .

El valor de  $\chi_M$  crece uniformemente al descender la temperatura hasta alcanzar un máximo a una temperatura próxima a 6.5 K, para descender a partir de la misma. Por su parte el producto  $\chi_M T$  muestra un descenso significativo por debajo de 50 K, correspondiente a una

disminución de  $\mu_{\text{ef}}$  desde  $1.70 \mu_{\text{B}}$  (a 50 K) a  $0.38 \mu_{\text{B}}$  (a 2.0 K) por átomo de cobre. Este comportamiento es indicativo de la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los iones Cu(II). Teniendo en cuenta la estructura 1-D del compuesto estudiado, los datos magnéticos se han analizado en términos de una cadena regular de Heisenberg  $S = \frac{1}{2}$ , usando la expresión de Brown *et al.*<sup>11</sup> derivada de los resultados numéricos de Bonner y Fisher<sup>12</sup>. El mejor ajuste se obtiene con  $J = -3.5(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $g = 2.14$ , con un factor de acuerdo de  $R = 3.5 \cdot 10^{-4}$  ( $R = \Sigma[(\chi_{\text{M}})_{\text{obs}} - (\chi_{\text{M}})_{\text{calc}}]^2 / \Sigma[(\chi_{\text{M}})_{\text{obs}}]^2$ ).

La naturaleza y magnitud de las interacciones magnéticas entre los iones Cu(II) se puede racionalizar atendiendo a las características topológicas del puente escuarato así como a las de los orbitales magnéticos implicados, los cuales surgen fundamentalmente del solapamiento entre los orbitales del ión metálico (estado fundamental *intermedio* entre  $d_{z^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) y los orbitales adaptados a la simetría de las interacciones de intercambio.

Con el fin de estudiar la posible existencia de correlaciones magneto-estructurales en sistemas con puente escuarato, se realizó un estudio comparativo de los aspectos estructurales y magnéticos de una serie de sistemas con el puente Cu— $\{\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4\}$ —Cu. Los parámetros más relevantes se recogen en la tabla 4.3.

En general se observa que en la mayoría de sistemas las interacciones son indetectables (en las condiciones de trabajo experimental) o débilmente antiferromagnéticas. Cabe destacar la existencia del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{bpcam})_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  que presenta un débil acoplamiento ferromagnético. Diferentes autores han abordado el análisis de las posibles correlaciones magneto-estructurales, destacando en este sentido los trabajos de C. E. Xanthopoulos *et al.*<sup>3d</sup> y R. Vicente *et al.*<sup>31</sup> En éste último, los datos

## Capítulo 4

analizados y los cálculos de DFT sugieren una posible correlación entre el valor de  $J$  y el ángulo  $C-O_{sq}-Cu$ . En la gráfica de la figura 4.11 se representan los valores de  $J$  frente al mencionado ángulo para los compuestos de los que conocemos los datos (todos ellos con configuración *anti*).

De la gráfica de la figura 4.12 (y pese a la significativa dispersión de los valores) se infiere un cierto paralelismo entre la tendencia observada en los valores de  $J$  y los estudios teóricos realizados por R. Vicente *et al.* En cualquier caso, el reducido número de sistemas caracterizados estructural y magnéticamente, así como la escasa intensidad de las interacciones observadas aconsejan prudencia a la hora de proponer correlaciones magneto-estructurales bien definidas.

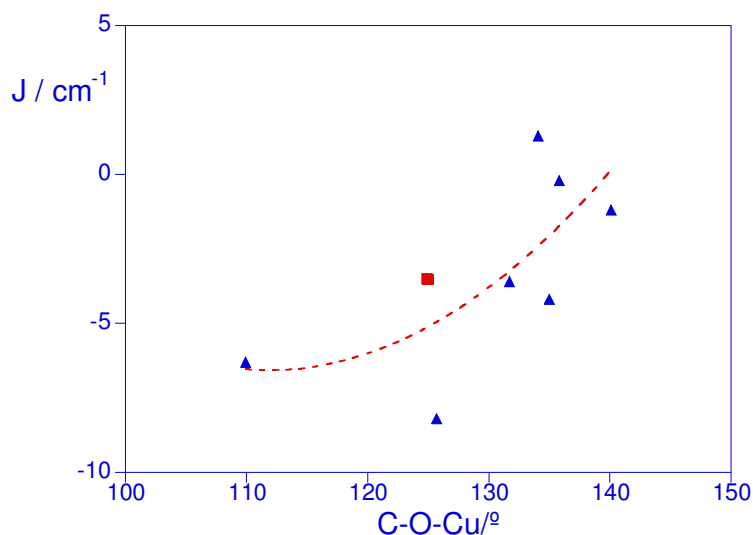


Figura 4.12. Representación de  $J$  ( $cm^{-1}$ ) frente al ángulo  $C-O_{sq}-Cu$  ( $^{\circ}$ ) para sistemas con puente  $Cu-\{\mu_{1,3}-C_4O_4\}-Cu$  ( $\blacksquare [Cu(HBIMAM)Cl(\mu_{1,3}-C_4O_4)]_n \cdot nH_2O$ ).



Tabla 4.3. Parámetros estructurales y magnéticos relevantes en complejos de Cu(II) pentacoordinado con puentes  $\mu_{1,3}$ -C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

Compuesto <sup>a</sup>	O <sub>12</sub> <sup>b</sup>	Cu <sub>n</sub>	Cu-O <sub>12</sub> /Å	Geom. <sup>c</sup>	τ (%)	δ/Å	d <sub>(Cu-Cu)</sub> /Å	C-O-Cu/ <sup>d</sup>	J/cm <sup>3</sup>	Ref
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.933	PBC	14	0.020	7.69	129.8	~ 0	3d
[Cu <sub>2</sub> (terpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.946	PBC	8	0.061	7.47	131.7	-3.6	3d
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )]	ec	CuBrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.964	PBC	23	0.060	7.65	g	~ 0 <sup>e</sup>	22
Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](C <sub>6</sub> O <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.965	PBC	4	0.020	7.47	g	~ 0	13
[Cu <sub>2</sub> (bpcam) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )]	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.923	PBC	14	0.082	7.83	g	~ 0	14
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O	2.005	PBC	15	0.058	7.31	g	-8.6	15
[Cu <sub>2</sub> (apox) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.951	PBC	14	0.064	7.98	g	g	16
[Cu <sub>2</sub> (TPA) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ax	CuN <sub>2</sub> O	1.944	BPT	89	0.060	7.58	125.7	-8.2	3p
[Cu <sub>2</sub> (MeDPA) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.964	OTA	-	0.078	8.00	140.1	-1.2	3p
[Cu <sub>2</sub> (pmedien) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.973	PBC	11	0.042	7.91	135.0	-4.2	3m
[Cu <sub>2</sub> (L)(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1.33H <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.988	PBC	37	-	6.91	109.9	-6.3	3n
[Cu <sub>2</sub> (bpcam) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.934	OTA	-	0.028	7.82	134.1	+1.3	4
[Cu <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(pmdien) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.934	PBC	11	g	7.93	135.8	-0.2	17
[Cu <sub>2</sub> (mpym)(H <sub>2</sub> O)](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	ec	CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.999	BPT	70	0.081	7.86	g	~ 0	18
[Cu(HBIMAM)Cl(μ <sub>1,3</sub> -C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )] <sub>n</sub> ·nH <sub>2</sub> O	ec	CuClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.020 <sup>f</sup>	PBC	41	0.018 <sup>f</sup>	7.67 <sup>f</sup>	124.9 <sup>f</sup>	-3.5	

<sup>a</sup>H<sub>2</sub>apox = N,N'-bis(3-aminopropil)oxamida; bipy = 2,2'-bipiridina; bpcam = bis[2-(2-pentametilietilen)terpiamina]; terpy = 2,2',6,2''-terpiridina; TPA = tris[2-(piridilmetil)amina]; L = 1,3-bis[2-(piridilmetil)aminometil]benzeno; MeDPA = N-metabis[2-(piridilmetil)amina]; mpym = 4-metoxi-2-[5-metoxi-3-metil-1H-pirazol-1-yl]-5-metilpirimidina; pmedien = N,N,N'',N''-pentametilietilentríamina.

<sup>b</sup>Posición que ocupa el oxígeno coordinado del grupo C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> en el poliedro de coordinación del Cu(II) (ecuatorial o axial); -PBC = pirámide de base cuadrada, BPT = bipirámide trigonal, OTA = octaedro tetragonalmente alargado; <sup>c</sup>distancia metal-metal en el puente Cu-C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Cu; <sup>d</sup>θ = +0.86 K; <sup>e</sup>valores promedio; <sup>f</sup>valor no disponible.



**4.3. Bibliografía**

- 1 Recio, A.; Server-Carrió, J.; Escrivà, E.; Acerete, R.; García-Lozano, J.; Sancho, A.; Soto, L. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4075.
- 2 Cerioni, G.; Janoschek, R.; Rappoport, Z.; Tidwell, T. T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6212.
- 3 (a) van Ooijen, J. A. C.; Reedijk, J.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1184. (b) Soules, R.; Dahan, F.; Laurent, J.-P.; Casten, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 587. (c) Solans, X.; Aguiló, M.; Gleizes, A.; Faus, J.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 775. (d) Xanthopoulos, C. E.; Sigalas, M. P.; Katsoulos, G. A.; Tsipis, C. A.; Hajikostas, C. C.; Terzis, A.; Mentzafos, M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3743. (e) Castro, I.; Sletten, J.; Calatayud, M. L.; Julve, M.; Cano, J.; Lloret, F.; Caneschi, A. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4903. (f) Castro, I.; Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 811. (g) Alleyne, B. D.; Hall, L. A.; Hosein, H.-A.; Jaggernauth, H.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3845. (h) Hosein, H.-A.; Jaggernauth, H.; Alleyne, B. D.; Hall, L. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3716. (i) Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; Garcia-Lozano, J.; Escrivà, E.; Soto, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6832. (j) Manna, S. C.; Zangrando, A.; Ribas, J.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4497. (k) Ghosh, A. K.; Ghoshal, D.; Zangrando, E.; Ribas, J.; Chaudhuri, N. R. *Dalton Trans.* **2006**, 1554. (l) Vicente, R.; Cano, J.; Ruiz, E.; Massoud, S. S.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4648. (m) Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R.; Dickens, J. S. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 299. (n) Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R.; Louka, F. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *23*, 3709. (o) Zheng, B.; Dong, H.; Bai, J.; Li, Y.; Li, S.; Scheer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7778. (p) LeGuet, T.; Mautner, F. A.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Perkins, R. S.; Massoud, S. S. *Inorg. Chem. Comm.* **2009**,

## Capítulo 4

---

- 12, 321. (q) Erer, H.; Yes-ilel, O. Z.; Buyukgungor, O. *Polyhedron* **2010**, *29*, 1163.
- 4 Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Adams, H.; Thomas, J. A.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2292.
- 5 Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- 6 Mendoza-Alta, G.; Koolhaas, G. J. A. A.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 918.
- 7 Semmingsen, D.; Hollander, F. J.; Koetzle, F. T. J. *Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4405.
- 8 Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2th ed. Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- 9 Hathaway, B. J. *Struct. Bonding* **1984**, *57*, 55. (b) Youngme, S.; Phuengphai, P.; Pakawatchai, C.; Kongsaree, P.; Chaichit, N. *Acta Cryst.* **2008**, *B64*, 318.
- 10 Reinen, D.; Atanasov, M. *Chem. Phys.* **1989**, *136*, 27.
- 11 Brown, D. B.; Donner, J. A.; Hall, J. W.; Eilson, S. R.; Wilson, R. B.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2635.
- 12 Bonner, J. C.; Fischer, M. E. *Phys. Rev. A* **1964**, *135*, 640.
- 13 Bernardinelli, G.; Deguenon, D.; Soules, R.; Castan, P. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1158.
- 14 Castro, I.; Faus, J.; Julve, M.; Journaux, Y.; Sletten, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2533.
-

- 15 Castro, I.; Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 173.
- 16 Castro, I.; Calatayud, M. L.; Sletten, J.; Julve, M.; Lloret, F. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie* **2001**, *4*, 235.
- 17 Massoud, S. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R.; Dickens, J. S. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 299.
- 18 Benetó, M.; Soto, L.; García-Lozano, J.; Escrivà, E.; Legros, J.-P.; Dahan, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1057.



**5**

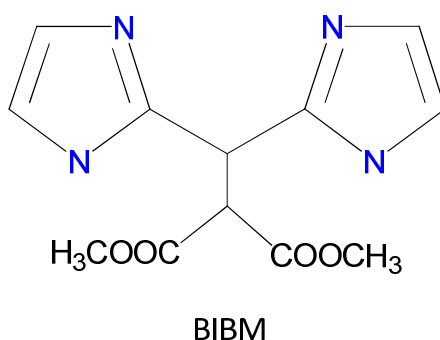
**Estudio del sistema  
Cu(II)-BIBM-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**





**5.1. El BIBM como ligando bidentado.**

El BIBM, bis(2-imidazolil)bis(metoxicarbonil)metilmetano, es un ligando bis-imidazólico funcionalizado con dos grupos carboxilato esterificados con grupos metilo. La baja basicidad de éstos últimos ( $pK_b(\text{—CO}_2\text{R}) \approx 21.5^1$ ) induce a pensar que el BIBM previsiblemente se comportará esencialmente como ligando bidentado a través de los nitrógenos imidazólicos. Esta relativa restricción en su capacidad coordinante lo convierte en un buen candidato para su utilización como ligando *periférico* en sistemas de baja dimensionalidad combinado con la utilización de pequeños ligandos puente multiatómicos. Con el fin de confirmar su comportamiento coordinante se procedió a aislar y caracterizar la especie  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2]^{2+}$ .



**5.2. Caracterización del compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$** **5.2.1. Descripción de la estructura cristalina.**

La estructura cristalina del compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$  está constituida por entidades catiónicas complejas  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2]^{2+}$  y aniones perclorato. La interacción entre las mencionadas especies a través de enlaces de hidrógeno, junto con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos imidazol, sustenta la formación del entramado tridimensional. La figura 5.1 muestra las entidades  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2]^{2+}$  incluyendo el esquema de numeración atómica utilizado. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 5.1.

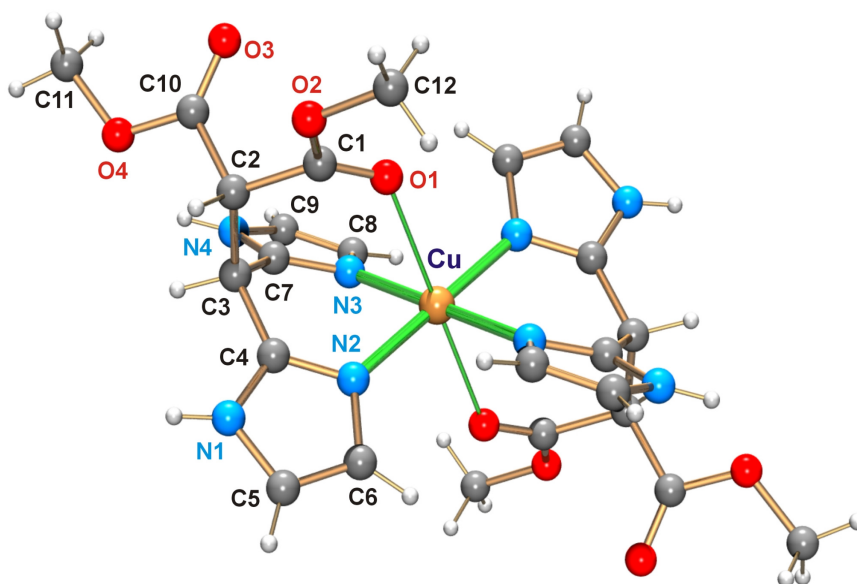


Figura 5.1. Estructura de las entidades catiónicas  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2]^{2+}$ .

Tabla 5.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$ .

<i>Esfera de coordinación de los iones Cu(II)</i>			
Cu–N(2)	2.010(3)	Cu–N(3)	1.984(3)
Cu–O(1)	2.514(3)		
N(3)–Cu–N(2)	87.7(1)	N(2)–Cu–O(1)	85.0(1)
N(3)–Cu–O(1)	85.1(1)	N(3)–Cu–N(2 <sup>1</sup> )	92.3(1)
N(3)–Cu–O(1 <sup>1</sup> )	94.9(1)	N(2)–Cu–O(1 <sup>1</sup> )	95.0(1)
<i>Grupos perclorato</i>			
Cl–O(8)	1.396(3)	Cl–O(6)	1.399(3)
Cl–O(7)	1.431(3)	Cl–O(5)	1.433(3)
O(8)–Cl–O(6)	110.8(2)	O(8)–Cl–O(7)	107.8(2)
O(6)–Cl–O(7)	109.5(2)	O(8)–Cl–O(5)	109.7(2)
O(6)–Cl–O(5)	110.5(2)	O(7)–Cl–O(5)	108.4(2)

Las moléculas de BIBM están dispuestas de modo centrosimétrico alrededor de los iones Cu(II) y se coordinan al mismo a través de dos átomos de nitrógeno del imidazol y -de manera mucho más débil- de un oxígeno de un grupo carbonilo, actuando formalmente como ligando tridentado [NNO]. Podría considerarse un comportamiento coordinante similar a la de un ligando tipo heteroescorpionato, aunque con una de las interacciones marcadamente más débil. La esfera de coordinación del centro metálico adopta una geometría octaédrica elongada tetragonalmente (cromóforos  $\text{CuN}_4\text{O}_2$ , modo de coordinación 4+2). El plano basal del octaedro está formado por cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a otros tantos anillos de imidazol, con distancia de enlace Cu–N promedio de 2.00 Å, similares a las observadas en otros cromóforos *trans*- $\text{CuN}_4\text{O}_2$  con átomos de

## Capítulo 5

nitrógeno de imidazol en posiciones ecuatoriales<sup>2-7</sup>. Las posiciones axiales están ocupadas por dos átomos de oxígeno de sendos carbonilos, con una distancia Cu-O de 2.514(2) Å. El parámetro de tetragonalidad  $T$  (definido como la longitud de enlace media Cu-N<sub>eq</sub> en el plano dividida entre la longitud media de las longitudes de enlace Cu-O<sub>ax</sub>) es igual a 0.80, valor similar al observado en varios cromóforos CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> de complejos de cobre(II) hexacoordinado con cuatro nitrógenos pertenecientes a anillos de imidazol como ligandos en el plano basal y oxígenos coordinados más débilmente en las posiciones apicales<sup>4-7</sup>.

Por lo que respecta a las moléculas de BIBM, el conjunto de parámetros moleculares es similar a los descritos previamente en ligandos relacionados (ver capítulos 3 y 4). Como es habitual, los anillos de imidazol son prácticamente planares (desviación máxima de 0.003 Å) formando un ángulo diedro de 44.8(1)°.

La presencia en las entidades [Cu(BIBM)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> de únicamente dos grupos H-dadores (NH) junto con la ausencia de moléculas de agua de cristalización conforman un entramado de enlaces de hidrógeno relativamente simple (tabla 5.2).

Tabla 5.2. Enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(BIBM)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

X-H...Y (Å)	X-H (Å)	X...Y (Å)	H...Y (Å)	∠X-H...Y (°)
N(1)-H(1)...O(5)	0.86	2.45(4)	1.96	144.5
N(4)-H(4)...O(8 <sup>II</sup> )	0.86	3.009(4)	2.32	137.0

Operaciones de simetría:  $II -x-1, -y, -z-1$

Los enlaces N-H...O generan cadenas  
...[Cu(BIBM)<sub>2</sub>]...OCIO<sub>3</sub>...[Cu(BIBM)<sub>2</sub>]  
que discurren  
aproximadamente paralelas a la dirección [1,0,1] (figura 5.2). Las

interacciones aromáticas entre los anillos imidazol de cadenas vecinas (OFF,  $d_c = 4.80 \text{ \AA}$ ,  $d_p = 3.71$ ,  $\gamma = 39.1$ ) conducen a estabilizar la estructura bidimensional.

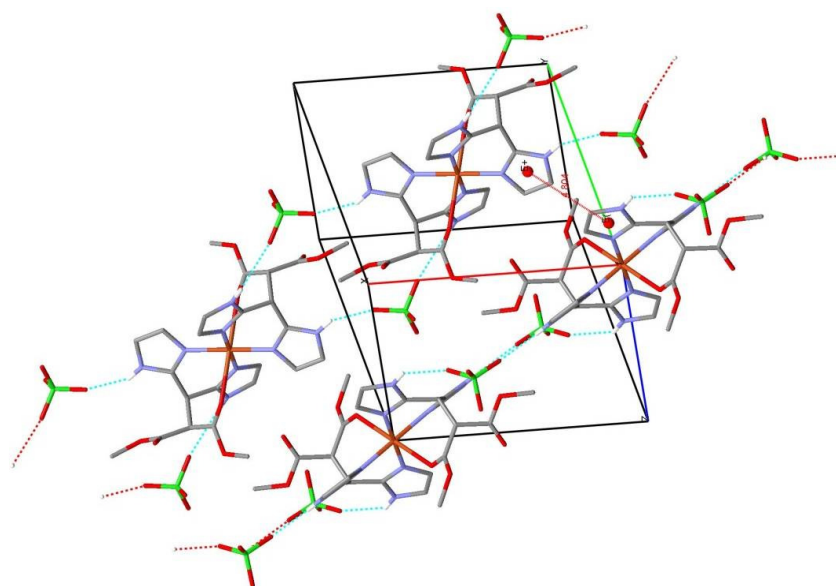


Figura 5.2. Estructura bidimensional en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$  mostrando la extensión de la red de enlaces de hidrógeno y las interacciones  $\pi-\pi$ .

### 5.2.2. Caracterización espectroscópica.

El espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$  en la región visible presenta una banda ancha centrada a  $18.100 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. La posición del máximo es consistente con la presencia de cromóforos  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  con una geometría octaédrica distorsionada tetragonalmente, y es similar a la descrita para otros complejos de cobre(II) con imidazol en los que el cobre se encuentra en cromóforos *trans*- $\text{CuN}_4\text{O}_2$  octaédricos alargados.<sup>6,8</sup>

El espectro de Resonancia de Espín Electrónico en banda Q a temperatura ambiente del compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$  muestra una señal de tipo axial con el acoplamiento hiperfino resuelto en la parte paralela del espectro ( $g_{\parallel} = 2.23$ ,  $g_{\perp} = 2.04$ ,  $A_{\parallel} = 188 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Al bajar la temperatura no se observan modificaciones significativas de la señal, permaneciendo los valores de los parámetros  $g$  y  $A$  prácticamente inalterados. Los datos de espectroscopía electrónica y de RSE obtenidos son consistente con la presencia de iones el ión  $\text{Cu}(\text{II})$  en un entorno tetragonalmente distorsionado (estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$ ).<sup>7</sup>

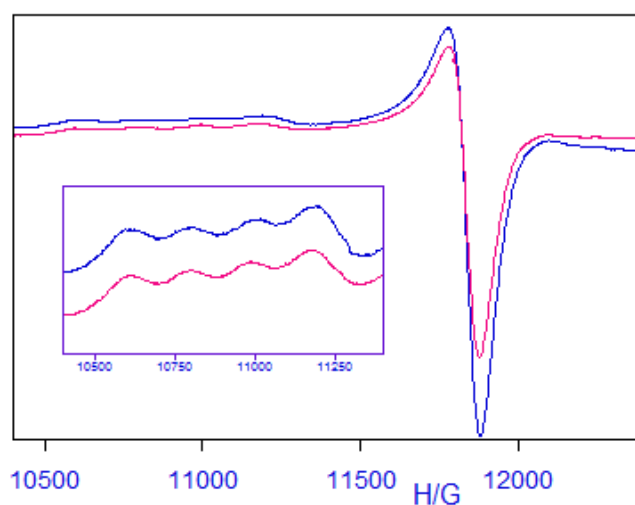


Figura 5.3. Espectro de RSE (banda Q) sobre muestra policristalina de  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$  a 290 K (—) y 120 K (---).

<sup>7</sup> En el capítulo 7 se realiza una discusión comparativa de los diversos sistemas descritos en la presente memoria que presentan cromóforos  $\text{trans-CuN}_4\text{O}_2$

### 5.3. El anión oxalato como ligando puente

Es considerable el número de sistemas oligo- y polinucleares con ligandos puente oxalato (o relacionados, como oxamido, oxamato, tiooxalato) estudiados y caracterizados en las últimas décadas. Sin duda a ello ha contribuido la versatilidad del anión oxalato para conectar dos o más centros metálicos<sup>9-11</sup> y su probada eficacia en la propagación de las interacciones magnéticas. En la figura 5.4 se muestran los modos de coordinación más frecuentes del grupo oxalato cuando actúa como ligando puente entre dos iones metálicos. En dicho esquema se ha incluido la notación propuesta por S. G. Harris<sup>8</sup> para la descripción de los modos de coordinación de ligandos con un comportamiento muy versátil, como es el caso del anión oxalato. De los cuatro modos incluidos en el esquema el primero de ellos [bis(bidentado)] es, con diferencia, el más frecuentemente observado en sistemas dinucleares en los que el grupo oxalato actúa como ligando puente.

Sin embargo, y pese a la cantidad de información disponible, continúa siendo una cuestión de gran interés (y parcialmente no resuelta) el análisis de las correlaciones que pueden establecerse entre la naturaleza e intensidad de las interacciones magnéticas observadas y los diversos parámetros estructurales y topológicos de los sistemas caracterizados<sup>12-16</sup>. En general la propagación de la interacción de canje se muestra extraordinariamente sensible a las

---

<sup>8</sup> El modo de coordinación se representa por la notación  $X.Y_1Y_2Y_3...Y_n$ , donde  $X$  es el número total de centros metálicos unidos al ligando, y cada valor de  $Y$  representa el número de átomos metálicos unidos a los diferentes átomos dadores<sup>17</sup>. En nuestro caso los cuatro átomos de oxígeno se han ordenado en el sentido de las agujas del reloj.

modificaciones en la esfera de coordinación de los iones metálicos, a la orientación relativa de los orbitales magnéticos y evidentemente al modo de coordinación que presente el grupo oxalato. En la última parte del presente capítulo se analizan y discuten las posibles correlaciones magneto-estructurales en sistemas dinucleares de cobre(II) con puentes oxalato  $\mu_{1,2,3,4}$  y  $\mu_{1,2,3}$ .

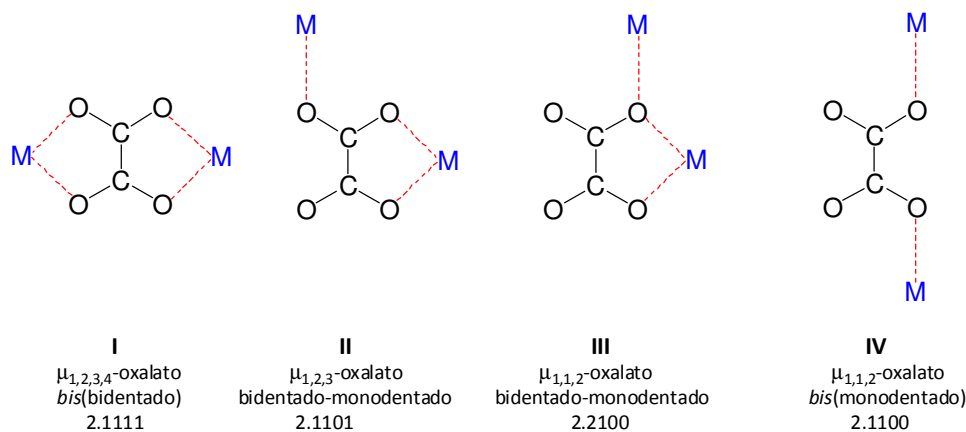
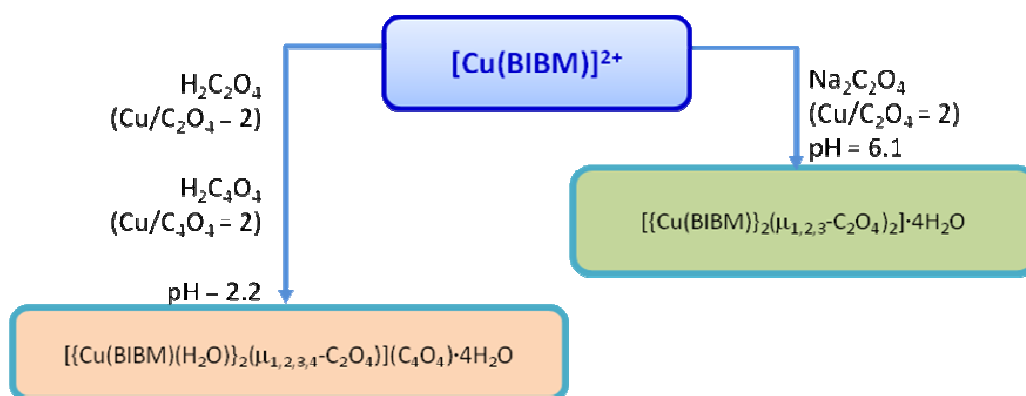


Figura 5.4. Modos de coordinación más frecuentes del anión oxalato como ligando puente.

La utilización del BIBM como ligando periférico y el grupo oxalato como ligando puente ha posibilitado la obtención de dos compuestos dinucleares con puentes y  $\mu$ -1,2,3-oxalato,  $(\text{Cu}[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  y  $\mu$ -1,2,3,4-oxalato  $([\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . Las condiciones de la estrategia de síntesis en cada caso se reflejan en el esquema adjunto.





## 5.4. Caracterización del compuesto $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 5.4.1. Caracterización estructural.

La estructura cristalina del compuesto  $[\{\text{Cu}_2(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  puede considerarse constituida en primera aproximación por entidades neutras  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{BIBM})]$  y moléculas de agua. El comportamiento como ligando puente bidentado-monodentado de los grupos oxalato conecta dos a dos de dichas especies dando lugar a la formación de entidades dinucleares centrosimétricas  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$ . Una extensa red de enlaces de hidrógeno (con implicación de las moléculas de agua de cristalización), así como interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol, dan origen al entramado tridimensional. En la figura 5.5 se representa la estructura molecular de las entidades dinucleares mencionadas.

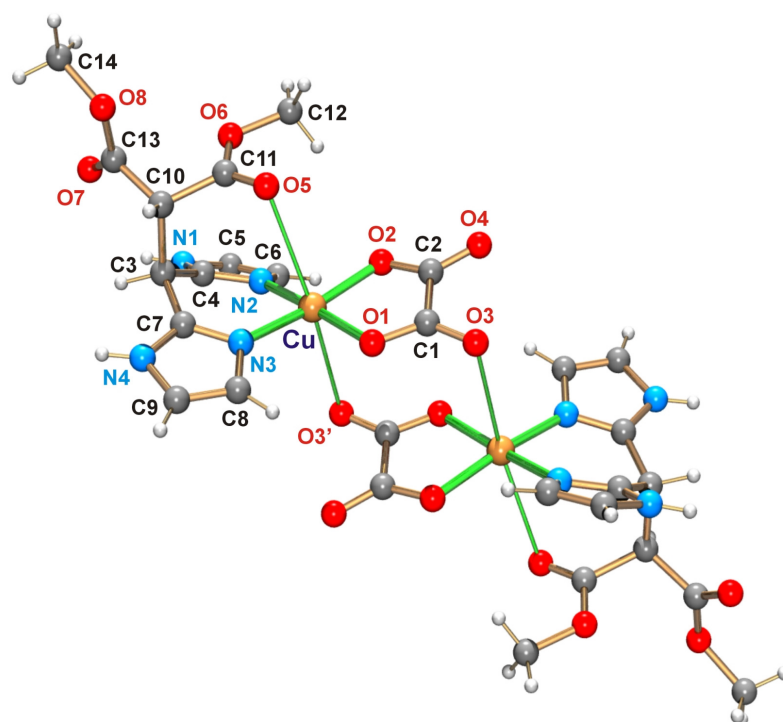


Figura 5.5. Estructura de las entidades  $[Cu(BIBM)]_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2$

El poliedro de coordinación de los iones Cu(II) puede describirse aproximadamente como un octaedro alargado (coordinación 4+2, cromóforos  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}_2'$ ). Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos átomos de oxígeno (pertenecientes a un grupo oxalato) y dos átomos de nitrógeno (de los anillos imidazol del BIBM), siendo las distancias Cu-N y  $\text{Cu-O}_{\text{eq}}$  similares a las descritas en sistemas relacionados<sup>5</sup>. Los cuatro átomos que ocupan las posiciones ecuatoriales no son coplanares, mostrando una ligera –aunque significativa– distorsión tetraédrica. Así, los átomos N2 y O1 están desplazados en el mismo sentido respecto del plano medio (0.133(3)

Å y 0.139(3) Å respectivamente), mientras que N3 y O2 lo están en el sentido contrario (0.141(3) Å y 0.190(3) Å respectivamente). El átomo de cobre se sitúa aproximadamente en el plano medio, desplazándose del mismo sólo 0.001(1) Å hacia O3<sup>1</sup>.

Tabla 5.3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

<i>Esfera de coordinación del cobre</i>			
Cu–O(1)	1.954(2)	Cu–N(2)	1.960(2)
Cu–O(2)	1.929(2)	Cu–N(3)	1.956(2)
Cu–O(5)	2.892(2)	Cu–O(3 <sup>1</sup> )	2.876(2)
O(1)–Cu–O(2)	84.5(1)	O(2)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	89.2(1)
O(1)–Cu–N(2)	171.6(1)	N(2)–Cu–N(3)	91.3(1)
O(1)–Cu–N(3)	92.8(1)	N(2)–Cu–O(5)	83.2(1)
O(1)–Cu–O(5)	104.7(1)	N(2)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	85.0(1)
O(1)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	87.1(1)	N(3)–Cu–O(5)	80.2(1)
O(2)–Cu–N(2)	92.8(1)	N(3)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	100.7(1)
O(2)–Cu–N(3)	169.5(1)	O(5)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	168.1(1)
O(2)–Cu–O(5)	90.8(1)		
<i>Anión oxalato</i>			
O(1)–C(1)	1.272(4)	O(4)–C(2)	1.217(4)
O(2)–C(2)	1.276(4)	C(1)–C(2)	1.528(5)
O(3)–C(1)	1.234(4)		
O(3)–C(1)–O(1)	125.4(4)	O(4)–C(2)–O(2)	126.2(4)
O(3)–C(1)–C(2)	119.5(3)	O(4)–C(2)–C(1)	118.9(3)
O(1)–C(1)–C(2)	115.1(3)	O(2)–C(2)–C(1)	115.0(3)

*Operador de simetría: 1 –x, –y, –z+1.*

La hexacoordinación se alcanza a través de débiles interacciones con sendos átomos de oxígeno O5 (de un grupo carboximetil) y O3<sup>l</sup> de un grupo oxalato que se halla coordinado a un ión cobre(II) vecino, estando ambos átomos metálicos relacionados por un centro de simetría. La distancia promedio Cu-O<sub>ax</sub> es marcadamente superior a las distancias Cu-O<sub>eq</sub> (valores promedio de 2.88 y 1.94 Å, respectivamente) conduciendo a una pronunciada distorsión tetragonal del octaedro (parámetro de tetragonalidad T = 0.67). De acuerdo con el criterio establecido por Hathaway<sup>6</sup> los átomos O5 y O3<sup>l</sup> pueden considerarse como semicoordinados. La topología de los cromóforos CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' es similar a la descrita en diferentes sistemas donde el grupo oxalato actúa en un modo bidentado-monodentado con entornos de coordinación para el ión Cu(II) 4+2\* o 4+1+1 (véase el apartado 5.7).

El grupo oxalato no es plano, mostrando desviaciones de los diferentes átomos de hasta 0.124 Å respecto del plano medio. Esta distorsión suele asociarse con el giro alrededor del enlace C1-C2, lo que provoca en nuestro caso que el ángulo diedro entre los planos O1-C1-O3 y O2-C2-O4 no sea de 0° sino de 9.2(4)°. Distorsiones semejantes se han observado en grupos oxalato bidentados o bidentado-monodentados. Las distancias C-O (tabla 5.3) siguen la secuencia C-O<sub>coord</sub> > C-O<sub>semi-coord</sub> > C-O<sub>no-coord</sub>, lo cual está en acuerdo con la polarización de la densidad de carga hacia los átomos de oxígeno coordinados a los iones metálicos. Además ha de señalarse que los átomos O3 (semicoordinado) y O4 (no coordinado) están implicados en enlaces de hidrógeno.

