

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Facultat de Química

Interacciones Magnéticas en Clusters
de Valencia Mixta y Clusters
Encapsulados por Polioxotungstatos.
Síntesis de Materiales Formados por
Polioxoaniones y Radicales Orgánicos.

*Memoria que para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas
presenta:*

Carlos J. Gómez García.

Burjasot, Diciembre de 1991.

UMI Number: U603130

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603130

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre ~~16877~~ 23421

DATA ~~16-2-2005~~ 17-2-05

SIGNATURA

TA-Q / 314

Nº LIBIS: R. 18671512

DIRECTOR: Eugenio Coronado Miralles

TRIBUNAL FORMADO POR:

Presidente: Dr. Joan Ribas i Gispert

Secretario: Dr. Miguel Julve Olcina

Vocales: Dr. Juan Carlos Bayón Rueda

Dr. Pierre Delhaès

Dr. Fernando Palacio Parada

Suplentes: Dr. Juan Faus Payá

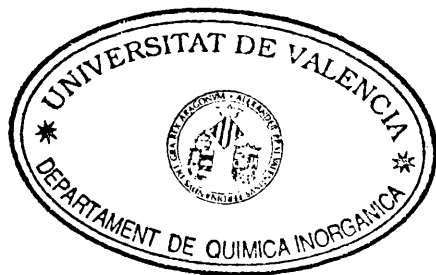
Dr. Jaume Veciana Miró

D. EUGENIO CORONADO MIRALLES, Profesor Titular del Departament de Química Inorgánica de la Facultat de Química de la Universitat de València,

CERTIFICA:

Que el trabajo que presenta D. Carlos J. Gómez García en esta memoria, bajo el título "Interacciones Magnéticas en Clusters de Valencia Mixta y Clusters Encapsulados por Polioxotungstos. Síntesis de Materiales Formados por Polioxoaniones y Radicales Orgánicos", se ha realizado bajo mi dirección en el Departament de Química Inorgánica de la Facultat de Química de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expido la presente, que firmo en Burjasot, a 31 de Octubre de 1991.



Dr. Eugenio Coronado Miralles

*A mis padres
y hermanos(as)*

"Si cerráis la puerta a todos los errores
también la verdad quedará fuera"

R. Tagore

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento:

En primer lugar a Eugenio, por todo lo que me ha enseñado en estos años y por su amistad, ayuda y dedicación, más allá de la de un Director de Tesis.

A Juanjo, por su infinita paciencia para ayudarme en todo lo relacionado con esas estúpidas "maquinitas" con pantalla y teclado. Pero sobre todo, por su fiel amistad a lo largo de tantos años.

A los miembros del Tribunal que han aceptado juzgar este "plúmbeo" Trabajo, sin cuyas críticas y sugerencias éste no estaría completo.

A todos mis compañeros del Colegio Mayor San Juan de Ribera de Burjasot, especialmente a Manolo, Miguel y "Papi", con quienes conviví durante toda mi carrera y parte de la realización de este Trabajo, por haberme enseñado todas esas cosas que no se aprenden en la Universidad y por su comprensión con mis desahogos "hidrofílicos".

A todos los miembros del C.R.P.P. de Burdeos con quienes he tenido la suerte de trabajar, en especial a su Director de Investigación, Pierre Delhaès por haberme acogido y dedicarme parte de su precioso tiempo en introducirme en el apasionante mundo de los conductores orgánicos. También quiero expresar mi agradecimiento a René, Eliane y Annick por su ayuda en el laboratorio, a Chantal Garrigou-Lagrange por su ayuda en la realización de algunos espectros I.R. y UV-VIS, así como por sus valiosos comentarios sobre éstos. A Beatrice Agricole y Monsieur Amiell por su paciencia y ayuda (incluidos fines de semana) en las medidas magnéticas. Finalmente, a Georges y Anna por hacerme menos duras las "soirées" bordolesas. Merci beaucoup a tous!

A Roland Georges por su inestimable colaboración en los cálculos de los clusters de valencia mixta y por su acogida en Burdeos.

A Genevieve Pourroy y demás miembros de la E.H.I.C.S de Estrasburgo por su ayuda en los "farragosos" cálculos de los trímeros de valencia mixta y por su acogida en Estrasburgo.

Al "Cappo di tutti cappi", Dante Gatteschi, y a Claudia Zanchini por su colaboración en algunas medidas de E.P.R. en Florencia. Grazie mille!

A "Miguelito" Aebersold, con quien tuve la suerte de realizar las medidas de difusión inelástica de neutrones en Würenlingen y en Grenoble. Danke!

A los colegas Sammy y Rosa II del Departamento de Química Analítica les debo algo más que una paella por su generosa ayuda en multitud de análisis de metales por absorción atómica.

A Lachène Ouahab y Smaïl Triki de la Universidad de Rennes I, por su diligencia y rapidez en la resolución de algunas estructuras cristalinas.

A Juan Carlos, Carlos y Jose Ramón, por su paciencia y comprensión, durante la demencial fase final de la elaboración de esta memoria. Espero poder ayudarles más a partir de ahora.

A Rafa "el de la melenita", a Jesús y a los compañeros del Departamento de Química Inorgánica que siempre han estado dispuestos a ayudarme en mis "peleas" con algunos aparatos "malditos" y con los que siempre he podido contar para el "préstamo y trueque" del más variado material de laboratorio y para realizar las más variadas y arriesgadas aventuras extra-académicas. Por supuesto, aquí incluyo a Delfi, Maribel y Alicia, por lo poco que se han quejado del mucho trabajo que les he dado (y porque si no las pongo, me matan).

A Jose Luis Pizarro le agradezco su calurosa acogida en "Chez Pizarvó" y el haberme enseñado, junto a Pedro y Jose Manuel, "Bordeaux la nuit".

Aunque no los conozco, no quiero olvidarme de los "amables" señores empleados de Correos, gracias a cuya "diligencia y cuidado" con los envíos (acolchados), perdí varios meses de trabajo. Quiero expresar el mismo tipo de "agradecimiento" a los miembros de la empresa Vidra-foc, S.A. (delegación en Valencia) por la "impresionante" rapidez (¡récord: un año y medio!) con la que me han suministrado gran parte del material de laboratorio y reactivos utilizados para hacer este Proyecto. Sin ellos, tal vez esta Tesis se habría finalizado varios meses antes.

Finalmente, y no por ser menos profundo mi agradecimiento, sino por tener carácter extra-académico, quiero agradecer a mi "basca" de Murcia el haberme impedido malgastar algunos fines de semana (estudiando), y haberme "obligado" a tomarme esos escasos y necesarios descansos para volver con renovadas y resacasas fuerzas al apasionante mundo de la investigación científica.

A todos ellos, y a quienes haya podido olvidar,

GRACIAS

INDICE

<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>PARTE 1ª: CLUSTERS MAGNETICOS ENCAPSULADOS EN POLIOXOMETALATOS</u>	8
<u>CAPITULO 1: POLIOXOMETALATOS</u>	8
DEFINICIONES Y CLASIFICACIONES.....	8
BREVE RESEÑA HISTORICA DE LOS POLIOXOMETALATOS.....	9
CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES.....	11
PROPIEDADES DE LOS POLIOXOMETALATOS.....	19
APLICACIONES DE LOS POLIOXOMETALATOS.....	21
<u>CAPITULO 2: QUIMICA MAGNETO-ESTRUCTURAL DE CLUSTERS MAGNETICOS ENCAPSULADOS POR POLIOXOTUNGSTATOS</u>	25
<u>2.1.- CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y ESTRATEGIAS DE SINTESIS</u>	25
<u>2.2.- POLIOXOTUNGSTATOS CON CLUSTERS TETRANUCLEARES DE Cu(II) Y Co(II): ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES MAGNETICAS Y DE LA NATURALEZA DEL ESTADO FUNDAMENTAL</u>	35
<u>Artículo 1</u>	36
<u>Artículo 2</u>	67

2.3. ESTABILIDAD DE LOS POLIOXOTUNGSTATOS DE Cu(II):
SINTESIS Y CARACTERIZACION MAGNETO-ESTRUCTURAL DEL
COMPUESTO $K_6Na[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$77

Artículo 3.....78

2.4. POLIOXOTUNGSTATOS CON CLUSTERS TRINUCLEARES DE
Ni(II): SINTESIS Y CARACTERIZACION MAGNETO-
ESTRUCTURAL.....106

SINTESIS Y CARACTERIZACION.....106

$K_6Na[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{38}H_2O] \cdot nH_2O$ ($n = 12$ ó 13).....109

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.....109

ESTUDIO MAGNETICO.....117

$K_{12}[Ni_3(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot nH_2O$ ($n \approx 20$).....124

ESTUDIO MAGNETICO.....124

EXPERIMENTAL.....126

SINTESIS.....126

2.5. POLIOXOTUNGSTATOS CON CLUSTERS TETRANUCLEARES DE Mn(II): SINTESIS Y CARACTERIZACION MAGNETICA DEL COMPUESTO $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot nH_2O$ ($n \approx 20$).....128

SINTESIS Y CARACTERIZACION.....128

ESTUDIO MAGNETICO.....130

EXPERIMENTAL: SINTESIS.....134

2.6. DICUSION FINAL.....135

APENDICE 1: CALCULO DE LA EXPRESION DE LA ENERGIA DE LOS DISTINTOS ESTADOS DE SPIN PARA UN TETRAMERO CON GEOMETRIA ROMBICA Y UN TRIMERO CON GEOMETRIA TRIANGULAR.....142

CAPITULO 3: UTILIZACION DE LOS HETEROPOLIANIONES COMO COMPONENTES INORGANICOS DE SALES RADICALES DE DADORES ORGANICOS π -ELECTRONICOS DEL TIPO TTF (TETRATIOFULVALENO).....149

3.1. INTRODUCCION.....149

3.2. RESULTADOS Y DISCUSION.....154

A.- SALES RADICALES CON EL ANION $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$	154
PROCEDIMIENTO DE SINTESIS.....	154
ESTUDIO ESPECTROSCOPICO.....	158
ESTUDIO MAGNETICO.....	166
B.- LA SAL RADICAL $(TTF)_7[Mo_8O_{26}]$	170
PROCEDIMIENTO DE SINTESIS.....	170
CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.....	172
ESTUDIO ESPECTROSCOPICO.....	183
<u>3.3.- EXPERIMENTAL</u>	186
3.3.1.- SINTESIS DE LAS SALES INORGANICAS.....	186
$TBA_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2].nH_2O$	186
$Na_4[NiMo_6O_{24}H_6].5H_2O$ Y $TBA_4[Mo_8O_{26}]$	187
3.3.2.- SINTESIS DE LAS SALES RADICALES.....	188
3.3.3.- MEDIDAS FISICAS.....	189

<u>PARTE 2ª: INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CLUSTERS DE VALENCIA MIXTA</u>	190
<u>CAPITULO 4: INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN TRÍMEROS DE VALENCIA MIXTA</u>	192
<u>Artículo 4</u>	192
<u>CAPITULO 5: PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN CLUSTERS DE VALENCIA MIXTA TETRANUCLEARES DE TIPO CUBANO</u>	216
MODELO.....	216
EFECTO DE LAS DISTORSIONES DEL CUBANO SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	223
CONCLUSIONES.....	216
<u>CONCLUSIONES</u>	227

<u>ANEXOS</u>	230
<u>ANEXO 1: MEDIDAS MAGNÉTICAS: FUNDAMENTO Y MODO DE OPERACION DEL MAGNETOMETRO DE SQUID</u>	230
<u>ANEXO 2: PRINCIPIOS Y APLICACIONES DE LA DIFUSION INELASTICA DE NEUTRONES</u>	233
<u>ANEXO 3: CONDUCTORES ORGANICOS</u>	239
GENERALIDADES.....	239
BREVE RESEÑA HISTORICA.....	240
PROPIEDADES DE LOS CONDUCTORES ORGANICOS.....	241
CLASIFICACION DE LOS CONDUCTORES ORGANICOS.....	242
<u>ANEXO 4: DESCRIPCION DEL METODO GENERAL DE SINTESIS ELECTROQUIMICA</u>	246

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El campo del *magnetismo molecular* está experimentando un rápido desarrollo y entusiasmo en estos últimos años. Se ha señalado que, entre otras razones, esta situación se debe al hecho de que este campo se encuentra en el cruce de disciplinas tan variadas como son la ciencia de materiales y la química bioinorgánica¹.

En lo referente a la **ciencia de materiales**, el área de mayor interés es la de los materiales moleculares magnéticos y las moléculas de alto spin, con el ánimo de sintetizar compuestos que presenten magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica. En este área el desarrollo ha sido espectacular en la última década, tanto en la comunidad de química inorgánica como en la de orgánica².

En química inorgánica se han obtenido ya logros significativos, sobre todo con compuestos de naturaleza metal-orgánica como son las *cadena ferrimagnéticas* formadas por iones metálicos diferentes conectados entre sí por ligandos orgánicos³, y las

1.- Kahn, O. *Struct. Bonding* 1987, 68, 89.

2.- En realidad, esta situación no es exclusiva de los materiales moleculares magnéticos. También existe una intensa investigación en otros tipos de materiales moleculares como, por ejemplo, en materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales (Ver, por ejemplo: (a) "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Vol. 1 y 2, Chelma, D. S.; Zyss, J., Eds., Academic Press: Orlando 1987. (b) Williams, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 690.), o con propiedades conductoras y/o superconductoras (ver, por ejemplo (a) Williams, J. M.; Wang, H. H.; Emge, T. J.; Geiser, U.; Beno, M. A.; leung, P. C. W.; Carlson, K. D.; Thorn, R. J.; Schultz, A. J.; Whangbo, M. H. *Prog. Inorg. Chem.* 1987, 35, 51. (b) Inokuchi, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1747-1751. (c) Williams, J. M.; Kini, A. M.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Montgomery, L. K.; Pyrka, G. J.; Watkins, D. M.; Kommers, J. M.; Boryschuk, S. J.; Crouch, A. V. S.; Kwok, W. K.; Schirber, J. E.; Overmyer, D. L.; Jung, D.; Whangbo, M. H. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3272-3274. (d) Jung, D.; Evain, M.; Novoa, J. J.; Whangbo, M. H.; Beno, M. A.; Kini, A. M.; Schultz, A. J.; Williams J. M.; Nigrey, P. J. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 4516-4522.). Obviamente, todas estas propiedades de interés son propiedades macroscópicas del sólido y no de la molécula aislada. Por tanto, en este área el gran reto con el que se enfrenta el químico es el de concebir y desarrollar estrategias de síntesis que permitan controlar la disposición de las moléculas en la red, de tal manera que se maximice la propiedad física deseada.

3.- (a) Kahn, O. *Struct. Bonding* 1987, 68, 89. (b) Kahn, O. en "*Magnetic Molecular Materials*", Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. L.; Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1991. (c) Coronado, E. en "*Magnetic Molecular Materials*", Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. L.; Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1991. (d) Gatteschi, D. en "*Magnetic Molecular Materials*", Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. L.; Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1991. (e) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Rey, P. *Acc. Chem. Res.*

sales de transferencia de carga de compuestos organometálicos⁴. Algunos de estos materiales de baja dimensionalidad magnética presentan magnetización espontánea a bajas temperaturas (como consecuencia de las interacciones magnéticas entre cadenas vecinas); la temperatura de transición más alta conseguida es de 30 K⁵. Muy recientemente Miller⁶ ha descrito un ferromagneto molecular a temperatura ambiente basado en el aceptor electrónico TCNE (tetracianoetileno).

En química orgánica es importante señalar que, a pesar de que hasta la fecha no se ha obtenido ningún ferromagneto molecular, sí se han podido sintetizar moléculas orgánicas que poseen un estado fundamental de alta multiplicidad de spin (*moléculas de alto spin*). En este momento el récord lo presenta un policarbeno⁷ con $S = 5$.

En química inorgánica también se conocen clusters de alto spin. El récord lo posee actualmente un complejo⁸ formado por 4 iones Mn^{+4} y 8 iones Mn^{+3} que presenta un estado fundamental $S = 14$. Cuando este tipo de clusters adquiere la nuclearidad de spin suficiente pueden presentar propiedades magnéticas supramoleculares, que ya no son propias de los spines aislados. Como ejemplo podemos citar la observación de efectos de relajación magnética a campo nulo en un cluster de manganeso similar al anterior⁹; tal comportamiento se asemeja al de los materiales superparamagnéticos. En relación con la ciencia de materiales, un uso potencial de las moléculas de alto spin es como componentes magnéticos de nuevos materiales moleculares. Así, una correcta conexión de estos bloques puede dar lugar a materiales con propiedades magnéticas cooperativas de interés¹⁰. Podemos imaginar también la síntesis de materiales que combinen esta

1989, 22, 392-398. (f) Kahn, O. et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 834.
(g) Sapiña, F.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Burriel, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7940-7944.

4.- Miller, J. S. et al. *Chem. Rev.* 1988, 88, 201.

5.- Nakatani, K.; Bergerat, P.; Codjovi, E.; Mathonière, C.; Pei, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3977-3978.

6.- Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science*, 1991, 252, 1415.

7.- Itho, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4076.

8.- Hendrickson, D. N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8537.

9.- Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5873-5874.

10.- Hendrickson, D. N. en "*Magnetic Molecular Materials*", Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. L.; Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198. Kluwer Academic Publishers:

componente magnética con una componente de valencia mixta, con el fin de evaluar la posibilidad de acoplar propiedades de conducción eléctrica con propiedades magnéticas. Por el momento, no se conocen materiales de este tipo, aunque su enorme atractivo en relación con sus posibles aplicaciones en electrónica molecular, justificarían los esfuerzos para su obtención.

En lo referente a la **química bioinorgánica**, el magnetismo molecular interviene en todos aquellos problemas relacionados con complejos metálicos polinucleares¹¹. Muchas proteínas contienen centros activos formados por varios centros metálicos unidos entre sí a través de grupos químicos sencillos (O²⁻, S²⁻, -COO⁻, imidazol, etc.). La naturaleza ha seleccionado estos sistemas elaborados para que intervengan en reacciones redox, en fijación de oxígeno, en transformaciones químicas de sustratos, o como portadores electrónicos. Aparte de su relevancia bioquímica, estos clusters biológicos y los modelos químicos que de los mismos se han obtenido, son de gran interés en magnetismo molecular ya que proporcionan buenas oportunidades para estudiar, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, los procesos electrónicos fundamentales que intervienen en los complejos metálicos polinucleares, en particular el *canje magnético* y la *transferencia electrónica*. Cuando ambos fenómenos intervienen simultáneamente, el comportamiento resultante corresponde, en los casos más sencillos (clusters de nuclearidad 2), a la competición entre un efecto antiferromagnético procedente del canje (que estabiliza los estados de spin bajo), y un efecto ferromagnético procedente de la transferencia (que estabiliza los estados de spin alto). Para clusters magnéticos de nuclearidad superior a 2, el papel de la transferencia electrónica se comprende mucho peor y debe de ser explorado.

Dordrecht, Holanda, 1991.

¹¹.- Blondin, G.; Girerd, J. J. *Chem. Rev.* 1990, 90, 1359-1376.

OBJETIVOS Y ORGANIZACION DEL TRABAJO

En este trabajo nos hemos interesado en el estudio de la estructura electrónica y magnética de diversos clusters inorgánicos, tanto con el ánimo de utilizarlos como *componentes magnéticos de nuevos materiales moleculares orgánicos-inorgánicos*, como con el ánimo de comprender el papel de la transferencia electrónica sobre las propiedades magnéticas de *clusters magnéticos de valencia-mixta*.

Con relación al primer aspecto, los compuestos que estudiaremos pertenecen a la química de los polioxometalatos. Estos complejos están formados por moléculas aniónicas discretas de óxidos metálicos de tungsteno o molibdeno, de tamaño y forma bien definidos. Desde el punto de vista magnético, el atractivo de estas moléculas radica en la capacidad que poseen para encapsular clusters magnéticos, y/o aceptar electrones para dar especies de valencia mixta ("heteropolyblues"). Las características anteriores hacen que los polioxometalatos sean sistemas magnéticos modelo para el estudio de las interacciones magnéticas de canje en clusters, ya que las moléculas diamagnéticas de polioxometalato garantizan un aislamiento magnético ideal de los clusters. Por otra parte, la solubilidad de estos óxidos moleculares los hace muy atractivos para utilizarlos como bloques de partida de nuevos materiales moleculares. Sobre los polioxometalatos se han escrito numerosas revisiones y monografías, destacan los trabajos de Pope¹² y más recientemente el de Pope y Müller¹³.

En este trabajo nuestro interés se ha centrado en las series $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ ($M = Cu, Co, Mn$) y $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{-16}$ ($M = Cu, Co$), que contienen clusters metálicos tetranucleares M_4O_{16} encapsulados por $[PW_9O_{34}]^{-9}$ y $[P_2W_{15}O_{56}]^{-12}$. En la primera parte de esta memoria presentaremos las propiedades químicas y magnéticas de estas series, así como su caracterización estructural. Tras la caracterización de estos clusters, examinaremos la posibilidad de utilizarlos como aniones

12.- (a) Pope, M. T.; "Heteropoly and Isopoly Oxometalates" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1983. (b) Pope, M. T. in Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. Eds. "Comprehensive Coordination Chemistry" Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1987, 1023.

13.- Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem.* 1991, 30, 34-48.

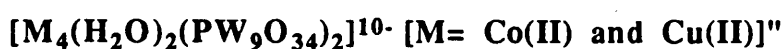
inorgánicos de sales radicales de las moléculas orgánicas tetratiofulvaleno (**TTF**) y tetramiltetratiofulvaleno (**TMTF**).

En relación con los clusters magnéticos de valencia mixta, nuestro interés se ha centrado en los de nuclearidad 3 y 4, en concreto en clusters trinucleares de manganeso (II-III), y tetranucleares de hierro (II-III) con estructura de tipo cubano. Los niveles de energía y las propiedades magnéticas de estos sistemas serán presentados en la segunda parte de esta memoria y comparados con los resultados obtenidos en entidades dinucleares de valencia mixta.

Por último, he introducido como Anexo una descripción de las técnicas utilizadas para la síntesis y caracterización magnética de los compuestos estudiados, que espero que sea de utilidad para aquellas personas que, en un futuro, empiecen a trabajar en magnetismo molecular.

Parte de los resultados presentados en esta memoria ya ha sido publicada, o se encuentra en prensa (ver lista de publicaciones). En aquellas partes de la memoria donde ha sido posible, he preferido presentar los resultados mediante la inserción de los artículos correspondientes.

"Magnetic Exchange Interactions in the Heteropoly Complexes



C. J. Gómez-García, N. Casañ-Pastor, E. Coronado, L. C. W. Baker, G. Pourroy.

J.Appl.Phys. **1990**, *67*, 5995-5997.

"Mixed-Valence Trinuclear Manganese Clusters: Influence of the Electronic Transfer on The Magnetic Properties"

C. J. Gómez-García, E. Coronado, G. Pourroy

J.Appl.Phys. **1990**, *67*, 5992-5994.

"Role of the Topology on the Magnetic Properties of Mixed-Valence Trinuclear Manganese Clusters. Electronic Transfer versus Exchange Coupling"

C. J. Gómez-García, E. Coronado, G. Pourroy, R. Georges

J. Chem. Soc. Faraday Trans. (enviado)

"Magnetic Properties of Mixed-Valence Tetranuclear Iron Clusters: Electron Transfer vs. Exchange Interactions"

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, C. J. Gómez-García

J. Magn. Magn. Mater. (en prensa)

"Magnetic Excitations in an Exchange-Coupled Tetramer Cluster of Cobalt(II). An Inelastic Neutron Scattering Study"

C. J. Gómez-García, E. Coronado, J.J. Borrás, M. Aebersold, H. U. Güdel, H. Mutka

Physica B (en prensa)

"Crystal Structure and Magnetic Properties of $K_6H_3O[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2].12H_2O$. A Substituted Keggin Heteropolytungstate of the Type PCu_2W_{10} Containing Exchange-Coupled Copper Pairs"

C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor

Inorg. Chem., (enviado)

"Magnetic Characterization of Tetranuclear Copper(II) and Cobalt(II) Exchange-Coupled Clusters Encapsulated in Heteropolytungstate Complexes. Study of the Nature of the Ground States"

C.J. Gómez-García, E. Coronado, J.J. Borrás-Almenar

Inorg. Chem., (aceptado)

**"A Triangular Cluster with Ferromagnetic Exchange Interactions
and an $S = 3$ Ground State Encapsulated in a Novel
Polyoxotungstate"**

C. J. Gómez-García, E. Coronado.

Angew. Chem., (enviado)

**"I. N. S. Study of Exchange Interactions in a Tetranuclear
Cobalt(II) Cluster Encapsulated in a Polyoxotungstate Complex"**

C. J. Gómez-García, E. Coronado.

"Spanish Research Using Neutron Scattering Thecnics", J. C. Gómez-Sal, Ed.,

Deusto 1991. pag. 63-66.

PARTE 1ª

*CLUSTERS MAGNÉTICOS ENCAPSULADOS EN
POLIOXOTUNGSTATOS*

CAPITULO 1

POLIOXOMETALATOS

1.- CARACTERISTICAS GENERALES Y CLASIFICACION DE LOS POLIOXOMETALATOS

DEFINICIONES Y CLASIFICACIONES

Los polianiones constituyen una clase de compuestos únicos por su versatilidad electrónica y topológica, así como por sus aplicaciones en numerosas disciplinas¹.

Estos compuestos inorgánicos son clusters de óxidos metálicos formados por poliedros de alta simetría MO_x que se ensamblan adoptando, generalmente, estructuras casi esféricas. Pueden ser descritos mediante la fórmula general $[X_xM_mO_y]^{-P}$ ($x \leq m$) donde M representa al elemento metálico constituyente y X al heteroátomo. M es, en la mayor parte de los casos, Mo, W o V y menos frecuentemente Nb o Ta en sus más altos estados de oxidación. El número de elementos que pueden actuar como M está limitado a aquellos átomos que tienen una relación carga / radio iónico favorable, además de poseer la capacidad de formar enlaces $p\pi-d\pi$. El número de elementos que pueden actuar como X no posee tales limitaciones. Así, se han descrito más de 70 heteroátomos diferentes. En la actualidad se conocen varios cientos de heteropolianiones con distintos átomos constituyentes o mezclas de ellos, así como con diferentes heteroátomos o mezclas de éstos.

Los intentos de clasificación de los polianiones se basaron inicialmente en su composición química. Así, se dividieron en **isopolianiones**: aquellos formados por un sólo tipo de átomo metálico constituyente, y **heteropolianiones**: aquellos que además contienen heteroátomos. Los problemas de esta clasificación comienzan al considerar

¹.- Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem.* **1991**, *30*, 34-48.

isopolianiones que contienen dos tipos de metales constituyentes. Estos se denominan isopolianiones mixtos.

Un inconveniente de esta clasificación es que separa en grupos distintos polianiones que están estrechamente relacionados por poseer la misma estructura y derivar los unos de los otros. Así, los aniones α -[Mo₈O₂₆]⁻⁴ (un isopolianión), [V₂Mo₆O₂₆]⁻⁶ (un isopolianión mixto) y [As₂Mo₆O₂₆]⁻⁶ (un heteropolianión) poseen la misma estructura pero pertenecen a grupos distintos de polianiones.

Desde el punto de vista electroquímico estos compuestos se pueden clasificar en dos grupos: **tipo I**: aquellos con un sólo enlace M-O terminal y **tipo II**, en los que existen dos enlaces cis M-O terminales. Ambos grupos presentan propiedades electrónicas muy diferentes, tal y como se indicará en el capítulo de las propiedades de estos compuestos.

Tal vez sea preferible denominar a todos estos compuestos como polioxometalatos, haciendo mención a la composición genérica de todos ellos, y dividirlos en polioxo-tungstatos, molibdatos, vanadatos, etc. según el átomo estructural sea W, Mo, V, etc. No obstante, esta denominación también separa a algunos polioxometalatos que están relacionados.

BREVE RESEÑA HISTÓRICA DE LOS POLIOXOMETALATOS

La historia de estos compuestos se remonta al año 1826, cuando Berzelius² describió el precipitado amarillo que se forma al mezclar molibdato amónico con ácido fosfórico o ácido arsénico, y la posterior formación de una especie azul (de valencia mixta). Este compuesto amarillo, (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀]_{aq}, fue usado en química analítica en

².- Berzelius, J. *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* **1826**, 6, 369-380.

1848 por Svanberg y Struve³. Posteriormente, en 1872 Marignac⁴ caracterizó el primer heteropolioxotungstato y, desde entonces, un gran número de investigadores, incluidos Werner y Pauling, trabajaron en estos compuestos. Así, en la primera década de este siglo ya se conocían más de 60 tipos diferentes de polioxometalatos, que formaban varios cientos de sales distintas⁵. Los primeros intentos por conocer la estructura fueron realizados por Miolati y Pizzighelli⁶ en 1908, basándose en las ideas de Werner. Estos autores suponían que el heteroátomo se encontraba hexacoordinado con grupos MO_4^- o $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ que actuaban como ligandos o como puentes. En 1929 Pauling⁷ criticó esta teoría y anticipó que las estructuras de los polioxometalatos estaban formadas por octaedros MO_6 que rodeaban al heteroátomo, el cual se hallaba en coordinación tetraédrica. Esta hipótesis fue confirmada por Keggin⁸ cuatro años más tarde al resolver la primera estructura de un polioxometalato, en concreto el ácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Si bien, los octaedros MO_6 se sitúan rodeando al tetraedro del heteroátomo, éstos comparten vértices y aristas, y no sólo vértices, como supuso Pauling.

Hasta 1948 no se resolvió ninguna otra estructura de un polioxometalato. En este año, Evans⁹ resolvió la estructura del anión $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, que había sido predicha por Anderson¹⁰ en 1937. En 1950 Lindqvist¹¹ describió la estructura del anión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Desde entonces, han sido descritas otras muchas estructuras, así como un gran número de polioxometalatos distintos.

3.- Svanberg, L.; Struve, H. J. *Prakt. Chem.* **1848**, *44*, 257-291.

4.- (a) Marignac, C. *C. R. Acad. Sci.* **1862**, *55*, 888. (b) Marignac, C. *Ann. Chim.* **1862**, *25*, 362.

5.- Rosenheim, A.; Jaenicke, H. *Z. Anorg. Chem.* **1917**, *100*, 304.

6.- Miolati, A.; Pizzighelli, R. *J. Prakt. Chem.* **1908**, *77*, 417.

7.- Pauling, L. *C. J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2868.

8.- (a) Keggin, J. F. *Nature*, **1933**, *131*, 908. (b) Keggin, J. F. *Proc. Roy. Soc. A*, London **1934**, *144*, 75.

9.- Evans, H. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291.

10.- Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850.

11.- (a) Lindqvist, I. *Arkiv. Kemi.* **1950**, *2*, 325. (b) Shimao, E. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1967**, *40*, 1609. (c) Evans, H. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3275.

Hasta la fecha se han publicado numerosas revisiones¹² y monografías¹³ sobre estos compuestos. Destacan los trabajos recientes de Pope¹⁴ y de Pope y Müller¹⁵.

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES

La mayor parte de las estructuras encontradas derivan de tres estructuras básicas que dependen del tipo de empaquetamiento de los poliedros simples que constituyen el anión. (ver figura 1).

La posibilidad de relacionar unas estructuras con otras se debe a que casi todos los polioxometalatos están gobernados por dos principios estructurales:

-
- 12.- (a) Mellor, J. W. "*Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*". Longmans Green and Co., London, 1933, Vol. 9, 757-794.; 1931, Vol. 11, 535-605.; 1931, Vol. 11, 659-672.; 1931, Vol. 11, 762-833.; 1931, Vol. 11, 862-874. (b) Rosenheim, A. "*Handbook der Anorganische Chemie*", Abegg, R.; Auerbach, F. eds., Hirzel Verlag, Leipzig, 1921, Vol 4, Parte 1, ii, 977-1064. (c) Kepert, D. L. "*The Early Transition Elements*", Academic Press, New York, 1972, 44-60, 288-304. (d) Kepert, D. L. "*Comprehensive Inorganic Chemistry*", Trotman-Dickerson, A. F. et Al. eds., Pergamon Press, Oxford, 1973, Vol. 4, 607-672. (e) Morete, A. "*Nouveau Traité de Chimie Minérale*" Pascal, P. Ed., Masson, Paris. 1958, Vol. 12, 207-215. (f) Rohmer, R. *ibid.*, Vol. 14, 468-476, 600-608. (g) Malaprade, L. *ibid.*, Vol. 14, 656-723, 903-998. (h) Chrétien, A.; Freundlich, W. *ibid.*, Vol. 14, 835-861. (i) Pope, M. T.; Dale, B. W. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1968, 22, 527. (j) Jahr, K. F.; Fuchs, J. *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1966, 5, 689. (k) Tsigdinos, G. A.; Hallada, C. J. *Bulletin Cdb-14*, 1969, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI. (l) Kepert, D. L. *Prog. Inorg. Chem.* 1962, 4, 199. (m) Tytko, K. H.; Glemser, O. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976, 19, 239. (n) Baker, L. C. W. "*Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*" Kirschner, S. ed., Macmillan, New York, 1961, 604. (o) Weakley, T. J. R. *Struct. Bonding* (Berlin) 1974, 18, 131. (p) Kazankii, L. P.; Torchenkova, E. A.; Spitsyn, V. I. *Russ. Chem. Rev.* 1974, 43, 525. (q) Spitsyn, V. I.; Kazankii, L. P.; Torchenkova, E. A. *Sov. Sci. Rev. B. Chem. Rev.* 1981, 3, 111. (r) Tsigdinos, G. A. *Bulletin Cdb-12a* 1969, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI. (s) Tsigdinos, G. A. *Methodicum Chemicum*, Niedenzu, K.; Zimmer, H. eds., Academic Press, New York, 1974, 498. (t) Tsigdinois, G. A. *Topics Curr. Chem.* 1978, 76, 1. (u) Evans, H. T. *Perspec. Struct. Chem.* 1971, 4, 1. (v) Baes, C. F. Jr.; Mesmer, R. E. "*The Hidrolysis of Cations*" Wiley-Interscience, New York, 1976. (w) Day, V. W.; Klemperer, W. G. *Science* 1985, 228, 533.
- 13.- (a) Souchay, P. "*Polyanions et Polycations*", Gauthiers-Villars, París, 1963. (b) Souchay, P. "*Ions Minéraux Condensés*", Masson, Paris, 1969.
- 14.- (a) Pope, M. T.; "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1983. (b) Pope, M. T. in Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. Eds. "*Comprehensive Coordination Chemistry*" Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1987, 1023.
- 15.- Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem.* 1991, 30, 34-48.

1- Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación MO_x (generalmente octaedros o pirámides de base cuadrada) en el cual el átomo metálico se encuentra desplazado, a causa de los enlaces π M-O, hacia los vértices que forman la superficie de la estructura del anión.

2- Los octaedros se sitúan compartiendo vértices, aristas o caras, de manera que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir en cada octaedro. (principio de Lipscomb¹⁶).

Las principales estructuras compactas de alta simetría encontradas en los polioxometalatos se muestran en la figura 1.

Cada estructura posee un hueco en su interior que determina la simetría global de la molécula (tetraédrica, octaédrica o icosaédrica). La estructura más habitual es la de Keggin¹⁷. Este anión consiste en 12 octaedros $[WO_6]$ ensamblados de manera que comparten vértices y aristas dando lugar a cuatro grupos de tres octaedros. Estas cuatro "triadas" de octaedros se disponen formando un tetraedro con simetría T_d . En el centro queda un hueco tetraédrico que puede ser ocupado por un gran número de heteroátomos (X).¹⁸

16.- Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.

17.- (a) Keggin, J. F. *Nature*, **1933**, *131*, 908. (b) Kegin, J. F. *Proc. Roy. Soc. A*, London **1934**, *144*, 75.

18.- Pope, M. T.; "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1983**.

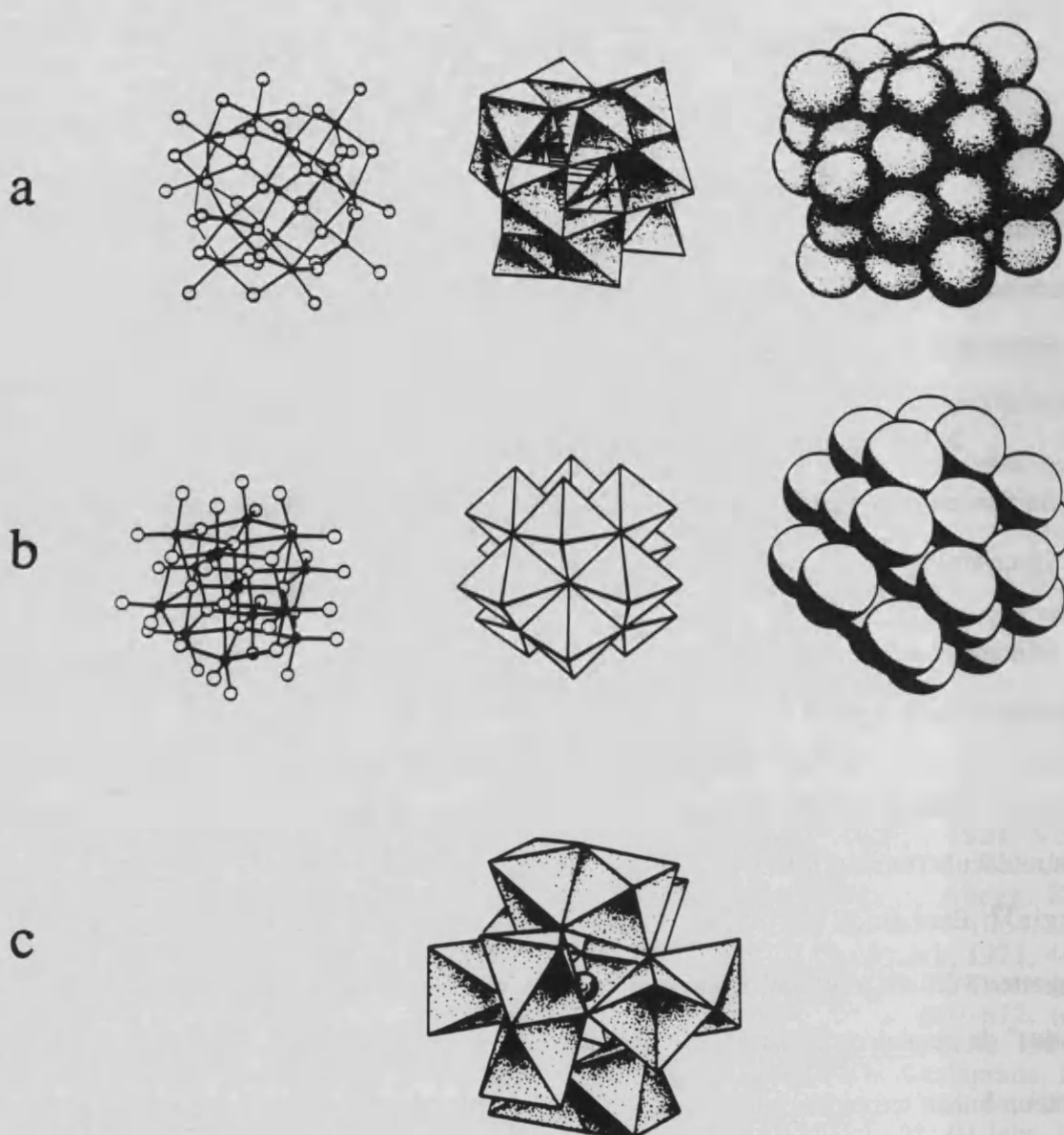


Figura 1.- (a) Estructura del anión de Keggin: $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$ (simetría T_d). (b) Estructura del anión $[XM_{12}O_{38}]^{-n}$ (simetría O_h). (c) Estructura del anión $[XM_{12}O_{42}]^{-n}$ (simetría I_h).