Por lo que respecta a las moléculas de BIBM, el conjunto de parámetros moleculares es similar a los descritos previamente en ligandos relacionados (capítulos 3 y 4). El hecho más significativo es,

junto a la práctica planaridad de los núcleos imidazólicos (desviación máxima de 0.003 Å), el valor relativamente bajo del ángulo diedro que forman ambos anillos (35.3(2)°).

Las entidades dimeras descritas están conectadas entre sí a través de un entramado de enlaces de hidrógeno. En la tabla 5.4 se recogen los más significativos. Los grupos N4—H de cada entidad dinuclear actúan como dadores hacia los átomos O3 y O4 de entidades dimeras vecinas en la dirección de *b*, (líneas de color azul en la figura 5.6) formando cadenas a lo largo de dicha dirección con distancias Cu—Cu<sup>III</sup> de 9.916(1) Å. A su vez, estas cadenas están conectadas mediante un entramado de enlaces de hidrógeno en el que se hallan implicadas ambas moléculas de agua (O9 y O10). La molécula O9 actúa simultáneamente como aceptor de hidrógeno respecto del grupo N1—H y de la molécula de agua O10 (líneas de color naranja en la figura 5.6).

Tabla 5.4. Enlaces de hidrógeno en el compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

X—H...Y (Å)	X—H (Å)	X...Y (Å)	H...Y (Å)	∠X—H...Y (°)
O(10)—H(10A)...O(3 <sup>II</sup> )	0.89	2.766(4)	1.96	149
O(10)—H(10B)...O(9)	0.91	2.851(7)	2.07	143
N(1)—H(1)...O(9)	0.86	2.804(4)	1.96	169
N(4)—H(4)...O(4 <sup>III</sup> )	0.86	3.009(4)	2.32	137
N(4)—H(4)...O(3 <sup>III</sup> )	0.86	2.973(4)	2.25	142

Operadores de simetría: II  $x+1, y+1, z$ ; III  $x, y+1, z$ .

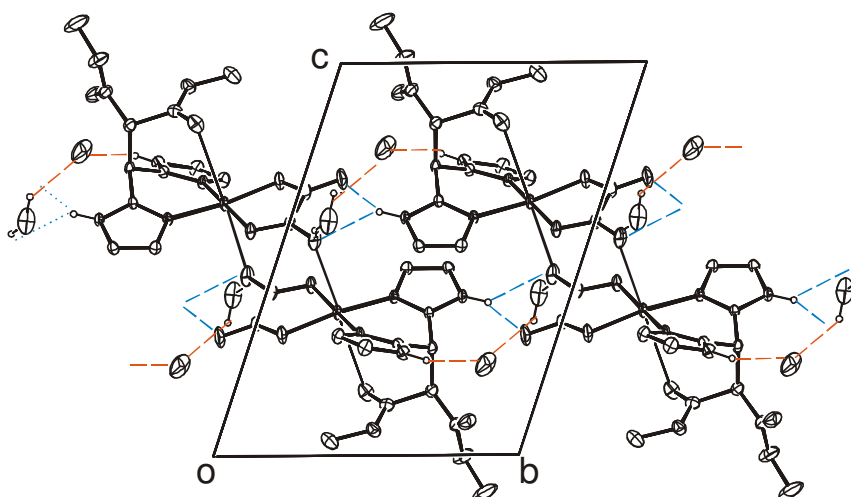


Figura 5.6. Empaquetamiento cristalino de  $[\{Cu(BIBM)\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Simultáneamente, esta segunda molécula de agua actúa como dador de hidrógeno hacia el átomo de oxígeno semicoordinado (O3) de una unidad  $[Cu(BIBM)(C_2O_4)]$  vecina (distancia Cu-Cu<sup>II</sup> de 13.68(3) Å). La superposición de ambos entramados conduce a la formación de una estructura bidimensional en el plano *ab* donde las entidades dinucleares  $[\{Cu(BIBM)\}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$  se hallan unidas a través de interacciones N-H...O. El empaquetamiento cristalino se completa con la participación de los anillos imidazol en interacciones  $\pi\text{-}\pi$  entre las capas, con las distancias entre los planos de los heterociclos entre 3.6 y 4.3 Å.

#### 5.4.2. Caracterización espectroscópica.

El espectro de reflectancia difusa muestra una ancha banda de absorción centrada a aproximadamente 16900 cm<sup>-1</sup>, siendo la

posición del máximo consistente con la presencia de cromóforos  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}_2'$  distorsionados tetragonalmente<sup>18,19</sup>. Junto a ésta también se observan dos absorciones de mayor intensidad y energía a aproximadamente  $31000$  y  $36000\text{ cm}^{-1}$ , que pueden atribuirse a transiciones de transferencia de carga desde el sistema  $\pi$  de los grupos imidazol a los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los iones  $\text{Cu(II)}$  (centrada a  $31000\text{ cm}^{-1}$ ) y transiciones internas de ligando  $\pi \rightarrow \pi^*$  (centrada a  $36000\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>20</sup>

El espectro de Resonancia de Espín Electrónico (RSE) del compuesto  $[\{\text{Cu(BIBM)}\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (banda X, temperatura ambiente; figura 5.7) muestra una señal axial de notable anchura con valores de  $g_{\parallel} = 2.28_5$  y  $g_{\perp} = 2.04_5$  ( $g_m = 2.13$ ). No se observa estructura hiperfina, y la disminución de la temperatura hasta  $100\text{ K}$  no modifica significativamente la estructura del espectro. Los valores de  $g$  son los esperados para cromóforos  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}_2'$  donde el poliedro de coordinación del  $\text{Cu(II)}$  muestra una notable distorsión tetragonal, indicando un estado fundamental esencialmente  $d_{x^2-y^2}$ .

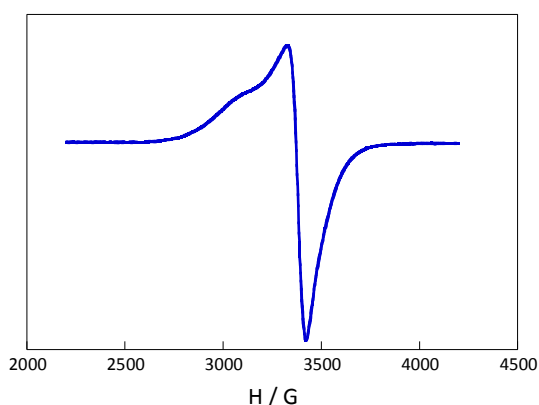
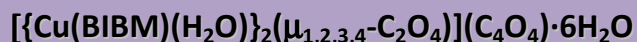


Figura 5.7. Espectro de resonancia electrónica del compuesto  $[\{\text{Cu(BIBM)}\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (banda X,  $T = 295\text{ K}$ ).

## 5.5. Caracterización del compuesto



### 5.5.1. Caracterización estructural.

La estructura de este compuesto está formada por entidades dinucleares centrosimétricas con puente oxalato  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$ , aniones escuarato como contraiones y moléculas de agua de cristalización. Una extensa red de enlaces de hidrógeno, en la que se hallan implicadas todas las especies aludidas es responsable –junto con las interacciones aromáticas– de la disposición supramolecular tridimensional. En la figura 5.8 se muestra una vista en perspectiva de la estructura dinuclear con el esquema de numeración atómica utilizado. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 5.5.

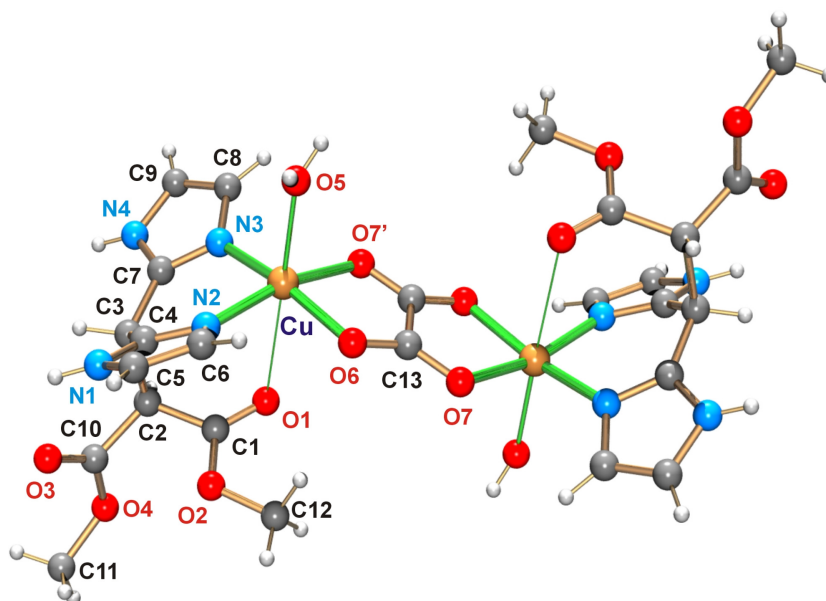


Figura 5.8. Estructura molecular de las entidades  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)]$



Tabla 5.5. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<i>Esfera de coordinación del cobre</i>			
Cu–O(6)	2.003(2)	Cu–N(2)	1.966(2)
Cu–O(7 <sup>l</sup> )	2.014(2)	Cu–N(3)	1.960(2)
Cu–O(5)	2.212(2)	Cu–O(1)	2.853(2)
O(5)–Cu–O(6)	95.7(8)	O(1)–Cu–O(7 <sup>l</sup> )	83.1(7)
O(5)–Cu–N(2)	98.3(8)	N(2)–Cu–N(3)	90.1(8)
O(5)–Cu–N(3)	96.0(8)	N(2)–Cu–O(6)	91.1(8)
O(7 <sup>l</sup> )–Cu–O(5)	95.0(8)	N(3)–Cu–O(6)	168.0(8)
O(1)–Cu–O(6)	87.4(7)	N(3)–Cu–O(7 <sup>l</sup> )	92.8(8)
O(1)–Cu–N(2)	83.9(7)	N(2)–Cu–O(7 <sup>l</sup> )	166.0(8)
O(1)–Cu–N(3)	80.8(7)	O(6)–Cu–O(7 <sup>l</sup> )	83.3(7)
O(1)–Cu–O(5)	176.2(8)		
<i>Anión oxalato</i>			
O(6)–C(13)	1.249(3)	C(13)–C(13 <sup>l</sup> )	1.531(5)
O(7)–C(13)	1.257(3)		
O(6)–C(13)–C(13 <sup>l</sup> )	117.1(3)	O(6)–C(13)–O(7)	126.0(2)
O(7)–C(13)–C(13 <sup>l</sup> )	116.9(3)		
<i>Anión escuarato</i>			
O(8)–C(14)	1.254(3)	C(14)–C(15)	1.448(4)
O(9)–C(15)	1.255(3)	C(14)–C(15 <sup>ll</sup> )	1.464(4)
O(8)–C(14)–C(15)	133.3(3)	O(9)–C(15)–C(14)	132.8(3)
O(8)–C(14)–C(15 <sup>ll</sup> )	136.7(3)	O(9)–C(15)–C(14 <sup>ll</sup> )	137.2(3)
C(15)–C(14)–C(15 <sup>ll</sup> )	90.0(2)	C(14)–C(15)– C(14 <sup>ll</sup> )	90.0(2)

Operaciones de simetría: I  $-x, -y, -z$  ; II  $-x, -y+1, -z+1$ .

Los dos átomos de cobre están unidos a través de un grupo oxalato bis-bidentado (separación metal-metal de 5.241(2) Å). La geometría del cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'\text{O}''$  se puede describir como un octaedro tetragonalmente alargado (4+1+1'). Las posiciones de coordinación ecuatoriales están ocupadas por sendos átomos de oxígeno del grupo oxalato puente, O(6) y O(7)<sup>1</sup> [(I) = -x,-y,-z] y dos átomos de nitrógeno de sendos anillos imidazol del ligando bidentado BIMB, N(2) y N(3). Las distancias Cu(II)-N(imidazol) son muy similares a las descritas en otros compuestos de cobre(II) con ligandos bis(imidazólicos) (capítulos 2, 3 y 4). Por otra parte, las distancias Cu-O(oxalato) y los correspondientes ángulos de enlace O-Cu-O en los anillos de cinco miembros del ligando oxalato bis-bidentado son igualmente similares a los descritos para otros complejos dinucleares de cobre(II) con puentes oxalato bis(bidentado).

Las posiciones axiales están ocupadas por una molécula de agua O(5) y un átomo de oxígeno de un grupo carboximetil, O(3), siendo ambas distancias C-O significativamente superiores a las halladas en las posiciones ecuatoriales. En particular, el átomo de oxígeno del grupo carbonilo debe considerarse semicoordinado, dado que la distancia Cu-O excede en aproximadamente 0.83 Å a las ecuatoriales. El parámetro de tetragonalidad del poliedro de coordinación es 0.76, consistente con una débil interacción entre los iones Cu(II) y los átomos con las posiciones apicales. Si bien el ángulo axial O(1)-Cu-O(5) es relativamente próximo a 180 Å, los ángulos X-Cu-Y (X, Y = N, O) varían apreciablemente (valores comprendidos entre 83.1° y 98.3°, indicando una distorsión apreciable de la simetría respecto de la octaédrica ideal. El plano ecuatorial alrededor del átomo de cobre muestra una pequeña distorsión tetraédrica: la desviación máxima respecto del plano medio es de 0.014(2) Å, con el átomo de cobre desplazado 0.216(2) Å hacia la molécula de agua.

Todos los parámetros relevantes para el BIBM son similares a los hallados en el compuesto descrito en el apartado anterior de este capítulo. Los anillos de imidazol son prácticamente planos (la máxima desviación hallada respecto del plano medio es de 0.004(3) Å) y el ángulo diedro entre los dos anillos de imidazol de cada ligando es 37.3(2)°. Los ángulos diedros entre los anillos de imidazol y el plano basal [CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] son 15.8(2)° y 18.8(3)° para [N(1)N(2)] y [N(3)N(4)], respectivamente.

El anión oxalato es *quasi*-planar, y está localizado el centro de inversión en mitad del enlace C(13)-C(13<sup>l</sup>). El ángulo diedro entre el puente oxalato y cada uno de los planos ecuatoriales del ión cobre (el denominado *ángulo de flexión*,  $\gamma$ , ver apartado 5.5) es 8.9(2)°, adoptando la unidad dinuclear una conformación *escalonada*. No obstante, a causa de la posición fuera del plano de los átomos de cobre, el grupo central [Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cu] es casi plano, con los átomos de cobre que se desvían 0.042(2) Å del plano [Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cu].

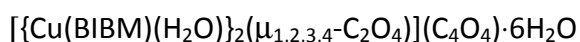
Los dianiones escuarato son esencialmente planos, siendo las desviaciones del plano medio inferiores a 0.061 Å. El parámetro de asimetría ( $\delta$ ) introducido en el capítulo 4 es  $\delta = 0.034$ , lo que pone de manifiesto una elevada simetría en los grupos C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.<sup>9</sup>

El empaquetamiento cristalino está inducido principalmente por el conjunto de enlaces de hidrógeno que se recogen en la tabla 5.6.

---

<sup>9</sup> Para una simetría ideal  $D_{4h}$ ,  $\delta = 0$ . En el caso de la molécula H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (simetría  $C_{2v}$ ) el valor calculado a partir de los datos experimentales es  $\delta = 0.221$  Å (ver capítulo 4)

Tabla 5.6. Enlaces de hidrógeno en el compuesto



X-H...Y (Å)	X-H (Å)	X...Y (Å)	H...Y (Å)	$\angle\text{X-H...Y}$ (°)
O(5)-H(5A)...O(9)	0.84	2.820(3)	2.03	156.3
O(5)-H(5B)...O(10 <sup>III</sup> )	0.88	2.796(4)	1.95	160.5
O(10)-H(10A)...O(11)	0.96	2.779(3)	1.82	175.8
O(10)-H(10B)...O(7 <sup>I</sup> )	1.00	3.174(3)	2.22	159.0
O(11)-H(11D)...O(8 <sup>IV</sup> )	1.04	2.999(3)	2.06	148.8
O(11)-H(11E)...O(9)	1.09	2.717(3)	1.62	177.1
O(12)-H(12D)...O(8 <sup>II</sup> )	0.82	2.708(3)	1.89	173.9
O(12)-H(12E)...O(11)	1.01	2.940(3)	2.03	149.4
N(1)-H(1)...O(12 <sup>V</sup> )	0.86	2.742(3)	1.90	165.5
N(4)-H(4)...O(8 <sup>VI</sup> )	0.86	2.886(3)	2.16	141.4

*Operadores de simetría: I -x,-y,-z; II -x,-y+1,-z+1; III x-1,y,z; IV x+1,y,z;*

*V x-1,y,z-1; VI -x,-y+1,-z*

El elevado número de grupos H-dadores y H-aceptores presentes en el cristal conduce a un entramado de enlaces de hidrógeno de notable complejidad. La estructura 3-D del cristal es por lo tanto el resultado de dicho entramado más la contribución (no despreciable) de las interacciones aromáticas. Si se prescinde, en primera instancia, de las moléculas de agua de cristalización, puede describirse de forma relativamente sencilla la formación de un entramado bidimensional. En primer lugar las entidades dinucleares  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$  están conectadas entre sí a través de interacciones aromáticas entre entidades vecinas. Estas interacciones son tanto del tipo OFF ( $d_c = 3.76 \text{ \AA}$ ) como EF ( $d_c = 4.35 \text{ \AA}$ ), y generan cadenas que discurren a lo largo del eje y (ver figura 5.8).

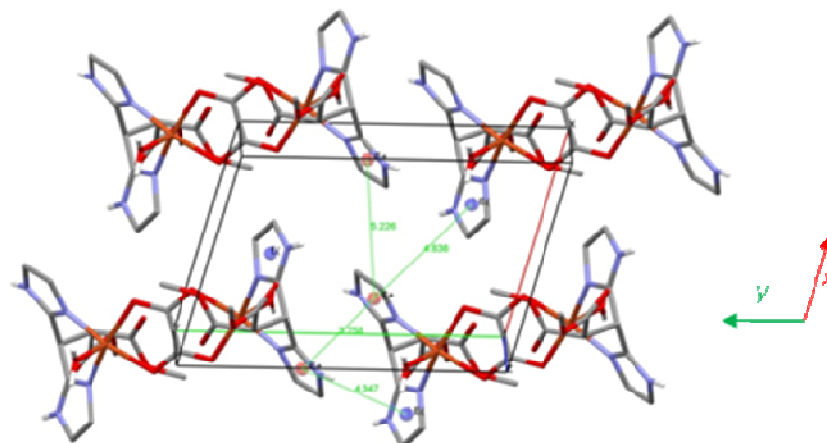


Figura 5.9. Interacciones aromáticas entre entidades  $[\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)]^{2+}$  a lo largo del eje  $y$ .

Las cadenas así formadas se conectan entre sí mediante enlaces de hidrógeno en los que participan los grupos escuarato no coordinados y moléculas de agua de cristalización. Los aniones  $[\text{C}_4\text{O}_4]^{2-}$  interactúan con cuatro entidades dinucleares de dos cadenas vecinas, a través de las interacciones  $\text{O}(5)\cdots\text{O}(9)$  y  $\text{N}(4)\cdots\text{O}(8^{\text{VI}})$  (ver tabla 5.6). De este modo se genera una estructura bidimensional con las capas aproximadamente paralelas al plano  $yz$ . En la figura 5.10 (a) se reproduce una proyección de dichas capas sobre el plano  $yz$ . Si se consideran las moléculas de agua de cristalización, el entramado de enlaces de hidrógeno en el que participan refuerza, por un lado, la estructura bidimensional descrita y por otro conecta las capas estabilizando la estructura 3-D. En la figura 5.10 (b) se reproduce el entramado 2-D descrito con inclusión de las moléculas de agua de cristalización. Por su parte en la figura 5.11 se visualiza la interacción entre las mencionadas capas mediante la interacción con las moléculas de agua de cristalización *intercaladas*. La cohesión entre

## Capítulo 5

capas se ve reforzada por interacciones aromáticas entre anillos imidazol a lo largo del eje x (en rojo en la figura 5.9), si bien en principio parecen ser menos intensos ( $4.64 < d_c < 5.23 \text{ \AA}$ ) que los que generan la estructura 1-D entre las unidades dinucleares.

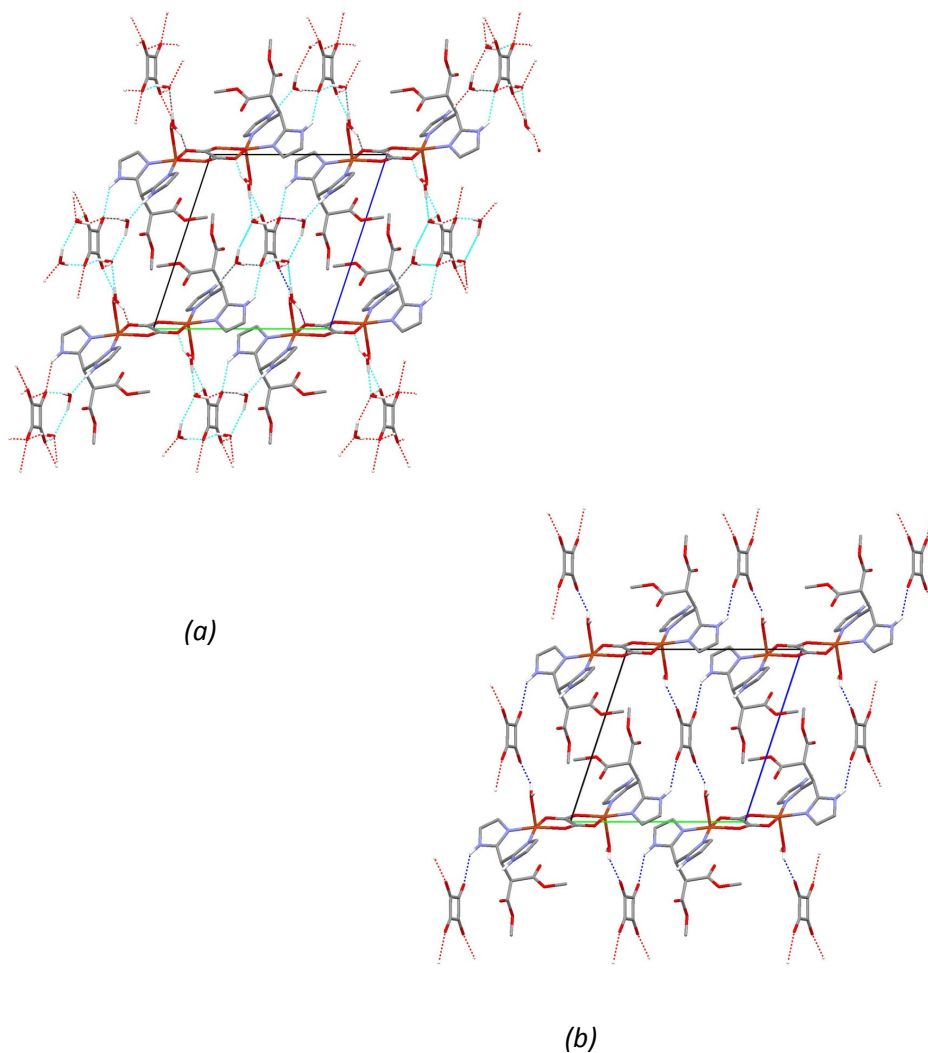


Figura 5.10. Estructura bidimensional generada por las interacciones no covalentes en el compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Proyecciones sobre yz: a) omitiendo las moléculas de agua de cristalización. b) Incluyendo dichas moléculas.

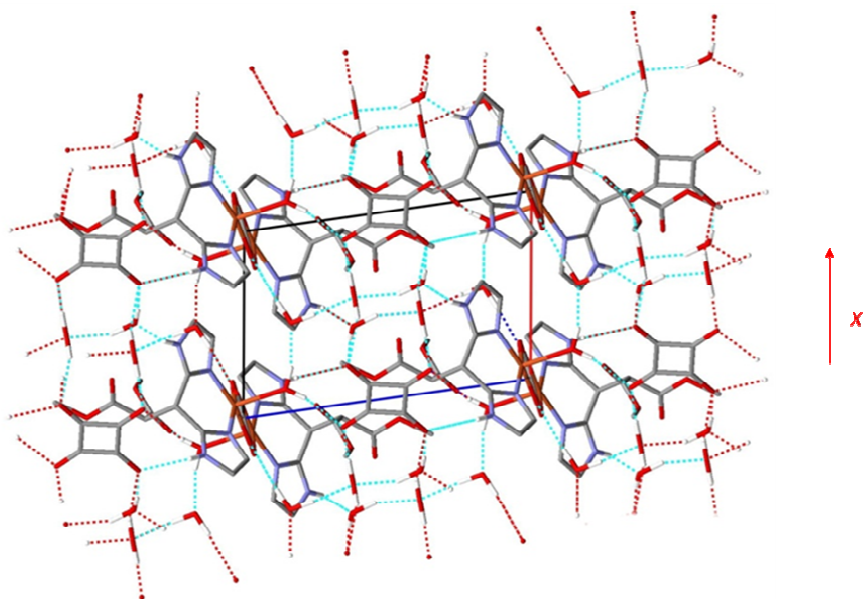


Figura 5.11. Entramado 3-D generado por interacción entre capas en el compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.5.2. Caracterización espectroscópica.

El espectro de reflectancia difusa del compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  muestra una banda de absorción ancha en la región visible, con un máximo centrado aproximadamente en  $16600\text{ cm}^{-1}$ , lo que es consistente con la presencia de cromóforos  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'\text{O}''$ .<sup>7,1,19</sup>

El espectro RSE sobre muestras policristalinas a temperatura ambiente (banda-Q; figura 5.12) muestra una señal axial ancha (con ausencia de estructura hiperfina) y valores de  $g_{\parallel} = 2.28$  y  $g_{\perp} = 2.07$  ( $g_{\text{medio}} = 2.14$ ). Los valores de  $g$  están en buen acuerdo con los esperados para cromóforos  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'\text{O}''$ , indicando un estado fundamental básicamente  $d_{x^2-y^2}$  para los iones  $\text{Cu}(\text{II})$ .

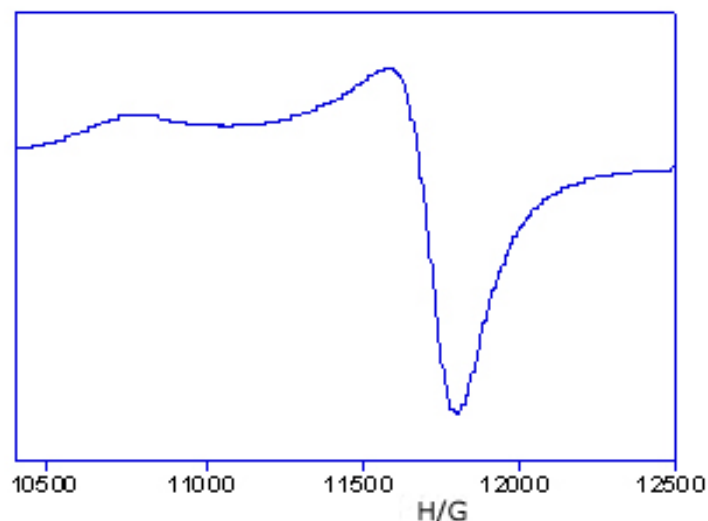


Figura 5.12. Espectro de RSE del compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (banda Q) a temperatura ambiente.

### 5.6. Comportamiento magnético de los compuestos dinucleares caracterizados.

Los datos de la susceptibilidad magnética del compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se ajustan razonablemente a la ley de Curie-Weiss ( $\chi = C/(T-\theta)$ ) con  $C = 0.429 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y  $\theta = -0.12 \text{ K}$ . Del valor de la constante de Curie ( $C = N\beta^2 g^2 S(S+1)/3k$ ) se deduce para  $S = 1/2$  un valor de  $g = 2.14$ , en excelente acuerdo con el inferido a partir del espectro de RSE. En la figura 5.13 se representa la variación del producto de  $\chi_M T$  frente a la temperatura. Como puede observarse  $\chi_M T$  se mantiene constante (dentro del margen de error experimental) desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 10 K, temperatura por debajo de la cual se observa una ligera –pero significativa– disminución. Así, el valor del momento magnético



efectivo varía desde  $\mu_{\text{ef}} = 1.86 \mu_{\text{B}}$  observado a 10 K hasta  $\mu_{\text{ef}} = 1.80 \mu_{\text{B}}$  a 1.8 K (valores por Cu(II)) indicando la presencia de interacciones antiferromagnéticas muy débiles.

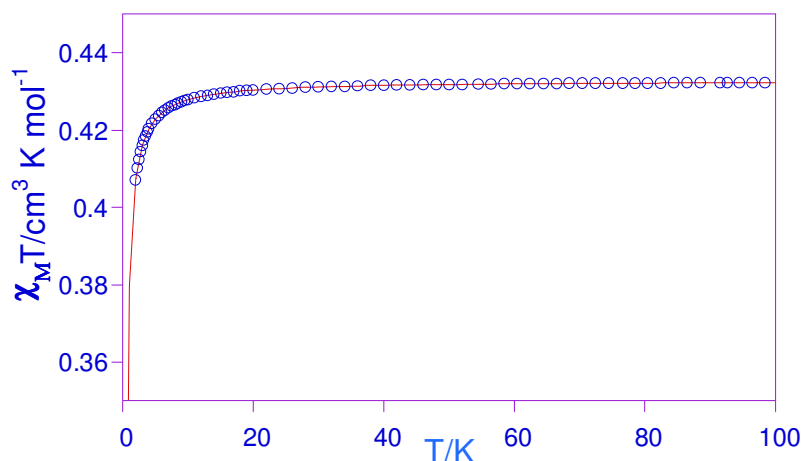


Figura 5.13. Variación del producto  $\chi_M T$  del  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  frente a la temperatura.

La estructura molecular y cristalina previamente descrita en el apartado 5.4.1. sugiere que las únicas interacciones magnéticas significativas deben ser las que se establecen en las entidades dinucleares  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$  a través de los puentes oxalato. Cualquier interacción interdímeros mediatizada por la red de enlaces de hidrógeno puede en principio descartarse, dada la gran distancia Cu...Cu. Esta suposición se ve respaldada si se aplica la función límite propuesta por Coffman y Buetter<sup>21</sup> para las interacciones antiferromagnéticas de largo alcance. Dicha función viene dada por la expresión  $-2J = 1.35 \cdot 10^7 e^{-1.8r}$ , siendo  $r$  la distancia total a través de la hipotética vía de propagación de la interacción. En el compuesto

$[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  el mínimo valor de  $r$  a través de las interacciones no covalentes es de aproximadamente 12 Å, lo que implicaría valores absolutos de  $2J$  inferiores a  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta estas consideraciones, es plausible considerar -desde el punto de vista magnético- al compuesto estudiado constituido por entidades dinucleares  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2]$  sin interacción apreciable entre ellas. Consecuentemente el comportamiento magnético puede describirse mediante las expresiones correspondientes a sistemas dímeros. Dado que en cualquier caso la intensidad de las interacciones debe ser muy baja ( $|J| \sim g\mu_B H < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) hemos considerado oportuno ajustar los datos a la expresión [5.1] derivada del Hamiltoniano de canje para un par acoplado de iones  $S = \frac{1}{2}$  con consideración del campo externo<sup>22</sup>

$$\chi = [Ng\mu_B \sinh(g\mu_B H/kT)] \{H[\exp(-2J/kT) + 2\cosh(g\mu_B H/kT) + 1]\}^{-1} + N\alpha$$

[5.1]

Los datos experimentales  $\chi T$  se han ajustado a dicha expresión (fijando el valor de  $g = 2.13$ , obtenido del espectro de RSE) a dicha expresión obteniéndose un valor de  $2J = -0.35 \text{ cm}^{-1}$  con un factor de acuerdo  $R = 4.31 \cdot 10^{-5}$  ( $R = \sum[(\chi_M)_{\text{obsd}} - (\chi_M)_{\text{calcd}}]^2 / \sum[(\chi_M)_{\text{obsd}}]^2$ ).

El comportamiento magnético del compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se ilustra en la figura 5.14 mediante la representación gráfica de la variación del producto  $\chi_M T$  frente a la temperatura. Como puede observarse la magnitud de  $\chi_M T$  decrece continuamente al enfriar la muestra desde la temperatura ambiente, lo cual es una firme evidencia de la presencia de interacciones antiferromagnéticas fuertes entre los iones cobre(II). Los datos experimentales se ajustaron a la conocida expresión de Bleaney-Bowers<sup>23</sup> modificada por Kahn *et al.*<sup>24</sup> Para considerar la

posible contaminación de la muestra existencia con impurezas paramagnéticas ( $\rho$ ). El mejor ajuste se obtiene para  $2J = -325 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.13$  y  $\rho = 0.008$ , con un factor de acuerdo  $R = 7.6 \cdot 10^{-4}$ .

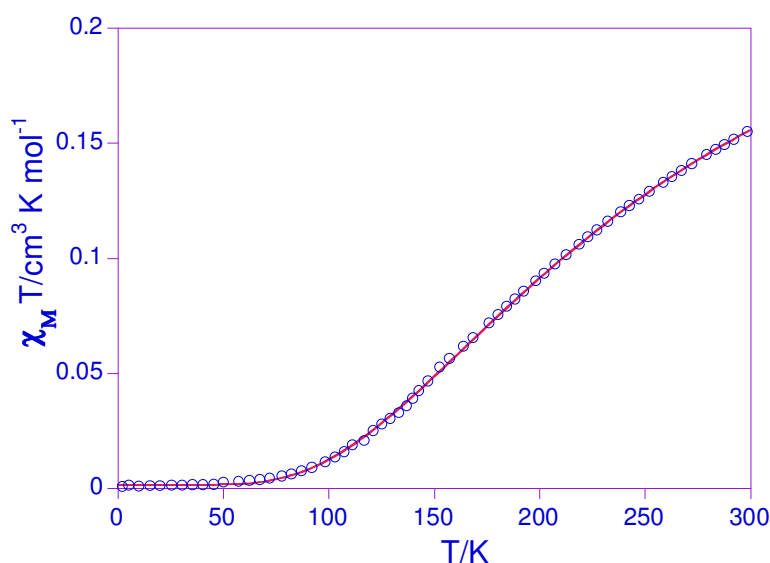


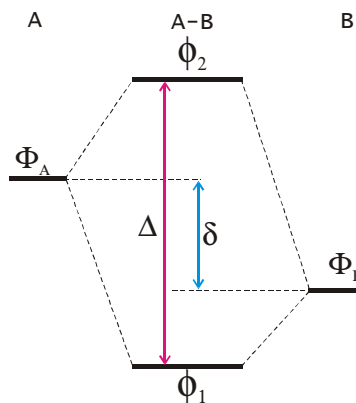
Figura 5.14. Variación del producto  $\chi_M T$  del compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  frente a la temperatura.

### 5.7. Análisis e interpretación de los comportamientos magnéticos observados. Correlaciones magneto-estructurales.

Los comportamientos magnéticos descritos en el apartado precedente pueden analizarse atendiendo a la naturaleza de los orbitales implicados en las interacciones de canje, así como a la topología del grupo oxalato puente. La intensidad de la interacción antiferromagnética depende esencialmente del solapamiento entre los orbitales magnéticos y los orbitales del grupo puente de simetría

adecuada (esquema adjunto). Como es bien conocido,<sup>25</sup> la contribución paramagnética a la interacción de canje (cuantificable mediante el parámetro  $J_{AF}$ ) puede expresarse mediante la expresión:

$$J_{AF} = -2S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2} \quad [5.2]$$



donde  $S$  es la integral de solapamiento entre los orbitales magnéticos  $\Phi_A$  y  $\Phi_B$ , (centrados sobre los átomos metálicos),  $\delta$  es la diferencia de energía entre los mismos y  $\Delta$  representa la energía de separación en el estado triplete entre los dos SOMO  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , contruidos a partir de los referidos orbitales magnéticos.