Si giramos cada una de las cuatro triadas un ángulo de 60° alrededor del eje que pasa por el centro de cada triada y es perpendicular al plano formado por los tres átomos de W, este anión puede dar lugar a cinco isómeros (conocidos como isómeros de Baker-Figgis). Así, tendremos los isómeros α , β , γ , δ y ϵ según giremos 0, 1, 2, 3 ó 4 triadas (ver figura 2). Los isómeros α y β han sido encontrados¹⁹ en diferentes sales de

¹⁹.- Pope, M. T.; "Heteropoly and Isopoly Oxometalates" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1983.

este anión, y recientemente Fuchs²⁰ ha resuelto la estructura de una sal donde este anión se encuentra en la forma γ , aunque esta asignación no es aceptada totalmente²¹. El isómero γ también se ha encontrado²² en algunas sales de heteropolianiones mixtos de V y W. Los isómeros δ y ϵ implican un mayor número de octaedros compartiendo aristas lo cual supone una mayor repulsión coulombiana²³ y menos interacciones $p\pi-d\pi$ estabilizadoras. Esto hace que ambos isómeros sean muy inestables²⁴. Hasta ahora no se ha descrito ninguna sal que contenga estos dos isómeros.

Aparte del gran número de compuestos que se pueden construir a partir de estos isómeros, por adición o eliminación de poliedros en la estructura de Keggin, (figura 3) también se pueden obtener otros aniones. Entre éstos últimos destaca el de Dawson-Wells²⁵ $[X_2M_{18}O_{62}]^{-n}$ ($X = P(V), As(V); M = Mo(VI), W(VI)$) (figura 4) que puede ser considerado como el resultado de la unión de dos unidades trivacantes $[XM_9O_{34}]^{-n}$, que provienen de la eliminación de tres octaedros en la estructura de Keggin. El anión de Dawson-Wells puede dar lugar a tres isómeros distintos: α (si no giramos ninguna triada M_3O_{13}), β (si giramos la triada M_3O_{13} de la parte superior un ángulo de 60°)²⁶ y γ (si giramos las triadas M_3O_{13} de la parte superior y la de la parte inferior un ángulo de 60°)²⁷.

20.- Fuchs, J.; Thiele, A.; Palm, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 789-90.

21.- Thouvenot, R.; Fournier, M.; Franck, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 598-605.

22.- (a) Kuznetsova, L. I.; Chernyshova, YU. V.; Maksimovskaya, R.I. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 223-231. (b) Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2108-2109. (c) Canny, J.; Thouvenot, R.; Tézé, A.; Hervé, G.; Leparulo-Loftus, M.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 976-981.

23.- Tézé, A.; Hervé, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 2151.

24.- Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2068.

25.- (a) Dawson, B. *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 113. (b) D'amour, H. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 729. (c) Van Dalen, E.; Mellon, M. G. *Anal. Chem.* **1963**, *36*, 1068.

26.- (a) Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2916. (b) Acerete, R.; Harmalker, S. P.; Hammer, C. F.; Pope, M. T.; Baker, L. C. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 777.

27.- (a) Acerete, R. Tesis Doctoral, Georgetown University, **1981**. (b) Acerete, R.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5384.

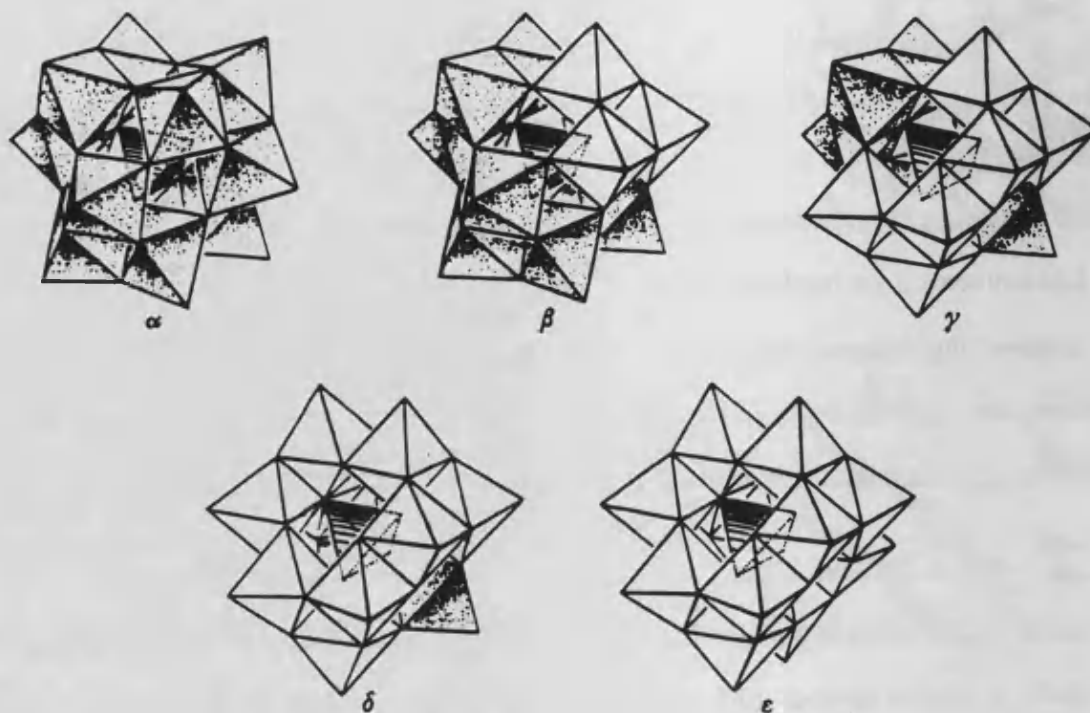


Figura 2.- Posibles isómeros Baker-Figgis del anión de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$: α (T_d), β (C_{3v}), γ (C_{2v}), δ (C_{3v}) y ϵ (T_d). Obtenidos tras realizar un giro de 60° a 0, 1, 2, 3 ó 4 grupos M_3O_{13} , respectivamente. Los grupos girados aparecen en blanco.

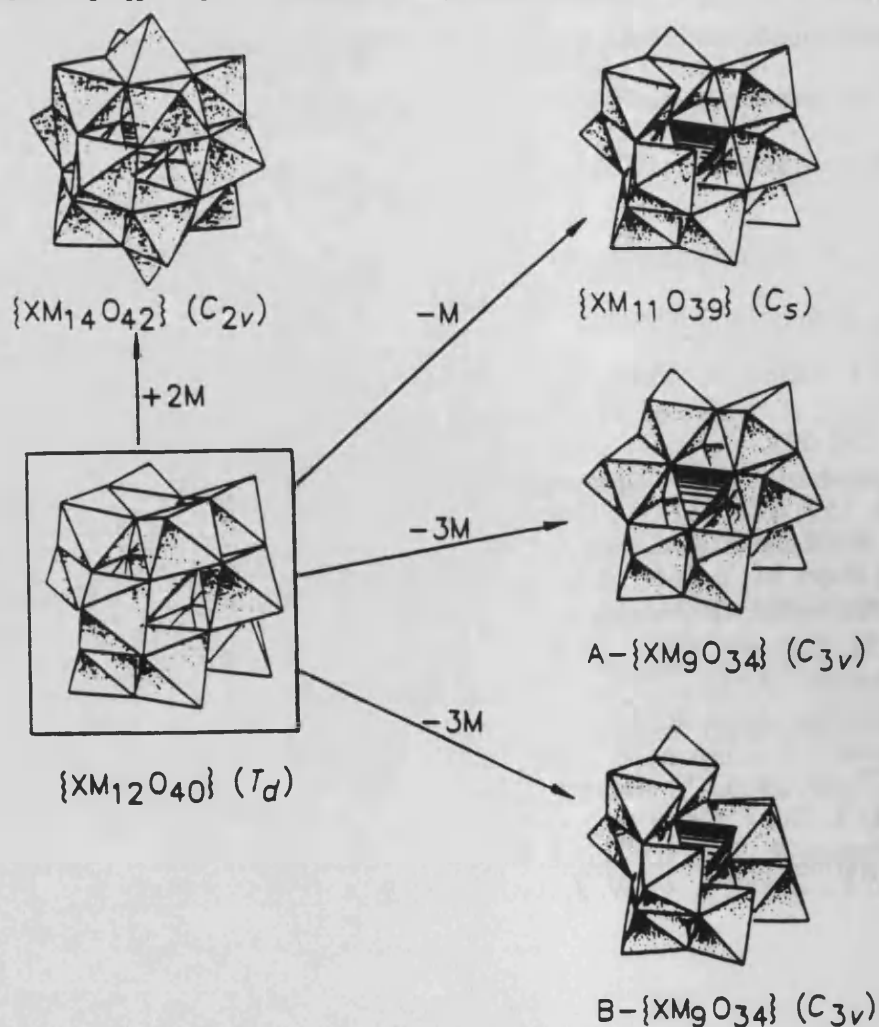


Figura 3.- Algunas estructuras derivadas de la de Keggin al añadir y eliminar poliedros.

La estructura de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$ ha sido encontrada en un gran número de polioxometalatos: (X = H, H₂, B(III), Al(III), Ga(III), Si(IV), Ge(IV), P(V), As(V), V(V), Cr(III), Mn(IV), Fe(III), Co(III), Cu(II), Cu(I), Zn(II), Se(IV), Te(IV), Sb(III), Bi(III); M = W(VI)), (X = Si(IV), Ge(IV), P(V), As(V), V(V), Ti(IV), Zr(IV), In(III), H₂; M = Mo(VI)) y en numerosos compuestos donde aparecen metales de transición sustituyendo a átomos metálicos estructurales²⁸.

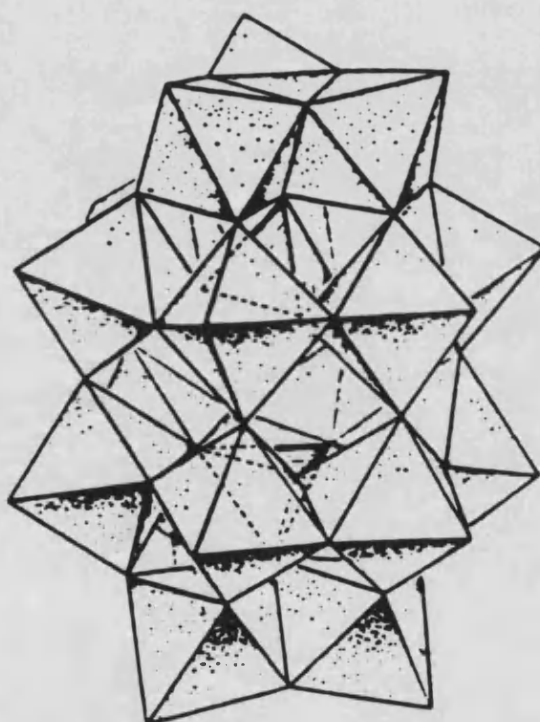


Figura 4.- Estructura del anión de Dawson-Wells $[X_2M_{18}O_{62}]^{-n}$ (simetría D_{3h}).

28.- (a) Rollins, O. W. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3114-3118. (b) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. S.; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4917-4923. (c) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. S.; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5499-5501. (d) Rigny, P.; Pinsky, L.; Weulersse, J. M. *C. R. Acad. Sci. Paris t276*, **1973**, *Série C*, 1223-1226. (e) Zonnevjlle, F.; Tourné, C. M.; Tourné, G. F. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2751-2757.

Un segundo tipo estructural posee una simetría octaédrica (figura 1.b). Si bien esta estructura no ha sido encontrada en aniones discretos, se conocen un gran número de estructuras derivadas, tal y como puede verse en la figura 5. Entre estas estructuras derivadas destaca, en cuanto a número de compuestos, la de Anderson²⁹ $[M'M_6O_{24}]^{-n}$ ($M = \text{Mo(VI)}, \text{W(VI)}$; $M' = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Al(III)}, \text{Ga(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(III)}, \text{Rh(III)}, \text{Te(VI)}, \text{I(VII)}, \text{Mn(IV)}, \text{Ni(IV)}$).

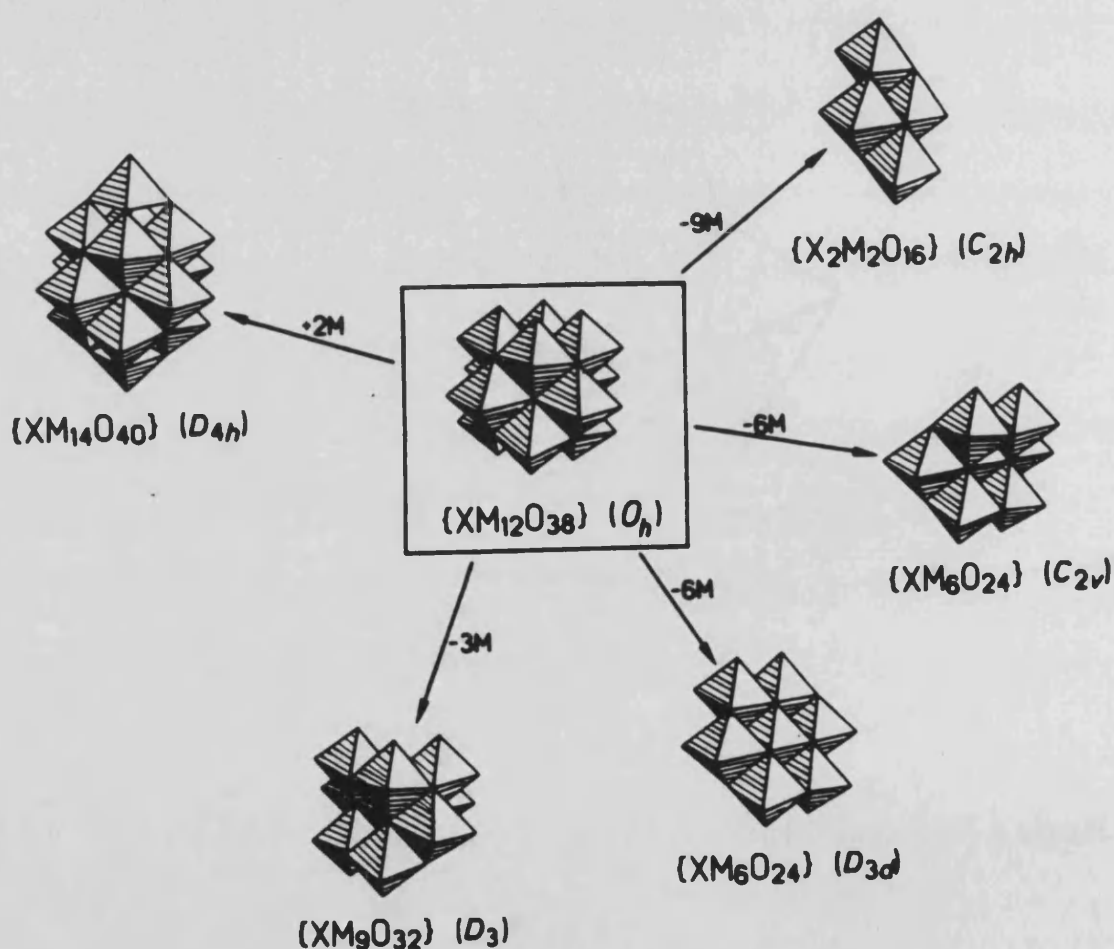


Figura 5.- Algunas estructuras derivadas del anión $[XM_{12}O_{38}]^{-n}$ al añadir y eliminar poliedros.

29.- (a) Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850. (b) Perloff, A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2228-39. (c) Evans, H. T. Jr. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2095.

La tercera estructura (figura 1.c) presenta una geometría icosaédrica y ha sido encontrada tan sólo para un reducido número de polioxometalatos con cationes tetravalentes de las series de los lantánidos y actínidos³⁰ y recientemente³¹ en el compuesto $\text{Mg}_7[(\text{MgW}_{12}\text{O}_{42})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$.

Una estructura importante que no deriva de ninguna de las anteriores es la que se muestra en la figura 6 para el anión $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{-n}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$). Se compone de seis octaedros que comparten vértices entre ellos, lo que da lugar a una simetría global octaédrica.

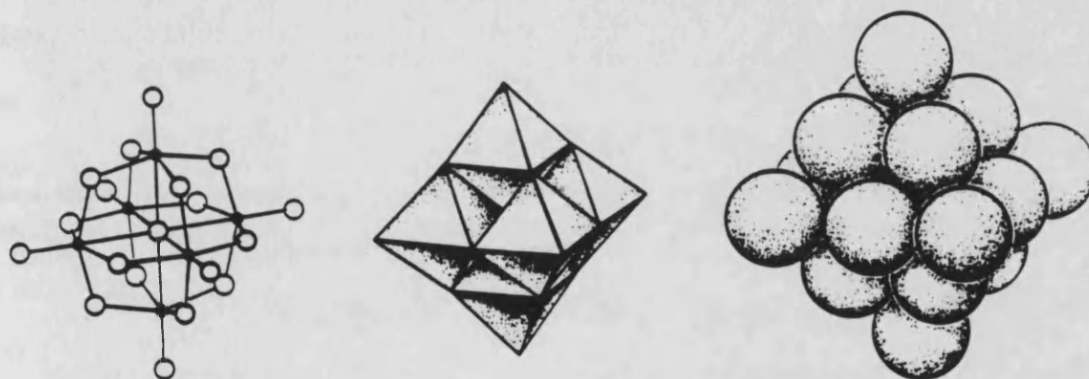


Figura 6.- Estructura del anión $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{-n}$ (simetría O_h).

Finalmente, existe otro grupo de estructuras que no puede ser considerada como derivada de ninguna de las anteriores. Es el de las estructuras basadas en distribuciones cíclicas de poliedros (generalmente octaedros), formando anillos que, en algunos casos, están tapados por otros poliedros por la parte superior e inferior del plano del anillo (figura 7).

³⁰.- Dexter, D. D.; Silverton, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3589.

³¹.- Günter, J. R.; Schmalle, W.; Dubler, E. *Solid State Ionics* **1990**, *43*, 85-92.

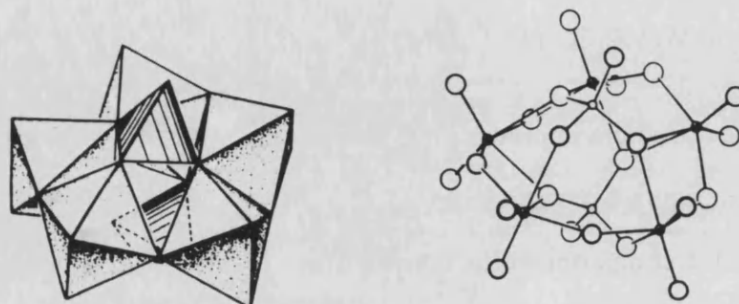


Figura 7.- Estructura del anión $[(\text{PO}_4)_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{6-}$, que presenta una estructura en anillo formada por octaedros $[\text{MO}_6]$. El hueco del interior del anillo se encuentra tapado, por la parte superior e inferior, por dos tetraedros.

Además de todas estas estructuras discretas también se han encontrado estructuras extendidas donde los poliedros se sitúan formando cadenas, planos o estructuras tridimensionales compartiendo vértices, aristas y caras.

PROPIEDADES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Aunque los polioxometalatos forman un grupo muy amplio de compuestos, presentan una serie de propiedades comunes a casi todos ellos. Las principales son:

a) Suelen ser especies solubles en agua y disolventes orgánicos polares y apolares, de aquí que la mayor parte de los estudios realizados hasta la fecha hayan sido en disolución³². En los equilibrios de formación de los polioxometalatos interviene generalmente la acidez/basicidad del medio, por lo que el pH juega un papel determinante en las especies presentes en disolución y en la síntesis de los mismos.

³².- Tytko, K. H.; Glemser, O. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *19*, 239.

b) Son, generalmente, aniones de gran carga y tamaño, estables térmicamente y frente a agentes oxidantes y, la mayor parte de ellos conservan sus estructuras en disolución.

c) El LUMO de los polioxometalatos del tipo I (ver clasificación de los polioxometalatos) es de carácter no enlazante, por ello estos compuestos pueden ser fácilmente reducidos dando lugar a especies de valencia mixta (polioxometalatos "azules" con M(V)-M(VI) y "marrones" con M(VI)-M(IV)) que retienen su estructura original. Los de tipo II, poseen un orbital LUMO de carácter antienlazante. Este hecho hace que sean reducidos con dificultad y de manera irreversible a especies que aún no han podido ser identificadas. Los polioxometalatos del tipo I pueden ser reducidos, dependiendo de las condiciones de acidez del medio y de la carga del anión³³, por un sólo electrón o bien por pares de electrones (y de protones para neutralizar la carga). En los casos en que se produce la reducción por un sólo electrón, éste sufre una débil localización a bajas temperaturas para deslocalizarse por todo el anión a temperatura ambiente, tal y como ha sido demostrado con estudios de E.S.R.³⁴ y de ¹⁷O R.M.N. Este comportamiento es el típico de un compuesto de valencia mixta de la clase II en la clasificación de Robin y Day³⁵.

d) Otra propiedad observada en los polioxometalatos es su capacidad para actuar como ligandos. En este sentido, son ligandos únicos en cuanto a su topología y capacidad para reducirse. Como ligandos pueden utilizar los átomos de oxígeno

³³.- Pope, M. T. en "Mixed-Valence Compounds", Brown, D. B. ed. NATO ASI Ser. C, Reidel, Dordrecht 1980, 365.

³⁴.- (a) Harmalkar, S. P.; Leparulo, M. A.; Pope, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 4286. (b) So, H.; Lee, C. W.; Lee, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1987, 8, 384.

³⁵.- (a) Launay, J. P.; Fournier, M.; Sánchez, C.; Livage, J.; Pope, M. T. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1980, 16, 257. (b) Sánchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3194. (c) Kozok, M.; Hammer, C. F.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7627. (d) Piepgrass, K.; Barrows, J. N.; Pope, M. T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 10.

terminales y puentes situados en la superficie del anión para coordinar cationes, o bien encerrarlos en los huecos que poseen las estructuras vacantes (aquellas en las que han sido eliminados uno o varios átomos constituyentes con sus correspondientes oxígenos no compartidos). Esta propiedad permite que los polioxometalatos formen criptatos (cuando existe una interacción enlazante bien definida entre el catión y el polianión) y clatratos (cuando el catión se encuentra insertado en la estructura del anión sin que se establezcan interacciones enlazantes fuertes).

APLICACIONES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Las aplicaciones de los polioxometalatos se basan en sus propiedades de tamaño, carga, posibilidad de reaccionar con los H^+ , capacidad de almacenamiento de electrones, estructuras que se asemejan a los empaquetamientos compactos de los óxidos, etc. Estas aplicaciones abarcan un gran número de campos, entre los que destacan:

1) Química analítica y bioquímica.

Los polioxometalatos se han utilizado durante muchos años como reactivos analíticos para la determinación de un gran número de elementos. Tan sólo mediante la formación de polioxomolibdatos se pueden determinar hasta 26 elementos distintos³⁶. También han sido ampliamente utilizados para la determinación de Si, Ge, As y, sobre todo, de P³⁷. Boulin³⁸ realizó hace algunos años una breve revisión sobre las aplicaciones analíticas de los heteropolianiones.

En el campo de la bioquímica y la farmacología son habitualmente utilizados para la determinación de algunos componentes en muestras biológicas, dada su capacidad

36.- Parker, G. A. "Analytical Chemistry of Molybdenum ", Springer, New York, 1983.

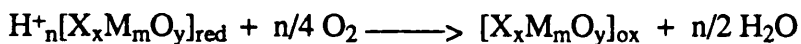
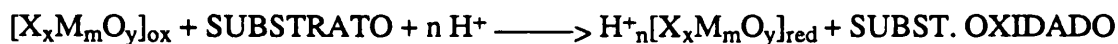
37.- Osmond, F. *Bull Soc. Chim. Fr.* 1887, 47, 745.

38.- Boulin, R. *Chim. Anal.* 1969, 51, 369.

como precipitantes y coagulantes de un gran número de proteínas. También han sido utilizados en la preparación de drogas y pesticidas³⁹ y en microscopia electrónica⁴⁰.

2) Catálisis.

Los polioxometalatos han sido ampliamente usados como catalizadores tanto en reacciones redox como ácido/base. En las reacciones redox las ecuaciones generales que describen el comportamiento de los polioxometalatos como catalizadores son:



donde $[X_xM_mO_y]_{ox}$ y $[X_xM_mO_y]_{red}$ son las formas oxidada y reducida, respectivamente, del polioxometalato. Estos catalizadores han sido utilizados en las reacciones de formación de ácidos carboxílicos a partir de sus correspondientes aldehidos y en la deshidratación de aldehidos, alcoholes y ácidos carboxílicos para formar enlaces dobles C=C y C=O.

En catálisis heterogénea los polioxometalatos también han mostrado gran actividad y sobre el tema han sido publicadas varias revisiones⁴¹. Actualmente son numerosas las reacciones de interés industrial (redox y ácido/base) en las que se utilizan polioxometalatos como catalizadores tanto en catálisis homogénea como heterogénea, al igual que en reacciones de oxidación fotoquímica de substratos orgánicos⁴².

39.- (a) Semenovskaya, E. N. *Zh. Anal. Khim.* **1986**, *41*, 1925. (b) Semenovskaya, E. N. *J. Anal. Chem. USSR* **1986**, *41*, 1339.

40.- (a) Keana, J. F. W.; Ogan, M. D.; Lü, Y.; Beer, M.; Varkey, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6714. (b) Keana, J. F. W.; Wu, Y.; Wu, G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2571.

41.- (a) Misono, M. *Catal. Rev. Sci. Ing.* **1987**, *29*, 269. (b) Moffat, J. B. *Chem. Eng. Commun.* **1989**, *83*, 9. (c) Misono, M.; Okuhara, T.; Mizuno, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *44*, 267.

42.- Hill, C. L.; Bouchard, D. A.; Kadkhodayan, M.; Williamson, M. M.; Schmidt, J. A.; Hilinski, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5471-5479.

3) Aplicaciones como conductores electrónicos y protónicos.

Debido a las débiles interacciones entre los cationes y los polioxometalatos, las propiedades que exhiben éstos en disolución suelen observarse también en estado sólido. Esta propiedad hace de los polioxometalatos compuestos útiles para la construcción de sistemas de transferencia electrónica y protónica en estado sólido⁴³, así como para la fabricación de resinas de intercambio catiónico⁴⁴.

Por otra parte, algunos polioxometalatos han sido utilizados recientemente como aniones para la síntesis de complejos de transferencia de carga con conductores orgánicos⁴⁵.

4) Medicina.

Muchos polioxometalatos han mostrado actividades biológicas tales como inhibición selectiva de enzimas⁴⁶, actividad antitumoral⁴⁷, antiviral⁴⁸ y frente a los

43.- (a) Hardwick, A.; Dickens, P. G.; Slade, R. C. T. *Solid State Ionics* **1984**, *13*, 345. (b) Tatsumisago, M.; Minomi, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 484.

44.- Smith, J. van R. *Nature* (London) **1958**, *181*, 1530.

45.- (a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* **1988**, *307*, 749. (b) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Pena, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaès, P. *Synt. Met.* (en prensa). (c) Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J. M. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 645. (d) Triki, S.; Ouahab, L.; Pandiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068. (e) Bellito, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, *173*, 143. (f) Davidson, A.; Boubekour, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

46.- (a) Dormont, D.; Spire, B.; Barre-Sinoussi, F.; Montagnier, L.; Chermann, J. C. *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **1985**, *136E*, 75. (b) DeMaster, E. G.; Mitchell, R. A. *Biochem. Arch.* **1987**, *3*, 301. (c) Glew, R. H.; Czuczman, M. S.; Diven, W. F.; Berens, R. L.; Pope, M. T.; Katsoulis, D. E. *Comp. Biochem. Physiol.* **1982**, *B72*, 581.

47.- Yamase, T.; Fujita, H.; Fukushima, K. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 15.

48.- (a) Busserau, F.; Picard, M.; Blancou, J.; Sureau, P. *Acta Virol.* (Engl. Ed.) **1988**, *32*, 33. (b) Kimberlin, R. H.; Walker, C. A. *Arch. Virol.* **1983**, *78*, 9.

retrovirus, incluido el HIV, responsable del S.I.D.A.⁴⁹. Asimismo han sido utilizados para el estudio de procesos de transferencia electrónica de interés biológico⁵⁰.

Las razones de esta actividad biológica que muestran los polioxometalatos deben buscarse en su gran carga y tamaño, en su estructura superficial, en su capacidad para almacenar y transferir electrones y en su estabilidad a los pH fisiológicos.

Otras aplicaciones abarcan campos muy variados tales como detección de radicales orgánicos en disolución, inhibidores de corrosión, supresores de humos, retardantes de llamas, etc.

⁴⁹.- Dormont, D.; Spire, B.; Barre-Sinoussi, F.; Montagnier, L.; Chermann, J. C. *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **1985**, *136E*, 75.

⁵⁰.- Goldfield, M. G.; Halitov, R. I.; Hangulov, S. V. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, *85*, 1199.

CAPITULO 2

*QUIMICA MAGNETO-ESTRUCTURAL DE CLUSTERS
MAGNETICOS ENCAPSULADOS POR
POLIOXOTUNGSTATOS*

2.- QUIMICA MAGNETO-ESTRUCTURAL DE CLUSTERS MAGNETICOS ENCAPSULADOS POR POLIOXOTUNGSTATOS.

2.1.- CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y ESTRATEGIAS DE SINTESIS.

Las heteropolianiones que serán objeto de estudio a lo largo de esta primera parte de la memoria están formados por un cluster metálico central encapsulado entre dos heteropolianiones trivacantes, que provienen de las estructuras de Keggin (figura 1.a) y Dawson-Wells (figura 4) en las que se ha eliminado tres octaedros.

En el caso del anión de Keggin, si los tres octaedros eliminados pertenecen a la misma triada, se obtiene el isómero B-[PW₉O₃₄]⁻⁹ (ver figura 8.b), que puede ser α-B o β-B dependiendo del isómero de Baker-Figgis de partida. Por el contrario, si los tres octaedros eliminados pertenecen a diferentes triadas se formará la configuración A (ver figura 8.a), que, al igual que la B, puede ser α-A o β-A. No obstante, generalmente se obtiene el isómero α, ya que es el más estable desde el punto de vista termodinámico.

La diferencia principal entre las dos configuraciones trivacantes (A y B) radica en el hecho de que mientras para la A el heteroátomo (en este caso P) comparte sus cuatro oxígenos con átomos de W (ver figura 8.a), para la B el heteroátomo tan sólo comparte tres oxígenos⁵¹ (ver figura 8.b). Como consecuencia, el enlace entre el P y el oxígeno no compartido con los átomos de W tiene un carácter de enlace doble⁵²; esto da lugar a la aparición de una banda a unos 1170 cm⁻¹ en el espectro I.R. del anión B-[PW₉O₃₄]⁻⁹, correspondiente a un enlace P=O.

51.- Hervé, G.; Tézé, A. *Inorg. Chem.* 1977, 18, 2115-17.

52.- Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3886-3896.

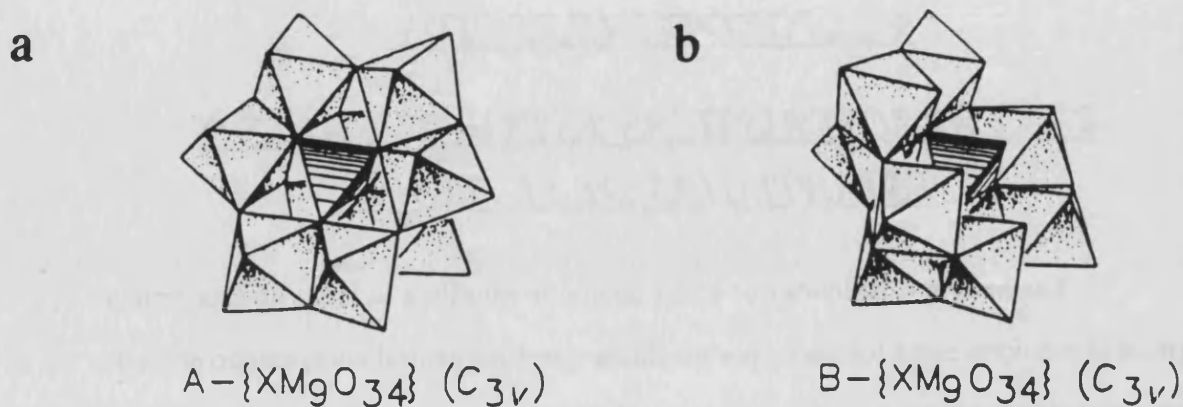


Figura 8.- (a) Configuración A del anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$. (b) Configuración B del mismo anión.

Además de esta diferencia, también puede observarse que el anión $B-[PW_9O_{34}]^{-9}$ tiene en total siete átomos de oxígeno que puede compartir con los metales del cluster central (seis unidos a W más el unido al P), mientras que el anión $A-[PW_9O_{34}]^{-9}$, sólo posee seis. Esta diferencia tiene importancia a la hora de determinar la coordinación de los metales del cluster central con los fragmentos de heteropolianión. Así, cuando el ligando utilizado es el isómero B se obtiene la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ en la cual dos octaedros del cluster metálico central se encuentran compartiendo sus seis átomos de oxígeno (con W y P), mientras que los otros dos octaedros tan sólo comparten cinco átomos de oxígeno (con W y P) (figura 9). El oxígeno no compartido en estos dos octaedros suele ser un oxígeno perteneciente a una molécula de agua que se sitúa en el exterior del cluster. Estos rasgos estructurales han

sido confirmados en la estructura de los derivados de Co(II)⁵³ y Cu(II)⁵⁴ de esta serie y en el compuesto de Zn(II)⁵⁵ de la serie análoga con X = As en lugar de P.

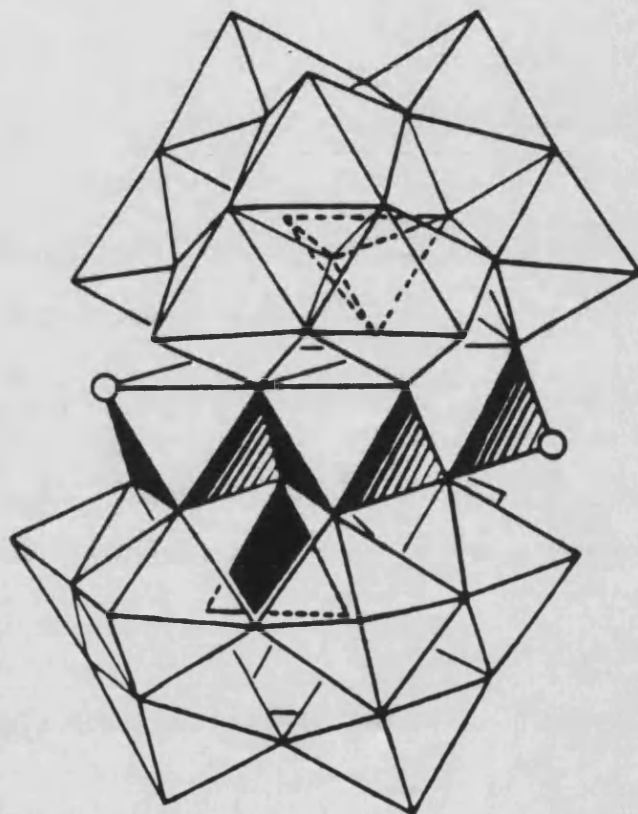


Figura 9.- Estructura de los aniones de la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ ($M = Co, Cu, Zn, Mn$).

Por el contrario, cuando se parte del isómero A-[PW₉O₃₄]⁻⁹, se obtiene la serie [(LM)₃(PW₉O₃₄)₂]⁻¹² en la cual un cluster trinuclear se encuentra encapsulado por dos ligandos A-[PW₉O₃₄]⁻⁹. En esta serie se han encontrado dos tipos de coordinaciones distintas para los átomos metálicos del cluster. En uno de ellos ($M = Cu^{56}, W^{57}$) los tres

53.- Evans, H. T.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2699-2705.

54.- Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1235-1241.

55.- Evans, H. T.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2699-2705.

56.- Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1577-1584.

átomos metálicos se encuentran en coordinación octaédrica y comparten un total de cuatro átomos de oxígeno cada uno (dos con cada heteropolianión), pero no comparten ningún átomo de oxígeno entre ellos (figura 10.a). Esta forma de coordinación permite la existencia de un total de seis oxígenos sin compartir, tres dirigidos hacia el interior del cluster y tres hacia el exterior. Los tres del interior pueden estar coordinados (en algunos casos reversiblemente)⁵⁸ a un grupo NO_3^- o NO_2^- , mientras que los tres oxígenos exteriores pueden pertenecer a moléculas de agua o bien a otros ligandos. El otro tipo de coordinación se ha encontrado en el derivado de Ce (figura 10.b). En él existen dos átomos de cerio heptacoordinados por oxígenos, uno de los cuales pertenece a una molécula de agua. El tercer átomo de cerio está hexacoordinado por seis oxígenos. A diferencia del tipo anterior, cada átomo de cerio comparte un oxígeno con cada uno de sus vecinos.