Atendiendo a la orientación relativa de los orbitales magnéticos y el anión oxalato, las topologías del fragmento  $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$  halladas en los dos compuestos dinucleares descritos previamente pueden representarse de forma idealizada por las figuras 5.15(a) ( $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y 5.15(b) ( $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Como se ha indicado en el estudio de RSE en el compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , el electrón desapareado de los iones  $\text{Cu}(\text{II})$  puede describirse por un orbital magnético construido básicamente a partir del orbital  $d_{x^2-y^2}$  con una pequeña contribución

del orbital  $d_{z^2}$ , estando localizado en el plano ecuatorial del poliedro de coordinación (figura 5.15(b)).

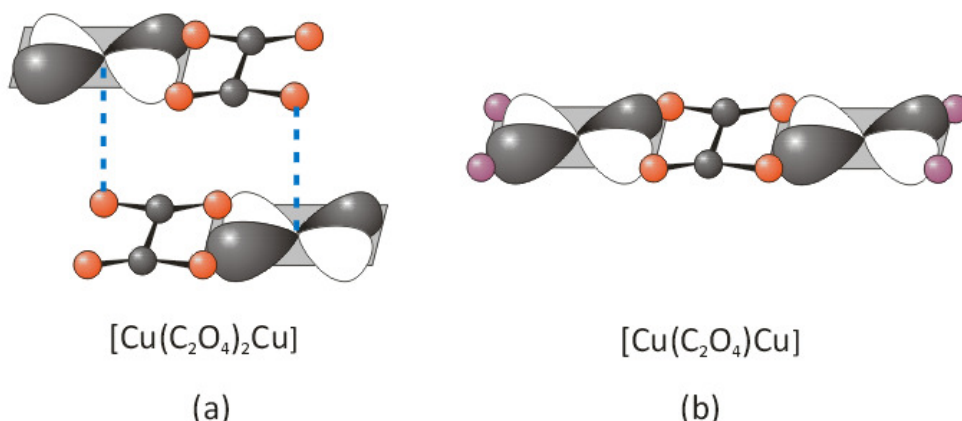


Figura 5.15. Topologías de los fragmentos  $[\text{Cu}(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2\text{Cu}]$  (a) y  $[\text{Cu}(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$  (b)

Tabla 5.7. Parámetros estructurales y magnéticos en compuestos que contienen el fragmento  $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$  con puentes bidentado-monodentado

Compuesto	punte	cromóforo	$\text{Cu}'\text{-O}/\text{Å}$	$\text{J}/\text{cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{-}1,1,2$	$\text{CuO}_4\text{O}_2'$	2.803(2)	-1.2	26
$(\text{pyH})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\mu\text{-}1,1,2$	$\text{CuO}_4\text{O}_2'$	2.893(3)	-	27
$(\text{ImH})_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	$\mu\text{-}1,1,2$	$\text{CuO}_4\text{O}_2'$	2.875(3)	-1.09	28
$[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_2$	$\mu\text{-}1,1,2$	$\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'$	2.837(2)	-2.64	29
$[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH}_2)]_2$					
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{-}1,2,3$	$\text{CuO}_4\text{O}_2'$	2.74(1)	-0.6	30,31
$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	$\mu\text{-}1,2,3$	$\text{CuN}_4\text{O}_2'/\text{CuO}_4$	2.539(2)	-1.95	32
$[\text{Cu}_2(\text{BIBM})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{-}1,2,3$	$\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}_2'$	2.892(2)	-0.35	

Los orbitales magnéticos están orientados en una dirección que es aproximadamente perpendicular a la dirección de propagación del canje ( $\text{Cu-O}_{ax}$ ), es decir se trata de un dímero *axial-ecuatorial*. En este tipo de sistemas las débiles interacciones observadas pueden atribuirse a la pequeña contribución del orbital  $d_{z^2}$  en la construcción del orbital magnético. En la tabla 5.7 se reproducen los datos más relevantes de la caracterización estructural y magnética de diversos compuestos de cobre(II) con puentes oxalato bidentado-monodentado.

Como puede observarse las interacciones son en todos los casos muy débiles ( $J$  varía entre  $-2.64$  y  $+0.35 \text{ cm}^{-1}$ ). Este hecho, junto con la relativa escasez de sistemas descritos dificulta extraordinariamente el establecimiento de correlaciones magneto-estructurales en estos sistemas.

La mayoría de los sistemas dinucleares de cobre(II) con puentes oxalato que han sido caracterizados estructuralmente presentan la topología representada en la figura 5.15 (b). En todos los casos el fragmento  $[\text{Cu}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$  muestra una ligera –pero significativa– desviación de la planaridad, variando el denominado *ángulo de flexión*  $\alpha$  (figura 5.16) entre  $3$  y  $17^\circ$  aproximadamente.

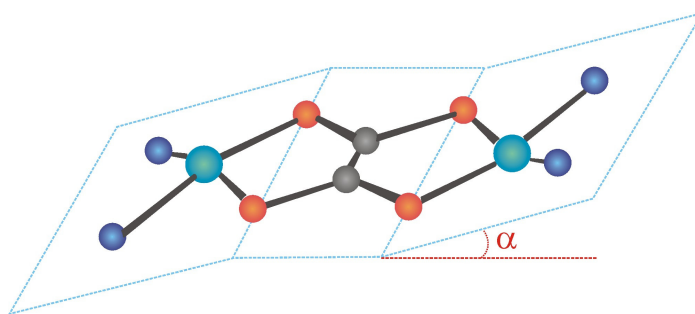


Figura 5.16. Ángulo de flexión ( $\alpha$ ) del fragmento  $[\text{Cu}(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$ .

En general los iones cobre(II) se encuentra en un entorno de coordinación pentacoordinado (4+1) o hexacoordinado (4+1+1). La coordinación de un quinto ligando induce un desplazamiento del átomo de cobre desde el plano basal hacia la posición axial del quinto ligando (figura 5.17).

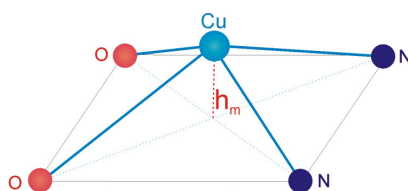


Figura 5.17. Representación esquemática del desplazamiento del átomo de cobre respecto del plano basal de coordinación ( $h_M$ ).

Como mostraron Cano *et al.*<sup>13</sup> los parámetros  $h_M$  y  $\alpha$  no son independientes. En la figura 5.18 se representa la variación de  $h_M$  frente a  $\alpha$  para los sistemas dinucleares centrosimétricos incluidos en la tabla 5.8. En dicha gráfica se observa cómo pese a la relativa dispersión de valores si se puede establecer una correlación entre

ambos parámetros: el valor del parámetro  $h_M$  aumenta al hacerlo el valor del ángulo de flexión  $\alpha$ .

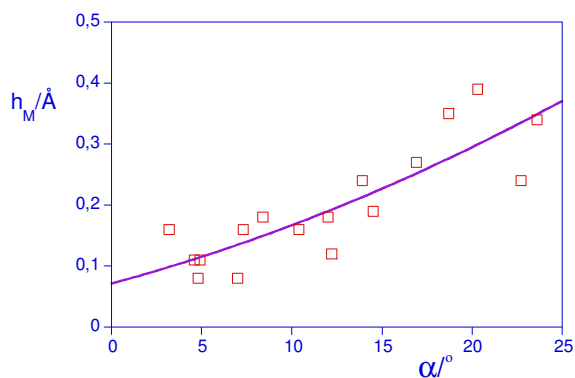


Figura 5.18. Variación del parámetro  $h_M$  en función de del ángulo de flexión  $\alpha$  en sistemas con puente  $[Cu(\mu_{1,2,3,4}-C_2O_4)Cu]$  centrosimétricos.

En tales entornos podemos suponer, en primera aproximación, que los orbitales magnéticos (esencialmente  $d_{x^2-y^2}$ ) son coplanares con el grupo oxalato.

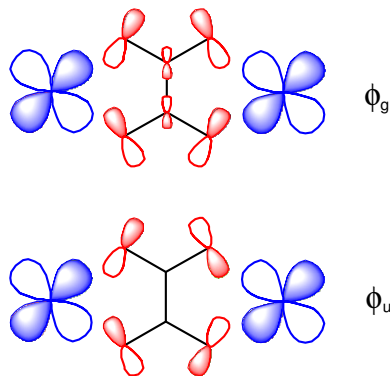


Figura 5.19. Representación esquemática de los dos orbitales SOMO ( $\phi_u$  y  $\phi_g$ ) en sistemas  $[Cu(\mu_{1,2,3,4}-C_2O_4)Cu]$



Como es bien sabido, una topología como la descrita resulta muy eficaz para la propagaciones de interacciones antiferromagnéticas moderadas/fuertes a través de los grupos oxalato.<sup>12,13,24</sup> Ello es debido a que la contribución antiferromagnética ( $J_{AF}$ ) está altamente influenciada por la deslocalización electrónica en los átomo de oxígeno del grupo oxalato. Los valores de la diferencia de energía singlete-triplete ( $-2J$ ) que se han descrito en la bibliografía para este tipo de sistemas se encuentran en el intervalo  $260 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . En general se observa que en los sistemas con el fragmento  $[\text{Cu}(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$  centrosimétrico los valores de  $|2J|$  están comprendidos entre  $300$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ , siendo superiores a los hallados en sistemas no centrosimétricos (en general  $250 < |2J| < 300 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>12,13,20,24</sup> Esta significativa diferencia se atribuye al hecho de la menor simetría en los sistemas no-centrosimétricos, en los que  $\delta \neq 0$  (ecuación 5.2).

Dada la gran cantidad de sistemas de este tipo caracterizados ha sido notable el esfuerzo dedicado al análisis e interpretación de posibles correlaciones magneto-estructurales en los mismos. En dichos trabajos se ha abordado el posible efecto sobre el valor de  $|2J|$  que tiene diversos factores como la topología molecular, la variación de determinados parámetros geométricos y la naturaleza de los ligandos terminales. Sin duda merecen destacarse los obtenidos por Álvarez *et al.*<sup>12</sup> y Cano *et al.*<sup>13</sup> donde se correlaciona el valor de  $|2J|$  con el ángulo  $\gamma$ , poniendo de manifiesto como la intensidad de la interacción disminuye al incrementarse el valor de  $\gamma$ . No obstante, la correlación parece ser sólo operativa siempre especialmente en aquellos sistemas en los que la basicidad de los ligandos terminales sea relativamente baja, observándose desviaciones significativas de la misma con otro tipo de ligandos. Este diferente comportamiento refleja sin duda alguna la notable influencia que tiene la

electronegatividad de los átomos dadores sobre la diferencia de energía singlete-triplete. A igualdad de otros factores, un menor carácter electronegativo de los átomos dadores provoca un incremento en la intensidad de la interacción antiferromagnética.<sup>33</sup>

Como una extensión de la investigación que nos propusimos desarrollar, se abordó el estudio de la posible existencia de correlaciones en sistemas con el fragmento  $[\text{Cu}(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}]$  centrosimétrico como es el caso del nuevo compuesto  $[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  caracterizado. En la tabla 5.8 se recopila un conjunto de parámetros geométricos en sistemas dinucleares de esta naturaleza. La variación de  $2J$  en función de los valores de los diversos parámetros geométricos se representa en las figuras 5.20(a) a 5.20(d).

La variación de  $2J$  en función de los cuatro parámetros geométricos considerados muestra una elevada dispersión de los valores, sin que pueda inferirse ni tan sólo cualitativamente correlación alguna entre la intensidad de la interacción y los parámetros elegidos. La elevada sensibilidad del parámetro  $2J$  a las variaciones de la topología del puente y de los iones coordinados es sin duda uno de los motivos de las dispersiones encontradas. Por otra parte no hay que olvidar que en estos sistemas, dada la intensidad de la interacción antiferromagnética, las correcciones diamagnéticas pueden llegar a ser de la misma magnitud que los valores de la susceptibilidad molar no corregida, por lo que puede considerarse que el error relativo que afecta a los valores de  $2J$  puede estimarse entre el 5 y el 10%.<sup>46</sup> Por lo tanto, la deducción de manera clara y precisa de correlaciones magneto-estructurales en sistemas con

ligandos puente  $\mu_{1,2,3,4}$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dista mucho de ser un problema resuelto.

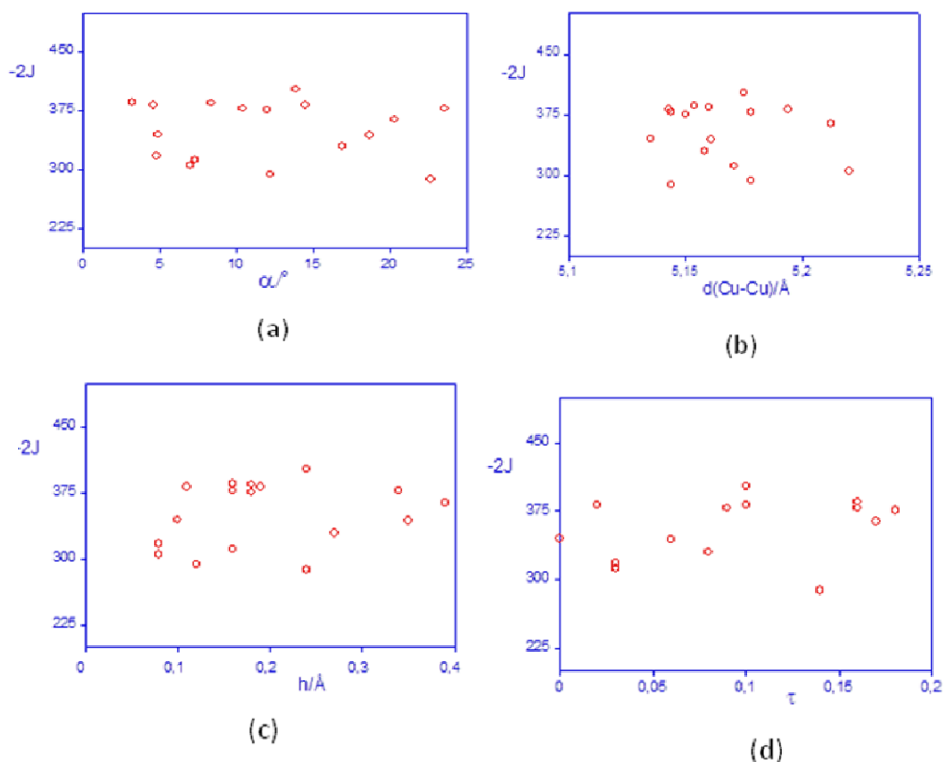


Figura 5.20. Variación de la diferencia de energía singlete-triplete ( $2J$ ) en sistemas con  $\{\text{L}\text{Cu}(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{L})\}$  en función de (a) el ángulo de flexión,  $\gamma$ ; (b) la distancia Cu-Cu (a través del puente oxalato); (c) la distancia del ión cobre al plano de coordinación basal; (d) el parámetro de distorsión de los poliedros  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{X}$

Tabla 5.8 Parámetros geométricos de sistemas dinucleares con fragmentos centrosimétricos  
{(L)Cu(μ<sub>1,2,3,4</sub>-C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)Cu(L)}

L <sup>(a)</sup>	contraión	Cromóforo	Cu-X <sub>ax</sub>	τ <sup>(b)</sup>	α / °	h <sub>Cu</sub> / Å <sup>(c)</sup>	d <sub>(Cu-Cu)</sub> / Å	2J / cm <sup>-1</sup>	Ref.
tmen	ClO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.364	0.16	8.4	0.18	5.147	-385	34
bipy	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.246	-	3.2	0.16	5.154	-386	35
phen	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.216	0.08	16.9	0.27	5.158	-330	36
mpym	PF <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.241	0.10	13.9	0.24	5.175	-402	37
bipy	ClO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'O"	2.285 2.799	0.18	12.0	0.18	5.150	-376	38
bipy	BF <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'F	2.279 2.716	0.16	10.4	0.16	5.144	-378	38
bipy	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'O"	2.246 2.973	0.10	4.6	0.11	5.143	-382	38
bipy	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'O"	2.351 2.755	0.02	<sup>(d)</sup>	<sup>(d)</sup>	<sup>(d)</sup>	-382	39
dpyam	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'O"	2.331 2.502	-	7.0	0.08	5.220	-305	40
dpyam	ClO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N'	2.322	-	14.5	0.19	5.194	-382	41
dpp	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'O"	2.238 2.750	0.03	7.3	0.16	5.171	-312	42
bpz	Cl	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'Cl	2.511 2.629	-	4.9	0.10	5.135	-345	42
Pz <sub>2</sub> CPh <sub>2</sub>	Cl	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'Cl	2.396	0.17	20.3	0.39	5.212	-364	43
Pz <sub>2</sub> CPh <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.192	0.06	18.7	0.35	5.161	-344	43
Pz <sup>3m</sup> <sub>2</sub> CPh <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.172	0.09	23.6	0.34	5.178	-378	43
Me <sub>3</sub> tacn	ClO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N'O"	2.248 2.801	0.03	4.8	0.08	5.467	-318	44
BzMe <sub>2</sub> tacn		N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N'O"	2.265 2.648	-	12.2	0.12	5.178	-294	44
phen	NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'	2.205	0.14	22.7	0.24	5.144	-288	45
BIBM	C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O'O"	2.212 2.853	-	8.9	0.22	5.241	-335	

<sup>(a)</sup> abreviaturas: bipy = biperidina; bpz = 2,2-bipirazina; BzMe<sub>2</sub>tacn = dimetil-1,4,7-triazacilononano; dpp = 2,3-bis(2-piridil)-pirazina; dpyam = di-2-piridilamina, Me<sub>3</sub>tacn = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano; mpym = mepirizol [4-metoxi-2-(5-metoxi-3-metil-pirazol-1-il)-6-metilpirimidina]; phen = fenantrolina; Pz<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub> = difenildipirazolilmetano, Pz<sup>3m</sup><sub>2</sub>CPh<sub>2</sub> = difenilbis(3-metilpirazolil)metano, tmen = N,N,N',N'-tetrametiletildiamina

<sup>(b)</sup> Parámetro de distorsión de los entornos pentacoordinados (ver capítulo 3).

<sup>(c)</sup> Distancia del átomo de cobre al plano medio de coordinación basal (en general, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

<sup>(d)</sup> Datos no disponibles

**5.8. Bibliografía**

- 1 Briand, G. G.; Burford, N.; Cameron, T. S. *Chem. Commun.* **2000**, *1*, 13.
- 2 Vreugdenhil, W.; Birker, P. J. M. W. L.; ten Hoedt, R. W. M.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 429.
- 3 Ozarowski, A.; Reinen, D. *Inorg. Chem.* **1985**, *2*, 3860.
- 4 Place, C.; Zimmermann, J. L.; Mulliez, E.; Guillot, G.; Bois, C.; Chottard, J. C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4030.
- 5 Bruijninx, P. C. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Faassen, E. E.; Weckhuysen, B. M.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 779.
- 6 Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; García-Lozano, J.; Folgado, J. V.; Sancho, A.; Escrivà, E.; Vitoria, P.; Soto, L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1124.
- 7 (a) Hathaway, B. J.; Billing, D. E. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143. (b) Hathaway, B. J. *Struct. Bonding* **1984**, *57*, 55.
- 8 (a) Sharma, R. P.; Singh, S.; Singh, A.; Ferretti, V. *J. Mol. Struct.* **2009**, *918*, 188. (b) Sharma, R. P.; Saini, A.; Singh, S.; Singh, A.; Venugoplalan, P.; Ferretti, V. *J. Mol. Struct.* **2010**, *969*, 155. (c) Sharma, R. P.; Saini, A.; Singh, S.; Singh, A.; Venugoplalan, P.; Ferretti, V. *J. Mol. Struct.* **2010**, *979*, 128.
- 9 Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.

## Capítulo 5

---

- 10 Castillo, O.; Luque, A.; Iglesias, S.; Guzmán-Miralles, C.; Román, P. *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, *4*, 640.
- 11 Li, W.; Jia, H.-P.; Ju, Z.-F.; Zhang, J. *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, *11*, 591.
- 12 Álvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 450.
- 13 Cano, J.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476
- 14 Shaw, J. L.; Yee, G. T.; Wang, G.; Benson, D. E.; Gokdemir, C.; Ziegler, C. *J. Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5060.
- 15 Belousoff, M. J.; Graham, B.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4872.
- 16 Remović-Langer, K.; Wiehl, L.; Pashchenko, V.; Wolf, B.; Schreuer, J.; Lang, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 15221.
- 17 Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349.
- 18 Hataway, B. J. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 87.
- 19 Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edn., p. 568, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- 20 Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Escrivá, E.; Folgado, J. V.; Soto, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1174.
- 21 Coffman, R. E.; Buettner, G. R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *83*, 2387.
- 22 Myers, B. E.; Berger, L.; Friedberg, S. A. *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 1149.

- 
- 23 Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London*, **1952**, A 266, 95.
- 24 (a) Kahn, O.; Charlot, M. F. *Now. J. Chim.* **1980**, 10, 567. (b) Kahn, O. *Angew. Chem., In. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834. (c) Kahn, O. *Molecular Magnetism*. VCH, New York, **1993**.
- 25 (a) Kahn, O.; Briat, B. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 268. (b) Gired, J.-J.; Charlot, M. F.; Kahn, O. *Mol. Phys.* **1977**, 34, 1063.
- 26 Gleizes, A.; Maury, F.; Galy, J. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2074.
- 27 Chattopadhyay, S. K.; Mak, T. C. W.; Luo, B.-S.; Thompson, L. K.; Rana, A.; Ghosh, S. *Polyhedron* **1995**, 14, 3661.
- 28 Geiser, U.; Ramakrishna, B. L.; Wilett, R. D.; Hulsbergen, F. B.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3750.
- 29 Kou, H.-Z.; Liao, D.-Z.; Yang, G.-M.; Cheng, P.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Wang, G.-L.; Yao, X.-K.; Wang, H.-G. *Polyhedron* **1998**, 17, 3193.
- 30 Wiswamitra, M. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1408.
- 31 Jeter, D. Y.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 523.
- 32 Oshio, H.; Nagashima, U. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3301.
- 33 Roman, P.; Guzman-Miralles, C.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3741.
- 34 Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3808.
- 35 Julve, M.; Faus, J.; Verdaguer, M.; Gleizes, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8306.
-

- 36 Bencini, A.; Fabretti, A. C.; Zanchini, C.; Zanninil, P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 9.
- 37 Soto, L.; Garcia, J.; Escriva, E.; Legros, J.-P.; Tuchagues, J.-P.; Dahan, F.; Fuertes, A. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3378.
- 38 Gleizes, A.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Real, J. A.; Faus, J.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3209.
- 39 Castillo, O.; Muga, I.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Sertucha, J.; Vitoria, P.; Román, P. *Polyhedron* **1999**, 18, 1235.
- 40 Youngme, S.; van Albada, G. A.; Chyaichit, N.; Gunnasoot, P.; Kongsaree, P.; Multikainen, I.; Roubeau, O.; Reedijk, J.; Turpeinen, U. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 353, 119.
- 41 Du, M.; Guo, Y.-M.; Chen, S.-T.; Bu, X.-H.; Ribas, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 346, 207.
- 42 Carranza, J.; Grove, H.; Sletten, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Kruger, P. E.; Eller, C.; Rillema, D. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4836.
- 43 Shaw, J. L.; Yee, G. T.; Wang, G.; Benson, D. E.; Gokdemir, C.; Ziegler, C. *J. Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5060.
- 44 Belousoff, M. J.; Graham, B.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Spiccia, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4872.
- 45 Manna, S. H.; Ribas, J.; Zangrando, E.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2589.
- 46 O'Connor, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 20, 203.



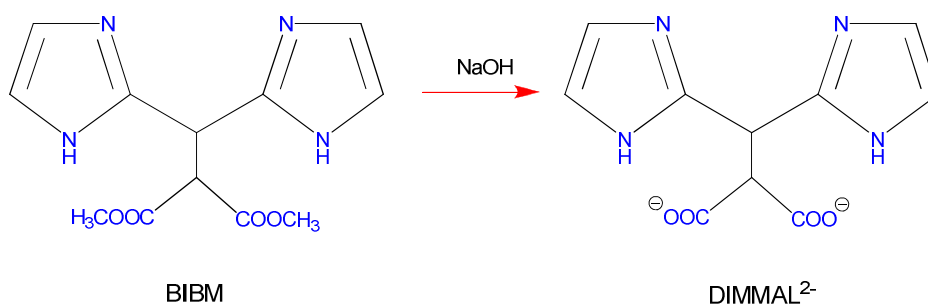
# 6

**Estudio y caracterización del ácido 2-di1H-2-imidazolilmetilmalónico (DIMMAL), un nuevo ligando bis-imidazólico.**

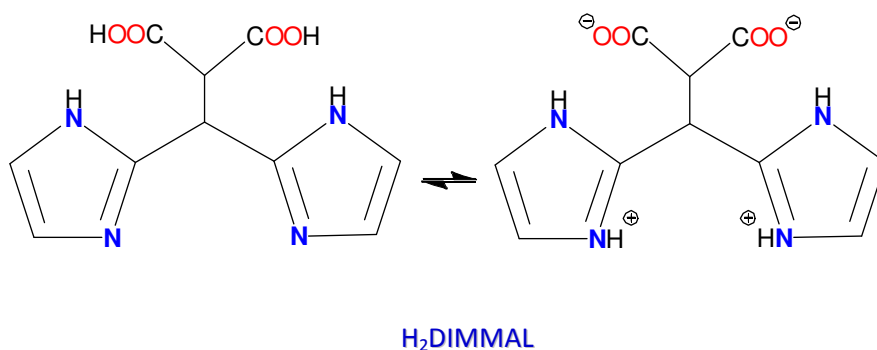


## 6.1. Introducción

El conjunto de los resultados descritos en los capítulos anteriores de esta memoria es el fruto de los estudios realizados con diversos ligandos bis-imidazólicos, los cuales se diferencian esencialmente en la distinta funcionalización del grupo bis(imidazol) (capítulo 2). En el contexto de dichos estudios se consideró la viabilidad de obtener nuevos ligandos relacionados con el mencionado grupo incrementando la capacidad coordinante de los mismos, mejorando su *disposición* a generar entramados supramoleculares. Al analizar la síntesis del HBIP, consideramos que de manera relativamente sencilla era posible obtener un nuevo ligando a partir del BIBM mediante el proceso de hidrólisis en medio básico de los grupos éster. Dicho proceso consiste en modificar ligeramente las condiciones de hidrólisis del BIBM, por lo que el control de las mismas permite la obtención de un ligando bisimidazol monocarboxílico (HBIP) o dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{DIMMAL}$ ) (ver apéndice A2). De esta forma se logró obtener la sal sódica y posteriormente mediante protonación del anión  $\text{DIMMAL}^{2-}$ , el ácido 2-di1H-2-imidazolilmetilmalónico, abreviadamente  $\text{H}_2\text{DIMMAL}$ .



El H<sub>2</sub>DIMMAL puede considerarse relacionado con el ligando HBIP [ácido 3,3-bis(2-imidazolil)propiónico] con el fragmento bis(imidazolil) funcionalizado con dos grupos carboxílicos, lo que significa un incremento significativo tanto de la capacidad coordinante como de la potencialidad para establecer enlaces no covalentes y en definitiva construir nuevas arquitecturas supramoleculares. Por analogía con el HBIP (ver capítulos 2 y 3) el DIMMAL puede considerarse un nuevo y original heteroescorpionato con *doble aguijón* tetradentado con un grupo coordinante [N,N,O,O]. No obstante, es muy probable que las restricciones de flexibilidad y/o estereoquímicas de los grupos dadores dificulten en gran medida la actuación como ligando tetradentado  $\kappa^4$ .



Alternativamente, la estructura del anión DIMMAL<sup>2-</sup> puede definirse como la de un esqueleto malonato funcionalizado con dos anillos de imidazol unidos a un carbono que pende del átomo central del malonato. El grupo malonato, al ser un anión 1,3-dicarboxilato, puede actuar como ligando bidentado quelato así como adoptar una variedad de modos de coordinación como ligando puente, siendo los más frecuentes los modos bidentado-monodentado y bidentado-

bis(monodentado)<sup>1-9</sup>. Hay que hacer notar que las fuertes restricciones estéricas impiden que el malonato presente el modo de coordinación bis(bidentado), análogo al hallado frecuentemente en sistemas con ligandos puente oxalato.

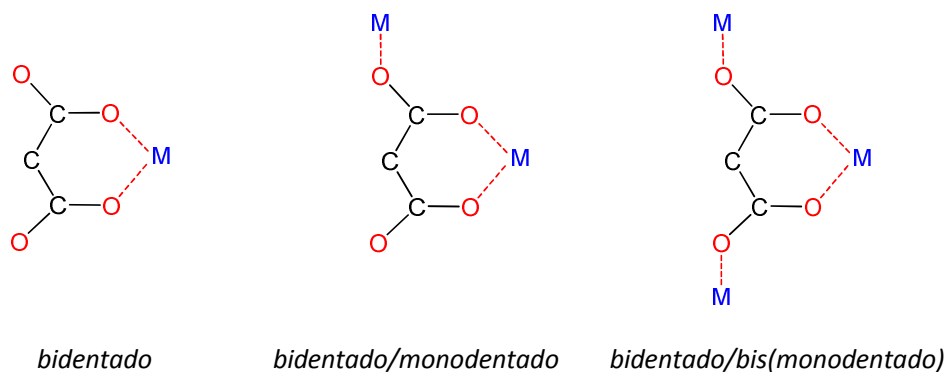


Figura 6.1. Modos de coordinación del anión malonato.

Así pues, el anión malonato se ha mostrado como un ligando extremadamente útil para conectar centros metálicos e inducir interacciones magnéticas entre los mismos. La versatilidad del mismo ha permitido preparar sistemas de dimensionalidad variable (0-D→3-D).

La coexistencia de un anión malonato y anillos de imidazol en el H<sub>2</sub>DIMMAL le confiere al mismo considerables y variadas posibilidades para el desarrollo de una química de coordinación versátil y con gran capacidad para establecer interacciones no covalentes entre los diferentes bloques moleculares que pueda originar. En primer lugar, la presencia de dos grupos carboxílicos en el H<sub>2</sub>DIMMAL implica que mediante el control del pH del medio -y en función de la capacidad de coordinación del centro metálico- puede

producirse la desprotonación de un grupo carboxílico o de los dos, lo que amplía sensiblemente la posibilidad de participar en interacciones inter- e intramoleculares. La coexistencia de grupos carboxilato y carboxílicos en las moléculas de ligando puede facilitar su conectividad a través de la formación de pares  $\text{OCO}^- \cdots \text{HOCO}$ , ya que los grupos  $\text{CO}_2\text{H}$  y  $\text{CO}_2^-$  pueden comportarse como dadores y/o aceptores en enlaces de hidrógeno.

Por otra parte es presumible que los grupos imidazol -adecuados para generar interacciones aromáticas- desempeñen un importante papel en la modulación del empaquetamiento cristalino (capítulo 1). Así, la combinación de todos estos modos simultáneos de interacción (coordinación, enlace de hidrógeno,  $\pi$ - $\pi$ , que son las tres fuerzas principalmente responsables de la formación de sistemas de alta dimensionalidad) como motivos direccionales que guían el proceso de autoensamblaje convierte al nuevo ligando obtenido por nosotros en una herramienta potencialmente muy atractiva para el diseño y obtención de variadas estructuras supramoleculares.

## 6.2. Caracterización estructural de $\text{H}_2\text{DIMMAL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

El ligando libre adopta la configuración *dizwitterion* y cristaliza como un monohidrato. La figura 6.2 muestra la estructura molecular del compuesto  $\text{H}_2\text{DIMMAL}$ , incluyéndose el etiquetado de los átomos adoptado. Las distancias y ángulos de enlace vienen dados en la tabla 6.1. La configuración *dizwitterion* se confirmó por la presencia de átomos de hidrógeno ligados a los cuatro átomos de nitrógeno de los anillos de imidazol, los cuales pudieron localizarse en el mapa de diferencias de Fourier. Por otra parte, el hecho de que ambos grupos

carboxilato sean esencialmente simétricos (valores del parámetro de asimetría  $\delta_{C(1)} = 4$  y  $\delta_{C(10)} = 5$ ) con diferencias en las distancias C-O inferiores a  $3\sigma$ , apoyan también esta configuración *dizwitterion*.

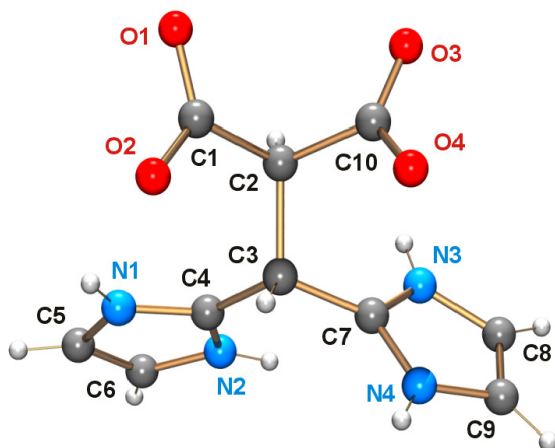


Figura 6.2. Estructura de la molécula  $H_2DIMMAL$  con el etiquetado de átomos utilizado.

Tabla 6.1. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace en la molécula de  $H_2DIMMAL$

C(1)–O(1)	1.248(2)	C(4)–N(2)	1.334(2)
C(1)–O(2)	1.244(2)	N(1)–C(5)	1.372(2)
C(10)–O(3)	1.245(2)	C(5)–C(6)	1.340(2)
C(10)–O(4)	1.250(2)	C(6)–N(2)	1.371(2)
C(1)–C(2)	1.543(2)	C(7)–N(3)	1.328(2)
C(2)–C(10)	1.545(2)	C(7)–N(4)	1.326(2)
C(2)–C(3)	1.545(2)	N(3)–C(8)	1.374(2)
C(3)–C(4)	1.509(2)	C(8)–C(9)	1.341(2)
C(3)–C(7)	1.494(2)	C(9)–N(4)	1.373(2)
C(4)–N(1)	1.328(2)		

O(1)–C(1)–O(2)	125.8(1)	C(3)–C(4)–N(2)	127.7(1)
O(1)–C(1)–C(2)	116.9(1)	N(1)–C(4)–N(2)	107.7(1)
O(2)–C(1)–C(2)	117.4(1)	C(4)–N(1)–C(5)	109.4(1)
O(3)–C(10)–O(4)	124.9(1)	N(1)–C(5)–C(6)	106.6(1)
O(3)–C(10)–C(2)	117.7(1)	C(5)–C(6)–N(2)	107.8(1)
O(4)–C(10)–C(2)	117.4(1)	C(6)–N(2)–C(4)	108.5(1)
C(1)–C(2)–C(3)	112.2(1)	C(3)–C(7)–N(3)	127.6(1)
C(1)–C(2)–C(10)	107.5(1)	C(3)–C(7)–N(4)	124.4(1)
C(3)–C(2)–C(10)	110.8(1)	N(3)–C(7)–N(4)	107.9(1)
C(2)–C(3)–C(4)	111.4(1)	C(7)–N(3)–C(8)	109.0(1)
C(2)–C(3)–C(7)	111.8(1)	N(3)–C(8)–C(9)	106.9(1)
C(4)–C(3)–C(7)	110.9(1)	C(8)–C(9)–N(4)	107.2(1)
C(3)–C(4)–N(1)	124.5(1)	C(9)–N(4)–C(7)	109.0(1)

---

Los anillos imidazólicos son prácticamente planos, con desviaciones medias respecto de los planos no mayores de 0.003(1) Å. Las distancias C-C y C-N de los anillos son comparables a las observadas en estructuras tipo *zwitterion* que contienen grupos bis(imidazólicos)<sup>10,11</sup>. El ángulo diedro entre ambos anillos aromáticos es 110.3(1)°. Como se ha mencionado con anterioridad, las distancias de enlace C-O en ambos grupos carboxilato son muy similares, lo que sugiere que la carga negativa se distribuye de manera esencialmente simétrica en el grupo carboxilato.

El empaquetamiento cristalino del compuesto viene determinado principalmente por los enlaces de hidrógeno que se incluyen en la tabla 6.2. Como puede observarse, todos los grupos aceptores y/o dadores (moléculas de agua, grupos carboxilato, grupos NH) están involucrados en una extensa red de interacciones. Una buena aproximación a la descripción de la estructura cristalina es considerar la formación de cadenas de moléculas de H<sub>2</sub>DIMMAL mediante las interacciones N(3)⋯O(4) entre moléculas vecinas. Dichas cadenas,



como se muestra en la figura 6.3, se desarrollan en una dirección aproximadamente paralela al eje *c*.

Tabla 6.2. Enlaces de hidrógeno de H<sub>2</sub>DIMMAL·H<sub>2</sub>O

X–H·····Y/Å	X–H/Å	H·····Y/Å	X·····Y/Å	X–H·····Y/°
O(5)–H(5A)·····O(3)	0.86	2.01	2.865(2)	172
O(5)–H(5B)·····O(3 <sup>I</sup> )	0.96	1.88	2.824(2)	167
N(1)–H(1A)·····O(5 <sup>II</sup> )	0.88	2.07	2.801(2)	170
N(2)–H(2A)·····O(1 <sup>III</sup> )	0.86	1.85	2.680(2)	163
N(3)–H(3A)·····O(4 <sup>IV</sup> )	0.86	1.81	2.649(2)	164
N(4)–H(4A)·····O(2 <sup>V</sup> )	0.86	1.90	2.685(4)	152

Operadores de simetría: I  $-x, -y, -z$ ; II  $x, y+1, z$ ; III  $x-1, y, z$ ; IV  $-x, -y+1, -z+1$ ; V  $-x, -y+1, -z$ .

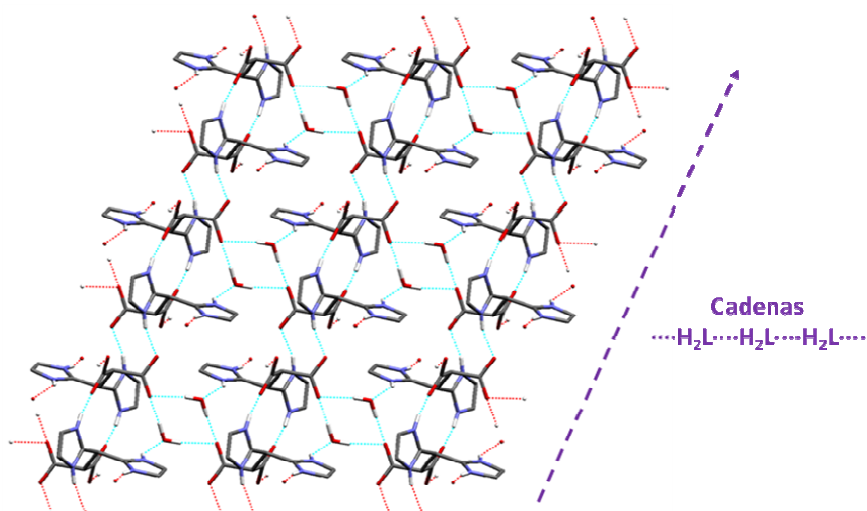
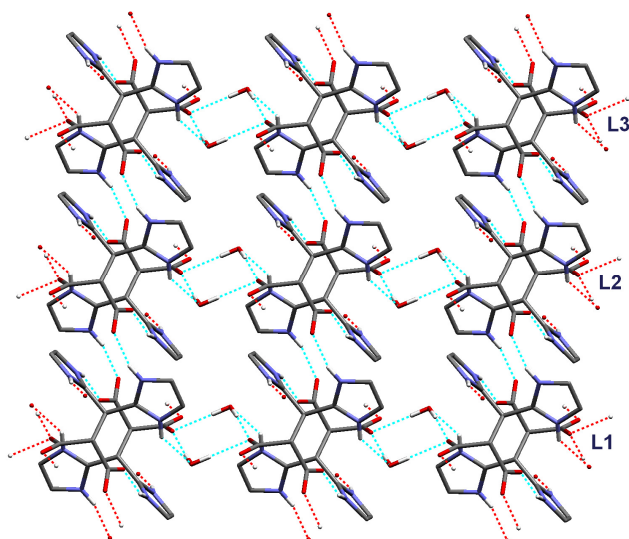


Figura 6.3. Estructura bidimensional del compuesto H<sub>2</sub>DIMMAL·H<sub>2</sub>O mostrando la extensión de la red de enlaces de hidrógeno en los planos *bc*.



*Figura 6.4. Estructura tridimensional del compuesto  $H_2DIMMAL \cdot H_2O$  vista a lo largo del eje c (L1, L2, L3 son las sucesivas capas apiladas perpendicularmente al eje a)*

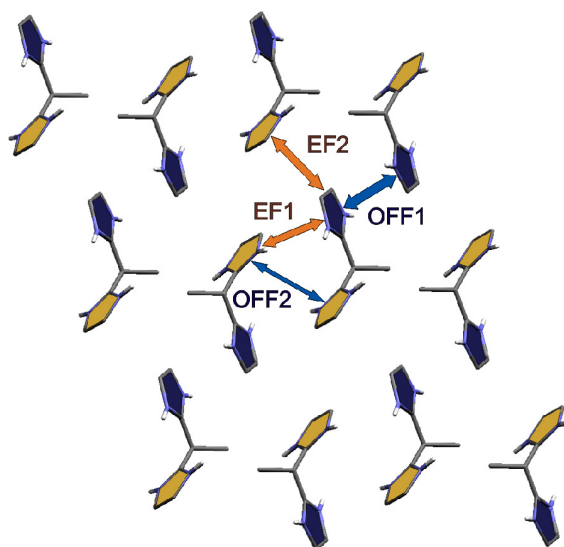
Las moléculas de agua de cristalización (W5) se localizan entre las mencionadas cadenas, conectándolas entre sí mediante enlaces de hidrógeno, actuando como especies dadoras de hidrógeno hacia dos átomos de oxígeno O(3) de diferentes moléculas de  $H_2DIMMAL$  de dos cadenas vecinas y comoceptoras de hidrógeno para una tercera molécula de  $H_2DIMMAL$  perteneciente a una de esas cadenas. Así, cada molécula de agua se encuentra enlazada mediante tres enlaces de hidrógeno a tres MBBs diferentes, generando el entramado bidimensional que se muestra en la figura 6.3. Finalmente, las capas así generadas están conectadas en una dirección aproximadamente paralela a  $a$ , generándose de este modo la estructura tridimensional del cristal (figura 6.4) a través de interacciones  $N(2) \cdots O(1)$ .

La estructura tridimensional descrita se ve reforzada por la presencia de interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol. La configuración tipo *mariposa* de los fragmentos bis(imidazol) tiene sin duda un destacado papel en la configuración topológica del entramado tridimensional del  $\text{H}_2\text{DIMMAL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . En el cristal cada grupo imidazol interactúa con tres anillos aromáticos de sendos grupos bis(imidazol) vecinos, como puede observarse en la figura 6.5<sup>10</sup>. Los anillos [N1-N2] interactúan con dos anillos [N3-N4] vecinos mediante sendas interacciones *edge-to-face*, EF1 y EF2, y con otro anillo [N1-N2] centrosimétricamente relacionado mediante una interacción *offset face-to-face* (OFF1). Por su parte, el esquema de interacciones aromáticas en las que se involucran los anillos [N3-N4] es similar (las interacciones EF son lógicamente las mismas) y la tercera interacción se establece entre dos anillos relacionados a través de OFF2. En la tabla que incorpora la figura 6.5 se reproducen los valores de los parámetros geométricos de las interacciones descritas.

De forma resumida podría decirse que la estructura cristalina se construye a partir de la generación de capas donde las moléculas de DIMMAL están conectadas a través de una red de enlaces de hidrógeno  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{O}$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}$ ), las cuales se entrelazan a través de interacciones  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{N}$  e interacciones  $\pi-\pi$ .

---

<sup>10</sup> Para simplificar la notación denominaremos a los anillos de imidazol como [N1-N2] (en azul en la figura 6.5) y [N3-N4] (en amarillo).



$\alpha$	OFF1			OFF2		EF1		EF2	
110.3	$d_c / \text{Å}$	$d_p / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{Å}$	$d_p / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{Å}$	$d_c / \text{Å}$	
	3.88	3.64	20.6	5.30	3.54	48.3	4.62	5.08	

Figura 6.5. Representación esquemática de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las moléculas  $H_2DIMMAL$ . (Se incluyen los parámetros geométricos más significativos)

**6.3. Caracterización estructural de la sal sódica  $\text{Na}_2(\text{DIMMAL})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$** 

Una buena aproximación que permite describir de manera relativamente simple la estructura de la sal sódica del DIMMAL es considerar que los MBB que dan origen a la estructura cristalina 3-D son las entidades tetranucleares  $[\text{Na}_4(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ . En la figura 6.6 se representa la estructura de dichas entidades. En la tabla 6.3 se recogen las distancias y ángulos de enlace de los poliedros de coordinación de los átomos de sodio.

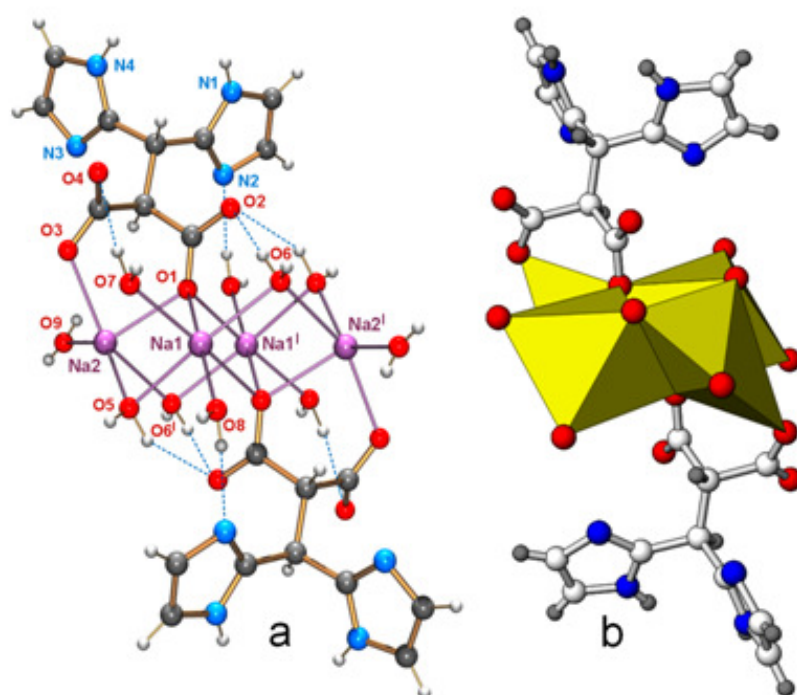


Figura 6.6. (a) Representación de las entidades tetranucleares  $[\text{Na}_4(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  incluyendo el etiquetado de átomos (b) Representación de la unidad tetranuclear destacando los poliedros de coordinación de los iones sodio.

Tabla 6.3. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto Na<sub>2</sub>(DIMMAL)·5H<sub>2</sub>O.

<i>Esfera de coordinación de los iones sodio</i>			
Na(1)–O(1)	2.434(2)	Na(2)–O(1)	2.442(2)
Na(1)–O(5)	2.408(2)	Na(2)–O(3)	2.443(3)
Na(1)–O(6)	2.406(2)	Na(2)–O(5)	2.323(3)
Na(1)–O(7)	2.468(3)	Na(2)–O(9)	2.276(3)
Na(1)–O(8)	2.344(2)	Na(2)–O(6 <sup>l</sup> )	2.596(3)
Na(1)–O(1 <sup>l</sup> )	2.439(2)		
O(1)–Na(1)–O(5)	87.5(1)	O(7)–Na(1)–O(1 <sup>l</sup> )	174.5(1)
O(1)–Na(1)–O(6)	84.6(1)	O(8)–Na(1)–O(1 <sup>l</sup> )	90.8(1)
O(1)–Na(1)–O(7)	92.7(1)	O(1)–Na(2)–O(3)	79.3(1)
O(1)–Na(1)–O(8)	173.2(1)	O(1)–Na(2)–O(5)	89.2(1)
O(1)–Na(1)–O(1 <sup>l</sup> )	83.1(1)	O(1)–Na(2)–O(9)	124.2(1)
O(5)–Na(1)–O(6)	168.2(1)	O(1)–Na(2)–O(6 <sup>l</sup> )	80.4(1)
O(5)–Na(1)–O(7)	90.2(1)	O(3)–Na(2)–O(5)	116.8(1)
O(5)–Na(1)–O(8)	89.3(1)	O(3)–Na(2)–O(9)	95.1(1)
O(5)–Na(1)–O(1 <sup>l</sup> )	86.0(1)	O(3)–Na(2)–O(6 <sup>l</sup> )	153.6(1)
O(6)–Na(1)–O(7)	98.9(1)	O(5)–Na(2)–O(9)	138.5(1)
O(6)–Na(1)–O(8)	97.7(1)	O(5)–Na(2)–O(6 <sup>l</sup> )	79.5(1)
O(6)–Na(1)–O(1 <sup>l</sup> )	84.4(1)	O(9)–Na(2)–O(6 <sup>l</sup> )	82.5(1)
O(7)–Na(1)–O(8)	93.2(1)		
<i>Grupos carboxilato</i>			
C(1)–O(1)	1.250(3)	C(10)–O(3)	1.252(3)
C(1)–O(2)	1.251(3)	C(10)–O(4)	1.237(3)
O(1)–C(1)–O(2)	125.5(2)	O(3)–C(10)–O(4)	124.7(2)

Operaciones de simetría:  $I-x, -y, -z$

La estructura central básica de las entidades tetrámeras la forman los grupos  $[\text{Na}_4\text{O}_6]$ . Dichos entidades poseen una estructura prismática compuesta por dos cubos que comparten una cara, y en que los átomos de Na y O se sitúan en vértices alternos. En cada cubo, una de las cuatro posiciones que correspondería al sodio queda vacante (concretamente en dos posiciones diagonalmente opuestas en los vértices de la estructura prismática) como se representa en la figura 6.7.

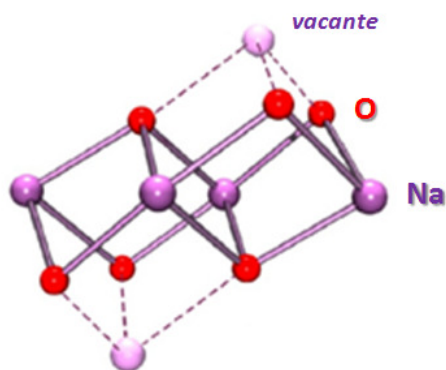


Figura 6.7. Representación de la estructura central  $[\text{Na}_4\text{O}_6]$  presente en las unidades tetrámeras  $[\text{Na}_4(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ .

La esfera de coordinación de los átomos Na(1) adopta una geometría octaédrica distorsionada, con distancias de enlace Na-O que varían desde 2.344(2) a 2.468(3) Å (con un valor medio aproximado de 2.42 Å). Los ángulos de enlace varían entre 83.1 y 98.9°, siendo el valor medio 89.9°. La distorsión de la geometría octaédrica se refleja en los ángulos entre cada par de átomos de oxígeno opuestos y el sodio central Na(1), con valores de 173.2(1), 174.5(1) y 168.2(1)° en lugar de los 180° correspondientes a la

geometría octaédrica ideal. Por otra parte, el poliedro de coordinación alrededor de Na(2) se encuentra muy distorsionado, adoptando una geometría intermedia entre pirámide de base cuadrada (PBC) y bipirámide trigonal (BPT). En la configuración BPT, los átomos O(3) y O(6<sup>l</sup>) ocupan las posiciones axiales, mientras que O(1), O(5) y O(9) ocupan las ecuatoriales. Las distancias Na-O varían de 2.276(3) hasta 2.596(3) Å (valor medio de 2.42 Å). Los ángulos alrededor del átomo de sodio en el plano ecuatorial varían desde 89.2(1) hasta 138.5(1)°, lo que indica una distorsión bastante significativa respecto a la geometría TPB ideal (120°). Además, el ángulo O(3)-Na(2)-O(6<sup>l</sup>), de 153.6°, es significativamente menor que el correspondiente a una geometría BPT ideal (180°). Los poliedros de coordinación de los átomos de sodio están compartiendo aristas (formadas por átomos de oxígeno de los grupos carboxilato y moléculas de agua). La distancia metal-metal más corta dentro del tetrámero es 3.401(2) Å.

Los parámetros geométricos de los aniones son similares a los hallados en el ligando libre. Como cabía esperar, los anillos de imidazol son planos, con desviaciones de los valores medios inferiores a 0.006(2) Å. Las diferencias más significativas entre el diácido y la especie aniónica, por lo que respecta a los anillos imidazol, aparecen en las distancia de enlace C(6)-N(2) y N(8)-N(3). El ángulo diedro entre los dos anillos de imidazol de cada ligando es de 109.0(1)°. Las distancias C-O dentro de los grupos carboxilato varían entre 1.237(3) y 1.252(3) Å. Uno de los grupos  $-\text{CO}_2^-$  es *cuasi*-simétrico (las distancias C(1)-O(1) y C(1)-O(2) son 1.250 y 1.251 Å, respectivamente), mientras que el otro presenta una asimetría más pronunciada, con distancias C(10)-O(3) y C(10)-O(4) de 1.252 y 1.237 Å, respectivamente. Probablemente la superposición de



interacciones Na $\cdots$ O y O $\cdots$ H es la causa de que no sea factible una interpretación satisfactoria de las diferencias observadas.

El compuesto contiene múltiples dadores y aceptores de hidrógeno, incluyendo todas las moléculas de agua, así como los nitrógenos de imidazol y los átomos de oxígeno del carboxilato. En la tabla 6.4 se recogen los parámetros de los enlaces de hidrógeno que configuran el empaquetamiento cristalino.

Tabla 6.4. Enlaces de hidrógeno en la sal sódica Na<sub>2</sub>(DIMMAL)·5H<sub>2</sub>O

X-H $\cdots$ Y/Å	X-H/Å	H $\cdots$ Y/Å	X $\cdots$ Y/Å	X-H $\cdots$ Y/°
O(5)-H(5A) $\cdots$ O(3 <sup>II</sup> )	0.85	1.92	2.737(3)	161
O(5)-H(5B) $\cdots$ O(2 <sup>I</sup> )	0.92	2.18	3.008(3)	150
O(6)-H(6A) $\cdots$ N(2 <sup>III</sup> )	0.88	2.45	3.322(4)	170
O(6)-H(6B) $\cdots$ O(2)	0.84	1.96	2.777(3)	164
O(7)-H(7A) $\cdots$ N(3 <sup>III</sup> )	0.89	2.09	2.963(4)	166
O(7)-H(7B) $\cdots$ O(4)	1.08	2.20	3.256(4)	168
O(8)-H(8A) $\cdots$ N(2 <sup>I</sup> )	0.81	1.97	2.783(3)	175
O(8)-H(8B) $\cdots$ O(9 <sup>III</sup> )	0.78	2.15	2.874(4)	154
O(9)-H(9A) $\cdots$ O(8 <sup>IV</sup> )	0.73	2.34	2.874(4)	131
O(9)-H(9B) $\cdots$ O(3 <sup>V</sup> )	0.74	2.47	3.004(4)	131
N(1)-H(1) $\cdots$ O(4 <sup>VI</sup> )	0.86	2.05	2.867(3)	159
N(4)-H(4) $\cdots$ O(4 <sup>VI</sup> )	0.86	2.11	2.915(3)	155

Operaciones de simetría: I -x, -y, -z; II -x-1, -y, -z; III x, y-1, z; IV x, y+1, z; V -x-1, -y+1, -z; VI -x-1, -y, -z+

Cuatro de los enlaces de hidrógeno son intratetrámero, mientras que los restantes conectan las entidades de [Na<sub>4</sub>(DIMMAL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>], propiciando la estructura supramolecular tridimensional.

Las diez moléculas de agua presentes en las entidades tetranucleares actúan como dadores de hidrógeno hacia diferentes aceptores (moléculas de agua, aniones carboxilato y átomos de nitrógeno) de las unidades vecinas. Este conjunto de enlaces de hidrógeno origina la estructura bidimensional en capas aproximadamente paralelas a los planos *ab*, como se muestra en la figura 6.8.

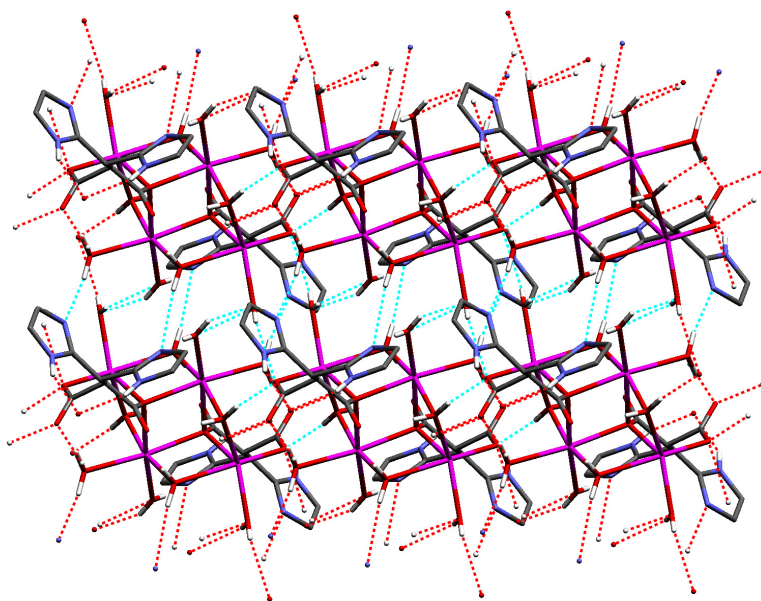


Figura 6.8. Esquema de los enlaces de hidrógeno en el cristal de  $[Na_4(DIMMAL)_2(H_2O)_{10}]$  mostrando la extensión de las interacciones en los planos *ab*.

La red de enlaces de hidrógeno se completa con la implicación como dadores de los átomos de nitrógeno protonados, pertenecientes a los grupos de imidazol. Éstos participan en enlaces de hidrógeno de intensidad moderada como dadores de hidrógeno hacia los grupos carboxilato de entidades tetranucleares vecinas. Este

conjunto de enlaces de hidrógeno, junto con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de imidazol (que discutiremos a continuación) conectan las capas *ab* (L1, L2 y L3 en la figura 6.9) estabilizando de este modo la estructura tridimensional.

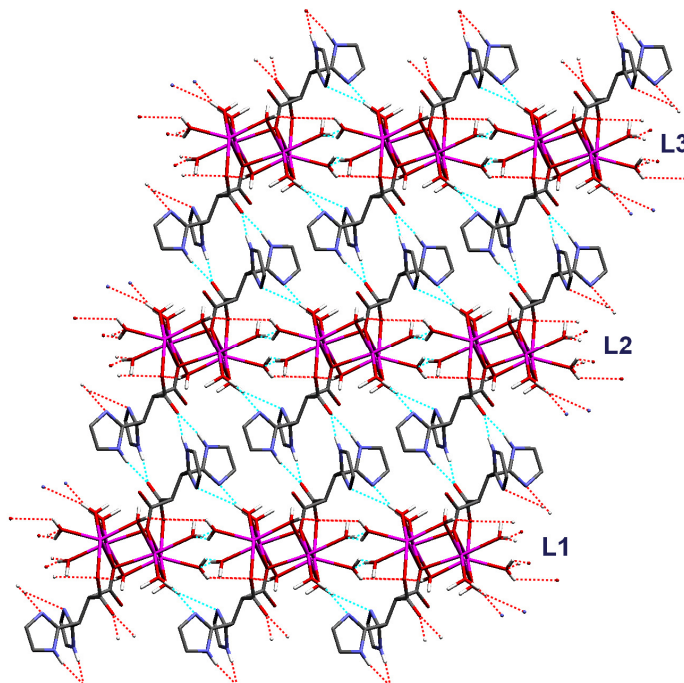
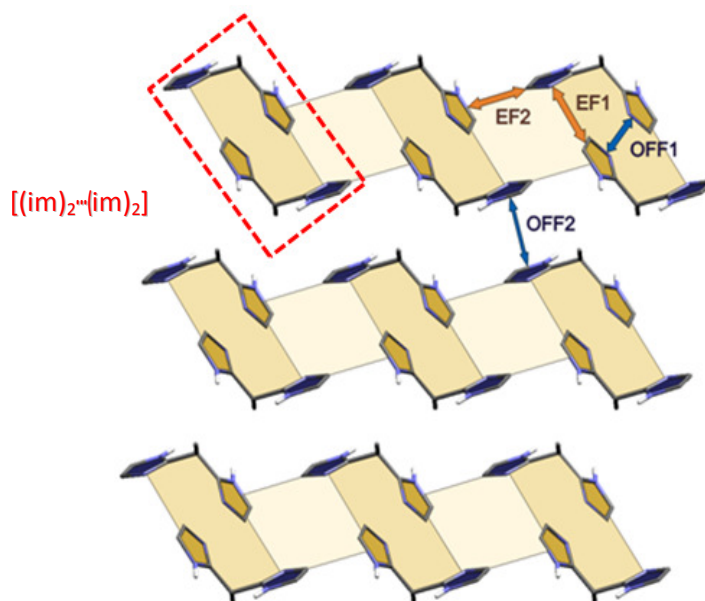


Figura 6.9. Estructura tridimensional de  $[Na_4(DIMMAL)_2(H_2O)_{10}]$  (vista a lo largo del eje *c*).

Si se analiza el conjunto de las interacciones aromáticas presentes en la estructura de la sal sódica del DIMMAL se observa que la topología de las mismas difiere de forma significativa de la descrita para la estructura del ligando libre. La figura 6.9 ayuda a comprender la contribución de las interacciones aromáticas a la estabilidad del cristal. De forma simplificada podríamos decir que se establece una estructura bidimensional alternada entre las capas que contienen los

bloques  $[\text{Na}_4\text{O}_6]$  (en las que se incluyen las moléculas de agua) (L1, L2, L3) y las que contienen los grupos bis(imidazolil). De este modo, las interacciones entre *capas vecinas* de anillos aromáticos se revelan determinantes para la estabilización de la estructura tridimensional.

Dichas interacciones generan capas perpendiculares a las que contienen los MMBs, siendo el entrelazamiento de las mismas el que acaba modulando el entramado tridimensional. El motivo estructural básico que genera las *capas aromáticas* puede describirse de forma simplificada como un agrupamiento rectangular definido por dos pares de anillos de imidazol, perteneciendo cada par a un grupo bis(imidazolil) diferente y relacionándose entre sí a través de un centro de inversión, como se representa esquemáticamente en la figura 6.10. Dichos agrupamientos, que simbolizaremos como  $[(\text{im})_2 \cdots (\text{im})_2]$ , se sustentan mediante las interacciones EF1 y OFF1. La interacción EF2 los conecta a lo largo del eje  $a$ , generándose una estructura 1-D de bloques  $[(\text{im})_2 \cdots (\text{im})_2]$  paralela a la mencionada dirección. Por último, una segunda interacción *offset face-to-face* (OFF2) entre anillos imidazol de cadenas vecinas genera un entramado 2-D.



$\alpha$	OFF1			OFF2			EF1		EF2
109.0	$d_c / \text{\AA}$	$d_p / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{\AA}$	$d_p / \text{\AA}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{\AA}$	$d_c / \text{\AA}$	
	3.70	3.44	21.6	4.28	3.16	42.4	4.57	4.63	

Figura 6.10. Representación esquemática de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en  $[\text{Na}_4(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , incluyendo los parámetros geométricos.

Una situación similar a la detallada en la que aparecen interacciones aromáticas concertadas fue descrita por Dance *et al.* en sistemas con grupos polifenilo, particularmente estructuras supramoleculares que incluían entidades  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ .<sup>12</sup> En general se trata de agrupamientos de 4 o 6 anillos aromáticos, a los que los autores denominaron “multiple phenyl embrace” (MPE)<sup>11</sup>. En la figura 6.11 se

<sup>11</sup> Con posterioridad se alteró la terminología a MAE (*multiple aryl embrace*) con el fin de hacerla más general.

reproduce un esquema del *quadruple phenyl embrace* (QPE) observado en varios de los compuestos estudiados por Dance.

Los MAE pueden considerarse como sintones que contribuyen a la construcción de los entramados supramoleculares, donde las interacciones aromáticas juegan un papel determinante en la estructura tridimensional. Este tipo de agrupamientos se han observado en diferentes triscomplejos octaédricos del tipo  $[M(N\sim N)_3]^{q+}$  (donde N~N es un ligando N-heterocíclico bidentado).<sup>13</sup>

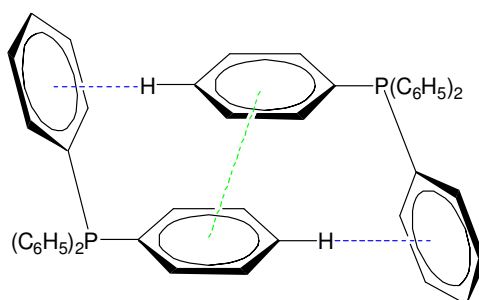


Figura 6.11. *Quadruple Phenyl Embrace*

En los últimos años D. Regel *et al.* han ampliado el estudio de esta topología a sistemas metalo-orgánicos que incluyeran ligandos poli(N-heterociclos), en particular del tipo poli(pirazolil)metano. El examen de un considerable número de los mismos pone de manifiesto que en aproximadamente la cuarta parte de los estudiados se observa la presencia del sintón QPE (*Quadruple Pyrazolyl Embrace*)<sup>14</sup>, lo que sin duda refleja la relevancia del mismo en la estabilización de los entramados supramoleculares. Se ha sugerido que la intensidad de las interacciones aromáticas en algunos MPE puede llegar a ser comparable al de los enlaces de hidrógeno de

intensidad media.<sup>15</sup> Por analogía podemos considerar, pues, que el cuádruple agrupamiento de imidazoles que hemos observado en el compuesto  $\text{Na}_4(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$  está topológicamente relacionado con los MPE/MAE observados por Dance, Renge *et al.*

#### 6.4. Caracterización espectroscópica de los compuestos $\text{H}_2\text{DIMMAL}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2(\text{DIMMAL})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

##### 6.4.1. Espectroscopía infrarroja.

En la figura 6.12 se reproducen los espectros infrarrojos del ligando  $\text{H}_2\text{DIMMAL}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y la sal sódica del mismo  $\text{Na}_2(\text{DIMMAL})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Los valores de las absorciones más significativas se recogen en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Absorciones más significativas de los espectros IR de compuestos  $\text{H}_2\text{DIMMAL}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{L}$ ) y  $\text{Na}_2(\text{DIMMAL})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{L}$ ) (frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{NH}} + \nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{CN}}$	$\delta(\text{COO}^-)$
$\text{H}_2\text{L}$	3486 3416	3236 3162	2951	1615	1408	1313	613
$\text{Na}_2\text{L}$	3415		2930	1614	1422	1270	617

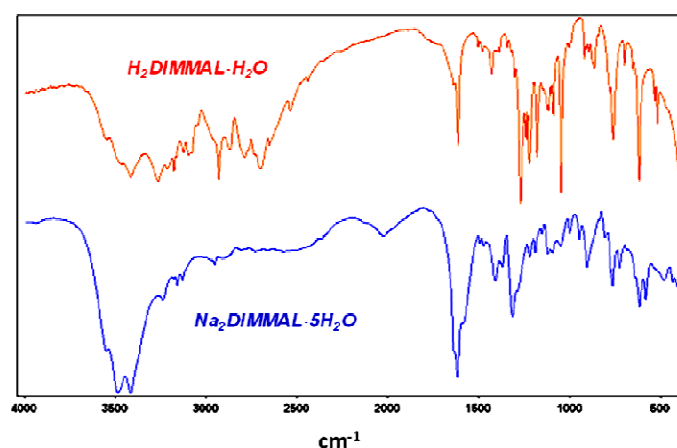


Figura 6. 12. Espectros infrarrojos de los compuestos  $H_2DIMMAL \cdot H_2O$  y  $Na_2(DIMMAL) \cdot 5H_2O$ .

En ambos espectros IR se observa la presencia de una ancha banda con estructura compleja entre  $2500$  y  $3600 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Las absorciones más representativas de esa región son sin duda las atribuibles a las frecuencias de vibración *stretching* de los grupos OH (moléculas de agua) Y NH (anillos de imidazol). En la tabla 6.5 se recoge la asignación (con las reservas propias de la citada complejidad) efectuada en cada caso<sup>16-19</sup>.

Las componentes simétrica y antisimétrica de la vibración *stretching* de los grupos carboxilato están relativamente bien definidas. En ambos casos la absorción  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  presenta el máximo a valores muy semejantes. Éstos son compatibles con la presencia de grupos carboxilato no protonados en ambos compuestos, lo que refuerza la existencia de la estructura *zwitterion* para el ligando libre.<sup>16,17,20-22</sup> Por el contrario, se observan diferencias en la componente simétrica, siendo el parámetro  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s = 207 \text{ cm}^{-1}$  para el ligando libre y  $\Delta\nu = 192 \text{ cm}^{-1}$  para la sal sódica. Dicha diferencia podría atribuirse a la diferente implicación de los carboxilatos en enlaces de hidrógeno.<sup>18-20</sup>



### 6.4.2. Espectroscopía RMN.

El compuesto  $\text{Na}_2(\text{DIMMAL}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fue analizado por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  tras su disolución en  $\text{D}_2\text{O}$ . El espectro de RMN (figura 6.13) mostró un singlete a 6.99 ppm correspondiente a los cuatro protones imidazólicos H4, H4',H5, H5'. A 4.9 ppm y 4.0 ppm aparece un sistema AB de dos protones formado por dos dobletes con  $J=11.1$  Hz. Este elevado valor para la constante de acoplamiento indica que el ángulo diedro entre ambos es del orden de aproximadamente  $180^\circ$  de acuerdo con la ecuación de Karplus<sup>22</sup> y ello indica que el compuesto se debe de encontrar en una conformación anti forzada probablemente por la interacción de puentes de hidrógeno entre los NH imidazólicos y los oxígenos de los grupos carboxilatos.

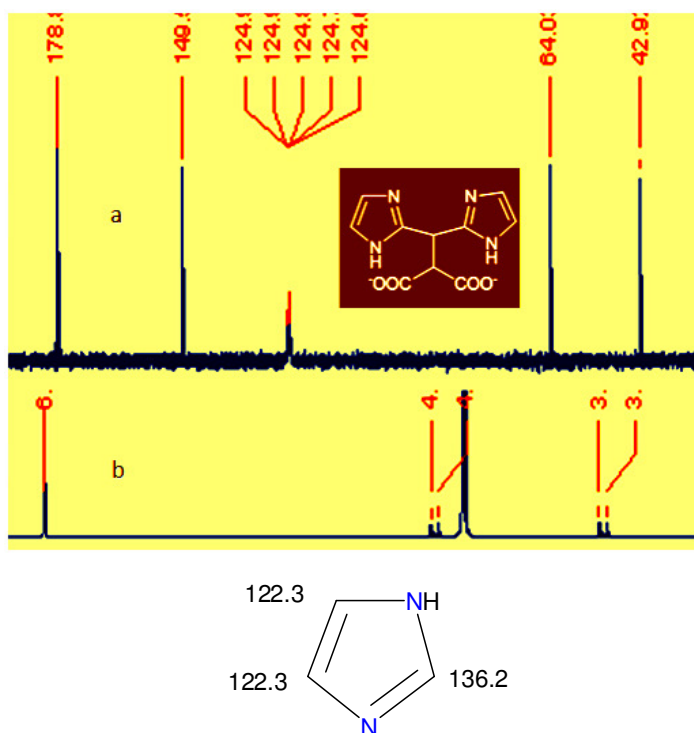


Figura 6.13. Espectros RMN del compuesto  $\text{Na}_2(\text{DIMMAL})5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

a)  $^1\text{H}$ ; b)  $^{13}\text{C}$ .