A la vista de las características estructurales de estas series, la síntesis específica de las mismas depende del isómero de partida que se utilice (ver esquema).

El método general para la síntesis de los heteropolioxoaniones de la serie $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$) estudiados en este capítulo fue descrito por Finke⁵⁹ en 1987. Este método consiste en mezclar en proporciones estequiométricas el anión precursor $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ y el metal correspondiente. El anión precursor utilizado puede ser, dependiendo del derivado a sintetizar, el isómero B (para $\text{M} = \text{Cu}$) o una mezcla de isómeros A + B (para $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$). El metal se añade en forma de nitrato (Co) o cloruro (Zn y Cu) y tras calentar ligeramente hasta la total disolución del precursor, se

57.- Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2237.

58.- Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577-1584.

59.- Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886-3896.

añade KCl, lo que produce la precipitación de la sal potásica del anión correspondiente⁶⁰.

En todos los casos se requiere al menos una posterior recristalización para la obtención de cristales de suficientemente buena calidad.

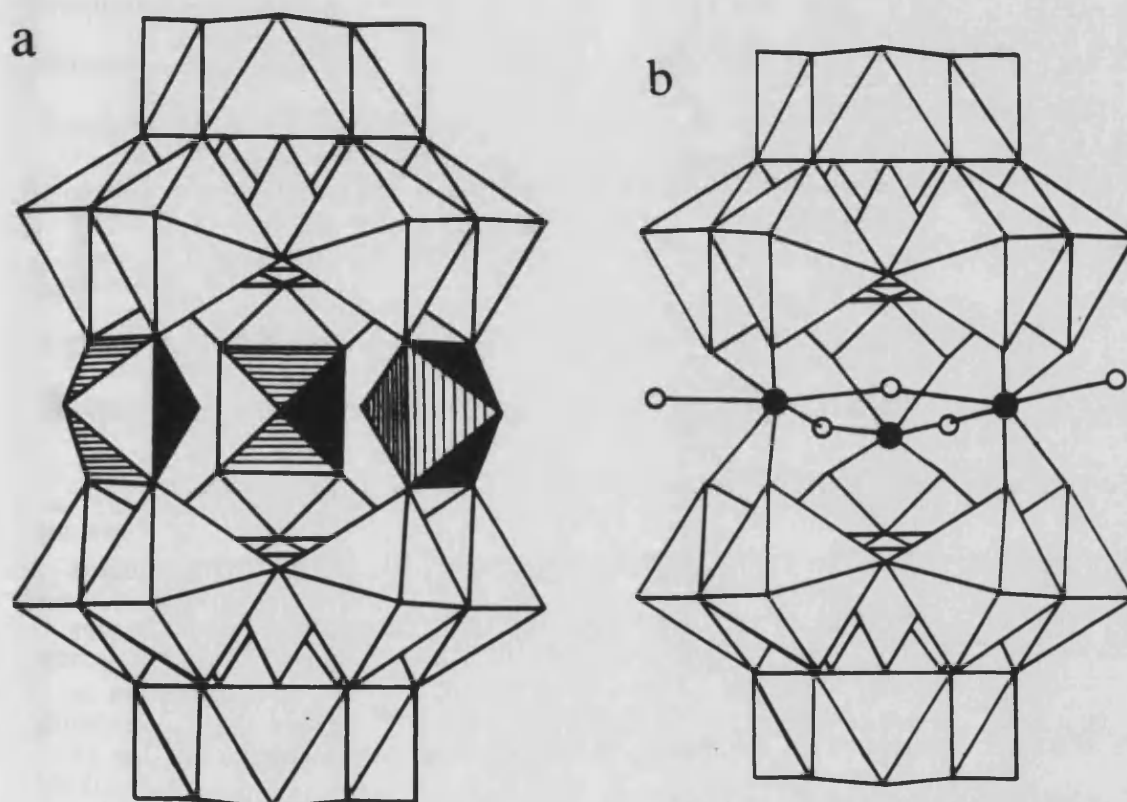


Figura 10.- Estructuras de los aniones de la serie $[(LM)_3(PW_9O_{34})_2]^{-12}$ (a) $M = Cu$,
W. (b) $M = Ce(IV)$.

La síntesis del anión precursor $[PW_9O_{34}]^{-9}$ se realiza de manera muy sencilla: se disuelve $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ y se añade H_3PO_4 85 % y ácido acético, con lo que se consigue la precipitación de una sal blanca de fórmula $Na_8H[PW_9O_{34}] \cdot 19H_2O$. Esta sal, secada a temperatura ambiente durante 24 horas, es el isómero A, que es el se utiliza en la

⁶⁰.- En el caso del Cu(II) la síntesis exige una previa centrifugación de la disolución para eliminar un polvo azul muy fino y finalmente se obtiene una sal mixta de sodio y potasio.

síntesis de la serie $[(LM)_3(PW_9O_{34})_2]^{-12}$ ($M = Co, Mn, Cu, Ce, W, Ni$)⁶¹. Si se seca a 140 °C durante 1-2 horas se obtiene una mezcla de isómeros A + B, que es la que se utiliza para la síntesis de la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ ($M = Co, Mn, Zn$), mientras que si la calefacción continúa durante seis horas a 140 °C se obtiene el isómero B, que es el que se ha utilizado en la síntesis del derivado de Cu(II) de la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$. No obstante, la interconversión de unos isómeros en otros no ha sido bien controlada ni entendida hasta la fecha. Al parecer, las condiciones de secado (temperatura y tiempo) son muy importantes en estos procesos de isomerización.

Para obtener información del isómero presente en cada caso, la técnica más utilizada es la espectroscopia infrarroja (I.R.), y más concretamente la región entre 1200 y 900 cm^{-1} , correspondiente al enlace P-O.

En la figura 11 se muestran los espectros I.R. de los tres productos precursores que contienen al anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$. Las principales bandas y sus asignaciones pueden verse en la tabla I. Como cabía esperar a la vista de la estructura de ambos isómeros, el espectro del compuesto secado a temperatura ambiente durante 24 horas, que contiene mayoritariamente al isómero A, (figura 11.a) presenta tan sólo dos bandas en la región del enlace P-O (a 1060 (intensa) y 1015 cm^{-1}). Estas bandas indican una coordinación tetraédrica regular para el P, es decir, los cuatro enlaces P-O son similares⁶². El espectro I.R. del compuesto secado durante 6 horas, que contiene principalmente al isómero B (figura 11.c), muestra claramente una banda intensa a 1170 cm^{-1} , de acuerdo con la presencia de un enlace doble $P=O$. Las demás bandas son similares a las que presenta el compuesto secado sólo 1-2 horas, aunque la intensidad de la banda a 995 cm^{-1} aumenta en intensidad a costa de la que aparece a 1015 cm^{-1} , que

61.- (a) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577-1584. (b) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Farlee, R. D. *Organometallics* **1985**, *4*, 62-68.

62.- Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886-3896.

aparece como un hombro. Finalmente, el espectro I.R. del compuesto secado durante 1-2 horas (ver figura 11.b) presenta cuatro bandas en la región del enlace P-O, a 1170 cm^{-1} (débil) (enlace P=O en el isómero B), 1060 cm^{-1} (intensa) (enlace P-O en ambos isómeros, aunque la intensidad es intermedia en cada uno de ellos), 1014 cm^{-1} (correspondiente al isómero A- α) y 995 cm^{-1} (débil) (correspondiente al isómero B- α). Este espectro demuestra que se trata de una mezcla de los isómeros A- α y B- α .

Estas diferencias en el espectro I.R. de los isómeros precursores también se ponen de manifiesto en las sales de las series $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ (M = Cu, Co, Mn, Zn)⁶³ y $[(\text{LM})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-12}$ (L = NO_3^- , NO_2^- , H_2O), (M = Cu, Ce, Co, Ni, Mn, Fe, Zn)⁶⁴. En la primera serie el espectro I.R. muestra la misma estructura de bandas⁶⁵ en la región P-O que la que se observa en el isómero B- $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$. Por el contrario, en los espectros I.R. de la serie $[(\text{LM})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-12}$ (L = NO_3^- , NO_2^- , H_2O), (M = Ce, Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Zn), las bandas que aparecen en la región P-O son idénticas a las que se observan en el isómero A- $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$. Estas dos observaciones confirman la presencia del isómero A en la serie de los trímeros y del isómero B en la serie de los tetrámeros, y permiten distinguir los compuestos de ambas series de manera concreta y precisa.

63.- Finke, R. G.; Droegge, M.; Hutchinson, J. R.; Gansow, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1587-89.

64.- Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577-1584.

65.- Tan sólo en el caso del derivado de Cu(II) de esta serie se observa la aparición de nuevas bandas en la región del enlace P-O, concretamente se observan cuatro bandas que aparecen a 1040, 1070, 1100 y 1140 cm^{-1} , como consecuencia de la distorsión que sufren los octaedros de los átomos de Cu(II) por efecto Jahn-Teller. Esta distorsión provoca que el enlace P-O-Cu aparezca distorsionado, lo que se manifiesta en la aparición de las nuevas bandas señaladas. (a) Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886-3896. (b) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. *Inorg. Chem.* (en prensa).

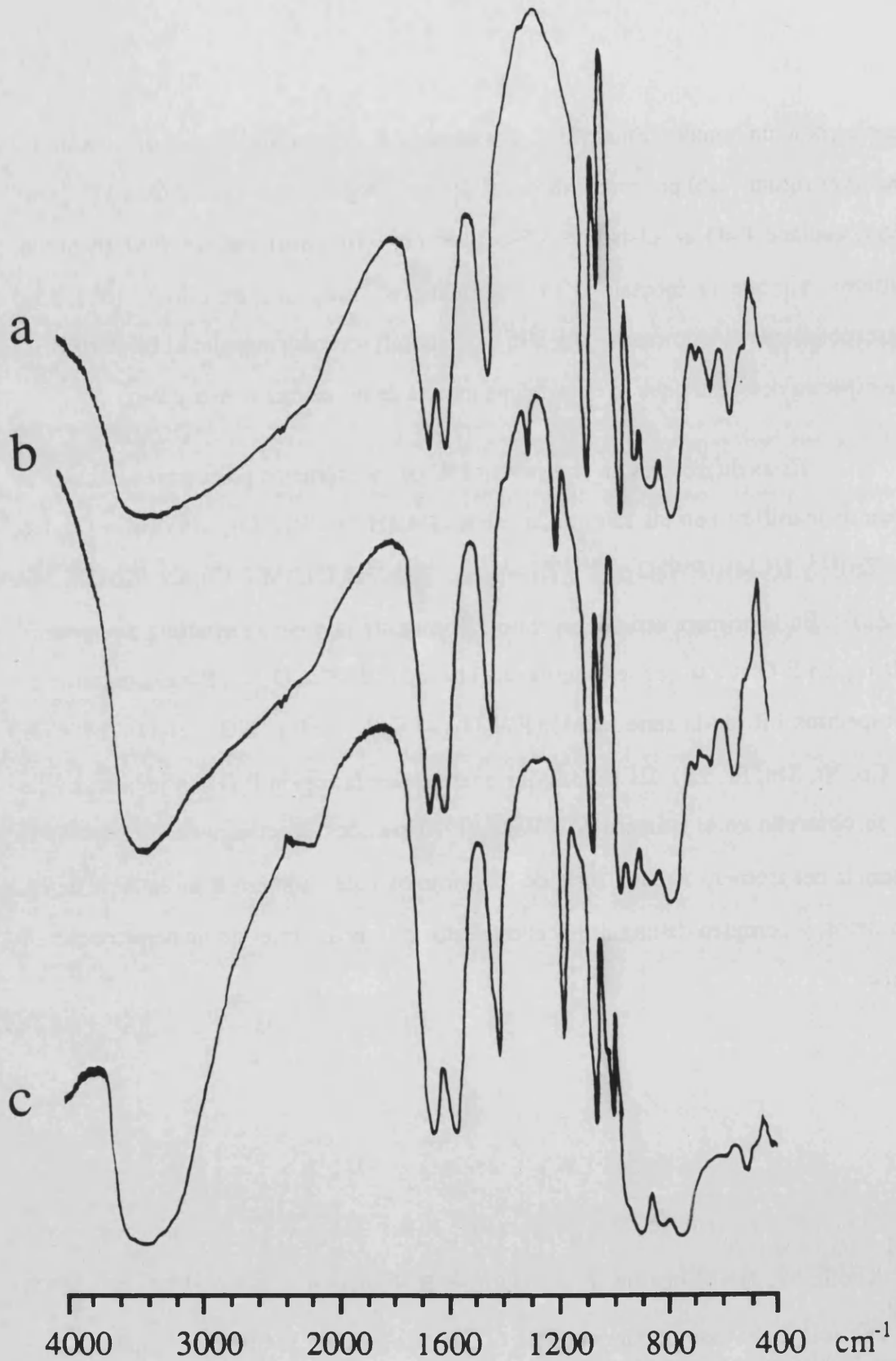


Figura 11.- Espectros I.R del anión $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$: (a) Secado a temperatura ambiente durante más de 24 horas. (b) Secado a 140°C durante unas dos horas. (c) Secado a 140°C durante 6 horas.

TABLA I. Recopilación de las principales bandas (cm^{-1}) y sus asignaciones para los espectros de las sales A- $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$, (A+B)- $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ y B- $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$.

A- $\text{PW}_9\text{O}_{34}^{-9}$	A+B- $\text{PW}_9\text{O}_{34}^{-9}$	B- $\text{PW}_9\text{O}_{34}^{-9}$	ASIGNACION
3440 (a)	3436 (a)	3440 (a)	$\nu_1 \text{ H}_2\text{O}$
1640 (i)	1638 (i)	1640 (i)	$\nu_2 \text{ H}_2\text{O}$
1570 (i)	1562 (i)	1570 (i)	
	1166	1170 (i)	P=O
1060 (i)	1057 (i)	1060	P-O
1015	1014	1015	
	995	1000	
950 (i)	950 (i)	950 (i)	W-O (1)
900 (i)	894 (i)	900 (i)	W-O-W (2)
830 (i)	818 (i)	820 (i)	W-O-W (3)
760 (a)	754 (a)	760 (a)	

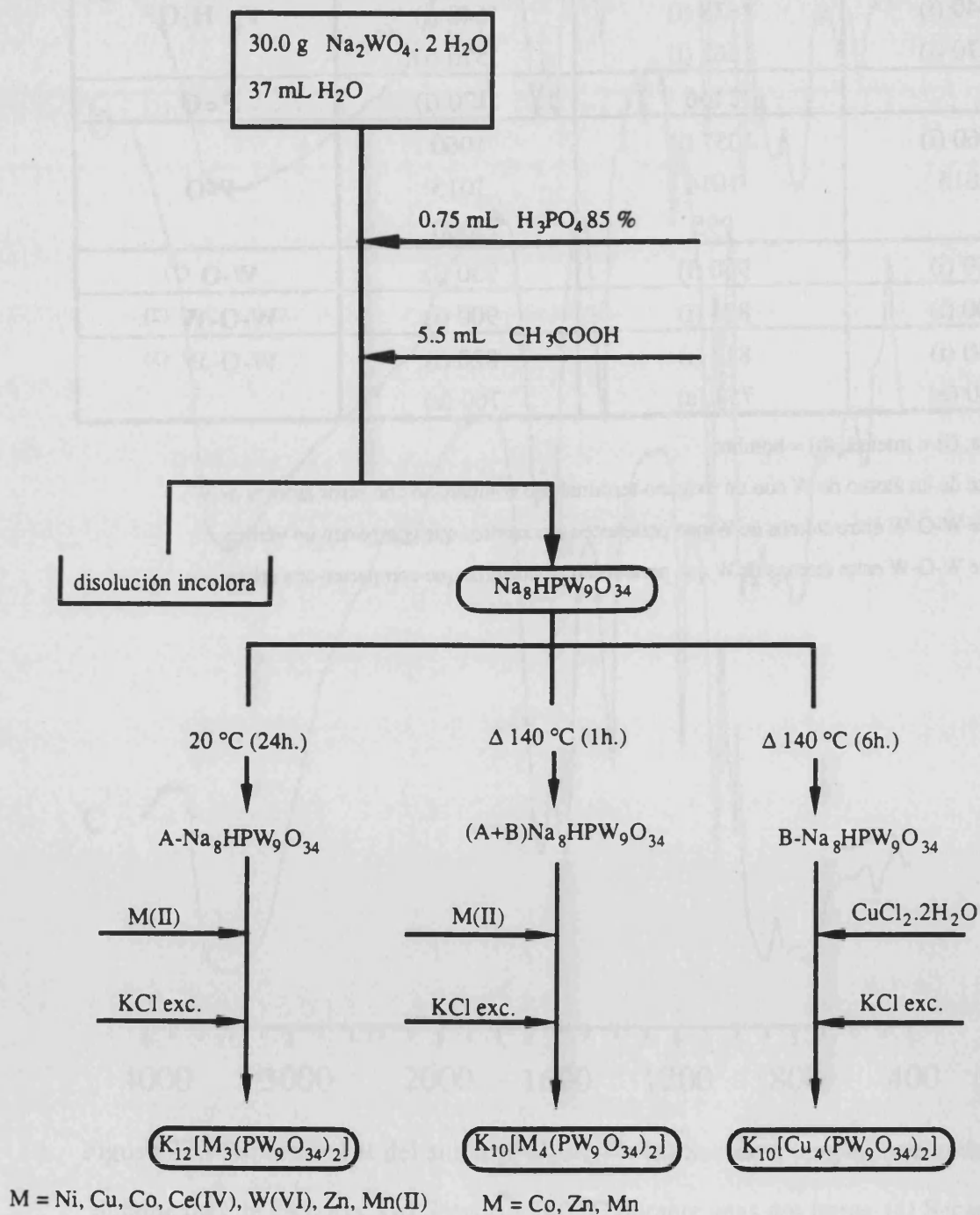
(a) = ancha, (i) = intensa, (h) = hombro.

(1).- Enlace de un átomo de W con un oxígeno terminal (no compartido con otros átomos de W).

(2).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten un vértice.

(3).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten una arista.

Esquema de la síntesis del anión precursor $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ y de las series $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ y $[\text{M}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-12}$.



2.2.- POLIOXOTUNGSTATOS CON CLUSTERS TETRA-
NUCLEARES DE Cu(II) Y Co(II): ESTUDIO DE LAS
INTERACCIONES MAGNÉTICAS Y DE LA
NATURALEZA DEL ESTADO FUNDAMENTAL.

En esta sección presentamos la caracterización magnética de los clusters tetranucleares Co_4O_{16} y Cu_4O_{16} encapsulados por los ligandos $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ y $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{-12}$. Nuestro interés se centra en la determinación de la magnitud, signo y naturaleza de las interacciones magnéticas (tanto intra-cluster como inter-clusters). Para ello hemos realizado medidas de susceptibilidad magnética en el rango de temperaturas 2-300 K. Por otra parte, realizamos una caracterización del estado fundamental de estos clusters mediante medidas de magnetización y de espectroscopia de R.S.E. El análisis de estos resultados se presenta en el artículo 1.

Para obtener información más directa que la proporcionada por las medidas magnéticas acerca de las interacciones magnéticas en el cluster de cobalto(II), la caracterización magnética se ha completado con un estudio de difusión inelástica de neutrones (I.N.S.) a bajas temperaturas. Los resultados del análisis de estas medidas se presentan en el artículo 2.

ARTICULO 1

**"Magnetic Characterization of Tetranuclear Copper (II) and Cobalt (II)
Exchange-coupled Clusters Encapsulated in Heteropolyoxotungstate
Complexes. Study of the Nature of the Ground States".**

Inorg. Chem. (aceptado)

Contribution from Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química,
Universidad de Valencia, 46100 Burjasot, Spain

**Magnetic Characterization of Tetranuclear Copper(II) and Cobalt(II)
Exchange-coupled Clusters Encapsulated in Heteropolyoxotungstate
Complexes. Study of the nature of the ground states.**

Carlos J. Gómez-García , Eugenio Coronado*, Juan J. Borrás-Almenar

ABSTRACT

This paper presents a magnetic characterization of the heteropolyanions $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ and $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($M = Cu(II)$ and $Co(II)$), with emphasis on the exchange interactions. Their individual heteropolyoxometalate molecules encapsulate a rhomb-like arrangement formed by four co-planar MO_6 octahedra sharing edges. The magnetic susceptibility data show that the four copper ions are antiferromagnetically coupled, while in the cobalt(II) complexes the intramolecular exchange is ferromagnetic. In all cases the ground state of the M_4O_{16} molecules has found to be magnetic. These behaviors are discussed from isotropic (Cu_4 clusters) or anisotropic (Co_4 clusters) exchange models. In case of copper compounds, the presence of a triplet ground state is in agreement with the order of energy levels deduced from the analysis of the magnetic data, and is confirmed from EPR and magnetization measurements. This intermediate-spin ground state is discussed in relation with spin frustration resulting from the presence of two competing copper-copper interactions in the rhomb. Finally, the nature of the ground-state as well as the presence of intercluster interactions in the cobalt clusters are examined from low temperature susceptibility and magnetization measurements, and compared with the results obtained in the copper clusters.

INTRODUCTION

Polyoxometalate complexes resemble discrete fragments of metal oxide structures of definite sizes and shapes, which maintain their identities in solution as well as in solid state¹⁻³. In view of their topological and electronic structural versatility this class of inorganic compounds attracts current attention in analytical chemistry, catalysis, biology, medicine, geochemistry, topology and materials science.

This kind of compounds have attracted our attention as model systems for the study of magnetic exchange interactions in clusters, but also for use as components of new magnetic molecular materials. With respect to the former aspect, the magnetic properties of these compounds have been little studied up to now, due probably to the weak magnetism of the samples (the magnetic sites are encapsulated in a diamagnetic molecular metal oxide cluster). Nevertheless, they can be especially valuable in this area since they offer ideal structural supports for the study of the interactions between paramagnetic metal atoms^{4,5} as well as between delocalized electrons and paramagnetic metal atoms⁶. With respect to the applications in materials science, diamagnetic polyoxoanions have been used very recently as inorganic electron-acceptor components in charge-transfer salts, using π -donors organic radicals as cations^{7,8}. To our knowledge no studies have been reported in this context using magnetic polyoxoanions.

In previous studies^{9,10} we have reported the magnetic behaviors of cobalt(II) and copper(II) tetrameric clusters of the series $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ in the temperature range 5-100 K. An analysis of the cobalt data on the basis of an anisotropic exchange model developed in reference 9 allowed us to calculate a ferromagnetic in-cluster cobalt-cobalt interaction $2J_{//} = 19 \text{ cm}^{-1}$ with an amount of exchange-anisotropy in the range 0.1-0.5. On the other hand, the magnetic behavior of the copper complex was modeled on the basis of a Heisenberg exchange model¹⁰. No evidence of inter-cluster exchange

interactions was found in these two compounds from these data.

To complete the magnetic characterization of these clusters, we report in this paper the magnetic properties down to 2 K, together with low-temperature magnetization and EPR results. These measurements have shown to provide useful information on inter-cluster exchange interactions and on the nature of the magnetic ground-state of the clusters. On the other hand, we also report the magnetic characterization of the related polioxoanions $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($M = Cu(II)$ and $Co(II)$).

All these anions contain isolated polymetallic clusters M_4O_{16} in between two diamagnetic anions $(PW_9O_{34})^{9-}$ (fig.1.a) or $(P_2W_{15}O_{56})^{12-}$ (fig.1.b), derived from Keggin¹¹ and Dawson-Wells¹² structures, respectively. The high symmetry of the tetrameric cluster M_4O_{16} is determined by the rigidity of the tungstophosphate ligands, $(PW_9O_{34})^{9-}$ or $(P_2W_{15}O_{56})^{12-}$, which imposes a rhomb-like centrosymmetric arrangement with C_{2h} symmetry formed by four coplanar MO_6 octahedra sharing edges (see figure 1.c). This magnetic cluster shares seven oxygen atoms with each tungstophosphate ligand. The two unshared MO_6 vertices are coordinated to water ligands. When comparing the exact geometries of these clusters we notice that the only significant difference is the marked Jahn-Teller axial distortion of the CuO_6 octahedra¹³ in contrast with the smaller distortions in the CoO_6 octahedra¹⁴. Thus, in copper compounds the long axes within each anion are parallel. This fact will be important when discussing the magnetic interactions between the copper atoms.

EXPERIMENTAL SECTION

The compounds $K_8Na_2[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 16H_2O$ (I), $Na_{16}[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 44H_2O$ (II), $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$ (III) and $Na_{16}[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 51H_2O$ (IV), prepared and recrystallized as previously described¹⁵, were characterized by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction. The analysis of the magnetic ions are in agreement with the presence of four metallic atoms per formula. (Calc. for (I): Cu = 4.71 %. Found: Cu = 4.70 %. Calc. for (II): Cu = 2.80 %. Found: Cu = 2.80 %. Calc. for (III): Co = 4.26 %. Found: Co = 4.40 %. Calc. for (IV): Co = 2.65 %. Found: Co = 2.70 %). The degree of hydration for these compounds was determined by TGA measurements, and is in good agreement with previous reports¹⁵ (Calc. for (I): H_2O = 6.18 %. Found: 6.07 %. Calc. for (II): H_2O = 10.93 %. Found: 10.98 %. Calc. for (III): H_2O = 8.13 %. Found: 8.30 %. Calc. for (IV): H_2O = 9.30 %. Found: 9.26 %).

The magnetic measurements were carried out in the temperature range 2-298 K with a magnetometer (S.H.E. Company, Ca.), equipped with a SQUID sensor. Magnetization measurements at 2 K and 5 K were carried out up to 50 KOe in the same apparatus. In the Cu(II) compounds (I) and (II), the experimental susceptibility data were corrected for a temperature independent paramagnetism of 7.0×10^{-4} emu/mol in (I), and 37.5×10^{-4} emu/mol in (II). Such values had to be subtracted from experimental susceptibility in order to obtain an approximately constant value of the $\chi_m T$ product at high temperatures (above 100 K), and account for diamagnetism of the samples and TIP contributions (of copper and tungsten). This result would indicate that in these compounds TIP contributions, arising mainly from W(VI), exceed diamagnetism. In fact, a positive value of $\chi_m = 10 \pm 2$ emu/mol is observed in the zinc compound $K_{10}[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$. In the Co(II) compounds these corrections are negligible in the temperature range of interest (below 30 K) since, in this range of

temperature, the experimental susceptibility data are larger than 4000×10^{-4} emu/mol. EPR spectra were recorded at X-band with a Bruker ER 200D spectrometer equipped with a helium cryostat.

MAGNETIC RESULTS

Magnetic Properties of the Copper Clusters: The magnetic behaviors down to 2 K are plotted in figures 2 and 3. The product $\chi_m T$ of the Keggin derivative (I) shows upon cooling a continuous decrease, reaching a minimum value of 0.86 e.m.u. mol⁻¹.K below ca. 6 K (Fig. 2). A very similar behavior is observed in the Dawson-Wells derivative (II) with a plateau of 0.87 e.m.u.mol⁻¹.K at ca. 5 K (Fig. 3). These behaviors are indicative of antiferromagnetic copper-copper interactions and suggest the presence of a magnetic $S = 1$ ground state in both cases.

Magnetic Properties of the Cobalt clusters: The magnetic behavior of the Keggin derivative (III) is reported through a plot of the product $\chi_m T$ as a function of temperature in Figure 4. Upon cooling down the product $\chi_m T$ shows a continuous increase below 30 K and a maximum at ca. 7 K; such features agree with the presence of intramolecular ferromagnetic cobalt-cobalt interactions. Below 7 K the product $\chi_m T$ shows a sharp decrease down to $T \approx 2$ K, followed by a sharp increase at lower temperatures; such features may result from the presence of intermolecular antiferromagnetic interactions. A very similar behavior is observed in the Dawson-Wells derivative (IV) (Figure 5).

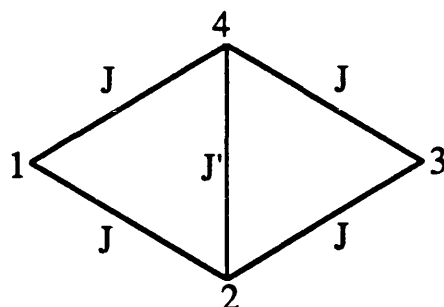
ANALYSES OF THE MAGNETIC INTERACTIONS

Intracluster Interactions.

Both Cu(II) and high-spin octahedral Co(II) can be described by a low-lying spin doublet $S=1/2$, which is almost isotropic in Cu(II) and anisotropic in Co(II). Notice that in Co(II) this effective spin doublet arises from the splitting of the 4T_1 term through spin-orbit coupling and local distortion of the octahedral sites¹⁶. In our case the anisotropy of the lowest Kramers doublet can be demonstrated from EPR measurements at 4.2 K on Co-doped samples of the corresponding heteropoly Zn compounds, which have shown g components in the range 2.6-7.0 (see Fig. 6). On the other hand, the appearance of these spectra (as many as five signals can be distinguished) supports the presence of two different g tensors for the Co ions; that is in agreement with the two types of metal sites present in the cluster. As a consequence of the spin-anisotropy of the Co ground state, a large anisotropy of the Co-Co interactions must be anticipated since this is given by $J_{\perp}/J_{\parallel} \approx (g_{\perp}/g_{\parallel})^2$, where J_{\parallel} and J_{\perp} are the components parallel and perpendicular to the spin direction, respectively (for sake of simplicity, J has been assumed to be axial). The spin Hamiltonian appropriate for the exchange interaction of a four-spin $S=1/2$ rhomb-like system, including the exchange-anisotropy, can be written as:

$$\begin{aligned}
 H = & -2J_{\parallel}(S_{1z}S_{2z} + S_{2z}S_{3z} + S_{3z}S_{4z} + S_{1z}S_{4z}) - \\
 & -J_{\perp}(S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+ + S_2^+S_3^- + S_2^-S_3^+ + \\
 & + S_3^+S_4^- + S_3^-S_4^+ + S_1^+S_4^- + S_1^-S_4^+) - \\
 & -2J'_{\parallel}S_{1z}S_{3z} - J'_{\perp}(S_1^+S_3^- + S_1^-S_3^+)
 \end{aligned} \tag{1}$$

where the numbering scheme is shown below:



In view of the symmetry of the tetramer, the four exchange interactions of the sides of the rhomb have been assumed to be identical (namely J), while that of the shortest diagonal of the rhomb may be different (namely J').

Copper Clusters. Owing to the isotropic ground state of the interacting copper ions, the magnetic behaviors are expected to be conveniently analyzed by the fully isotropic Heisenberg exchange model ($J_{||} = J_{\perp} = J$; $J'_{||} = J'_{\perp} = J'$). The total spin $S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4$ is then a good quantum number and so the vector-coupling method of Kambe¹⁷ can be used to obtain the energies of the different spin states. There are two singlets, three triplets and one quintet with energies:

$$E(S, S^*, S^+) = -J[S(S+1) - S^*(S^*+1) - S^+(S^++1)] - J'[S^+(S^++1) - 3/2] \quad (2)$$

In this expression, the energies are labeled using S , S^* and S^+ , where the total spin is given as $S = S^* + S^+$, $S^* = S_1 + S_3$, and $S^+ = S_2 + S_4$. In the antiferromagnetic case the energy level diagram vs. the ratio J'/J is plotted in Figure 7. We notice that for a ratio $J'/J \geq 2$ the ground state of the cluster is formed by a triplet-spin state and a singlet one, even though both types of pairwise exchange interactions are antiferromagnetic. This intermediate-spin ground state results from spin frustration. In fact, this rhomb-like

arrangement can be viewed as being made up of two triangular units sharing a side. Similar situations have been previously found in manganese and iron clusters¹⁸. For $J'/J \leq 2$ the ground state of this cluster is $S = 0$. Thus, very different magnetic behaviors are to be expected depending on the ratio J'/J . Accordingly, for $J'/J \leq 2$, $\chi_m T$ would continuously decrease upon cooling, while for $J'/J \geq 2$ it would exhibit a minimum due to the irregular spin-state structure of the cluster¹⁹, and a plateau at lower temperature, when only the ground state is populated. Compounds I and II do exhibit this type of behavior, indicating that the ground state of the Cu_4 clusters contains a spin-triplet. A very satisfying description of the experiment over the whole temperature range is obtained with the following set of parameters: $J = -3.5 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -12.5 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.16$, for both copper cluster (I and II). (These results are summarized in Table I).

The nature of the ground state of these clusters has been also characterized by magnetization measurements and powder EPR spectra. Thus, in view of the J'/J ratio, the ground state of the copper cluster is made of a spin-triplet and a spin-singlet located at the same energy. From a thermodynamic point of view, this situation is equivalent to that resulting from two independent spin-doublets. Accordingly, the magnetization data at 2 K have been fit by considering two spins $S = 1/2$ in the theoretical expression of the magnetization:

$$M = N_A g \beta S B_S(y); \quad (3)$$

$$B_S(y) = (1/S)[(S+1/2)\coth((S+1/2)y) - (1/2)\coth(y/2)] \quad (4)$$

where $B_S(y)$ is the Brillouin function of a spin S , and $y = g\beta H/k_B T$. We obtain a very good agreement between theory and experiment when $g = 2.28$ (Figure 8). This result nicely supports the nature of the ground state deduced by magnetic susceptibility measurements. The calculated g -value is somewhat larger than that obtained from the analysis of the susceptibility data. This may be due to the small thermal population of the low-lying excited levels of the cluster, which are not too far in energy from the ground state (the first excited state is at ca. 10 cm^{-1}).

On the other hand, the EPR spectra at 4.2 K of these compounds (Figure 9) are typical of spin-triplets with small values of the zero-field splitting parameters. In fact, spectra of both compounds (I and II) can be simulated from the following set of parameters: $|D| = 0.032 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = -0.17 \pm 0.01$, $g_x = 2.14 \pm 0.01$, $g_y = 2.03 \pm 0.01$ and $g_z = 2.24 \pm 0.01$. The assignment of bands is showed in Figure 9. The temperature dependence of the EPR spectra of the two compounds is very similar and is reported in figure 10 for compound II. A significant variation above 30 K is observed, in agreement with the thermal population of the two excited triplet states which are lying at ca. 20 and 27 cm^{-1} above the ground triplet state.

Returning to the exchange values, their exact coincidence in the two copper compounds underlines the stability of the Cu_4 cluster in the solid state, independently of the heteropolytungstate. The reason why J' is stronger than J in both cases may be easily understood from the structural features of the tetramer. In this way, CuO_6 sites are distorted in such a way that the long axes of the four octahedra are parallel. Then, it is to be expected that the orbitals of Cu(II) containing the unpaired electron are disposed as schematized in figure 1.c. This situation favors the diagonal exchange interaction, J' , with respect to the other interactions, since in this case the two $d_{x^2-y^2}$ -type orbitals are pointing toward the bridging atoms, allowing for a larger overlap integral.

Cobalt clusters. In view of the EPR results, an anisotropic exchange model with two different and anisotropic g -tensors, g_a (for sites 1, 3) and g_b (for sites 2, 4) has been used in the analysis of the magnetic properties. Since in that case the total spin is not a good quantum number, a numerical procedure has been required to solve the exchange Hamiltonian⁹. Finally, in order to reduce the number of adjustable parameters, the five exchange interactions were set to be equal. The best fitted curves obtained by least-squares refinement of the magnetic data above 6 K are illustrated in Figures 4 and 5. The resulting parameters are listed in Table I. Several sets of parameters giving close

agreement with the experiments have been found. Anyway, we have noticed that the exchange parameter $J_{||}$ stays relatively constant in the fits independently of the amount of exchange anisotropy⁹. This indicates that magnetic measurements appear to be very useful to obtain reliable values for $J_{||}$, but, conversely, they are little sensitive to the amount of exchange anisotropy, $J_{\perp}/J_{||}$. In order to study the exchange splitting in more detail, inelastic neutron scattering measurements on deuterated samples are in progress.

An unexpected result deals with the different sign of the exchange interactions in copper and cobalt compounds. In this respect it is to be noted that the interaction between orbitally degenerate ions, as for example high spin cobalt(II) in octahedral sites, remains an essentially unsolved problem¹⁹. The high symmetry of this type of magnetic clusters and the small distortion of the octahedral CoO_6 sites should facilitate the theoretical treatment required to give a quantitative explanation of the ferromagnetic cobalt-cobalt interaction. In the following we present some simple ideas in order to qualitatively understand this result.

For the cobalt cluster, we can imagine two different types of exchange pathways namely the superexchange paths involving the e_g -type orbitals and the bridging atoms, and a direct exchange paths through the t_{2g} -type orbitals. With respect to the superexchange path, we observe that the M-O-M angles of the tetrameric entity, being 90° and ca. 100° , may favor a situation for accidental orthogonality of the e_g -type orbitals, and hence a ferromagnetic contribution might be expected. With respect to direct exchange pathways we notice that the geometry of the cluster, with co-planar metal ions sharing edges, could favor such exchange pathways (for example, the d_{xy} - d_{xy} pathway) since in this case the metallic centers are only separated by 3.16\AA and 3.19\AA ¹⁴. In the framework of the Anderson model for the exchange²⁰ it is straightforward to see that due to the orbital degeneracy of Co(II), these pathways might also stabilize a ferromagnetic ground state. That is so due to the possibility of having electronic transfers between t_{2g} orbitals of two interacting cobalts, keeping a parallel spin alignment in virtual Co(III)-Co(I) excited

states. In this sense, it should be expected that the larger the overlap between these magnetic orbitals is, the stronger the ferromagnetic contribution. Quantitative calculations in other orbitally degenerate systems support this source of ferromagnetic coupling²¹. Such a result contrast with that obtained when considering the interaction between non degenerate metal ions, in which the overlap between the magnetic orbitals always favors the antiferromagnetic contribution, while the ferromagnetic situation is favored when this overlap is zero, due to the orbital orthogonality¹⁹.

Finally, it can be useful to mention an additional example of ferromagnetic interaction between Co(II) ions which has been reported by Losee et al.²² in the linear chain $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{CoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It is interesting to note that the relevant exchange pathways of this compound are quite similar to those found in the Co_4 cluster. Thus, although the Co-Cl-Co bridging angles and the distortions of the octahedral sites have changed (for example, the Co-Cl-Co bridging angles are 95° and 93° , and the Co(II)-Co(II) distance is 3.64 \AA), the presence of co-planar octahedral Co(II) ions sharing edges is still present.