## Capítulo 6

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , los carbonos carboxílicos aparecen a 178.81 ppm. Los carbonos imidazólicos son fácilmente distinguibles por la multiplicidad (Espectro DEPT). Así, el C2 aparece desapantallado a 149.54 ppm mientras que los carbonos C4 y C5 de ambos anillos de imidazol aparecen como un singlete ancho. La anchura de esta señal, está relacionada con la no equivalencia magnética de los carbonos C4, C4', C5 y C5' como consecuencia del equilibrio tautomérico-conformacional presente en estas especies (figura 6.14).

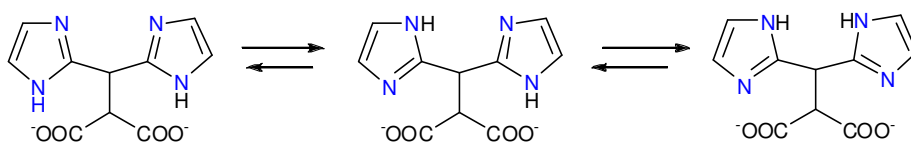


Figura 6. 14. Equilibrios tautomérico-conformacionales en los aniones DIMMAL<sup>2-</sup>

Las señales de los CH alifáticos aparecen a 42.91 ppm para el carbono contiguo a los anillos imidazólicos y más desapantallado y a 64.03 ppm para el carbono contiguo a los grupos carboxilato. Ambas señales son CH como muestra el espectro DEPT. Los desplazamientos químicos de todas las señales se ajustan a los valores calculados.

### 6.5. Estudio en disolución del sistema Cu(II)-DIMMAL.

La mayor parte de las estrategias de síntesis en Química de Coordinación se desarrollan en disolución, por lo que las relaciones termodinámicas que rigen los procesos se parametrizan usualmente

mediante las constantes de equilibrio. Es frecuente que la naturaleza de los fragmentos moleculares que constituirán los sólidos cristalinos esté relacionada con las especies más abundantes preexistentes en disolución en unas determinadas condiciones. Tras la síntesis y caracterización del nuevo ligando bis(imidazol)-bis(carboxilato) parece oportuno realizar un estudio en disolución que nos proporcione información sobre la capacidad coordinante del mismo. El análisis de los resultados de dicho estudio nos puede ayudar a optimizar el diseño de diversas estrategias de síntesis conducentes a la obtención de nuevos compuestos de coordinación que incorporen al DIMMAL como ligando.

Para ello se realizó un estudio en disolución del sistema Cu-DIMMAL, así como una valoración potenciométrica del ligando. Los datos referentes a las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el estudio se recogen en el apéndice A1.

En la tabla 6.6 se recogen las constantes de protonación sucesivas del DIMMAL junto con las de los ligandos relacionados HBIP y BIP con fines comparativos.<sup>23</sup>

Tabla 6.6. Equilibrios de protonación del DIMMAL<sup>2-</sup> y valores de los correspondientes log K<sub>Hi</sub>.

Equilibrio <sup>a</sup>	DIMMAL	HBIP	BIM
$L + H \rightleftharpoons LH$	7.54(2) <sup>b</sup>	6.90(1)	6.93(1)
$LH + H \rightleftharpoons LH_2$	5.54(3)	4.62(1)	4.74(1)
$LH_2 + H \rightleftharpoons LH_3$	3.75(4)	2.79(1)	-
$LH_3 + H \rightleftharpoons LH_4$	2.62(4)	-	-

(a) Se han omitido las cargas en la notación simplificada (L)

(b) El valor entre paréntesis del log K es la desviación estándar correspondiente al último dígito.

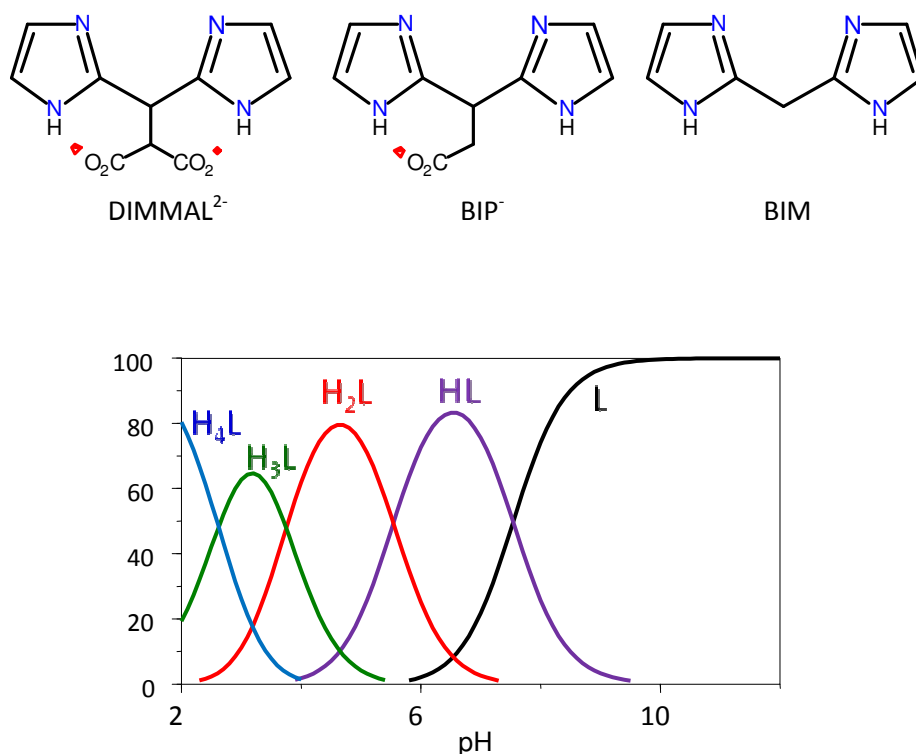


Figura 6.15. Diagrama de distribución las especies  $H_nL$  ( $0 \leq n \leq 4$ ) en función del pH [ $L \equiv \text{DIMMAL}$ ].

Las dos primeras constantes de protonación (y en especial  $K_{H1}$ ) son significativamente mayores que las dos últimas. Por analogía con lo observado en el BIM (cuyos dos únicos átomos protonables son dos nitrógenos imidazólicos) podemos asociar las dos primeras constantes del DIMMAL (y también en el caso del BIP) a la protonación de los átomos de nitrógeno de imidazol, los cuales poseen un acentuado carácter básico. Los valores de  $K_{H3}$  y  $K_{H4}$  (únicamente  $K_{H3}$  en el caso del BIP) se sitúan en el intervalo de los hallados habitualmente para la protonación del grupo carboxilato. Los valores de log K que corresponden a la protonación de los átomos

de nitrógeno del imidazol apenas se ven afectados cuando se comparan los ligandos BIM y HBIP, cuya diferencia estriba en que éste último incluye un grupo carboxilato. Sin embargo, cuando se encuentra presente un segundo grupo carboxilato asociado al grupo bis(imidazolil) como ocurre en el DIMMAL se observan pequeñas (aunque significativas) variaciones en los valores de log K. Así, estos se desplazan a valores más altos, en 0.6 para la formación de la especie monoprotonada HL y 0.9 para la formación de la especie diprotonada H<sub>2</sub>L.

En la tabla 6.7 se incluyen los valores de los logaritmos de las constantes de estabilidad de los diferentes complejos formados entre el DIMMAL y los iones Cu(II). La figura 6.16 reproduce el diagrama de distribución de especies del sistema Cu-DIMMAL.

Tabla 6.7. Logaritmos de las constantes de formación de diversos complejos de de Cu(II) con DIMMAL.

Equilibrio <sup>a</sup>	DIMMAL	HBIP	BIM
$\text{Cu} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL}_2$	14.40(4) <sup>b</sup>	17.29(3)	17.03(1)
$\text{Cu} + 2\text{L} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CuHL}_2$	20.44(3)	21.20(3)	
$\text{CuL}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CuHL}_2$	6.04(4)	3.91(3)	-

(a) Se han omitido las cargas en la notación simplificada (L)

(b) El valor entre paréntesis del log K es la desviación estándar correspondiente al último dígito.

Los estudios de especiación confirman la presencia de la especie 1:2 Cu:DIMMAL, análoga a la encontrada en los complejos de HBIP y BIM. La rápida formación de productos insolubles en el sistema

Cu:DIMMAL cuando la relación M/L es próxima a 1 impidió la adquisición y consiguiente procesado de datos.

La característica más relevante en los datos recogidos en la tabla 6.7 es la menor estabilidad del complejo 1:2 con el DIMMAL al compararlo con el HBIP y BIBM, en tres órdenes de magnitud. Por otro lado, cuando los ligandos contienen grupos carboxilato (DIMMAL y HBIP), se observan las especies  $\text{CuHL}_2$ , que corresponden probablemente a los complejos con un grupo carboxilato del ligando protonado.

En el caso del DIMMAL, esta especie es predominante en el intervalo de pH 4 - 6, y el gran valor para la constante de protonación del  $\text{CuL}_2$  sugiere que ocurre en un grupo no coordinado. No obstante, por valores de pH superiores a 7, predomina el complejo  $\text{CuL}_2$ . Así que parece plausible la posibilidad de aislar los aniones dinegativos  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]^{2-}$  de disoluciones Cu:DIMMAL 1:2 a  $\text{pH} \geq 7$ .

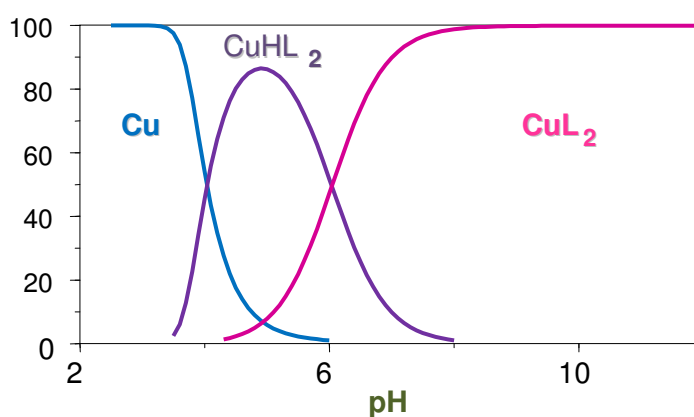


Figura 6. 16. Diagrama de distribución del sistema  $\text{Cu}(\text{II})$ -DIMMAL ( $[\text{Cu}(\text{II})] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{DIMMAL} \equiv \text{L}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

**6.6. Bibliografía.**

- 1 (a) Gil de Muro, I.; Mautner, F. A.; Insausti, M.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3243. (b) Muro, I. G.; Insausti, M.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 935. (c) Gil de Muro, I.; Insausti, M.; Lezama, L.; Urriaga, K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3360 y referencias incluidas.
- 2 (a) Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1363. (b) Ruiz-Pérez, C.; Hernández-Molina, M.; Lorenzo-Luis, P.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2000**, 3845. (c) Sanchiz, J.; Rodríguez-Martin, Y.; Ruiz-Pérez, C.; Mederos, A.; Lloret, F.; Julve, M. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1624. (d) Pasán, J.; Sanchiz, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7794. (e) Delgado, F. S.; Lahoz, F.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3219. (f) Cuevas, A.; Kremer, C.; Suescun, L.; Mombro, A. W.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 11403. (g) Delgado, F. S.; Sanchiz, J.; Lopez, T.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2711.
- 3 (a) Maji, T. K.; Sain, S.; Mostafa, G.; Lu, T.-H.; Ribas, J.; Monfort, M.; Choudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 709. (b) Choudhury, S. R.; Jana, A. D.; Chen, C.-Y.; Dutta, A.; Colacio, E.; Lee, H. M.; Mostafa, G.; Mukhopadhyay, S. *Dalton Trans.* **2009**, 7617. (c) Choudhury, S. R.; Dey, B.; Das, S.; Robertazzi, A.; Jana, A. D.; Chen, C.-Y.; Lee, H. M.; Gamez, P.; Mukhopadhyay, S. *Dalton Trans.* **2009**, *37*, 7617.
- 4 Liu, T.-F.; Sun, H.-L.; Gao, S.; Zhang, S.-W.; Lau, T.-C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4792.
- 5 Wang, X.-D.; Liang, M.; Li, L.-C.; Jiang, Z.-H.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Cheng, P. *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 5.

- 6 Perez-Yanez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Garcia-Teran, J. P.; Luque, A.; Roman, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *26*, 3889.
- 7 Boonmak, J.; Youngme, S.; Chaichit, N.; van Albada, G. A.; Reedijk, J. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3318.
- 8 Farnum, G. A.; Nettleman, J. H.; La Duca, R. L. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 888.
- 9 Garau, F.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Venzo, A. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1217.
- 10 (a) Gimeno, B.; Soto, L.; Sancho, A.; Dahan, F.; Legros, J.-P. *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1671. (b) Gimeno, B.; Sancho, A.; Soto, L.; Legros, J.-P. *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1226.
- 11 Koolhass, G. J. A.; Drieseen, W. L.; Reedijk, J. *Acta Crystallogr.* **1995**, *C51*, 918.
- 12 (a) Dance, I.; Scudder, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3755. (b) Dance, I.; Scudder, M. *Chem. Eur. J.* **1996**, 481. (c) Scudder, M.; Dance, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3155. (d) Scudder, M.; Dance, I. *Chem. Eur. J.* **2002**, 5456.
- 13 (a) Scudder, M.; Goodwin, H. A.; Dance, I. *New J. Chem.* **1999**, 695. (b) Russell, V. M.; Scudder, M.; Dance, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *6*, 789. (c) Horn, C.; Scudder, M.; Dance, I. *CrystEngComm* **2001**, *1*, 1.
- 14 (a) Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Semeniuc, R. F.; Smith, M. D. *Dalton Trans.* **2003**, 1712. (b) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Gardinier, J. R.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6609. (c) Reger, D. L.; Watson, R. P.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10077.



- 
- 15 Janssen, F. B. J.; de Gelder, R.; Ro, A. E. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4326.
- 16 Schechenko, L. L. *Russ. Chem. Rev.* **1963**, *32*, 201.
- 17 (a) Borah, B.; Wood, J. L. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2470. (b) Bonsor, D. H.; Borah, B.; Dean, R. L.; Wood, J. L. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2458.
- 18 Petrosyan, A. M. *Vibrat. Spectrosc.* **2007**, *43*, 284.
- 19 Adesokan, A. A.; Chaban, G. M.; Dopfer, O.; Gerbe, R. B. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7374.
- 20 Hernández-Paredes J.; Glossman-Mitnik, D.; Esparza-Ponce, H. E.; Alvarez-Ramos, M. E.; Duarte-Moller, A. *J. Mol. Struct.* **2008**, *875*, 295.
- 21 Escrivà, E.; Fuertes, A.; Beltran, D. *Trans. Met. Chem.* **1984**, *9*, 184.
- 22 Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 15.
- 23 Várnagy, K.; Sóvágó, I.; Ágoston, K.; Likó, Z.; Süli-Vargha, H.; Sanna, D.; Micera, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2939.



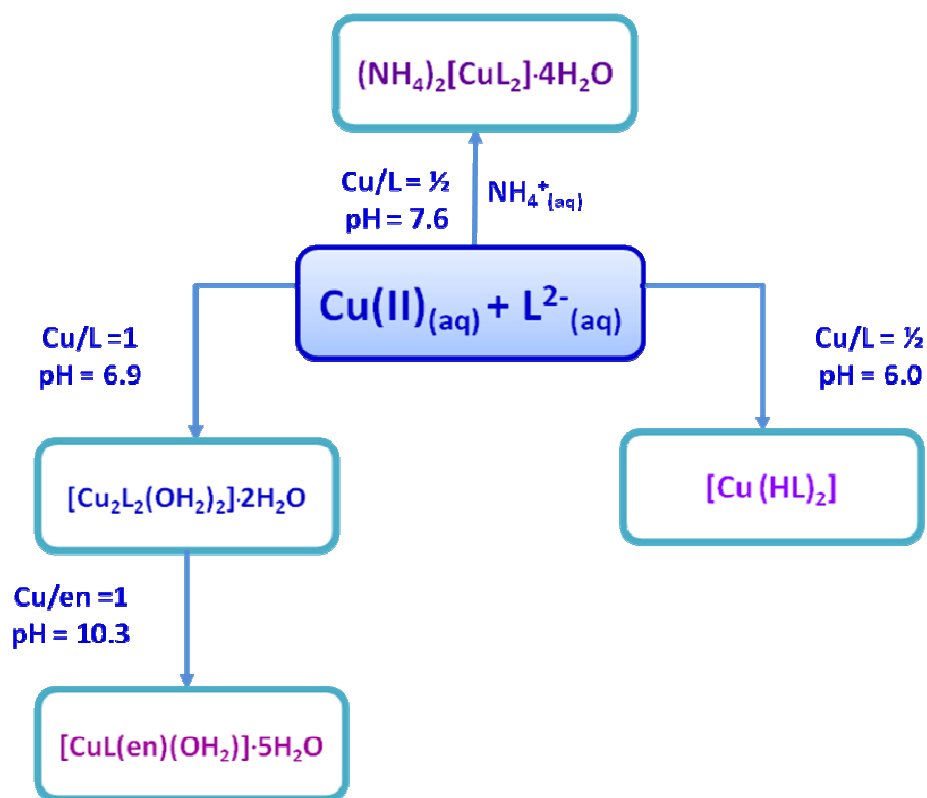
# 7

**Caracterización estructural  
y estudio de propiedades de  
diversos complejos  
mononucleares de Cu(II)  
con DIMMAL**



## 7.1 Introducción.

El estudio en disolución del sistema Cu(II)-DIMMAL nos debe permitir establecer, a priori, las condiciones más adecuadas para aislar las diferentes especies preexistentes en disolución. Así, parece factible aislar la especie  $[\text{CuL}_2]^{2-}$  a partir de disoluciones con relación molar  $L/\text{Cu(II)} > 2$  y  $\text{pH} > 6$ . Dicha especie se ha aislado usando como contraión el catión amonio, capaz de implicarse en interacciones de hidrógeno como especie dadora. Por otra parte, la formación de precipitados en disoluciones con relación molar  $L/\text{Cu(II)}$  próxima a 1 induce a pensar que las especies  $[\text{CuL}]$  previsiblemente posean carácter polimérico u oligomérico. Por último nos planteamos la obtención de complejos ternarios del tipo  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{N}\sim\text{N})]$ , siendo  $\text{N}\sim\text{N}$  un ligando bidentado nitrogenado. El interés de estos sistemas radica en analizar cómo la incorporación del ligando auxiliar modula la capacidad coordinante del DIMMAL. Estos objetivos se plasmaron en la obtención y caracterización de diversos complejos de Cu(II) con DIMMAL. En el esquema adjunto se refleja de forma simplificada las estrategias de síntesis utilizadas. Los detalles pormenorizados de las mismas se incluyen en el apéndice A2.



## 7.2 Caracterización estructural del compuesto $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La estructura cristalina del compuesto de coordinación bis(-di1H-2-imidazolilmetilmalonato)cuprato(II) de amonio tetrahidrato está constituida por entidades aniónicas complejas  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]^{2-}$ , cationes amonio y moléculas de agua de cristalización. La interacción entre las mencionadas especies a través de enlaces de hidrógeno, junto con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos imidazol, da soporte a la generación del entramado tridimensional. La figura 7.1 muestra las entidades aniónicas incluyendo el esquema de numeración atómica. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 7.1.

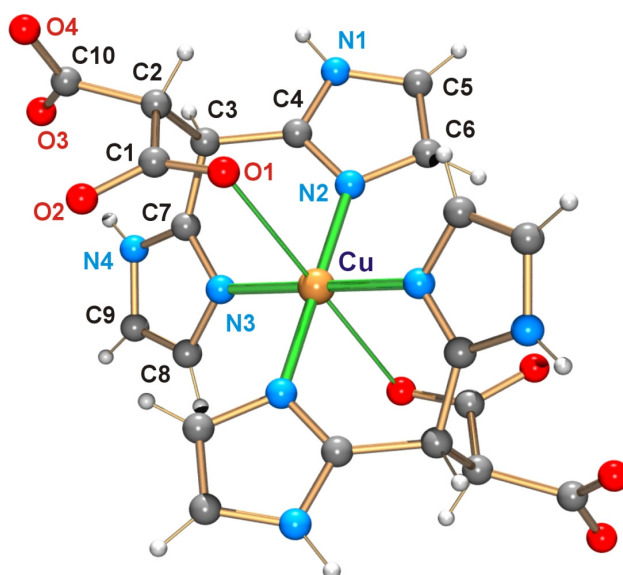


Figura 7.1. Estructura de las entidades aniónicas  $[Cu(DIMMAL)_2]^{2-}$ .

Tabla 7.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) seleccionados del compuesto  $(NH_4)_2[Cu(DIMMAL)_2] \cdot 4H_2O$ .

<i>Esfera de coordinación de los iones Cu(II)</i>			
Cu–N(2)	1.978(2)	Cu–N(3)	2.003(2)
Cu–O(1)	2.773(2)		
N(2)–Cu–N(3)	87.4(1)	N(2)–Cu–O(1)	81.3(1)
N(3)–Cu–O(1)	89.6(1)		
<i>Grupos carboxilato</i>			
C(1)–O(1)	1.235(4)	C(10)–O(3)	1.219(3)
C(1)–O(2)	1.256(4)	C(10)–O(4)	1.256(4)
O(1)–C(1)–O(2)	125.5(2)	O(3)–C(10)–O(4)	124.7(2)

Los aniones DIMMAL<sup>2-</sup> están dispuestos de modo centrosimétrico alrededor de los iones Cu(II) y se coordinan al mismo a través de dos átomos de nitrógeno del imidazol y un oxígeno de carboxilato, actuando por lo tanto como ligando tridentado facial  $\kappa^3$ -N,N',O. La esfera de coordinación del centro metálico adopta una geometría octaédrica elongada tetragonalmente (cromóforos CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, modo de coordinación 4+2). El plano ecuatorial del octaedro está formado por cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a cuatro anillos de imidazol, con distancias de enlace Cu-N de 1.978(2) y 2.003(2) Å, similares a las observadas en otros cromóforos *trans*-CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> con átomos de nitrógeno de imidazol en posiciones ecuatoriales<sup>1-9</sup>. Las posiciones axiales están ocupadas por átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato, con una distancia Cu-O de 2.773(2) Å, que excede por tanto la distancia de enlace Cu-N<sub>eq</sub> en aproximadamente 0.73 Å. De acuerdo con el criterio propuesto por Hathaway<sup>9</sup>, los átomos de oxígeno axiales deben considerarse semicoordinados. De hecho, el parámetro de tetragonalidad *T* (definido como la longitud de enlace media Cu-N<sub>eq</sub> en el plano dividida entre la longitud media de las longitudes de enlace Cu-O<sub>ax</sub>) es igual a 0.72, valor similar al observado en varios cromóforos CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> de complejos de cobre(II) hexacoordinado con cuatro nitrógenos pertenecientes a anillos de imidazol como ligandos en el plano ecuatorial y oxígenos coordinados más débilmente en las posiciones apicales<sup>1,3,4,7-9</sup>.

Las distancias y ángulos interatómicos en los aniones DIMMAL<sup>2-</sup> son similares a las encontradas en el ligando libre y la sal disódica descritos en el capítulo anterior. Los anillos de imidazol son prácticamente planares, con desviaciones del plano medio inferiores a 0.006(2) Å. El ángulo diedro entre los dos anillos de imidazol de cada ligando es 131.1(1)°.



La asimetría que muestran ambos tipos de ambos tipos de carboxilato –coordinado y no coordinado – es muy similar. Así, los valores del parámetro de asimetría son  $\delta = 21$  para el grupo carboxilato coordinado y  $\delta = 23$  para el no coordinado. Debe hacerse hincapié en que en el grupo carboxilato coordinado la distancia C-O<sub>no coord</sub> es mayor que la C-O<sub>coord</sub> (1.256(4) y 1.235(4) Å, respectivamente). La debilidad de la interacción C-O(1), junto con la implicación del átomo no coordinado O(2) en un enlace de hidrógeno relativamente fuerte [O(6)-H(6B)···O(2<sup>II</sup>), d<sub>O···O</sub> = 2.596(5) Å], podrían ser la causa de este comportamiento.

El empaquetamiento cristalino viene inducido fundamentalmente por los enlaces de hidrógeno recogidos en la tabla 7.2.

Tabla 7.2. Enlaces de hidrógeno en el compuesto (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu(DIMMAL)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O.

X-H·····Y/Å	X-H/Å	H·····Y/Å	X·····Y/Å	X-H·····Y/°
O(5)-H(5A)···O(1)	0.81	2.02	2.828(4)	178
O(5)-H(5B)···O(4 <sup>I</sup> )	0.88	1.84	2.707(3)	168
O(6)-H(6A)···O(5)	0.96	2.36	3.229(5)	151
O(6)-H(6B)···O(2 <sup>II</sup> )	0.90	1.73	2.596(5)	159
N(1)-H(1)···O(4 <sup>III</sup> )	0.95	1.79	2.736(3)	170
N(4)-H(4)···O(1 <sup>IV</sup> )	0.87	2.36	3.158(3)	152
N(5)-H(51)···O(2)	0.92	2.00	2.909(4)	168
N(5)-H(52)···O(3 <sup>V</sup> )	0.97	1.78	2.666(4)	150
N(5)-H(53)···O(5 <sup>VI</sup> )	0.87	2.00	2.829(4)	158
N(5)-H(54)···O(6 <sup>I</sup> )	0.72	2.32	2.975(5)	155

Operaciones de simetría: I -x,-y,-z+1; II x,y+1,z; III -x-1,-y,-z+1; IV x-1,y,z; V x-1,-y-1,-z+1; VI x,y-1,z.

En dicho entramado de enlaces de hidrógeno las entidades  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]^{2-}$  se comportan simultáneamente como especies dadoras, a través de los átomos de nitrógeno protonados de imidazol, yceptoras por medio de los grupos carboxilato.

La interacción  $\text{N}(1)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(4^{\text{III}})$  contribuye a la formación de cadenas de entidades  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]^{2-}$  a lo largo del eje  $a$  (ver figura 7.2). La distancia Cu-Cu en las mismas es de 7.4074(3) Å.

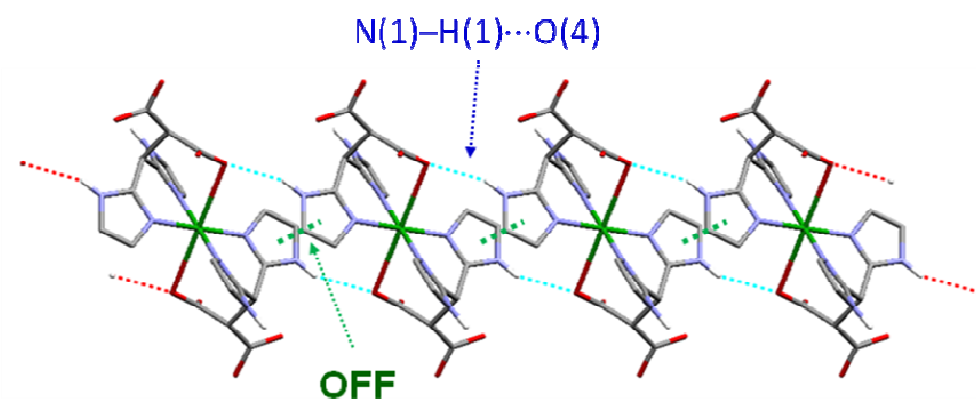


Figura 7.2. Cadenas en el compuesto  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a lo largo del eje  $a$ . Se muestran los enlaces de hidrógeno  $\text{N}(1)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(4^{\text{III}})$  y las interacciones entre los anillos de imidazol (OFF).

La estructura monodimensional descrita se ve reforzada por las interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol de entidades vecinas. Las mismas son del tipo *offset face-to-face* (OFF) con un conjunto de parámetros geométricos de  $d_c = 3.58$  Å,  $d_p = 3.55$  Å y  $\gamma = 7.0^\circ$ . Los parámetros  $d_c$  y  $\gamma$  hallados son, con diferencia, los menores de todos los compuestos de DIMMAL que se describen en la presente

memoria<sup>12</sup>. Las cadenas así formadas se interconectan entre sí mediante enlaces de hidrógeno en los que se implican las moléculas de agua de cristalización, generándose en consecuencia una estructura bidimensional aproximadamente paralela al plano *ac*.

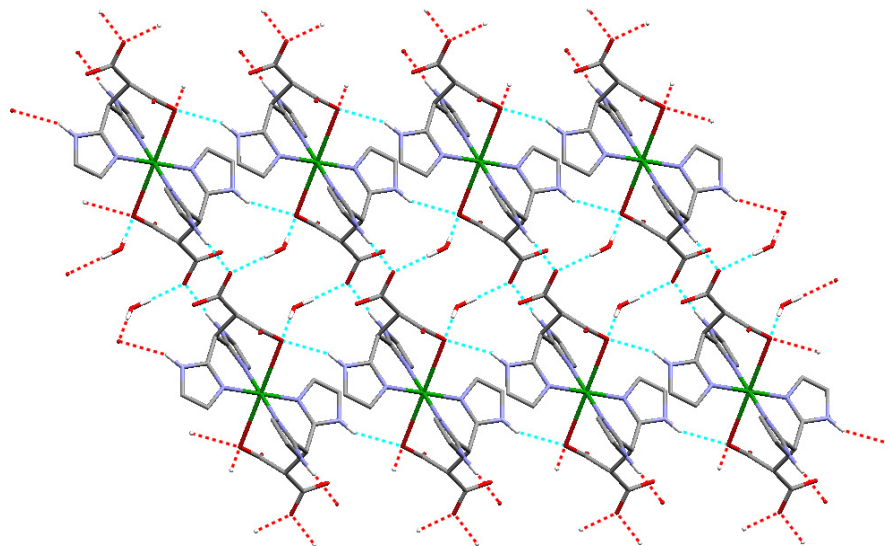


Figura 7.3. Estructura bidimensional en el compuesto  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mostrando la extensión de la red de enlaces de hidrógeno en los planos *ac*.

Como puede observarse en la figura 7.3 las moléculas de agua de cristalización juegan un importante papel en la construcción del entramado bidimensional, al actuar como dadores de hidrógeno hacia dos átomos de oxígeno, O(1) y O(4<sup>1</sup>), de sendas entidades  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]^{2-}$  pertenecientes a cadenas vecinas. El elevado valor

---

<sup>12</sup> Los valores medios de los parámetros obtenidos en los seis compuestos caracterizados son  $d_c = 3.84 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 21.5^\circ$ .

de los ángulos O–H···O (tabla 7.2) sugieren que tales interacciones son de intensidad media-alta.

El entramado final 3-D está soportado esencialmente por la red de enlaces de hidrógeno en los que se implican los cationes amonio. Éstos se encuentran intercalados entre las capas anteriormente descritas y actúan como cuádruples dadores de hidrógeno hacia cuatro átomos de oxígeno: dos átomos pertenecientes a grupos carboxilato y dos de sendas moléculas de agua de cristalización. Así, cada ión  $\text{NH}_4^+$  se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno con distancias  $\text{N}\cdots\text{O}$  comprendidas entre 2.67 y 2.98 Å. En la figura 7.4 se pone de manifiesto la presencia de las interacciones  $[\text{NH}_4^+]\cdots\text{O}$ .

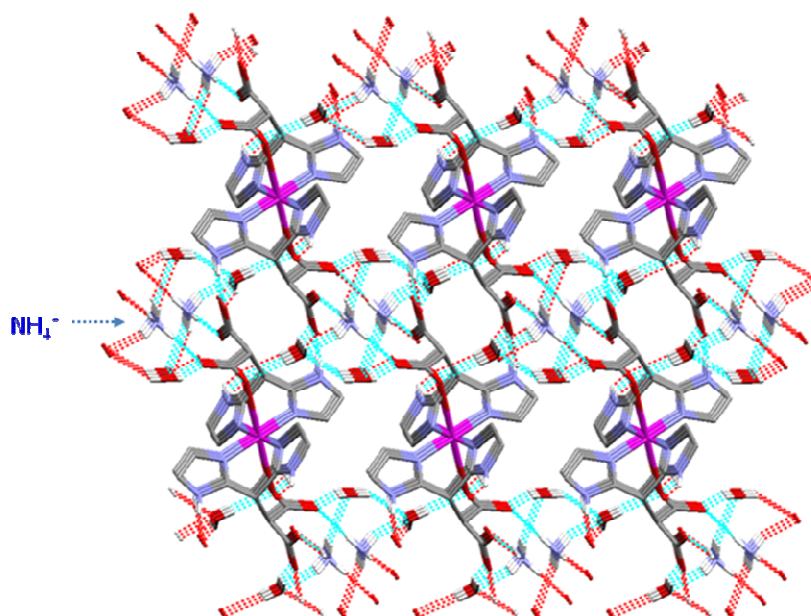


Figura 7.4. Estructura tridimensional del  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (proyectada sobre bc).

El entramado tridimensional de enlaces de hidrógeno se complementa con interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol de las capas vecinas (figura 7.5). En este caso la interacción es del tipo *edge-to-face* (EF) con valores de  $d_c = 4.84 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 48.9^\circ$ .

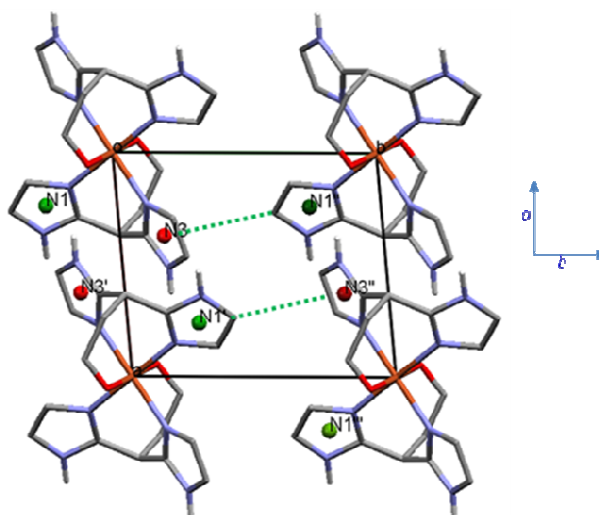
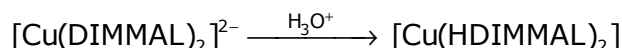


Figura 7.5. Interacciones aromáticas entre capas del compuesto  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 7.3. Caracterización estructural del compuesto $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$ .

El compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  guarda una cierta relación formal con el que se ha descrito en el apartado anterior. Las unidades complejas en ambos casos son muy similares, con los iones  $\text{Cu}(\text{II})$  unidos a dos ligandos. La diferencia esencial reside en que en la sal amónica las moléculas de DIMMAL están totalmente desprotonadas mientras que en el nuevo compuesto se hallan monoprotonadas. De hecho, podría pensarse en una sencilla vía de obtención del nuevo

compuesto por protonación de los iones bis(-di1H-2-imidazolilmetilmalonato)cuprato(II):



Sin embargo, la acidificación de disoluciones acuosas de  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  provoca la aparición de sólidos policristalinos de composición variable, no habiéndose podido aislar el compuesto neutro mediante esta vía de síntesis.

La estructura de  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  consiste en unidades neutras centrosimétricas conectadas entre sí a través de enlaces de hidrógeno que implican a los grupos  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  y  $\text{NH}$ , generándose una estructura tridimensional. La figura 7.6 muestra una vista en perspectiva de la unidad molecular con el etiquetado de átomos utilizado. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 7.3.

La coordinación alrededor de los iones cobre(II) es similar a la descrita en la especie  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2]^{2-}$ . El anión  $\text{HDIMMAL}^-$  actúa como en el caso anterior lo hacía la especie totalmente desprotonada, es decir con un modo de coordinación tridentado facial  $\kappa^3(\text{N},\text{N}',\text{O})$ . La geometría de los cromóforos  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  puede describirse como octaédrica tetragonalmente alargada (modo de coordinación 4+2). El plano ecuatorial está formado por cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos de imidazol, con distancias de enlace Cu-N de 1.989(2) y 1.997(2) Å.