Intercluster Interactions

Although in both copper and cobalt clusters the ground states are magnetic, only in the cobalt ones the magnetic behaviors have shown evidence of intercluster interactions. From the structural data on the Keggin derivatives we can notice that in both cases the shortest metal-metal distance is similar (7.62 \AA in Cu and 7.15 \AA in Co). However, the larger magnetic moment in the groundstate of the Co-clusters, together with the stronger intra-cluster exchange compared with that of the Cu-clusters, may be at the origin of the larger intercluster interactions found in Co compounds. The arrangement of the clusters in the crystal lattice of the cobalt compound (III) shows that the clusters are forming one dimensional arrays along the c-axis. In fact, each coordinated water molecule can interact with an oxygen bonded to a tungsten and with a coordinated water molecule of an

adjacent anion (see figure 11); the separation between the two oxygen atoms of these coordinated water molecules is 4.31 Å.

In the cobalt clusters, the presence of intercluster interactions becomes apparent from the comparison between the magnetization data at 2 K and 5 K. As we can see from Fig. 12 the saturation value decreases from ca. 12 BM at 5 K to ca. 9 BM at 2 K, suggesting that antiferromagnetic intercluster interactions are operative at the lower temperature. From the analysis of the magnetic susceptibility data the order of the energy levels gives a $M_S = \pm 2$ spin-doublet ground state for the Co_4 cluster, which is separated by ca. 20 cm^{-1} from the first excited state. Hence, the magnetization curve is expected to be that of an effective spin $S' = 1/2$ with an effective Landé factor $g' = 4 g_{\text{Co}}$. In Fig. 12 we observe that the curve at $T = 5 \text{ K}$ fits reasonably well to the Brillouin function of a spin-doublet with $g' = 22$ (expression 2), which is in good agreement with the proposed ground state. Notice that the small differences between theory and experiment above $H/T \approx 5 \text{ KG/K}$ may arise as a consequence of the small thermal population of the excited levels of the cluster at this temperature. On the other hand, to account for the intercluster interactions, it may be assumed that they occur between the $S' = 1/2$ ground states of the clusters. In view of the structural arrangement of the clusters in the lattice, the magnetic system may be then viewed as a chain of anisotropic spins $S' = 1/2$. For an anisotropic Ising chain of spins $S = 1/2$ formed by two magnetically non equivalent sites, exact solutions for both parallel magnetization (M_{\parallel}) and susceptibility (χ_{\parallel}) have been derived²³. Parallel in this context means that the external magnetic field is assumed to be along the quantization axis. From these expressions we have estimated the order of magnitude of the intercluster interactions. Thus, the magnetization data at 2 K have been fit from the following set of parameters $g_1 = 22$, $g_2 = 11$, $J = -0.3 \text{ cm}^{-1}$ (solid line of Fig. 12). The resulting g -values are different and account for the different orientations of the g -tensors of two nearest neighbor clusters with respect to the quantization axis. Dealing with the low-temperature magnetic susceptibility data, a two-sublattice Ising model is also required

in order to explain the minimum of $\chi_m T$ at ca. 2 K, which is the typical feature of a 1-d ferrimagnet. We obtain values of the exchange interaction ranging from -0.6 cm^{-1} to -2 cm^{-1} . Emphasis is placed on the fact that intercluster interactions extending in one-dimension have to be considered to account for the low-temperature magnetic data, rather than on the values indicated. Thus, these results indicate that intercluster interactions are 1 order of magnitude smaller than the intracluster ones.

CONCLUDING REMARKS

We have reported here four examples of tetrametallic exchange-coupled systems isolated in heteropoly molecules. With respect to the intracluster interactions, very good agreements of the experimental data have been obtained by assuming isotropic and antiferromagnetic (Cu_4 clusters) or anisotropic and ferromagnetic (Co_4 clusters) exchange interactions within the molecular entities.

On the other hand, the ideal isolation provided by the heteropolytungstate framework has guaranteed the intramolecular nature of the exchange interaction in the copper clusters, for which no sign of intercluster interactions has been detected from both magnetic susceptibility and magnetization data. Conversely, in the cobalt clusters the structural arrangement of the molecules has favored the presence of exchange-coupled chains of Co_4 clusters. Antiferromagnetic intercluster interactions 1 order of magnitude smaller than the intracluster ones have been estimated from magnetic susceptibility and magnetization data.

Finally, the magnetic nature of the ground states of these anions, together with their stability in solution as well as in solid state, make these molecules suitable as building blocks of extended magnetic structures. We hope that the association of this kind of molecules with suitably chosen cations (as for example organic radicals of the type TTF and derivatives) results in the development of new molecular magnetic materials with

interesting properties or combination of properties. Attempts are in progress.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by The Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-177), by the Spanish-French Integrated Action TM-189 and by the Institució Valenciana d'Estudis i Investigació. We are deeply grateful to the Centre de Recherches Paul Pascal (Talence, France) for allowing us the use of the SQUID magnetometer and to C. Zanchini from the Dept. di Chimica of Florence for her help in the low temperature EPR measurements. It is a pleasure to acknowledge enthusiast discussions with Prof. L.C.W.Baker in the exciting area of polyoxoanions. C.J.G-G. and J.J.B-A. thank a grant to the Ministerio de Educación y Ciencia. E.C. thanks a travel grant to the Generalitat Valenciana.

REFERENCES

- 1-Pope, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- 2-Pope, M.T.; Muller, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1991**, 30, 34.
- 3-Baker, L. C. W. *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*; Kirschner, S., Ed.; MacMillan: New York, 1961; p 608.
- 4-Kokoszka, G. F.; Padula, F.; Goldstein, A. S.; Venturini, E. L.; Azevedo, L.; Siedle, A. R. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 59.
- 5-(a) Simmons, V. E. Doctoral Dissertation, Boston University, 1963; Diss. Abstr. **1963**, 24, 1391. (b) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. S.; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J.Am.Chem.Soc.* **1972**, 94, 5499. (c) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. S.; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J.Chem.Phys.* **1972**, 56, 4917.
- 6-Casañ-Pastor, N. Doctoral Dissertation, Georgetown University, 1988.

- 7-(a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II.* **1988**, 307, 749. (b) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Pena, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synt. Met.* (In the press). (c) Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J. M. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 645. (d) Triki, S.; Ouahab, L.; Pandiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068.
- 8-Bellitto, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, 173, 143. (b) Davidson, A.; Boubekour, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.
- 9-Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* In the press.
- 10-Gómez-García, C. J.; Casañ-Pastor, N.; Coronado, E.; Baker, L. C. W.; Pourroy, G. *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 5995.
- 11- (a) Keggin, J. F. *Nature.* **1933**, 131, 908. (b) Keggin, J. F. *Proc. Roy. Soc.* **1934**, A144, 75.
- 12-Dawson, B. *Acta Cryst.* **1953**, 6, 113.
- 13-Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1235.
- 14-(a) Evans, H. T.; Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2699. (b) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1973**, 139.
- 15-Finke, R. G.; Droege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886.
- 16-Carlin, R. L. In *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1986.
- 17-Kambe, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, 5, 48.
- 18-McCusker, J. K.; Schmitt, E. A.; Hendrickson, D. N. In *Magnetic Molecular Materials*; Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J., Palacio, F., Eds.; Kluwer Academic Publishers. NATO ASI Series, **1991**, vol. 198, and references therein.
- 19-Kahn, O. *Struct. Bonding* **1987**, 68, 89.

20-(a) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1955**, 115, 2. (b) Anderson, P. W. In *Magnetochemistry*; Rado, G. T., Suhl, H., Eds.; Academic Press: New York, 1963; Vol. I, Chapter 2.

21-Drillon, M.; Georges, R. *J.Chem.Soc.Faraday Trans. II.* **1979**, 75, 810.

22-Losee, D. B.; McElearney, J. N.; Shankle, G. E.; Carlin, R. L.; Cresswell, P. J.; Robinson, W. T. *Phys.Rev. B* **1973**, 8, 2185.

23-(a) Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltran, D.; Georges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3907. (b) Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltran, D.; Georges, R. *J. Am. Che. Soc.* **1989**, 111, 3874.

CAPTIONS FOR FIGURES

Fig. 1 Structures of the $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (Keggin-derivative) (a) and $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (Dawson-Wells derivative) (b) complexes. Each vertex of a polyhedron locates the center of an O atom. Each white octahedron contains a W atom. Each tetrahedron contains a P atom. Each shaded octahedron contains a M atom. (c) Geometry of the magnetic moiety M_4O_{16} showing the orientation of the $d_{x^2-y^2}$ metal orbitals in the copper clusters. The circles locate the O atoms of the H_2O molecules coordinated to two of the M's.

Fig. 2 Plot of $\chi_m T$ versus T for the Keggin-derivative copper compound (I). Solid line represents the best fit from the Heisenberg exchange model.

Fig. 3 Plot of $\chi_m T$ versus T for the Dawson-Wells-derivative copper compound (III). Solid line represents the best fit from the Heisenberg exchange model.

Fig. 4 Plot of $\chi_m T$ versus T in the low temperature region for the Keggin-derivative cobalt compound (II). Solid line represents the best fit from the anisotropic exchange model.

Fig. 5 Plot of $\chi_m T$ versus T for the Dawson-Wells-derivative cobalt compound (IV). Solid line represents the best fit from the anisotropic exchange model.

Fig. 6 EPR spectra of the 5% cobalt-doped Keggin-derivative Zn compound at 4.2 K: $\{[Zn, Co]_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2\}^{10-}$ showing the range of the g values for the cobalt compounds.

Fig. 7 Energy levels diagram versus the ratio J'/J for the copper compounds from the fully isotropic Heisenberg exchange model (equation 2). Labels indicate the (S, S^* , S^+) for each level.

Fig. 8 Magnetization data of the Keggin-derivative copper compound (I) at 2 K. Solid line represents the behavior of two spins $S = 1/2$ with a Landé factor $g = 2.28$.

Fig. 9 Polycrystalline powder EPR spectra at X-band of the two copper compounds at 4.2 K: (a) $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (I) and (b) $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (II).

Fig. 10 Thermal variation of the EPR spectra of $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (II): (a) T = 5.5 K, (b) T = 17 K, (c) T = 28 K, (d) T = 50 K, (e) T = 130 K, (f) T = 300 K.

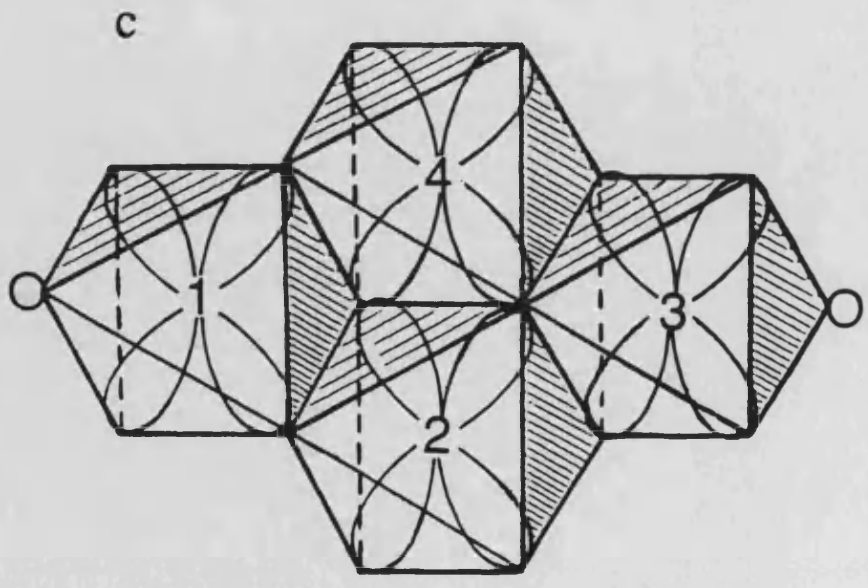
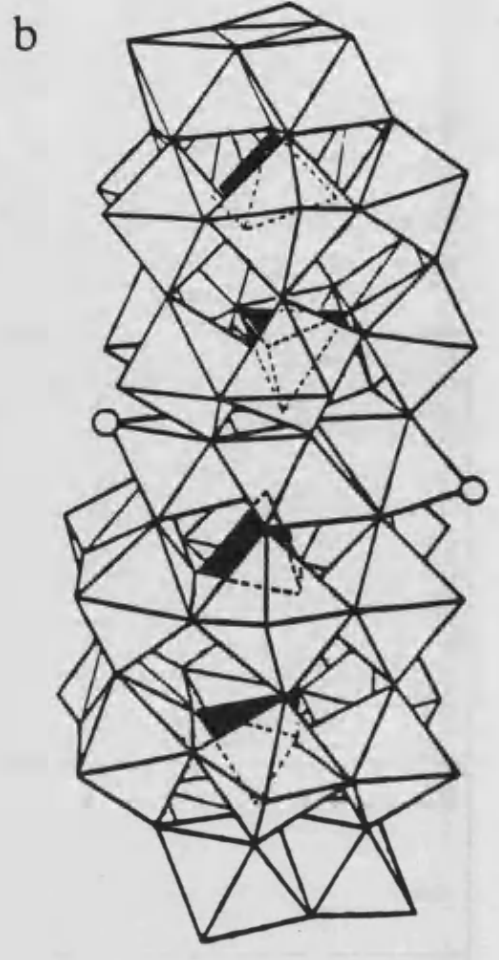
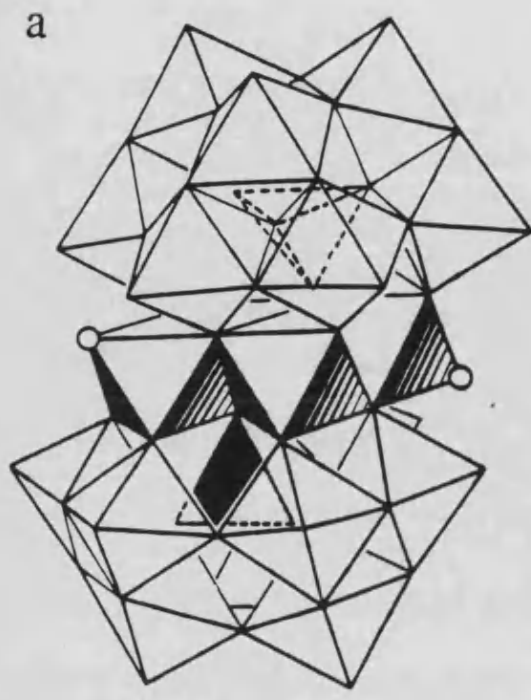
Fig. 11 Structure of $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (III) showing the Co Clusters and their connections along the c-axis.

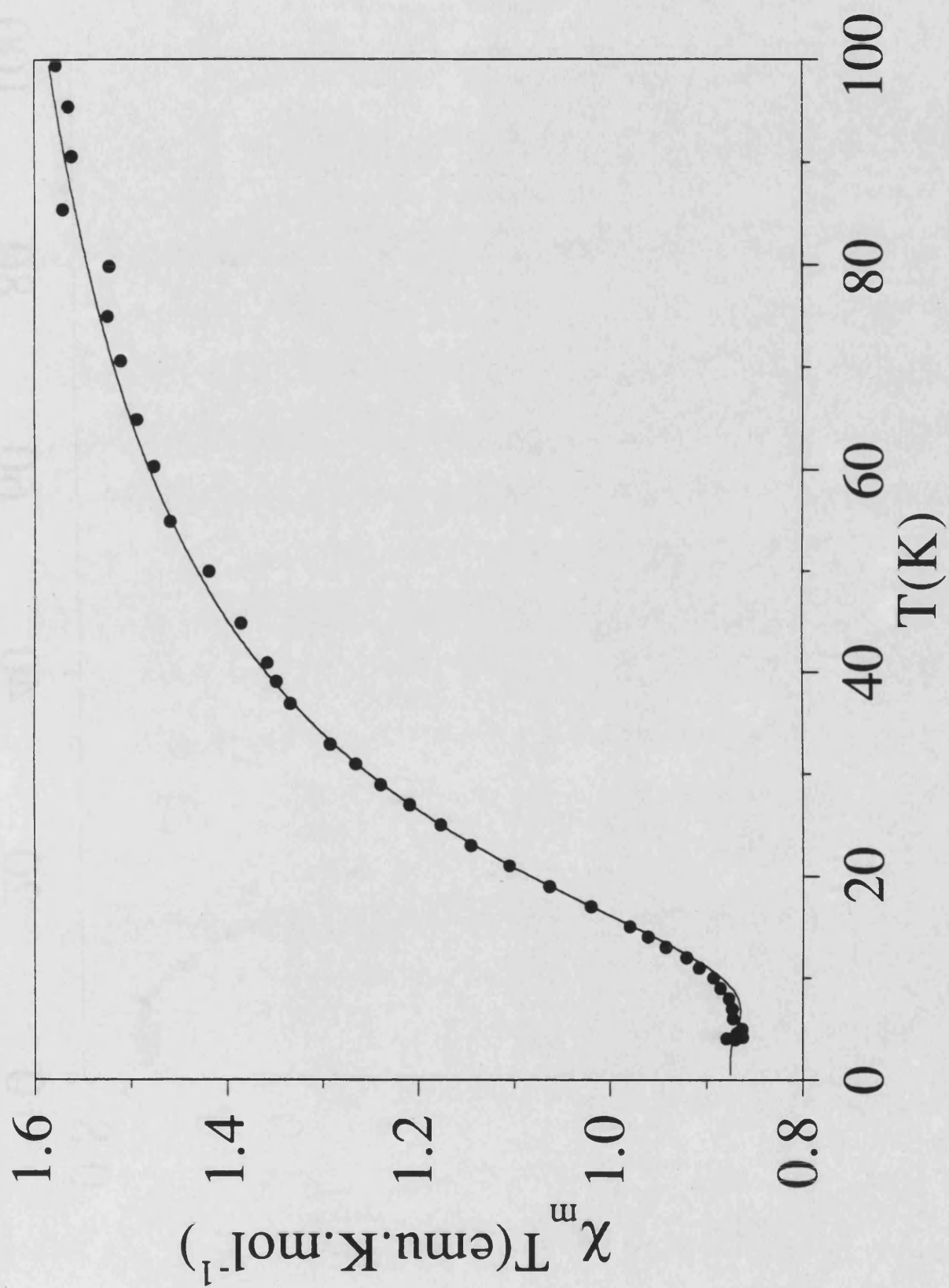
Fig. 12 Magnetization data of the cobalt compound (III) at 2 K and 5 K. At 2 K the experiment has been fitted to the magnetization of a Kramers spin doublet with $g = 22.2$ (equation 3). At 5 K the experiment has been reproduced from a S=1/2-two-sublattice Ising chain model with $g_1 = 22$, $g_2 = 11$ and $J = -0.6 \text{ cm}^{-1}$.