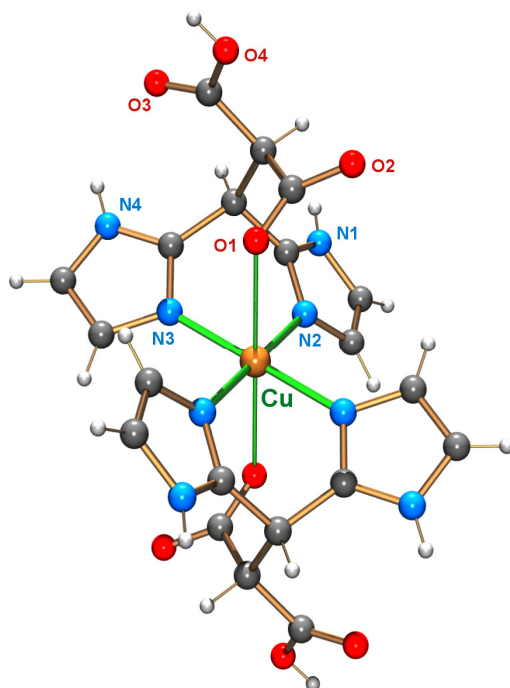


Figura 7.6. Estructura de las unidades moleculares  $[Cu(HDIMMAL)_2]$

Tabla 7.3. Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) seleccionados del compuesto  $[Cu(HDIMMAL)_2]$ .

<i>Esfera de coordinación de los iones Cu(II)</i>			
Cu–N(2)	1.997(2)	Cu–N(3)	1.989(2)
Cu–O(1)	2.530(2)		
N(2)–Cu–N(3)	88.3(1)	N(2)–Cu–O(1)	78.2(1)
N(3)–Cu–O(1)	89.3(1)		
<i>Grupos carboxilato</i>			
C(1)–O(1)	1.231(3)	C(10)–O(3)	1.203(3)
C(1)–O(2)	1.285(3)	C(10)–O(4)	1.323(3)
O(1)–C(1)–O(2)	124.3(2)	O(3)–C(10)–O(4)	123.5(2)

Las posiciones axiales están ocupadas por átomos de oxígeno de los grupos carboxilato, con una distancia Cu-O de 2.530(2) Å. El valor del parámetro de tetragonalidad es  $T = 0.79$ , próximo al valor hallado en los compuestos  $\{[\text{Cu}(\text{BIBM})]_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (capítulo 4) y  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con una topología similar de los cromóforos  $\text{CuN}_4\text{O}_2$ . Las distancias y ángulos interatómicos dentro de la molécula del DIMMAL son similares a las halladas en los compuestos anteriormente descritos. Los anillos de imidazol son planos, con desviaciones del plano medio inferiores a 0.003(2) Å. El ángulo diedro entre los dos anillos de imidazol de cada ligando es de 125.7(1)°.

Por lo que respecta a los grupos carboxílicos, y como era previsible, la asimetría del grupo protonado ( $\delta = 120$ ) es muy superior a la del no protonado ( $\delta = 47$ ). En el segundo caso cabe destacar que la distancia de enlace  $\text{C-O}_{\text{coord}}$  es más corta que la distancia  $\text{C-O}_{\text{no-coord}}$  (1.231(3) y 1.285(3) Å, respectivamente) lo que probablemente refleja la implicación de los átomos de oxígeno no coordinados [O(2)] en interacciones de enlace de hidrógeno de relativa intensidad, así como la debilidad de la interacción  $\text{Cu-O}_{\text{coord}}$ .

El entramado de enlaces no covalentes del compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  es comparativamente más simple que el descrito en el compuesto  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sin duda, el hecho de que sean los bloques moleculares  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  los únicos que forman parte del entramado es la razón de la diferencia entre ambos. De hecho, el sistema de enlaces de hidrógeno es relativamente simple, como puede observarse en la tabla 7.4.



Tabla 7.4. Enlaces de hidrógeno en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$ 

$\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}/\text{\AA}$	$\text{X}-\text{H}/\text{\AA}$	$\text{H}\cdots\text{Y}/\text{\AA}$	$\text{X}\cdots\text{Y}/\text{\AA}$	$\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}/^\circ$
$\text{O}(4)-\text{H}(4\text{A})\cdots\text{O}(2^{\text{I}})$	0.82	1.77	2.572(3)	165
$\text{N}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(2^{\text{II}})$	0.86	2.05	2.855(3)	155
$\text{N}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(2^{\text{III}})$	0.86	2.11	2.915(3)	155

Operadores de simetría: I  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; II  $x+1, -y+1/2, z+1/2$ ; III  $x+1, y, z$

Los enlaces de hidrógeno  $\text{O}(4)-\text{H}(4\text{A})\cdots\text{O}(2^{\text{I}})$  son sin duda los de mayor relevancia en la estructura. Cada bloque molecular  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  está implicado en cuatro enlaces de ese tipo (dos como aceptor y dos como dador) por los que se conecta a cuatro entidades vecinas. De esa forma se genera una estructura bidimensional con las capas paralelas a los planos  $bc$ , tal como se muestra en la figura 7.7. La distancia entre átomos de cobre vecinos dentro de las capas es de 10.49 Å.

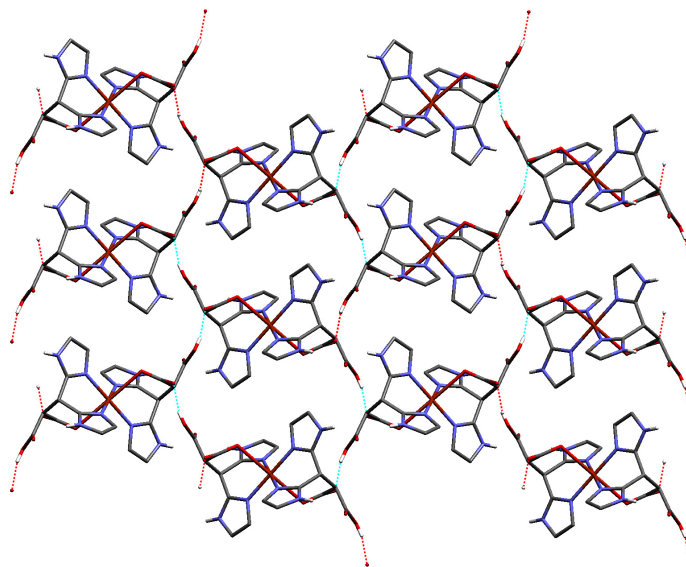


Figura 7.7. Estructura bidimensional en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  mostrando la extensión de la red de enlaces de hidrógeno en los planos  $bc$ .

La estructura 3-D se alcanza mediante la interacción entre las capas descritas a través de enlaces de hidrógeno N–H···O y la contribución de las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . La figura 7.8 muestra las interacciones de enlace de hidrógeno entre tres capas adyacentes (L1, L2 y L3) a lo largo del eje  $a$ . En el entramado de enlaces de hidrógeno descrito es destacable el papel desempeñado por los átomos de oxígeno O(2) (el no coordinado de los grupos  $\text{CO}_2^-$ ) que se halla involucrado en tres interacciones de enlaces de hidrógeno. Tal como comentamos anteriormente, ésta es la causa más probable de que la distancia C-O(2) sea significativamente mayor que la de los enlaces C-O(1).

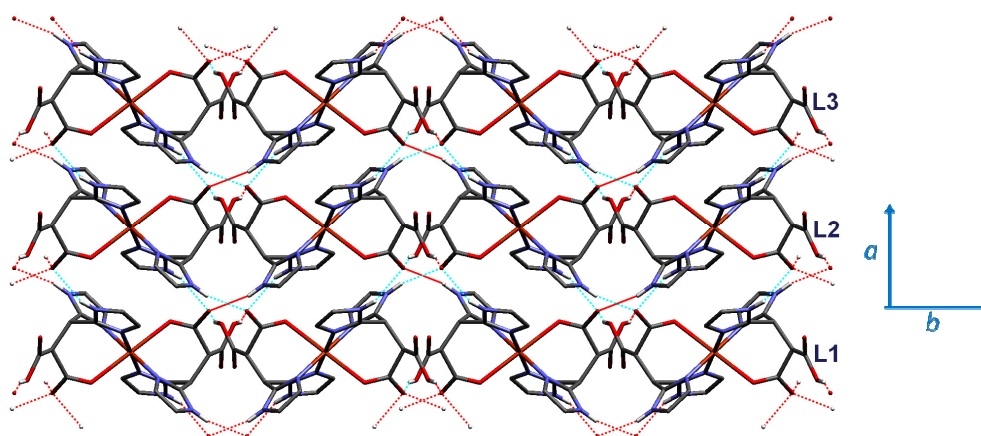
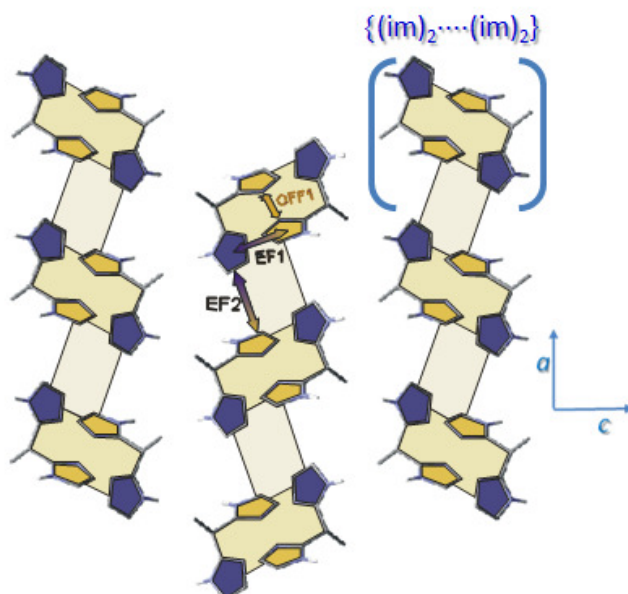


Figura 7.8. Entramado tridimensional del compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$ .

El entramado de interacciones aromáticas que completa y modula la estructura 3-D del compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  es similar al descrito para el compuesto  $[\text{Na}_4(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  (figura 7.9). Tal como ocurría en dicho compuesto, la topología de las interacciones

aromáticas está basada en los bloques  $\{(im)_2 \cdots (im)_2\}$  -sustentados mediante las interacciones EF1 y OFF1- los cuales están estrechamente relacionados con los *multiple aryl embrace* (MAE) identificados en numerosos sistemas con grupos bis/tris(arilo) (ver capítulo 6, apartado 6.3).



$\alpha / ^\circ$	OFF1			EF1		EF2
125.7	$d_c / \text{Å}$	$d_p / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{Å}$	$d_c / \text{Å}$	
	3.40	3.33	11.6	4.60	5.82	

Figura 7.9. Representación esquemática de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  incluyendo los parámetros geométricos.

La interacción EF2 los conecta a lo largo del eje  $c$ , generándose un estructura 1-D de bloques  $\{(im)_2 \cdots (im)_2\}$  paralela a dicha dirección. A diferencia de lo observado en la sal disódica, no se halla presente ninguna interacción significativa del tipo *offset face-to-face* (OFF) que conecte las cadenas entre sí.

#### 7.4. Caracterización estructural del compuesto

##### [Cu(DIMMAL)(en)(H<sub>2</sub>O)]·5H<sub>2</sub>O

El compuesto [Cu(DIMMAL)(en)(H<sub>2</sub>O)]·5H<sub>2</sub>O es el primer complejo ternario caracterizado de cobre(II) que contiene DIMMAL como ligando primario. La estructura cristalina del compuesto está formada por unidades mononucleares neutras de [Cu(DIMMAL)(H<sub>2</sub>O)(en)] conectadas entre sí por un entramado de enlaces de hidrógeno – en el que participan las moléculas de agua de cristalización – e interaccionares  $\pi$ – $\pi$  entre anillos de imidazol. La figura 7.10 muestra una vista en perspectiva de la unidad molecular con el esquema de etiquetado de átomos utilizado. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la tabla 7.5.

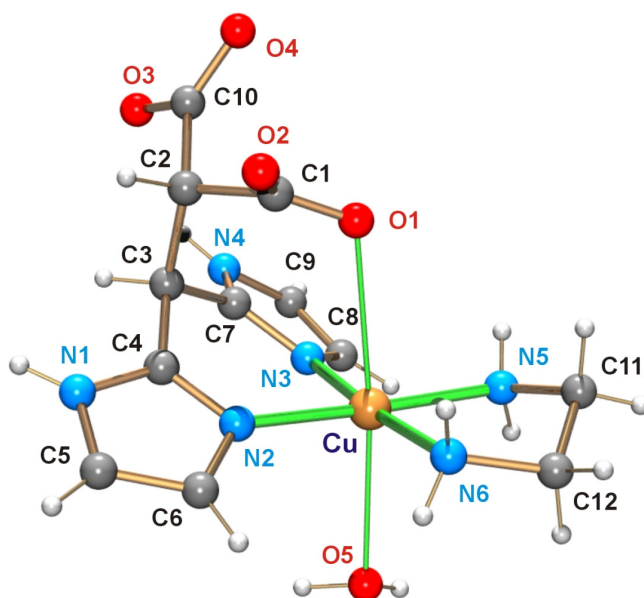


Figura 7.10. Estructura de las entidades [Cu(DIMMAL)(en)(H<sub>2</sub>O)]·5H<sub>2</sub>O

Tabla 7.5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados en las entidades [Cu(DIMMAL)(en)(H<sub>2</sub>O)]·5H<sub>2</sub>O

<i>Esfera de coordinación de los iones Cu(II)</i>			
Cu–N(2)	1.988(2)	Cu–N(6)	2.012(2)
Cu–N(3)	1.980(2)	Cu–O(1)	2.677(2)
Cu–N(5)	2.030(2)	Cu–O(5)	2.596(2)
N(2)–Cu–N(3)	88.9(1)	N(3)–Cu–O(5)	95.7(1)
N(2)–Cu–N(5)	176.1(1)	N(5)–Cu–N(6)	83.6(1)
N(2)–Cu–N(6)	94.7(1)	N(5)–Cu–O(1)	92.0(1)
N(2)–Cu–O(1)	84.7(1)	N(5)–Cu–O(5)	92.8(1)
N(2)–Cu–O(5)	90.6(1)	N(6)–Cu–O(1)	95.5(1)
N(3)–Cu–N(5)	92.5(1)	N(6)–Cu–O(5)	87.4(1)
N(3)–Cu–N(6)	175.2(1)	O(1)–Cu–O(5)	174.7(1)
N(3)–Cu–O(1)	81.8(1)		
<i>Grupos carboxilato</i>			
C(1)–O(1)		C(10)–O(3)	1.253(3)
C(1)–O(2)		C(10)–O(4)	1.251(3)
O(1)–C(1)–O(2)	124.6(2)	O(3)–C(10)–O(4)	125.7(2)
<i>Molécula de etilendiamina</i>			
C(11)–N(5)	1.470(4)	C(11)–C(12)	1.469(3)
C(12)–N(6)	1.487(3)		
N(5)–C(11)–C(12)	108.2(2)	C(11)–C(12)–N(6)	108.9(2)

La geometría de coordinación alrededor del ión metálico se puede describir como un octaedro tetragonalmente alargado. El plano ecuatorial comprende cuatro átomos de nitrógeno, dos pertenecientes al fragmento bis(imidazol) del DIMMAL [N(2) y N(3)] y dos de la molécula de etilendiamina [N(5) y N(6)]. La

hexacoordinación se alcanza con la participación de dos átomos de oxígeno: O(1), de un grupo carboxilato DIMMAL y O(5), de una molécula de agua. Los átomos de oxígeno ocupan las posiciones axiales, hallándose las distancias Cu-O próximas al límite entre coordinación y semicoordinación. De este modo la coordinación para el átomo de cobre puede describirse como 4+1+1 (cromóforo CuN<sub>4</sub>OO').

Las distancias y ángulos de enlace en los aniones DIMMAL<sup>2-</sup> son similares a los encontrados en los compuestos previamente descritos. Los anillos de imidazol son planos, con unas desviaciones respecto del plano medio inferiores a 0.004(2) Å. El ángulo diedro entre los dos anillos de imidazol pertenecientes a un mismo ligando es de 148.0(1)°. Los grupos carboxilato (coordinado y no coordinado) muestran diferentes grados de asimetría, siendo los valores del parámetro de asimetría  $\delta = 21$  para el grupo coordinado y  $\delta = 2$  para el no coordinado. Al igual que habíamos observado en el compuesto (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu(DIMMAL)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, en el grupo -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> coordinado la distancia C-O<sub>no coord</sub> es mayor que la C-O<sub>coord</sub> (1.266(3) y 1.245(3) Å, respectivamente). Nuevamente la debilidad de la interacción Cu-O(1), junto con la mayor implicación en diferentes enlaces de hidrógeno del átomo no coordinado O(2) (participa como aceptor en tres interacciones de diferente intensidad), pueden ser la causa del comportamiento observado.

La etilendiamina actúa como un ligando quelato, formando un anillo de cinco miembros con distancias de enlace Cu-N próximas a los valores medios habitualmente observados.<sup>10,11</sup> El ángulo de torsión N(5)-C(11)-C(12)-N(6) es 50.7(3)° y el ángulo diedro entre los planos C(11)-C(12)-Cu y N(5)-N(6)-Cu es 26.5(2)°. Ambos parámetros conformacionales son similares a los hallados en diversos y

numerosos complejos de cobre(II) con etilendiamina conteniendo el catión  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ .<sup>10,11</sup>

La múltiple capacidad de las unidades  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  para participar en enlaces de hidrógeno, bien como dador (mediante los grupos N-H de los anillos de imidazol y  $\text{NH}_2$  de la molécula de etilendiamina) o como aceptor (con participación de los grupos carboxilato) confiere a éstas un interesante potencial para la generación de estructuras supramoleculares.

El entramado tridimensional puede describirse a partir de las estructuras monodimensionales que generan las interacciones  $\text{O}(5)\text{-H}\cdots\text{O}(2^{\text{I}})$ ,  $\text{N}(5)\text{-H}\cdots\text{O}(2^{\text{I}})$  y  $\text{N}(1)\text{-H}\cdots\text{O}(3^{\text{VI}})$ . Las dos primeras dan origen a cadenas de entidades  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  que discurren paralelas al eje *a*. La tercera de las interacciones citadas conecta dos a dos las cadenas, dando lugar por lo tanto a una doble cadena (figura 7.11).

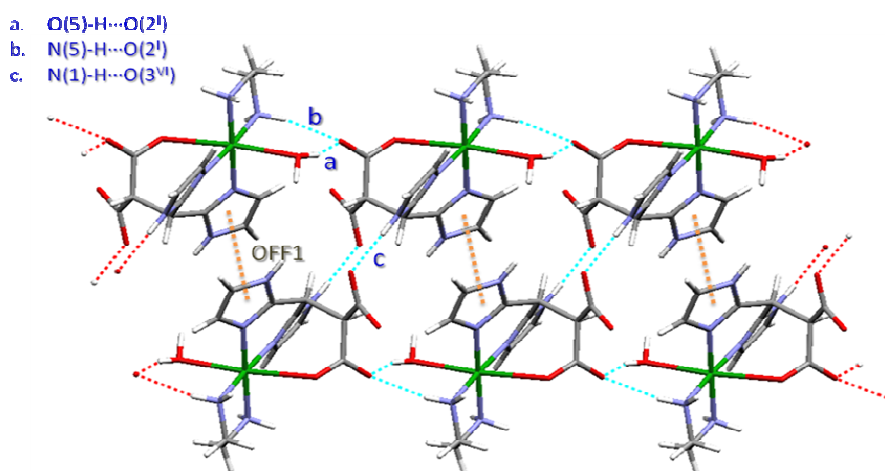


Figura 7.11. Estructura monodimensional de dobles cadenas (a lo largo del eje *a*) en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7.6. Enlaces de hidrógeno en [Cu(DIMMAL)(en)(H<sub>2</sub>O)]·5H<sub>2</sub>O

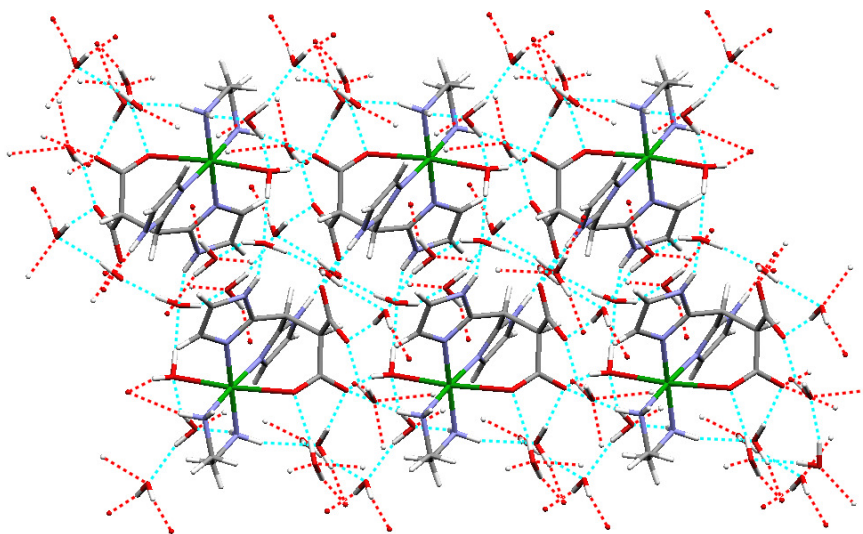
X-H·····Y/Å	X-H/Å	H·····Y/Å	X·····Y/Å	X-H·····Y/°
O(5)-H(5A)·····O(2 <sup>I</sup> )	0.84	2.872(3)	2.10	153
O(5)-H(5B)·····O(6)	0.95	2.835(3)	1.90	168
O(6)-H(6A)·····O(7)	0.93	2.858(3)	2.00	153
O(6)-H(6B)·····O(8)	0.95	2.824(2)	1.87	172
O(7)-H(7A)·····O(9 <sup>II</sup> )	0.95	2.758(2)	1.83	164
O(7)-H(7B)·····O(5 <sup>III</sup> )	1.01	2.972(3)	2.04	154
O(8)-H(8A)·····O(9 <sup>IV</sup> )	0.91	2.891(2)	1.99	172
O(8)-H(8B)·····O(10)	0.90	2.779(3)	1.89	166
O(9)-H(9A)·····O(4 <sup>V</sup> )	0.95	2.768(2)	1.83	168
O(9)-H(9B)·····O(1)	0.84	2.800(2)	1.97	172
O(10)-H(10A)·····O(2 <sup>III</sup> )	1.01	2.807(3)	1.84	160
O(10)-H(10B)·····O(4 <sup>IV</sup> )	0.96	2.749(3)	1.86	154
N(1)-H(1)·····O(3 <sup>VI</sup> )	0.86	2.737(3)	1.93	157
N(4)-H(4)·····O(6 <sup>VII</sup> )	0.86	2.932(3)	2.23	139
N(5)-H(5C)·····O(2 <sup>I</sup> )	0.90	3.029(3)	2.15	165
N(6)-H(6C)·····O(10 <sup>III</sup> )	0.90	3.031(3)	2.18	158
N(6)-H(6D)·····O(7 <sup>III</sup> )	0.90	2.972(3)	2.13	155

Operaciones de simetría: I  $x+1,y,z$ ; II  $x,-y+1/2,z-1/2$ ; III  $-x+1,-y,-z$ ; IV  $x+1,-y+1/2,z-1/2$ ; V  $-x,y-1/2,-z+1/2$ ; VI  $-x,-y+1,-z$ ; VII  $-x+1,-y+1,-z$ .

Esta doble cadena se ve reforzada por interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol [N(3)N(4)] de sendas moléculas [Cu(DIMMAL)(en)(H<sub>2</sub>O)] (OFF en la figura 7.11;  $d_c = 3.86$  Å,  $d_p = 3.44$  Å,  $\gamma = 27.1^\circ$ ).



Las cinco moléculas de agua de cristalización (O(6) – O(10)) completan una extensa e intrincada red de enlaces de hidrógeno a través de interacciones  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ ,



conectando las dobles cadenas y expandiendo la agregación supramolecular hasta una estructura tridimensional. En la figura 7.12 se representa una proyección de la estructura 3-D donde se pone de manifiesto la complejidad de la red de enlaces de hidrógeno.

*Figura 7.12. Entramado tridimensional del compuesto  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  proyectado sobre bc).*

A la estabilización del entramado 3-D contribuyen las interacciones aromáticas OFF2 ( $d_c = 5.74 \text{ \AA}$ ,  $d_p = 32.24 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 67.0$ ). En la figura 7.13 se muestra la misma proyección de la estructura tridimensional que en la figura 7.12, pero omitiendo los enlaces de hidrógeno con vistas a una mayor claridad, resaltándose las interacciones aromáticas entre los anillos de imidazol (OFF2).

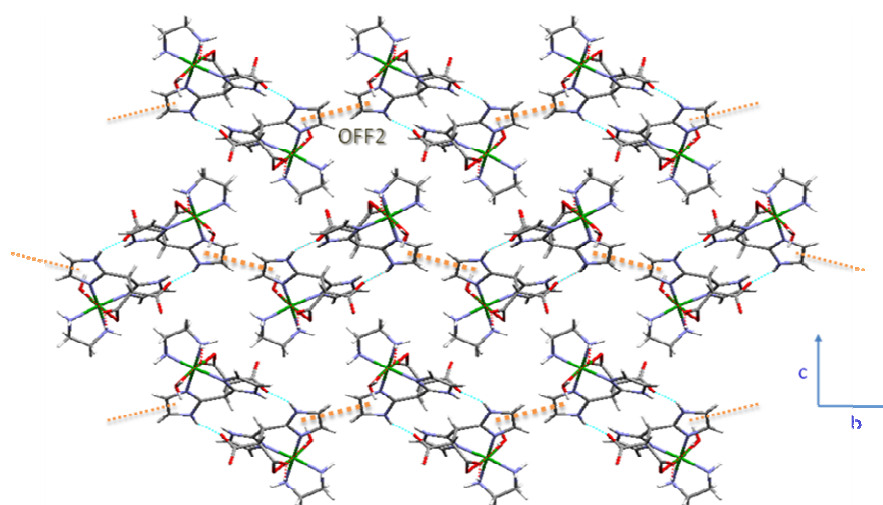


Figura 7.13. Entramado tridimensional del compuesto  $[Cu(DIMMAL)(en)(H_2O)] \cdot 5H_2O$  proyectado sobre  $bc$ .

### 7.5. Caracterización espectroscópica y estudio del comportamiento magnético de los compuestos mononucleares Cu(II)-DIMMAL.

Como se ha descrito en los apartados anteriores, los tres compuestos mononucleares del sistema Cu(II)-DIMMAL presentan cromóforos  $CuN_4O_2$  de topología muy semejante. Por ello parece oportuno discutir de manera conjunta sus propiedades espectroscópicas y magnéticas.

La geometría es en todos los casos octaédrica tetragonalmente alargada, con cuatro átomos de nitrógeno en el plano ecuatorial y dos átomos de nitrógeno en posiciones axiales. Los valores medios de las distancias  $Cu-N_{eq}$  y  $Cu-O_{ax}$  encajan perfectamente en el intervalo

de valores de compuestos relacionados. En la tabla 7.7 se recogen los valores de las mismas junto con el parámetro de tetragonalidad  $T$ . En dicha tabla se incluyen los datos reseñados en otros complejos Cu(II)-imidazol con entornos similares a los descritos (cromóforos *trans*-CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>).

Tabla 7.7. Datos estructurales y espectroscópicos de los complejos mononucleares del sistema Cu(II)-DIMMAL

Compuestos	Cu-N <sup>b</sup> /Å	Cu-O <sup>b</sup> /Å	T	v/cm <sup>-1</sup>	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>	A <sub>  </sub> /10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup>	α	Ref
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(DIMMAL) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	1.98	2.77	0.72	17400	2.23 <sub>1</sub>	2.05 <sub>1</sub>	186	0.88	<i>d</i>
[Cu(HDIMMAL) <sub>2</sub> ]	1.99	2.53	0.79	17900	2.22 <sub>8</sub>	2.04 <sub>6</sub>	194	0.89	<i>d</i>
[Cu(DIMMAL)(en)]·5H <sub>2</sub> O	2.00	2.64	0.76	17800	2.24 <sub>2</sub>	2.05 <sub>2</sub>	184	0.89	<i>d</i>
[Cu(BIM) <sub>2</sub> (ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2.00	2.69	0.74	18100	2.26	2.05	190		4
[Cu(MIm <sub>2</sub> Pr) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	2.00	2.40	0.83	17050	2.22	2.06	200	0.89	7
[Cu(BenzMIm <sub>2</sub> Pr) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O·2EtOH	2.01	2.35	0.86	-	2.25	2.06	176	0.87	7
[Cu(HBIP) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.99	2.48	0.83	18000	2.24	2.06	180	0.88	8
[Cu(BIP) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1.99	2.51	0.79	17800	2.24	2.06	181	0.88	8
[Cu(BIBM) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.00	2.51	0.79	17500	2.23	2.04	188	0.86	<i>d</i>
[Cu(Him) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]F <sub>2</sub>	2.01	2.64	0.76	18000	2.25	2.04	181	0.88	1

<sup>a</sup>MIm<sub>2</sub>Pr<sub>2</sub> = ácido 3,3-bis(1-metilimidazol-2-il)propiónico; BenzMIm<sub>2</sub>Pr = ácido 3,3-bis(1-metilbenzimidazol-2-il)propiónico;

<sup>b</sup>valores medios; <sup>c</sup>disolución congelada en etanol; <sup>d</sup>presente memoria.

Los espectros electrónicos en la región del visible son similares en los tres casos, presentando una banda ancha centrada entre  $17.400$  y  $17.900\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la envolvente de las transiciones  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xz}, d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . La posición de los máximos resulta consistente con la presencia de cromóforos  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  con una geometría octaédrica distorsionada tetragonalmente, y es similar a la descrita para otros complejos de cobre(II) con imidazol en los que el cobre se encuentra en cromóforos *trans*- $\text{CuN}_4\text{O}_2$  octaédricos alargados.<sup>1,7,8,11</sup>

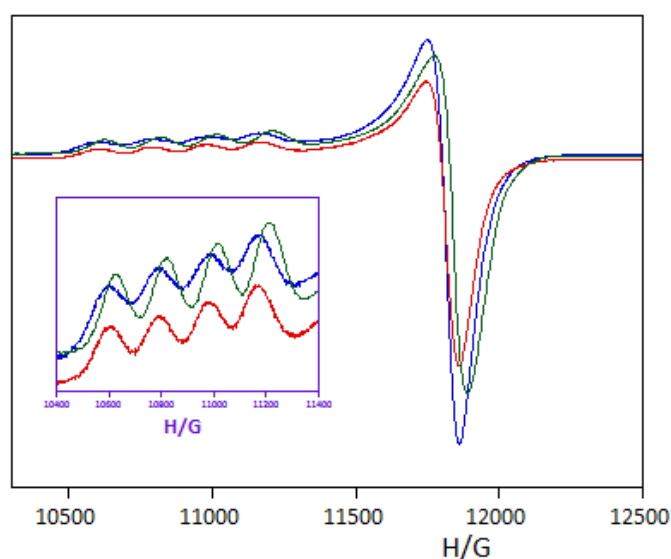


Figura 7.14. Espectro de RSE (banda Q) sobre muestras policristalinas de  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (—),  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  (—) y  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (—) ( $T = 294\text{ K}$ ).

Los espectros de Resonancia de Espín Electrónico en banda Q a temperatura ambiente de muestras policristalinas de los compuestos  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

son muy similares, mostrando una señal de tipo axial con el acoplamiento hiperfino resuelto en la parte paralela del espectro (figura 7.14). Los correspondientes valores de  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$  y  $A_{||}$  se recogen la tabla 7.7.

Cabe destacar que al disminuir la temperatura hasta 120 K, la señal se estrecha pero los valores de  $g$  y  $A$  permanecen prácticamente inalterados. El conjunto de parámetros obtenidos es coherente con un estado predominantemente  $d_{x^2-y^2}$  para el ión Cu(II) en un poliedro  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  tetragonalmente distorsionado, como se deduce de los datos recogidos en la tabla. Por otra parte, el conjunto de parámetros obtenidos es muy similar a los hallados en compuestos del tipo  $[\text{Cu}(\text{bis}\{\text{imidazolil}\})_2]$  o  $[\text{Cu}(\text{imidazol})_2]$  con entornos similares.

A partir de los parámetros  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$  y  $A_{||}$  se puede hacer una estimación de la contribución del orbital metálico  $d_{x^2-y^2}$  al orbital molecular del estado fundamental en la molécula metal-ligando mediante el cálculo del factor  $\alpha$ . Dicho factor puede obtenerse a partir de la expresión<sup>2</sup>:

$$A_{||} = P[(-K-4/7)\alpha^2 + (g_{||}-2.0023)+(3/7)(g_{\perp}-2.0023)]$$

donde  $K$  es el término de contacto de Fermi ( $K = 0.43$ ) y  $P$  es un factor de escala (se supone  $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ ). Los valores de  $\alpha$  obtenidos para los tres compuestos estudiados (tabla 7.7) son similares a los calculados en diferentes sistemas relacionados y se hallan en el intervalo de valores habitual para la mayoría de compuestos de coordinación de Cu(II) con ligandos N/O-dadores.<sup>12-14</sup>

En los tres compuestos mononucleares Cu(II)-DIMMAL caracterizados la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura es similar, obedeciendo una ley de Curie-Weiss. En la figura 7.15 se reproduce la variación de  $\chi$  y  $\chi^{-1}$  frente a la temperatura para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  como ejemplo del comportamiento de los tres.

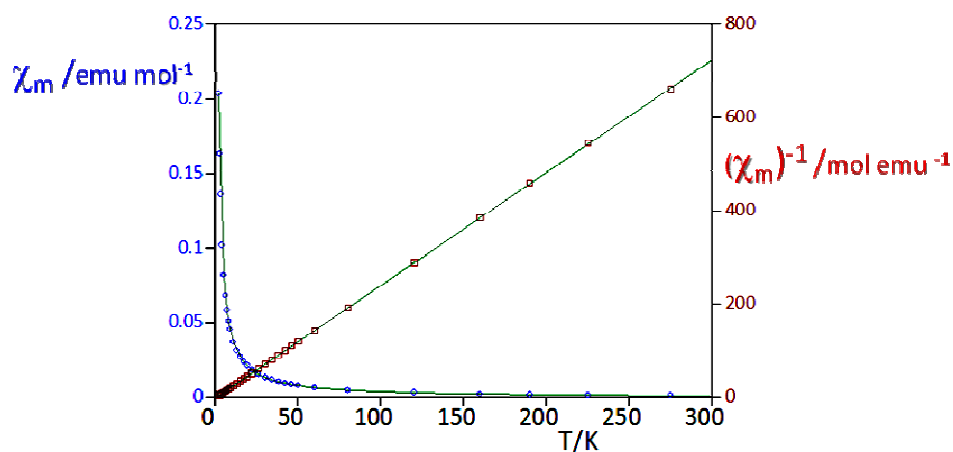


Figura 7.15. Variación de  $\chi$  y  $\chi^{-1}$  en función de la temperatura para el compuesto  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$ .

El ajuste de los datos experimentales a la expresión  $\chi = C/(T-\theta)$  permite calcular los valores de  $C$  y  $\theta$  que se recogen en la tabla 7.8. A partir de la constante de Curie ( $C = N\beta^2 g^2 S(S+1)/3k$ ) para el valor  $S = \frac{1}{2}$  se obtiene los valores de  $g$ , que están en excelente acuerdo con los deducidos de los espectros de RSE ( $g_{rse}$ ).

Tabla 7.8. Parámetros del comportamiento magnético de los compuestos mononucleares Cu(II)-DIMMAL.

Compuestos	$C/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$	$\theta/\text{K}$	$g$	$g_{rse}$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.417	-0.07	2.11	2.11
$[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$	0.422	-0.04	2.12	2.11
$[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.421	-0.11	2.12	2.12

El pequeño valor de la constante  $\theta$  en los tres casos indica la ausencia de interacciones magnéticas significativas entre los iones cobre(II). Este hecho pone de manifiesto que las interacciones no covalentes que conectan los MMBs no proporcionan caminos eficaces de propagación de la interacción magnética. Con toda probabilidad la elevada distancia total a través de la hipotética vía de propagación y/o la inadecuada topología de la misma están en el origen de la ausencia de interacciones.



**7.6. Bibliografía**

- 1 Vreugdenhil, W.; Birker, P. J. M. W. L.; ten Hoedt, R. W. M.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 429.
- 2 Ozarowski, A.; Reinen, D. *Inorg. Chem.* **1985**, *2*, 3860.
- 3 Abuhijleh, A. L.; Woods, C. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *194*, 9.
- 4 Place, C.; Zimmermann, J. L.; Mulliez, E.; Guillot, G.; Bois, C.; Chottard, J. C. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4030.
- 5 Barszcz, B.; Glowiak, T.; Jezierska, J. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3713.
- 6 Kurdziel, K.; Glowiak, T.; Jezierska, J. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1857.
- 7 Bruijnincx, P. C. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Faassen, E. E.; Weckhuysen, B. M.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 779.
- 8 Akhriff, Y.; Server-Carrió, J.; García-Lozano, J.; Folgado, J. V.; Sancho, A.; Escrivà, E.; Vitoria, P.; Soto, L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1124.
- 9 (a) Hathaway, B. J.; Billing, D. E. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143. (b) Hathaway, B. J. *Struct. Bonding* **1984**, *57*, 55.
- 10 Lutz, M.; Smeets, S.; Parois, P. *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, m671.
- 11 (a) Sharma, R. P.; Singh, S.; Singh, A.; Ferretti, V. *J. Mol. Struct.* **2009**, *918*, 188. (b) Sharma, R. P.; Saini, A.; Singh, S.; Singh, A.; Venugoplalan, P.; Ferretti, V. *J. Mol. Struct.* **2010**, *969*, 155. (c) Sharma, R. P.; Saini, A.; Singh, S.; Singh, A.; Venugoplalan, P.; Ferretti, V. *J. Mol. Struct.* **2010**, *979*, 128.

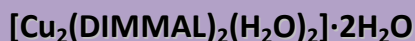
- 12 Reinen, D.; Ozarowski, A.; Jakob, B.; Pebler, J.; Stratemeier, H.; Wieghardt, K.; Tolksdorf, I. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4010.
- 13 Steren, C. A.; Calvo, R.; Piro, O. E.; Rivero, B. E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1933.
- 14 Atanasov, M.; Zotov, N.; Friebel, C.; Pretov, K.; Reinen, D. *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 37.

# 8

**Caracterización estructural y estudio de propiedades del compuesto dinuclear**  
 **$[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**



### 8.1. Caracterización estructural del compuesto



Como se ha expuesto en los capítulos anteriores, el sistema CU(II)-DIMMAL origina la formación de sólidos poco solubles en torno a la relación Cu(II)/DIMMAL 1:1. No obstante, fue posible obtener a partir de disoluciones diluidas monocristales del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aptos para un estudio cristalográfico.

La estructura del mismo está constituida por unidades dinucleares centrosimétricas  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  conectadas a través de una extensa red de enlaces de hidrógeno en la que se implican tanto los aniones DIMMAL<sup>2-</sup> (a través de los grupos carboxilato y NH) como las moléculas de agua para generar el entramado tridimensional. La figura 8.1 muestra una vista en perspectiva de la unidad cíclica dinuclear y el esquema atómico numerado. Las distancias y ángulos de enlace seleccionadas se indican en la tabla 8.1.

Los dos átomos de cobre están conectados a través de los aniones DIMMAL, que actúan como ligandos puente bis(bidentado)  $\mu_2$ - $\kappa^2\text{N},\text{N}':\kappa^2\text{O},\text{O}'$ . La separación cobre-cobre en las entidades dinucleares es de 4.990(3) Å. Esta estructura cíclica puede considerarse un metalamacrociclo dinuclear extraordinariamente simple.<sup>1-5</sup> La formación de dimetalociclos del tipo  $\text{M}_2\text{L}_2$  por parte de ligandos flexibles bis(bidentados) parece estar favorecida por razones termodinámicas.<sup>6</sup>

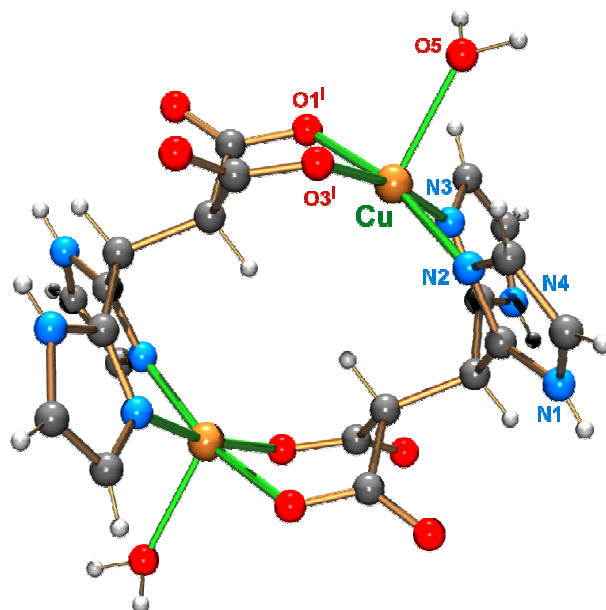


Figura 8.1. Estructura de las entidades dinucleares  $[(H_2O)Cu(DIMMAL)Cu(H_2O)]$ .

El poliedro de coordinación alrededor de los iones cobre(II) es una pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada. El plano basal está formado por dos átomos de nitrógeno de imidazol (N(2) y N(3)) y dos átomos de oxígeno de sendos grupos carboxilato (O(1) y O(3)). Estos cuatro átomos son prácticamente coplanares, con desviaciones respecto del plano medio inferiores a 0.03 Å. Las distancias de enlace Cu-O<sub>eq</sub> y Cu-N son similares a las habitualmente halladas en complejos penta- y hexacoordinados de cobre(II) con ligandos N/O dadores. La posición axial está ocupada por un átomo de oxígeno de una molécula de agua, con una distancia de enlace Cu-O de 2.196(3) Å (parámetro de tetragonalidad  $T = 0.90$ ). Como es habitual, el átomo

de cobre está desplazado respecto del plano basal hacia el oxígeno axial (0.21 Å). La distorsión del poliedro  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'$  puede cuantificarse<sup>7</sup> mediante el parámetro  $\tau$  (ver capítulo 3). El valor calculado de  $\tau = 0.04$  indica que el grado de distorsión del poliedro de coordinación de los iones  $\text{Cu(II)}$  es relativamente bajo, hallándose su geometría mucho más próxima a la pirámide de base cuadrada ( $\tau = 0$ ) que a la bipirámide trigonal ( $\tau = 1$ ).

Tabla 8.1. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Esfera de coordinación de los iones Cu(II)</i>			
Cu–N(2)	1.980(4)	Cu–O(3 <sup>1</sup> )	1.976(3)
Cu–N(3)	1.973(4)	Cu–O(5)	2.196(3)
Cu–O(1 <sup>1</sup> )	1.984(3)		
N(2)–Cu–N(3)	88.5(2)	N(3)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	169.1(1)
N(2)–Cu–O(1 <sup>1</sup> )	166.5(1)	N(3)–Cu–O(5)	99.3(1)
N(2)–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	90.5(2)	O(1 <sup>1</sup> )–Cu–O(3 <sup>1</sup> )	88.4(1)
N(2)–Cu–O(5)	99.3(1)	O(1 <sup>1</sup> )–Cu–O(5)	94.3(1)
N(3)–Cu–O(1 <sup>1</sup> )	90.1(2)	O(3 <sup>1</sup> )–Cu–O(5)	91.6(1)
<i>Grupos carboxilato</i>			
C(1)–O(1)	1.281(4)	C(10)–O(3)	1.275(4)
C(1)–O(2)	1.230(4)	C(10)–O(4)	1.231(5)
O(1)–C(1)–O(2)	124.7(4)	O(3)–C(10)–O(4)	124.7(4)

Operación de simetría:  $I -x, -y, -z$

Los ángulos y distancias interatómicas en los aniones  $\text{DIMMAL}^{2-}$  son similares a los hallados en los compuestos descritos en los capítulos 6 y 7. Los anillos de imidazol son prácticamente planos, con desviaciones del plano medio que no exceden de 0.003(2) Å. El ángulo diedro entre los dos anillos de cada ligando es 129.2(1)°.

Ambos grupos carboxilato son monodentados, con distancias C-O que siguen la tendencia  $C-O_{\text{coord}} > C-O_{\text{no coord}}$ , tal como en principio cabe esperar de la polarización de la densidad de carga hacia el átomo de oxígeno unido al metal.

El empaquetamiento cristalino está primordialmente controlado por el conjunto de enlaces de hidrógeno que se reflejan en la tabla 8.2. El entramado tridimensional puede describirse a partir de la formación de cadenas en *zig-zag* de metalamacrociclos que se desarrollan a lo largo de la dirección [1,0,1]. La interacción responsable de las estructuras 1-D es la que conecta las moléculas de agua coordinadas (como dadoras) con los átomos de oxígeno O(1) – pertenecientes a un grupo carboxilato coordinado– de un metalamacrociclo vecino [O(5)–H····O(1<sup>IV</sup>)].

Tabla 8.2. Enlaces de hidrógeno en el compuesto  
[Cu<sub>2</sub>(DIMMAL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

X–H·····Y/Å	X–H/Å	H·····Y/Å	X·····Y/Å	X–H·····Y/°
O(5)–H(5A)·····O(6)	0.95	1.90	2.778(5)	153
O(5)–H(5B)·····O(1 <sup>IV</sup> )	0.83	1.90	2.721(4)	175
O(6)–H(6A)·····O(3 <sup>V</sup> )	1.02	1.95	2.824(5)	142
O(6)–H(6B)·····O(5 <sup>VI</sup> )	1.11	1.84	2.904(5)	158
N(1)–H(1)·····O(4 <sup>VII</sup> )	0.77	2.09	2.840(5)	165
N(4)–H(4)·····O(2 <sup>VII</sup> )	0.77	2.20	2.917(5)	155

*Operaciones de simetría: I x, -y+1/2, z-1/2; II x+1, -y+1/2, z+1/2; III x+1, y, z; IV x, y+1, z; V x-1, y+1, z; VI -x-1, -y+1, -z; VII -x, -y, -z-1.*

Por su parte las moléculas de agua de cristalización [O(6)] desempeñan un relevante papel en la construcción del edificio cristalino, actuando como especies H-dadoras (hacia grupos carboxilato) y H-aceptoras (respecto de las moléculas de agua



coordinadas O(5)). El entramado de enlaces de hidrógeno que tejen las mismas conecta las cadenas anteriormente descritas, generando una estructura bidimensional con capas paralelas al plano  $ab$  (ver figura 8.2).

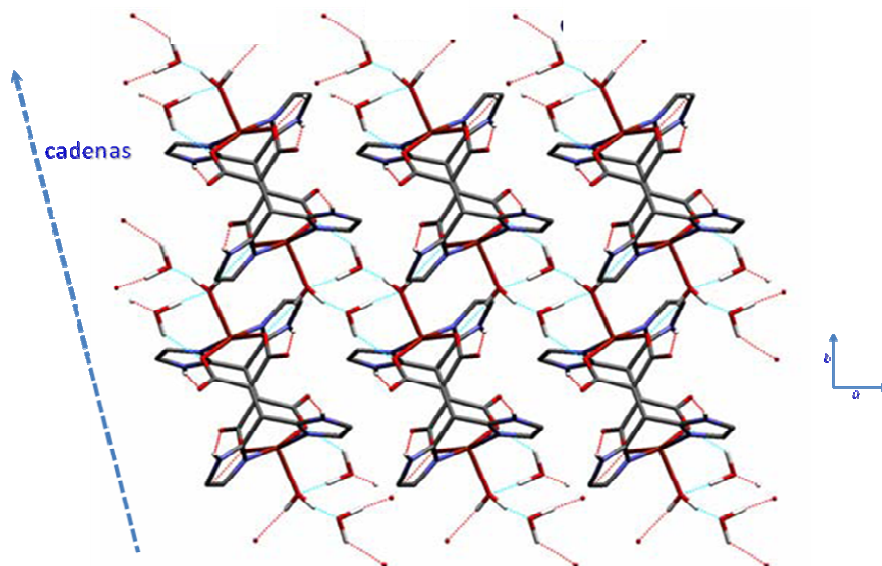
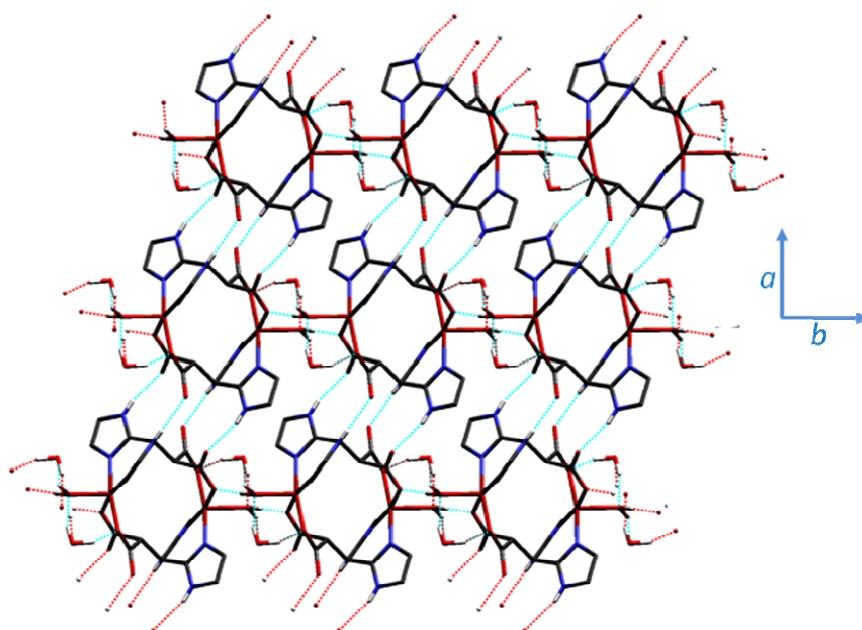


Figura 8.2. Estructura bidimensional en el compuesto  $[Cu_2(DIMMAL)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  mostrando la extensión de la red de enlaces de hidrógeno en los planos  $ab$ .

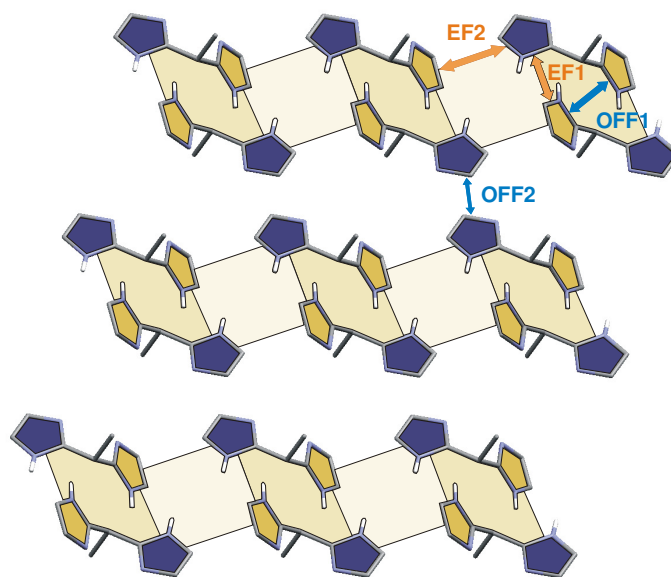
Finalmente el entramado tridimensional se alcanza mediante la conexión de las capas descritas a través de enlaces de hidrógeno -en los que están implicados dos grupos N-H, N(1) y N(4), que actúan como dadores de hidrógeno frente a los átomos de oxígeno no coordinados O(4) y O(2) de bloques vecinos en el eje  $c$ - e interacciones aromáticas (figura 8.3).



*Figura 8.3. Representación esquemática de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  incluyendo los parámetros geométricos.*

El conjunto de interacciones aromáticas constituye un factor adicional que desempeña un papel clave en el proceso de autoensamblaje 3-D. La topología de las mismas es similar a la descrita en los compuestos  $\text{Na}_2(\text{DIMMAL}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (capítulo 6) y  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  (capítulo 7). De nuevo son los motivos  $\{(\text{im})_2 \cdots (\text{im})_2\}$  los que modulan las interacciones aromáticas. Tanto en el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como en los dos mencionados puede hacerse una aproximación complementaria a la descripción de la estructura considerando que la misma está constituida por capas que contienen los MMBs que incluyen a los

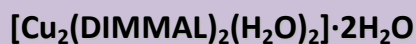
átomos metálicos. Los grupos bis(imidazolil) se sitúan *por encima y por debajo de dichas capas* y la interacción entre los mismos refuerza la estructura tridimensional. En este caso, y como ocurría en la sal sódica, la interacción EF2 conecta los bloques a lo largo del eje  $a$ , generándose de este modo una estructura 1-D  $\cdots\{(im)_2\cdots(im)_2\}\cdots\{(im)_2\cdots(im)_2\}\cdots$  paralela a dicha dirección. Por último, una segunda interacción *offset face-to-face* (OFF2) genera un entramado bidimensional de interacciones aromáticas.



$\alpha / ^\circ$	OFF1			OFF2			EF1		EF2
129.2	$d_c / \text{Å}$	$d_p / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{Å}$	$d_p / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$	$d_c / \text{Å}$	$d_c / \text{Å}$	
	3.68	3.52	18.0	4.36	3.73	31.0	5.04	4.65	

Figura 8.4. Representación esquemática de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  incluyendo los parámetros geométricos.

## 8.2. Caracterización espectroscópica del compuesto



El espectro electrónico del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  muestra una ancha banda cuyo máximo relativo está situado aproximadamente a  $14500 \text{ cm}^{-1}$ , siendo consistente con la presencia de cromóforos  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'$  con geometría piramidal de base cuadrada.<sup>8</sup>

El espectro policristalino en banda-Q a temperatura ambiente exhibe una señal axial ancha ( $g_{\parallel} = 2.28_4$ ,  $g_{\perp} = 2.05_7$ ,  $g_m = 2.13_3$ ), que no muestra indicios de estructura hiperfina (figura 8.5). Al bajar la temperatura a 120 K no se produce ningún efecto en la forma y posición de la señal. Los valores de  $g$  son coherentes con los esperados para un cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}$  de geometría SP y un estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$  para el ión cobre(II).<sup>9,10</sup>

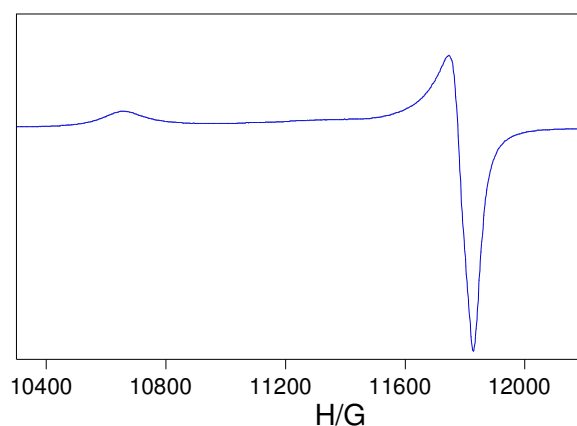


Figura 8.5. Espectro de RSE (banda Q) sobre muestras policristalinas del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ( $T = 297 \text{ K}$ ).

**8.3. Estudio del comportamiento magnético del compuesto** **$[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

En la figura 8.6 se representa la variación del producto  $\chi_M T$  frente a la temperatura para el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Como puede observarse,  $\chi_M T$  permanece prácticamente constante hasta aproximadamente 8 K, temperatura por debajo de la cual muestra un ligero –pero significativo– descenso desde  $1.75 \mu_B$  por átomo de cobre hasta  $1.32 \mu_B$  a 1.8 K, lo que resulta indicativo de la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los iones Cu(II).

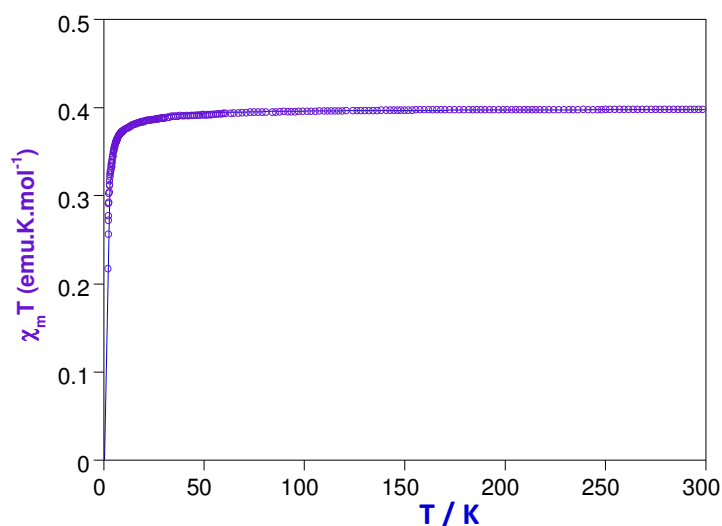


Figura 8.6. Variación de  $\chi_M T$  en función de la temperatura para el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El análisis e interpretación de este comportamiento requiere una discusión previa sobre la naturaleza de la interacción. *A priori* podría

existir cierta ambigüedad sobre la dimensionalidad de las interacciones detectadas, dado que son varias las posibles vías de propagación de la interacción, tanto a través de interacciones covalentes como no covalentes (enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas). No obstante, se pueden descartar las interacciones magnéticas de intercambio a través de interacciones no covalentes entre los metalamacrociclos. La principal interacción entre las entidades dinucleares habría de propagarse a través de estructuras puente muy extendidas, que implican enlaces de hidrógeno moderados, con unas distancias entre átomos de cobre que varían de 6.9 a 9.2 Å, siendo la distancia total de propagación en todos los casos excesivamente larga. Tan sólo los puentes triatómicos O(5)—H(5B)···O(1<sup>IV</sup>) podrían considerarse adecuados para propagar interacciones de canje significativas. Sin embargo sólo se han detectado interacciones de canje significativas<sup>11-13</sup> en puentes del tipo [Cu(X—H···Y)Cu] con distancias X···Y claramente inferiores a la observada en nuestro caso.<sup>13</sup> Asimismo, la topología del entramado puente sugiere que en cualquier caso la efectividad de esta vía de intercambio entre moléculas [Cu<sub>2</sub>(DIMMAL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] debería también considerarse como despreciable. Como se ha expuesto en el apartado anterior, el electrón desapareado del ión cobre(II) en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(DIMMAL)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O está descrito esencialmente por el orbital metálico  $d_{x^2-y^2}$  con una contribución muy pequeña del orbital  $d_{z^2}$ , y se encuentra localizado predominantemente en el plano basal de los cromóforos CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O', lo que conduce a una interacción Cu—O(5)—H···O(1)—Cu' axial-ecuatorial.

Por otro lado, parece poco probable que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  puedan propagar la interacción de manera efectiva. En primer lugar, la topología de las mismas no parece la más adecuada porque los

---

<sup>13</sup>  $2.4 < d_{(X\cdots Y)} < 2.5$  Å

ángulos entre los anillos de imidazol y el plano ecuatorial  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  (donde se localiza esencialmente la densidad de spin) son de  $37.5(2)$  y  $39.4(2)^\circ$ . En segundo lugar, la presencia de cualquier interacción magnética ha sido en principio descartada en los compuestos  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (capítulo 7), en los que se encuentran hipotéticos caminos de propagación similares del tipo  $\text{Cu}-(\text{imidazol}) \cdots (\text{imidazol})-\text{Cu}$ . Por lo tanto, una vez descartada la contribución de las interacciones no covalentes al acoplamiento antiferromagnético, el único camino factible es a través de los puentes  $\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{Cu}'$  dentro de las propias entidades dinucleares. De acuerdo con ello el análisis de los datos de susceptibilidad magnética se ha realizado suponiendo que desde el punto de vista magnético el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puede considerarse como constituido por metalamacrociclos dinucleares aislados. Dado que es altamente probable que la constante de acoplamiento sea pequeña ( $|J| \approx g\mu_B H \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ), la aplicación de la expresión Bleaney–Bowers<sup>14</sup> podría resultar inapropiada. Por ello se realizó el ajuste de los datos a la expresión [1] derivada del Hamiltoniano de intercambio para un par de iones acoplados  $S = \frac{1}{2}$  que incluye el campo externo,  $H$ <sup>15</sup>

$$\hat{H} = 2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) + g \mu_B H(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)$$

$$\chi = [Ng\mu_B \sinh(g\mu_B H/kT)] \{H[\exp(-2J/kT) + 2\cosh(g\mu_B H/kT) + 1]\}^{-1} + N\alpha \quad [1]$$

Los datos de susceptibilidad se ajustaron a esta expresión (tomando  $g = 2.13_3$ , valor obtenido a partir del espectro de RSE), y se

obtuvo un valor de  $2J$  de  $-1.6(1) \text{ cm}^{-1}$ , con un factor de acuerdo de  $2.4 \cdot 10^{-4}$  (R se define como  $\Sigma[(\chi_M)_{\text{obsd}} - (\chi_M)_{\text{calcd}}]^2 / \Sigma[(\chi_M)_{\text{obsd}}]^2$ ).

Son poco frecuentes los compuestos de coordinación que muestran acoplamientos significativos entre iones metálicos del tipo *through-bond* a través de enlaces  $\sigma$  C-C/C-N. De hecho, se ha descrito un número relativamente escaso de complejos de Cu(II) en los que los centros metálicos estén unidos a través de secuencias del tipo N-C-C-N implicando enlaces covalentes como los señalados<sup>16-19</sup>. En general, se han detectado acoplamientos antiferromagnéticos de baja o media intensidad, con valores absolutos de los parámetros  $2J$  comprendidos entre  $\sim 5$  y  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ , superiores en cualquier caso a la magnitud de la interacción antiferromagnética observada en el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En nuestro caso, la presencia de un mayor número de enlaces  $\sigma$  en el camino de propagación (los iones Cu(II) están enlazados simultáneamente por cuatro puentes  $\cdots[\text{N-C}]_{\text{im}}\text{-C-C-C-O}\cdots$ ) puede justificar la menor intensidad de las interacciones detectadas.



**8.4. Bibliografía.**

- 1 Grosshans, P.; Jouaiti, A.; Bulach, V.; Planeix, J.-M.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *3*, 453.
- 2 Arena, C. G.; Drommi, D.; Faraone, F.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *1*, 247.
- 3 Paital, A. R.; Wu, A-Q.; Guo, G.-C.; Aromí, G.; Ribas-Ariño, J.; Ray, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2947.
- 4 Palacios, M. A.; Rodríguez-Diéguez, A.; Sironi, A.; Herrera, J. M.; Mota, A. J.; Moreno, V.; Cano, J.; Colacio, E. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1901.
- 5 Han, Z.-X.; Wang, J.-J.; Hua, H.-M.; Chen, X.-L.; Wua, Q.-R.; Li, D.-S.; Shi, Q.-Z. *J. of Mol. Struct.* **2008**, *891*, 364.
- 6 Steel, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 243.
- 7 Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- 8 Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edn., Elsevier, Amsterdam, **1984**, 568.
- 9 Escrivà, E.; Sanaú, M.; Folgado, J. V.; García-Lozano, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 3271.
- 10 Padmanabhan, M.; Joseph, K. C.; Thirumurugan, A.; Huang, X.; Emge, T. J.; Li, J. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2583.

## Capítulo 8

---

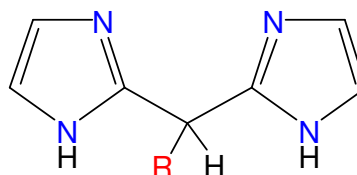
- 11 Nieuwpoort, G.; Verschoor, G. C.; Reedjik, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 531.
- 12 Muhonen, H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4692.
- 13 Colacio, E.; Costes, J. P.; Kivekas, R.; Laurent, J. P.; Ruiz, J.; Sundberg, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 774.
- 14 Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London* **1952**, *A 266*, 95.
- 15 Myers, B. E.; Berger, L.; Friedberg, S. A. *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 1149.
- 16 Chiari, B.; Hatfield, W. E.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Haar, L. W.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1468.
- 17 Chiari, B.; Povesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2542.
- 18 Colin, J. C.; Mallah, T.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M.; Bois, C. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4176.
- 19 Martinez-Belmonte, M.; Price, D. J. *Trans. Met. Chem.* **2010**, *35*, 33.

# Conclusiones



El análisis e interpretación del conjunto de resultados obtenidos en el trabajo desarrollado nos ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- La funcionalización del bis(imidazol-2-il)metano (BIM) posibilita la obtención de una variada y extensa familia de ligandos polidentados aptos para la generación de entramados metalo-orgánicos de dimensionalidad variable. La combinación de este tipo de ligandos con los denominados PLMA (*pequeños ligandos multiatómicos*) permite ampliar la diversidad estructural y organizativa de los sistemas objeto de estudio.



- Así, la utilización combinada de ligandos bidentados y/o tridentados (BIMAM, BIP, BIBM) con PLMA como azida, oxalato o escuarato ha permitido la obtención de sistemas de dimensionalidad variable:

Compuesto	Funcionalidad ligando	Estructura
$[\text{Cu}(\text{BIP})(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\kappa^2\text{N}, \text{N}': \kappa'\text{O}$	Polímero de coordinación 2-D
$[\text{Cu}(\text{HBIMAM})\text{Cl}(\mu_{1,3}\text{-C}_4\text{O}_4)_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\kappa^2\text{N}, \text{N}'$	Polímero de coordinación 1-D
$[\{\text{Cu}(\text{BIBM})\}_2(\mu_{1,2,3}\text{-C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\kappa^3\text{N}, \text{N}', \text{O}$	Entidades dinucleares
$[\{\text{Cu}(\text{BIBM})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_{1,2,3,4}\text{-C}_2\text{O}_4)](\text{C}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\kappa^3\text{N}, \text{N}', \text{O}$	Entidades dinucleares

- La flexibilidad del BIP le permite actuar como ligando puente  $\mu$ -bidentado-monodentado, lo que en conjunción con la presencia de grupos azida puente conduce a formación de un polímero de coordinación bidimensional. Por su parte, los dos sistemas dinucleares caracterizados están contruidos a partir de fragmentos metal-ligando similares [Cu(BIBM)] y [Cu(BIBM)(OH<sub>2</sub>)], pero la funcionalidad del grupo oxalato puente es diferente en cada caso ( $\mu_{1,2,3}$  y  $\mu_{1,2,3,4}$ ). No podemos concluir que la presencia del grupo escuarato como contra ión sea suficiente para inducir el distinto comportamiento.
- El estudio del comportamiento magnético de los sistemas Cu-{bis(imidazolil)}-PLMA caracterizados pone de manifiesto la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los iones Cu(II) en todos los casos, siendo la intensidad de las mismas débil o muy débil en los puentes  $\mu_{1,3}$ -N<sub>3</sub>,  $\mu_{1,3}$ -C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> y  $\mu_{1,2,3}$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pero intensas en el puente  $\mu_{1,2,3,4}$ -C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Los comportamientos observados son consistentes con la funcionalidad y topología de los respectivos PLMA, ampliamente documentadas en la bibliografía.
- Sin embargo, un estudio comparativo de los sistemas caracterizados por nosotros con los descritos previamente por diversos autores parece cuestionar, al menos parcialmente, la existencia de correlaciones magneto-estructurales explícitas. En dicho análisis comparativo se pone de manifiesto cómo la variación de los valores de  $2J$  en función de diversos parámetros geométricos de los diferentes tipos de puente considerados muestra una elevada dispersión en los mismos, sin que pueda inferirse de manera convincente e inequívoca correlaciones

---

simples entre la intensidad de la interacción y los parámetros elegidos. Sin duda la fenomenología del canje es enormemente sensible a múltiples factores tanto de los ligandos puente como de los iones metálicos. Pese a las muy estimables contribuciones que se pueden encontrar en la bibliografía, parece prudente convenir en que la existencia de correlaciones magneto-estructurales incluso en sistemas con ligandos puente tan estudiados como azida, escuarato u oxalato es un problema ni mucho menos zanjado.

- La funcionalización del BIM mediante estrategias de síntesis adecuadas nos han permitido la obtención de un nuevo ligando potencialmente tetradentado con un grupo dador  $[N_2O_2]$ , el ácido 2-di1H-2-imidazolilmetilmalónico, ( $H_2DIMMAL$ ) y la correspondiente sal sódica. El  $H_2DIMMAL$  puede considerarse como un novedoso ligando del tipo heteroescorpionato, con el fragmento bis(imidazolil) funcionalizado con dos grupos carboxílicos, lo que significa un incremento significativo tanto de la capacidad coordinante como de la potencialidad para establecer enlaces no covalentes y en definitiva construir nuevas arquitecturas supramoleculares respecto a ligandos como BIM, BIMAM o HBIP.
- El estudio de la interacción en disolución entre el  $H_2DIMMAL$  y los iones  $Cu(II)$  pone de manifiesto que las especies más relevantes de dicho sistema son las de relación metal:ligando 1:2,  $[Cu(L)(HL)]^-$  y  $[Cu(L)_2]^{2-}$ . El control de las condiciones de síntesis (relación metal/ligando, pH) ha permitido la obtención de diversos miembros del sistema Cu-DIMMAL:

Compuesto	Funcionalidad ligando	Estructura MBBs
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}$	<i>mononuclear</i>
$[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$	$\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}$	<i>mononuclear</i>
$[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}$	<i>mononuclear</i>
$[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\mu_2-\kappa^2\text{N},\text{N}':\kappa^2\text{O},\text{O}'$	<i>dinuclear</i>

- Las tres especies mononucleares caracterizadas muestran una funcionalidad idéntica en los ligandos DIMMAL, con dos nitrógenos imidazólicos en posición ecuatorial y un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato en posición axial. En todas ellas los iones Cu(II) se encuentran en un entorno de geometría octaédrica alargada (cromóforos  $\text{CuN}_4\text{O}_2$ ) con un acusado parámetro de tetragonalidad ( $0.72 < T < 0.79$ ).
- La estructura del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  está constituida por unidades dinucleares centrosimétricas conectadas a través de una extensa red de enlaces de hidrógeno e interacciones aromáticas. Esta estructura cíclica puede considerarse un metalamacrociclo dinuclear extraordinariamente simple. El estudio del comportamiento magnético de este sistema pone de manifiesto la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los iones Cu(II) ( $2J = -1.6(1) \text{ cm}^{-1}$ ). Dado que los caminos de canje que implican el entramado de enlaces de hidrógeno y/o las interacciones aromáticas parecen poco propicios para el mismo –no se detectan interacciones significativas en los sistemas mononucleares– podría considerarse como posible vía de transmisión NC(im)-C-C-C-O, es decir, un acoplamiento *through-bond* a través de enlaces C-C  $\sigma$ .



- El estudio pormenorizado de la estructura de los diferentes entramados tridimensionales –en especial en aquellos en los que participa el DIMMAL– nos ha permitido extraer interesantes conclusiones respecto de la autoorganización de los mismos. La organización de estos sistemas puede, en general, describirse de forma semejante suponiendo una serie formal de *pasos* que conducirían mediante el incremento de la conectividad entre los MMBs a la formación de la estructura tridimensional

1) Las interacciones coordinativas entre los iones metálicos y los ligandos tipo-bis(imidazolil) conducen a la constitución de los MBBs.

2) Una extensa red de enlaces de hidrógeno con implicación de los grupos carboxilato –y en su caso moléculas de agua y/o PLMA– genera estructuras bidimensionales

3) las interacciones aromáticas entre los anillos imidazol en conjunción con enlaces de hidrógeno en los que participan fundamentalmente los grupos NH conduce al empaquetamiento de las capas en una estructura tridimensional.

- La habitual conformación de los fragmentos bis(imidazolil) en modo “mariposa” parece tener un papel determinante en la modulación organizativa de los entramados formados. Así, los anillos imidazol actuarían de *separadores* entre las capas donde se situarían los diferentes MMBs (conectados entre sí mediante interacciones coordinativas y/o enlaces de hidrógeno).

## Conclusiones

---

- Por último quisiéramos destacar que en varios de los sistemas estudiados las interacciones aromáticas entre las capas antes mencionadas parecen seguir un patrón similar al denominado *quadruple phenyl embrace* (QPE), un tipo de sintón relativamente frecuente en el que aparecen interacciones aromáticas concertadas entre cuatro grupos fenilo. En nuestro estudio hemos hallado situaciones similares que podríamos convenir en designar como *quadruple imidazolyl embrace* (QIE).

# Apéndices



## **A1 Técnicas físicas de caracterización utilizadas**

### **Análisis elemental.**

La determinación de los elementos C, H y N se llevó a cabo en el Servicio de Microanálisis del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Barcelona. El contenido en cobre se terminó mediante absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 300 AA.

### **Difracción de rayos X**

Los estudios de difracción de rayos X sobre monocristal se han realizado según el procedimiento descrito en el Apéndice A4.

### **Espectroscopía electrónica (UV-vis).**

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un espectrofotómetro UV/VIS/IR Perkin-Elmer Lambda 9.

### **Espectroscopía IR.**

Los espectros IR (pastillas de KBr) se registraron en un espectrofotómetro Pye Unicam SP 2000, en la región  $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ .

### **Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.**

Los espectros Espectros de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono-13 (RMN,  $^1\text{H}$ : a 300 MHz;  $^{13}\text{C}$ : a 75 MHz) se realizaron en un espectrómetro Bruker AC 300 MHz. Como disolventes se utilizaron dimetilsulfóxido (DMSO-d6) o cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente, y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Las constantes de acoplamiento se dan en Herzios. Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se dan completamente desacoplados y para estudiar la multiplicidad de las señales se han usado técnicas DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer).

### **Espectroscopía de Resonancia de Spin Electrónico**

Los espectros RSE sobre muestras policristalinas se registraron a temperatura ambiente en un aparato Bruker ESP-300, operando en banda-Q (~ 35 GHz) y/o banda-X (~ 9'5 GHz).

### **Medidas de susceptibilidad magnética**

La susceptibilidad magnética se midió mediante un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), Quantum Design, modelo MPMS7, usando un campo magnético de 0.5 T. Se utilizó *tetrakis*(tiocianato)cobaltato(II) de mercurio(II) como estándar de susceptibilidad. Las susceptibilidades se corrigieron usando las constantes de Pascal<sup>14</sup> para las contribuciones diamagnéticas y para

---

<sup>14</sup> Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.

el paramagnetismo independiente de la temperatura del ión Cu(II), estimado como  $60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  por Cu(II).

### Valoraciones potenciométricas

Las valoraciones potenciométricas se realizaron a  $298.1 \pm 0.1 \text{ K}$  utilizando  $\text{NaClO}_4$  0.15 M como electrolito soporte. La adquisición de datos potenciométricos se ejecutó con el programa PASAT<sup>15</sup>. El electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl en disolución saturada de KCl. El electrodo de vidrio fue calibrado (como electrodo selectivo de iones sensible a los iones hidronio) por valoración de HCl previamente valorado con NaOH exenta de carbonatos. El punto de equivalencia se estableció por aplicación del método de Gran<sup>16</sup>, el cual proporciona el potencial estándar  $E^\circ$ , y el producto iónico del agua ( $\text{p}K_{\text{W}}=13.73(1)$ ). Para el cálculo de las constantes de protonación y estabilidad se aplicó el programa HYPERQUAD<sup>17</sup>. El estudio se realizó en el intervalo  $2.5 < \text{pH} < 11.0$ , estando las concentraciones de ión libre y ligando comprendidas entre  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  con relaciones molares<sup>18</sup> M:L 1:1 y 1:2. Las diferentes curvas de valoración de cada sistema (dos como mínimo en cada caso) se trataron de forma individualizada o colectivamente, no observándose variaciones significativas en las constantes de estabilidad. Finalmente se combinaron los diferentes conjuntos de datos tratándose de

---

<sup>15</sup> Fontanelli, M.; Micheloni, M. *Proceedings of the I Spanish-Italian Congress on Thermodynamics of Metal Complexes, Peñíscola, Castellón, (1990)*. Program for the automatic control of the microburette and the acquisition of the electromotive force readings.

<sup>16</sup> (a) Gran, G. *Analyst* **1952**, *77*, 661. (b) Rossotti, F. J.; Rossotti, H. J. *Chem. Educ.* **1965**, *42*, 375.

<sup>17</sup> Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Talanta* **1996**, *43*, 1739.

<sup>18</sup> *La aparición de sólidos altamente insolubles en la relación 1:1 imposibilita el estudio para dicha relación molar*

*Apéndices*

---

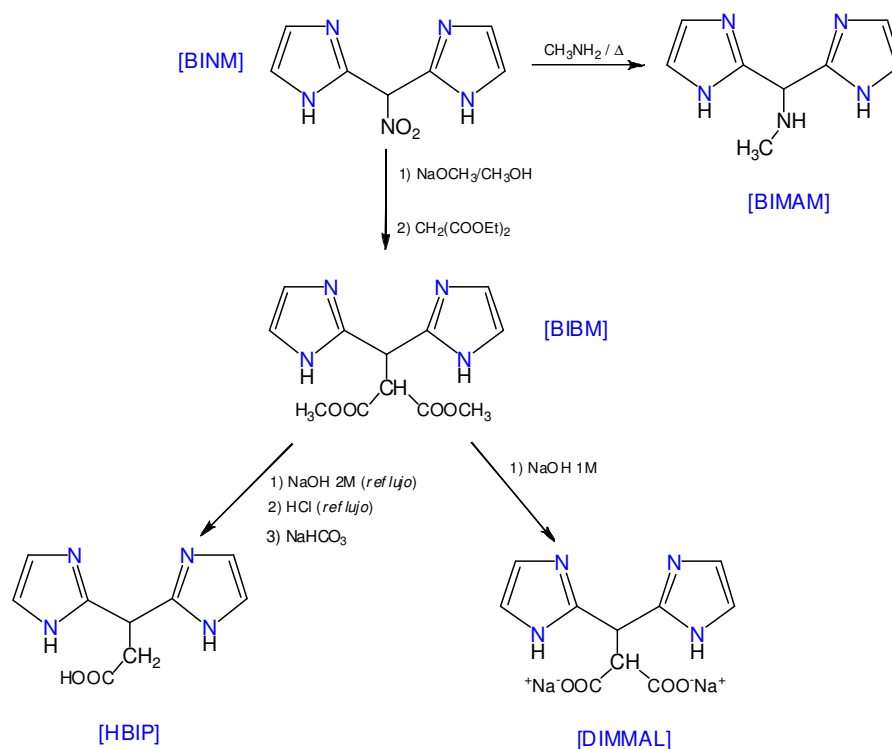
forma simultánea para la determinación final de las constantes de estabilidad.



## A2 Química Preparativa

### A2.1 Síntesis de los ligandos.

La síntesis de los ligandos HBIP, BIMAM y BIBM se realizó siguiendo el método descrito por Joseph *et al.*<sup>19</sup> según el esquema A2-1. La modificación del método de obtención del HBIP nos permitió obtener un nuevo ligando bis-imidazólico, el DIMMAL.



Esquema A2.1

<sup>19</sup> Joseph, M.; Leigt, T.; Swain, M. L. *Synthesis* **1977**, 459.



reflujo durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente, precipitando un sólido amarillo. Tras eliminar el etanol (rotavapor) dicho sólido se recristalizó en isopropanol, secando el producto final a 25 °C.

### A2.1.2. Síntesis de bis(2-imidazolil)bis(metoxicarbonil)metilmetano (BIBM)

La preparación del BIBM se realiza mediante una reacción de sustitución nucleofílica del grupo nitro<sup>20</sup> S<sub>RN1</sub> por tratamiento del BINM con metóxido sódico y posterior adición de malonato de etilo.

#### Método preparativo

En un matraz se introdujeron 250 mL de metanol con posterior adición - en pequeñas dosis- de 5'55 g de sodio metálico. A continuación se añadieron 32 g de malonato de etilo (30'3 mL) y 11'5 g del bis(imidazol-2-il)nitrometano (BINM). La mezcla se sometió a reflujo durante 2 horas, tras lo cual se pasó una corriente de CO<sub>2</sub> hasta que el pH de la disolución resultante fue 7.1. El sólido precipitado, tras filtrarlo y lavarlo con agua a 10°C, se secó en estufa a 35°C.

### A2.1.3. Síntesis del ácido 3,3-bis(2-imidazolil)propiónico (HBIP)

El HBIP se obtiene por hidrólisis y descarboxilación parcial del bis(2-imidazolil)bis(metoxicarbonil)metilmetano (BIBM).

---

<sup>20</sup> Ono, N. *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VHC, 2001.

### Método preparativo

Se pesaron 5 gramos de BIBM. Se hizo un reflujo con 26 mL de NaOH 2M, durante 5 minutos. Al acabar se dejó enfriar y se añadió muy poco a poco y con agitación suave 26 mL de HCl concentrado, y se hizo un reflujo durante 20 minutos. Se dejó enfriar, añadiéndose en pequeñas dosis NaHCO<sub>3</sub> sólido hasta aparición de turbidez (pH aproximado de 3.5). Tras filtrar la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniéndose a los pocos días cristales incoloros que tras ser filtrados y lavados con etanol frío se secaron a temperatura ambiente.

### A2.1.4. Síntesis de bis(imidazol-2-il)metilaminometano (BIMAM)

El BIMAM se obtiene mediante sustitución nucleofílica del grupo nitro en el bis(imidazol-2-il)nitrometano por reacción con metilamina.

### Método preparativo

En un matraz de fondo redondo se introdujeron 8 gramos de bis(imidazol-2-il)nitrometano (BINM) con posterior adición de 100 mL de metilamina al 40%. Se hizo reflujo durante 10 minutos a una temperatura entre 80-90°C. Tras dejar enfriar, se filtró el sólido obtenido, se lavó con etanol y se dejó secar en desecador a temperatura ambiente.

**A2.1.5. Síntesis de 2-di1H-2-imidazolimetilmalonato de sodio (Na<sub>2</sub>DIMMAL·5H<sub>2</sub>O) y del ácido 2-di1H-2-imidazolimetilmalónico (H<sub>2</sub>DIMMAL·H<sub>2</sub>O)**

Mediante hidrólisis controlada del bis(2-imidazolil)bis(metoxicarbonil)metilmetano (BIBM) se logró obtener la sal sódica del nuevo ligando bis(imidazólico). La acidificación de una disolución de la sal sódica conduce a la precipitación del ligando libre.

**Método preparativo**

**(Na<sub>2</sub>DIMMAL·5H<sub>2</sub>O)**

A una suspensión de BIBM en etanol (10 mmol en 10 mL) se le añadieron gota a gota y con agitación 20 mL de una disolución acuosa de NaOH 1M. La posterior adición de etanol condujo a la aparición de un sólido blanco que tras filtrarse y lavarse con etanol frío se dejó secar a temperatura ambiente en desecador.

**(H<sub>2</sub>DIMMAL·H<sub>2</sub>O)**

A una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>DIMMAL·5H<sub>2</sub>O (0.5 mmol, 20 mL) se adicionó HCl 1M hasta la aparición de ligera turbidez. Tras filtrar la disolución se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniéndose cristales incoloros de [H<sub>2</sub>DIMMAL·H<sub>2</sub>O], que tras ser filtrados y lavados con etanol frío se dejaron secar a temperatura ambiente.

**A2.1.6. Caracterización analítica de los ligandos**

En la tabla adjunta se recogen los resultados del análisis elemental de cada uno de los ligandos, así como los valores porcentuales calculados.

Tabla A2-1. Resultados analíticos de los diferentes ligandos sintetizados

Ligando	Fórmula	%C		%H		%N	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
BINM	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	43.52	43.43	3.65	3.53	36.26	36.16
BIBM	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	51.80	51.72	5.07	5.01	20.14	20.08
HBIP	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	52.42	52.30	4.90	4.81	27.17	27.08
BIMAM	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	54.22	54.16	6.26	6.15	39.52	39.46
NA2DIMMAL·5H <sub>2</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Na <sub>2</sub>	31.26	31.17	4.72	4.67	14.58	14.52
H <sub>2</sub> DIMMAL·H <sub>2</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	44.78	44.62	4.51	4.42	20.89	20.79

## A2.2 Síntesis de los complejos metálicos.

Con el fin de simplificar las referencias a los diferentes compuestos obtenidos y caracterizados estructuralmente se le ha asignado a cada uno de ellos un código numérico. La tabla de correspondencia es:

Tabla A2-2. Relación de compuestos sintetizados

Compuesto	Fórmula
[3.1]	[Cu(BIP)(N <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O
[4.1]	[Cu(HBIMAM)Cl(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ](H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
[5.1]	[Cu(BIBM) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
[5.2]	[{Cu(BIBM)} <sub>2</sub> (μ-C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O
[5.3]	[{Cu(BIBM)(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> (μ-C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O
[6.1]	H <sub>2</sub> DIMMAL·H <sub>2</sub> O
[6.2]	Na <sub>2</sub> (DIMMAL)·5H <sub>2</sub> O
[7.1]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(DIMMAL) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O
[7.2]	[Cu(HDIMMAL) <sub>2</sub> ]
[7.3]	[Cu(DIMMAL)(en)(H <sub>2</sub> O)]·5H <sub>2</sub> O
[8.1]	[Cu <sub>2</sub> (DIMMAL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O

La obtención de los diferentes compuestos de coordinación caracterizados se ha realizado, en general, por adición de sales metálicas a disoluciones de los respectivos ligandos y posterior ajuste (en algunos casos) del pH. Sobre las disoluciones así preparadas se adicionaron, en su caso, disoluciones de los ligandos puente utilizados en este trabajo (azida, escuarato, oxalato).

### Métodos preparativos

#### *Síntesis de $[Cu(BIP)(N_3)] \cdot H_2O$ [3.1]*

A una disolución acuosa de HBIP (0.5 mmol, 50 mL) se adicionaron gota a gota 5 mL de una disolución de perclorato de cobre(II) 0.1 M (0.5 mmol) con agitación continua. A la disolución así preparada se le añadieron 0.5 mmol de azida sódica disueltos en 5 mL de agua. La disolución resultante, de color verde esmeralda, se filtró y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Tras 24 horas se obtuvieron cristales prismáticos de color verde, que tras filtrarlos se dejaron secar a temperatura ambiente.

#### *Síntesis de $[Cu(HBIMAM)Cl(C_4O_4)]_n \cdot (H_2O)_n$ [4.1]*

A una disolución acuosa de BIMAM (0.5 mmol, 25 mL) se adicionaron gota a gota 5 mL de una disolución de cloruro de cobre(II) dihidrato 0.1 M (0.5 mmol) con agitación continua. A la disolución verde formada se adicionaron 0.5 mmol de ácido escuárico disueltos en 5 mL de agua, siendo el pH final de la disolución 2.7. Tras filtrarla se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniéndose cristales de color verde después de una semana.

---

*Síntesis de  $[Cu(BIBM)_2](ClO_4)_2$  [5.1]*

A una disolución de BIBM (0.1 mmol) en etanol:agua (2:1, 50 mL) se adicionaron gota a gota 5 mL de una disolución de perclorato de cobre(II) 0.1 M (0.5 mmol) con agitación continua. La disolución resultante se filtró y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Tras varios días se obtuvieron cristales prismáticos de color verde, que tras filtrarlos se dejaron secar a temperatura ambiente.

*Síntesis de  $\{[Cu(BIBM)]_2(\mu-C_2O_4)_2\} \cdot 4H_2O$  [5.2]*

A una disolución de BIBM (0.25 mmol) en etanol:agua (2:1, 25 mL) se adicionaron gota a gota 5 mL de una disolución de cloruro de cobre(II) 0.05 M (0.25 mmol) con agitación continua. A la disolución resultante se le adicionaron 2 mL de una disolución acuosa de oxalato sódico (0.125 mmol), precipitando de manera casi inmediata un sólido azul-verdoso que se separó por filtración. El filtrado (pH=6.1) se dejó evaporar a temperatura ambiente varios días, tras los cuales aparecieron cristales de color verde-azulado, que fueron filtrados, lavados con una mezcla etanol-agua y secados a temperatura ambiente.

*Síntesis de  $\{[Cu(BIBM)(H_2O)]_2(\mu-C_2O_4)\}(C_4O_4) \cdot 2H_2O$  [5.3]*

A una disolución de BIBM (0.50 mmol) en etanol:agua (1:1, 50 mL) se adicionaron gota a gota 10 mL de una disolución de cloruro de cobre(II) 0.05 M (0.5 mmol) con agitación continua. A la disolución resultante se le añadieron consecutivamente 0.25 mmol de ácido oxálico y 0.25 moles de ácido escuárico. Tras la aparición de turbidez, se filtró la disolución (pH=2.2) y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Tras varios días aparecieron cristales de color azul verdoso, que fueron filtrados, lavados con una mezcla etanol-agua y secados a temperatura ambiente.



---

*Síntesis de  $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{DIMMAL})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [7.1]*

Se mezclaron sendas disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{DIMMAL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol, 15 mL) y  $\text{CuCl}_2$  (0.25 mmol, 5 mL). A la disolución violeta resultante se le añadió 1 mmol de cloruro amónico en pequeñas porciones. La disolución final resultante (pH=7.6) se guardó a 4 °C durante varias semanas, tras lo cual se observó la formación de cristales morados que tras ser filtrados y lavados con etanol frío se dejaron evaporar a temperatura ambiente.

*Síntesis de  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  [7.2]*

Se mezclaron sendas disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{DIMMAL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol, 15 mL) y perclorato de cobre(II) (0.25 mmol, 5 mL). A la disolución de color morado resultante se le añadió HCl 0.1M gota a gota hasta la aparición de turbidez. Tras filtrar, la disolución resultante (pH=6.0) se dejó evaporar a temperatura ambiente, observándose la formación de cristales violetas que tras ser filtrados y lavados con etanol frío se dejaron evaporar a temperatura ambiente.

*Síntesis de  $[\text{Cu}(\text{DIMMAL})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [7.3]*

A una suspensión acuosa de  $[\text{Cu}_2(\text{DIMMAL})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ([8.1]) (0.5 mmol, 25 mL) se le añadió gota a gota 1 mL de etilendiamina, produciéndose la redisolución del sólido, y dando lugar a una disolución de color morado. Se dejó evaporar la disolución a temperatura ambiente, observándose la formación de cristales rectangulares de color violeta, que se filtraron y lavaron con etanol frío.

---

*Síntesis de  $[Cu_2(DIMMAL)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  [8.1]*

Se mezclaron sendas disoluciones acuosas de  $Na_2DIMMAL \cdot 5H_2O$  (0.5 mmol, 20 mL) y perclorato de cobre(II) (0.5 mmol, 5 mL) con agitación constante, observándose inmediatamente la formación de un precipitado<sup>21</sup>. Tras separar dicho sólido por filtración se dejó evaporar la disolución resultante a temperatura ambiente, observándose a los pocos días la formación de cristales prismáticos de color azul que se filtraron y lavaron con una mezcla etanol:agua (1:2).

---

<sup>21</sup> *El análisis elemental del sólido separado es consistente con el compuesto  $[Cu(HDIMMAL)_2]$  (compuesto 7.2)*

---

Tabla A2-3. Resultados analíticos de los diferentes complejos sintetizados

Compuesto	Fórmula	%C		%H		%N		%Cu	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
3.1	[Cu(BIP)(N <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O								
		32.88	32.57	3.35	3.43	29.83	29.44	19.33	19.10
4.1	[Cu(HBIMAM)Cl(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )] <sub>n</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>								
		35.40	35.11	3.46	3.53	17.20	17.01	15.60	15.71
5.1	[Cu(BIBM) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>								
		35.20	34.97	3.45	3.32	13.68	13.57	7.76	7.69
5.2	[{Cu(BIBM)} <sub>2</sub> (μ-C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O								
		36.09	35.93	3.90	3.96	12.03	11.95	13.64	13.53
5.3	[{Cu(BIBM)(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> (μ-C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O								
		37.70	37.53	3.80	3.62	11.73	11.62	13.30	13.19
7.1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(DIMMAL) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O								
		35.95	35.78	4.83	4.97	20.97	20.53	9.51	9.62
7.2	[Cu(HDIMMAL) <sub>2</sub> ]								
		42.74	42.68	3.23	3.17	19.94	19.87	11.31	11.19
7.3	[Cu(DIMMAL)(en)(H <sub>2</sub> O)].5H <sub>2</sub> O								
		30.02	29.72	5.89	5.62	17.51	17.79	13.24	13.31
8.1	[Cu <sub>2</sub> (DIMMAL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O								
		34.53	34.47	3.48	3.37	16.11	16.02	18.28	18.19



## A3 Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo de los diferentes compuestos de coordinación sintetizados muestran una elevada complejidad, dada la superposición de las bandas asignables a los grupos imidazol con la de los grupos carboxilato, así como por la presencia ocasional de ligandos puente o contraiones. Por ello la asignación de las diferentes absorciones observadas a determinadas frecuencias debe considerarse provisional en muchos casos. En otros la enorme complejidad de la región estudiada impide realizar algunas asignaciones con un mínimo de fiabilidad.

### **Región 4000-2000 $\text{cm}^{-1}$ .**

En los compuestos estudiados se observa una banda ancha de absorción entre 3300 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente que se asigna a las frecuencias de *stretching* de las moléculas de agua de cristalización y/o coordinación. En el caso del  $[\text{Cu}(\text{HDIMMAL})_2]$  la anchura observada es menor y la absorción se asigna a la frecuencia ( $\nu_{\text{OH}}$ ) del grupo carboxílico protonado). La estructura de dicha banda, así como la presencia de absorciones secundarias -en forma de hombros más o menos acusados- sobre la misma está altamente determinada por la presencia de un tipo u otro de moléculas de agua, así como la diferente implicación de las mismas en el entramado de enlaces de hidrógeno<sup>22</sup>. Las frecuencias de los grupos NH imidazólicos aparecen en la región 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , en ocasiones

---

<sup>22</sup> (a) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 4th edn., **1986**. (b) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberly, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, **1990**.

superponiéndose con las frecuencias propias de las moléculas de agua. Dada la complejidad de las señales no es posible realizar una asignación clara a los modos vibraciones propios de los cationes amonio (compuesto 7.1) o  $\text{N-H}_2^+$  (compuesto 4.1). De forma provisional la banda ancha centrada a  $2300\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente que se observa en 4.1 podría atribuirse a modos vibracionales propios del grupo  $\text{N-H}_2^+$ .<sup>23</sup>

Finalmente cabe destacar la presencia en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIP})(\text{N}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  de una aguda absorción a  $2060\text{ cm}^{-1}$ , consistente con la presencia de grupos azida en el modo de coordinación asimétrico *end-to-end*.<sup>10,24</sup>

### **Región 2000-1000 $\text{cm}^{-1}$ .**

Las bandas más significativas son las asociadas a las vibraciones de los grupos carboxilato, presentes en todos los compuestos caracterizados excepto en el complejo de BIMAM (4.1). En general las bandas son asimétricas, debido probablemente al solapamiento con las bandas propias de modos vibracionales de otros grupos, como por ejemplo los modos de deformación de las moléculas de agua<sup>25</sup>. En la tabla A2-3 se recogen los valores de los máximos de absorción, así como la posible asignación de los mismos.

La complejidad del espectro es notable en esta región, ya que junto a la presencia de las absorciones de los anillos imidazólicos en

---

<sup>23</sup> Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall London, **1980**.

<sup>24</sup> De Munno, G.; Lombardi, M. G.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 82.

<sup>25</sup> Mehrota, R. C.; Bohra, R. *Metal Carboxylates*. Academic Press, New York, **1983**.

ocasiones se solapan las frecuencias propias de grupos puente (oxalato y escuarato, compuestos 4.1, 5.2 y 5.3). Por ello la asignación de algunas bandas a los modos vibracionales de estos grupos puente resulta en extremo problemática.

Tabla A3-1. Asignación de frecuencias vibracionales de los grupos carboxilato y/o carbonilo.

Compuesto	( $\nu_{as}CO_2^-$ )	(( $\nu_sCO_2^-$ ))	( $\nu C=O$ )
3.1 [Cu(BIP)(N <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O	1616	1390	
5.1 [Cu(BIBM) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			1728
5.2 Cu[{Cu(BIBM)} <sub>2</sub> ( $\mu$ -C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O			1725
5.3 [{Cu(BIBM)(H <sub>2</sub> O)}( $\mu$ -C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )](C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O			1710
7.1 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(DIMMAL) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	1612	1407	
7.2 [Cu(HDIMMAL) <sub>2</sub> ]	1617	1370	1722
7.3 [Cu(DIMMAL)(en)(H <sub>2</sub> O)]·5H <sub>2</sub> O	1614, 1580	1415	
8.1 [Cu <sub>2</sub> (DIMMAL) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1612	1411	

En los compuestos 5.2 y 5.3 podría asignarse -de forma provisional- un conjunto de bandas de intensidad media situadas entre 1280 y 1400 cm<sup>-1</sup> a los modos de vibración propios del anión oxalato<sup>26,27</sup>. Por otra parte, en los compuestos 4.1 y 5.3 aparece una intensa banda centrada aproximadamente a 1550 cm<sup>-1</sup>, que podría

<sup>26</sup> Gleizes, A.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Real, J. A.; Faus, J.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3209.

<sup>27</sup> Akhriff, Y.; Soto, L.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Escrivá, E.; Folgado, J. V. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1174.

asignarse a una mezcla de los modos *stretching* C–O y C–C propios del grupo escuarato.<sup>28,29</sup>

En los complejos de BIBM (5.1, 5.2 y 5.3), dada la esterificación de los grupos carboxilato están ausentes las bandas de 1660 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ , observándose por el contrario una intensa banda centrada aproximadamente a 1720  $\text{cm}^{-1}$  (ver tabla A2-3). Dicha absorción es asignable a la frecuencia *stretching* del grupo C=O.<sup>10,30</sup>

Por último, cabe mencionar que en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{BIBM})_2](\text{ClO}_4)_2$  (5.1) se observa un intenso pico de absorción a 1110  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible a la presencia de grupos perclorato no coordinados con una simetría próxima a  $T_d$ <sup>31,32</sup> (ver capítulo 5).

---

<sup>28</sup> Reinprecht, J. T.; Miller, J. G.; Vogel, G. C.; Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 927.

<sup>29</sup> Akhriff, Y.; Soto, L.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Escrivá, E.; Folgado, J. V. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1174.

<sup>30</sup> Mu, G.; Liu, H.; Wen, Y.; Luan, F. *Vib. Spectrosc.* **2011**, *55*, 49.

<sup>31</sup> Smékal, Z.; Thronton, P.; Šindelař, Z.; Klička, R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1631.

<sup>32</sup> Lewis, D. L.; Estes, E. D.; Hodgson, D. J. *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, *67*, 5.

---



## A4 Estudios cristalográficos

En los compuestos 3.1, 4.1, 5.2, 6.1, 6.2, 7.2 y 8.1 las estructuras se resolvieron con los datos obtenidos en un difractor de cuatro círculos Enraf-Nonius CAD4, a 293K, utilizando radiación monocromática Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ). Los parámetros de celda, en cada caso, se determinaron a partir del ajuste por mínimos cuadrados de 25 reflexiones. Las intensidades se midieron utilizando barridos  $\omega$ - $2\theta$ . Para la reducción de datos se usó el programa XRAY-76<sup>33</sup>.

En los compuestos 5.1, 5.3, 7.1 y 7.3 los datos necesarios para la resolución estructural se obtuvieron en un difractor Nonius Kappa CCD, a 293K, con radiación Mo-K $\alpha$ , mediante barridos  $\omega$ . Para el refinamiento de los parámetros de celda y la reducción de datos se utilizaron los programas HKL Scalepack and DENZO<sup>34</sup>.

En los casos en que fue necesario, se llevó a cabo la corrección de absorción mediante los procedimientos DIFABS<sup>35</sup> o SADABS<sup>36</sup>. Las estructuras se resolvieron por métodos directos mediante el programa SIR-97<sup>37</sup>. Todos los átomos distintos de hidrógeno se

---

<sup>33</sup> Stewart, J. M.; Manchin, P. A.; Dockinson, C. W.; Ammon, H. L.; Heck, H.; Flack, H. *The X-RAY76 System*; Technical Report TR-446; Computer Science Center, University of Maryland: College Park, MD, **1976**.

<sup>34</sup> Otwinowski, Z.; Minor, W. *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, Vol. 276, Carter Jr, C. W. and Sweet, R. M. Ed, New York: Academic Press **1997**, 307

<sup>35</sup> Walker, N.; Stuart, D. *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 158.

<sup>36</sup> Sheldrick, G. M. *SADABS*. University of Göttingen, Germany, **1996**.

<sup>37</sup> Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.

refinaron anisotrópicamente por mínimos cuadrados sobre los valores de  $F^2$ , usando el programa SHELXL-97<sup>38</sup>. Los hidrógenos unidos a átomos de carbonos se situaron en posiciones calculadas y los hidrógenos unidos a átomos de oxígeno o nitrógeno (en posiciones de protonación, moléculas de agua o iones amonio) se localizaron en el mapa de Fourier. Todos ellos se mantuvieron fijos en el refinamiento con factores de temperatura isotrópicos relacionados con el átomo al que están unidos.

Las figuras resultantes de los estudios cristalográficos (moléculas, unidades estructurales, fragmentos de cadenas, empaquetamientos e interacciones aromáticas) fueron generadas con los programas ORTEP3 para Windows<sup>39</sup>, POV-Ray 3.5<sup>40</sup> y Mercury 1.2<sup>41</sup>.

Otros datos relevantes de las resoluciones estructurales se adjuntan en la tabla A4-1.

---

<sup>38</sup> Sheldrick, G. M. *SHELX97*. University of Göttingen, Germany, **1997**.

<sup>39</sup> Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.

<sup>40</sup> Cason, C. J.; Froehlich, T.; Kopp, N.; Parker, R. *Persistence of Vision Raytracer for Windows, version 3.5*. POV-Team™. Williamstown, Victoria, Australia, **2002**.

<sup>41</sup> Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M. K.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 389.

---

Tabla A4-2. Datos cristalográficos de los compuestos obtenidos.

	3.1	4.1	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	7.1	7.2	7.3	8.1
fórmula	$C_9H_{12}N_2O_3$	$C_{12}H_{14}ClN_2O_3$	$C_{12}H_{12}N_2O_5$	$C_{23}H_{18}N_2O_5$	$C_{23}H_{14}N_2O_5$	$C_{20}H_{12}N_2O_3$	$C_{20}H_{12}N_2O_3$	$C_{20}H_{12}N_2O_3$	$C_{20}H_{12}N_2O_3$	$C_{11}H_{12}N_2O_3$	$C_{20}H_{12}N_2O_3$
Masa fórmula	328.79	407.27	818.98	465.86	1027.82	268.24	384.26	668.10	561.96	479.95	695.56
Grupo espacial (No.)	$P2_1/n(14)$	$P \bar{1}(2)$	$P2_1/a(14)$	$P \bar{1}(2)$	$P \bar{1}(2)$	$P \bar{1}(2)$	$P \bar{1}(2)$	$P \bar{1}(2)$	$P2_1/c(14)$	$P2_1/c(14)$	$P \bar{1}(2)$
$a, \text{Å}$	8.033(1)	7.587(1)	12.351(2)	7.858(1)	7.9432(2)	7.2689(2)	8.459(5)	7.4074(3)	7.2199(2)	8.0564(1)	8.0830(4)
$b, \text{Å}$	7.725(1)	9.814(1)	11.062(1)	9.916(1)	12.1231(3)	8.9484(2)	8.664(5)	8.6055(4)	18.2281(5)	11.8375(2)	9.1351(4)
$c, \text{Å}$	19.079(1)	10.095(1)	13.068(1)	13.668(1)	12.1522(3)	9.7917(4)	12.403(5)	10.8248(5)	10.4093(3)	20.7885(3)	9.1820(9)
$\alpha(^{\circ})$	90	86.302(3)	90	69.69(1)	106.661(2)	114.66(1)	70.900(5)	83.612(2)	90	90	71.99(1)
$\beta(^{\circ})$	93.60(1)	88.910(3)	113.10(1)	75.65(1)	93.132(2)	101.60(1)	72.290(5)	76.127(2)	126.018(1)	95.004(1)	75.60(1)
$\gamma(^{\circ})$	90	85.664(3)	90	80.02(1)	105.823(2)	92.86(1)	81.950(5)	83.271(3)	90	90	83.33(1)
$V, \text{Å}^3$	1181.7(2)	747.8(1)	1642.3(3)	963.2(2)	1067.35(5)	557.12(4)	817.4(8)	662.80(5)	1108.03(5)	1974.99(5)	623.95(9)
Z	4	2	2	1	1	2	2	1	2	4	1
$\rho(\text{MoK}\alpha)$ , $\text{mm}^{-3}$	1.85	1.676	0.914	1.19	1.093	0.130	0.178	0.908	1.054	1.170	1.787
$\rho(\text{calc})$ , $\text{g cm}^{-3}$	1.85	1.81	1.66	1.61	1.599	1.599	1.561	1.674	1.684	1.614	1.851
Reflexiones recogidas	2500	2712	2888	4765	6640	2210	5103	4669	3225	8471	2215
Reflexiones únicas	2315	2596	2161	3398	3763	2185 [0.020]	4708 [0.023]	2333 [0.073]	2638 [0.044]	4078 [0.025]	2185 [0.015]
$R1^*$	0.043	0.0523	0.0423	0.041	0.0372	0.0368	0.0687	0.049	0.0422	0.0356	0.0465
$wR2^*$	0.081	0.2164	0.0957	0.113	0.0916	0.0936	0.1927	0.123	0.0923	0.0957	0.0906

<sup>a</sup>  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  para reflexiones con  $I > 2\sigma(I)$ ;

<sup>b</sup>  $wR2 = [\sum (w|F_o - F_c|^2) / \sum (w|F_c|^2)]^{1/2}$  para todas las reflexiones;  $w = 1 / [\sigma^2(F_o) + (ap)^2 + bP]$ , donde  $P = [2F^2 + F_c] / 3$  y  $a$  y  $b$  son constantes establecidas por el programa.



## A5 Relación de publicaciones

Núñez, H.; Timor, J.-J.; Server-Carrió, J.; Soto, L.; Escrivà, E. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 318, 8.

*Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterisation and magnetic properties of [Cu<sub>2</sub>(BIBM)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O (BIBM =bis(2-imidazolyl)bis(methoxycarbonyl)methylmethane).*

Núñez, H.; Escrivà, E.; Server-Carrió, J.; Sancho, A.; García-Lozano, J.; Soto, L. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 117.

*Crystal structure, spectroscopic characterisation and magnetic properties of [Cu(BIP)(N<sub>3</sub>)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (BIP=3,3-bis(2-imidazolyl)propionate), a copper(II) polymeric compound with asymmetrical  $\mu$ -1,3-azido bridges.*

Núñez, H.; Soto, L.; Server-Carrió, J.; García-Lozano, J.; Sancho, A.; Acerete, R.; Escrivà, E. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4644.

*Structural, Magnetic, and Spectroscopic Comparative Studies on Four New Derivatives of DIMMAL (2-Di1H-2-imidazolylmethylmalonate): A Novel Generator of Multidimensional Networks.*

Soto, L.; Ruiz, N.; Nuñez, H.; Server-Carrió, J.; Escrivà, E.; Sancho, A.; Garcia-Lozano, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3221.

*Structure, spectroscopic and magnetic properties of a novel 1-D coordination copper (II) polymer containing BIMAM ligand [BIMAM=bis(imidazol-2-yl) metylaminomathane) and  $\mu$ -1,3 squarato bridges.*

Núñez, H.; Server-Carrió, J.; Escrivà, E.; Soto, L.; García-Lozano, J.; Sancho, A.; Verdejo, B.; García-España, E. *Polyhedron* **2008**, 27, 633.

***Extended Structures of Copper(II) Complexes with 2-di1H-2-imidazolylmethylmalonate (DIMMAL), a Versatile bis(imidazole)-bis(carboxylate) Ligand. Solution Studies, Crystal Structures and Spectroscopic Characterization.***

Núñez, H.; Server-Carrió, J.; Escrivà, E.; Soto, L.; García-Lozano, J.; Sancho, A.; Ramírez de Arellano, C. *Polyhedron* (**enviado**)

***Mononuclear and binuclear copper(II) complexes with bis(2-imidazolyl)bis(methoxycarbonyl)methylmethane (BIBM), a tripodal bis(imidazole) based ligand. Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of [Cu(BIBM)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [{Cu(BIBM)(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>·(μ-1,2,3,4-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)6H<sub>2</sub>O***