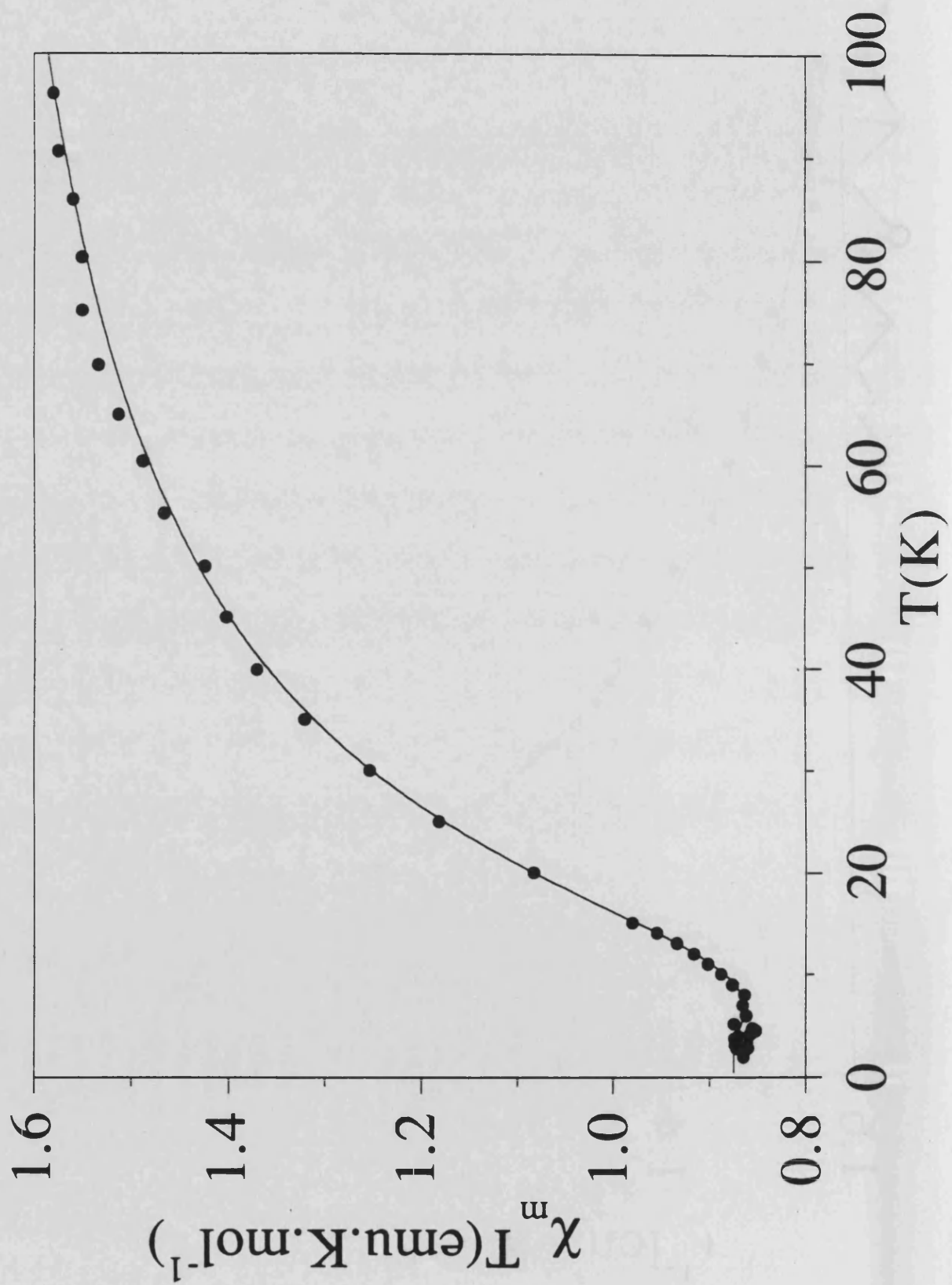
TABLE-I

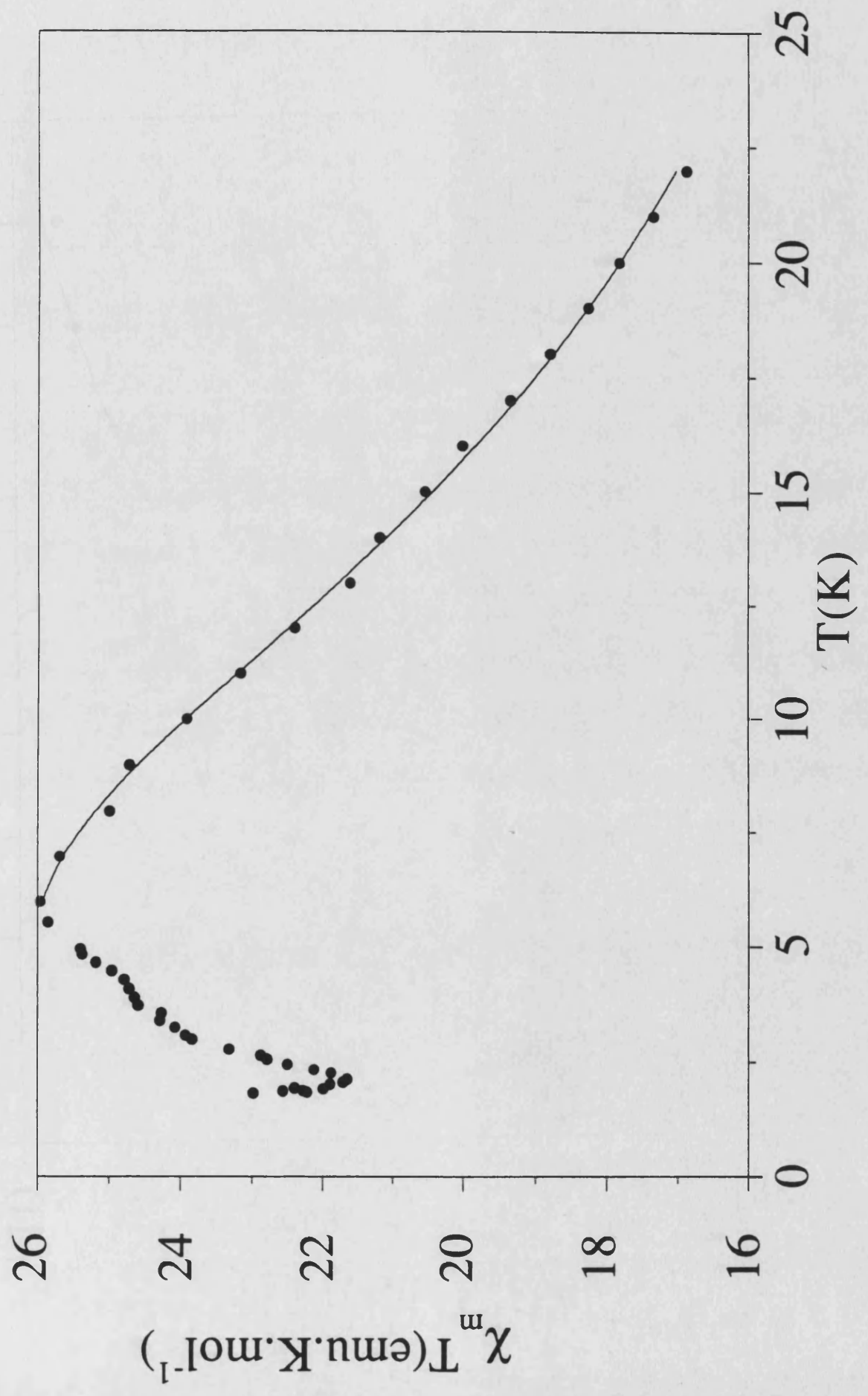
Magnetic characterization of the M_4O_{16} ($M = \text{Co(II)}$ and Cu(II)) clusters encapsulated in Keggin and Dawson-Wells derivatives.

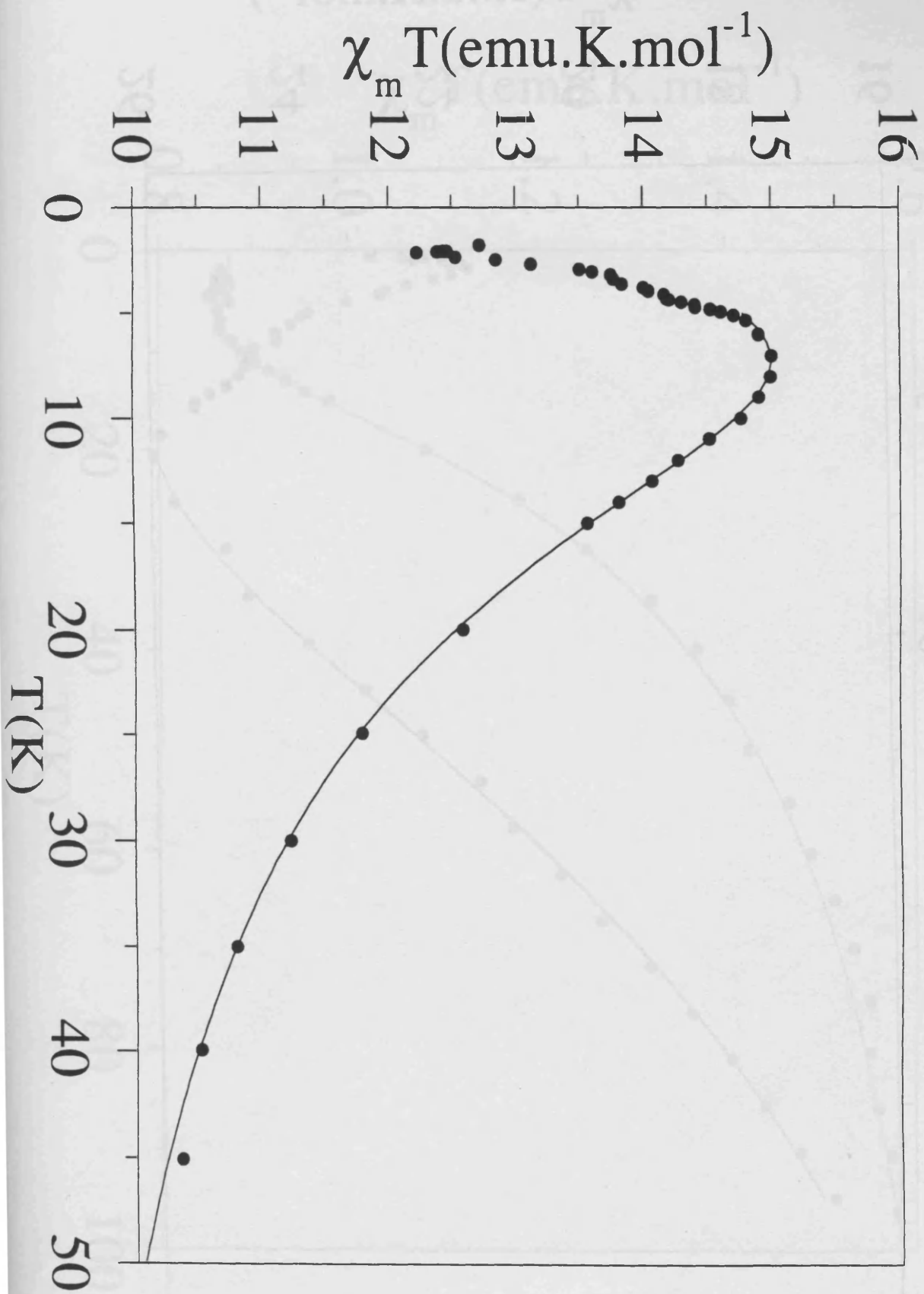
Heteropolyanion		Exchange Parameters	Landé Parameters	ref.
$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$	(I)	$J = -3.5 \text{ cm}^{-1}$ $J' = -12.5 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2.16$	10
$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	(II)	$J = -3.5 \text{ cm}^{-1}$ $J' = -12.5 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2.16$	this work
$[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$	(III)	$J_{ } = 9.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ $J_{\perp}/J_{ } = 0.3$	$g_{ a} = 6.1$ $g_{\perp a} = 5.1$ $g_{ b} = 7.9$ $g_{\perp b} = 2.0$	9
$[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$	(IV)	$J_{ } = 10.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ $J_{\perp}/J_{ } = 0.4$	$g_{ a} = 2.3$ $g_{\perp a} = 5.0$ $g_{ b} = 7.9$ $g_{\perp b} = 2.9$	this work

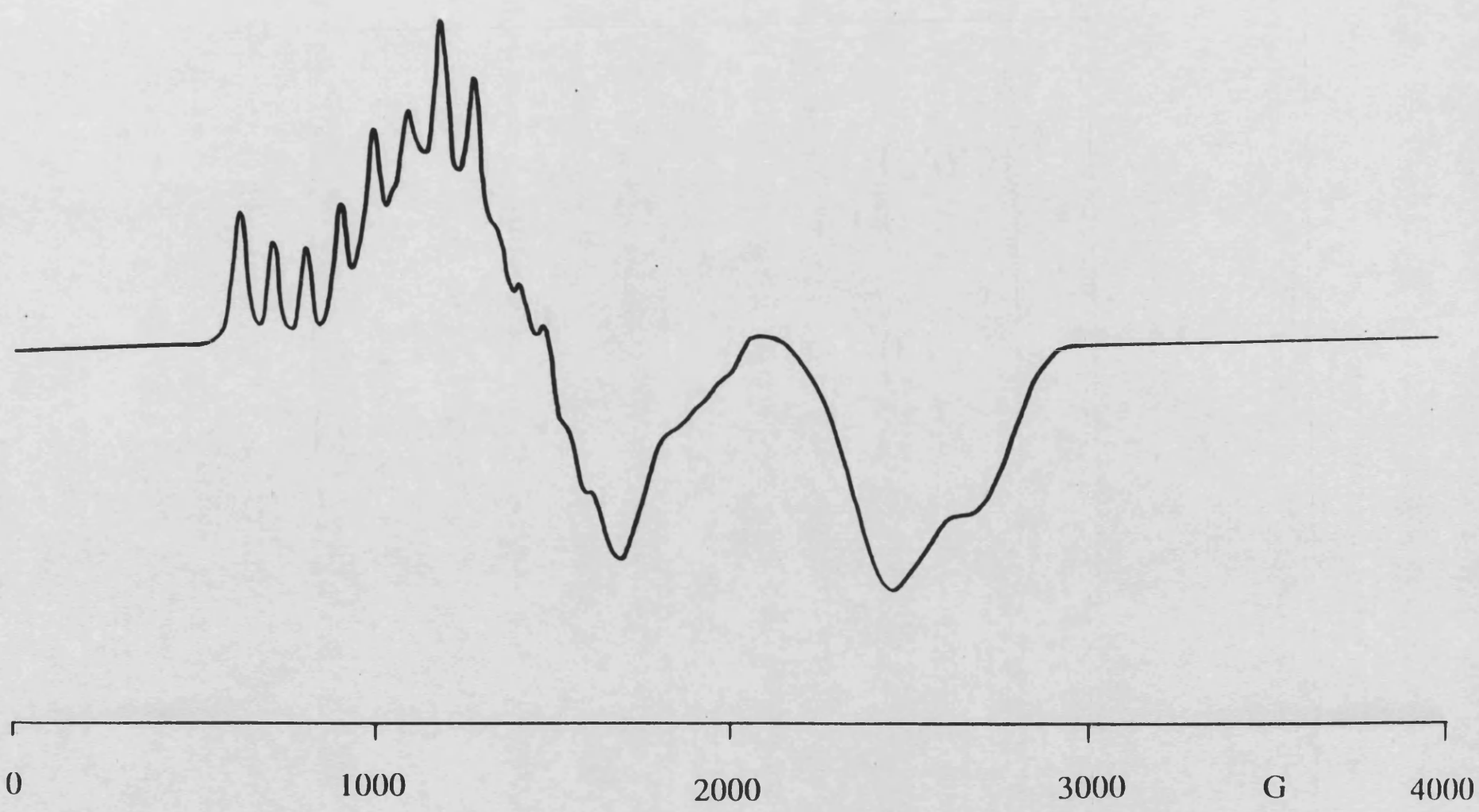


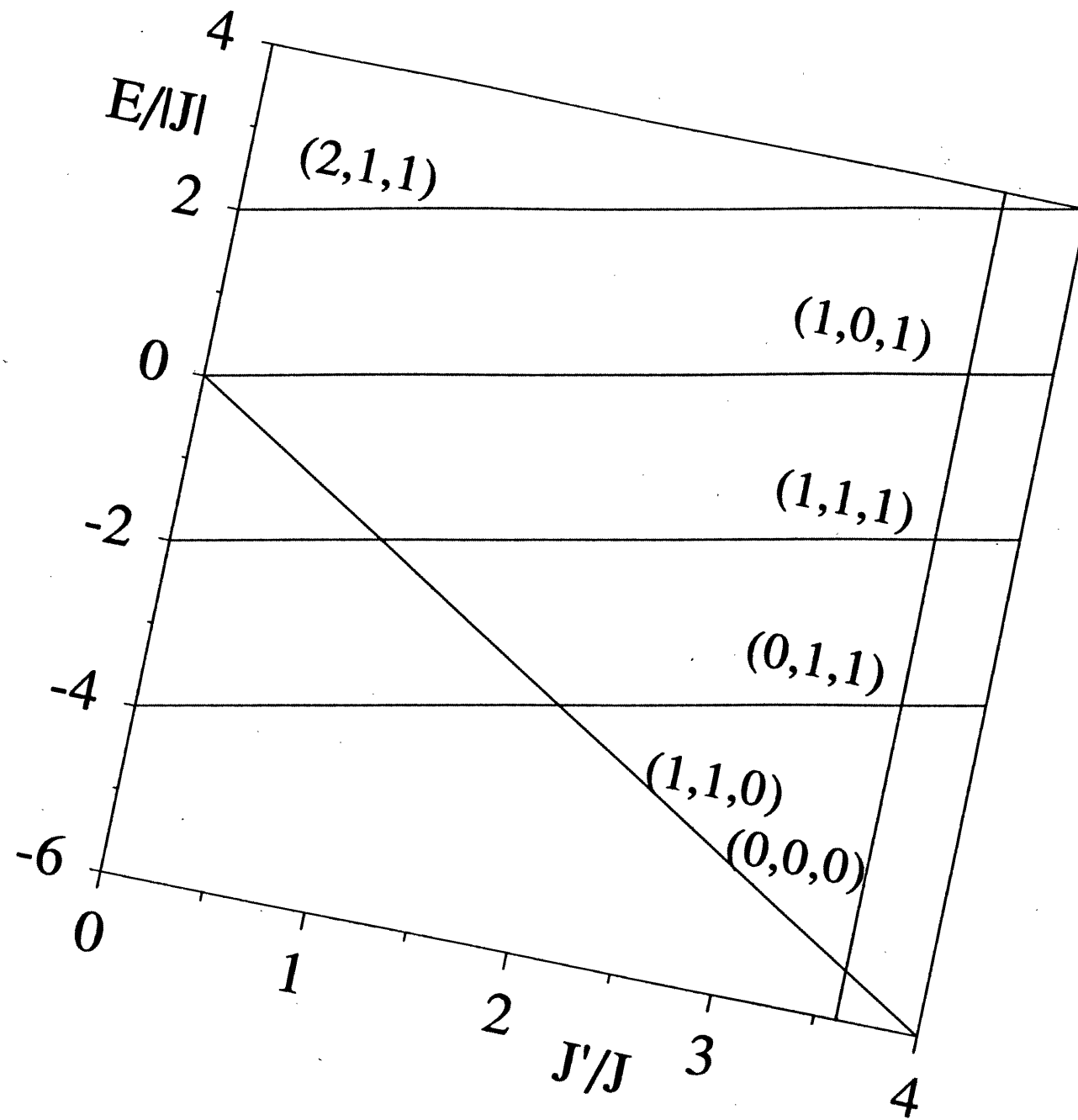


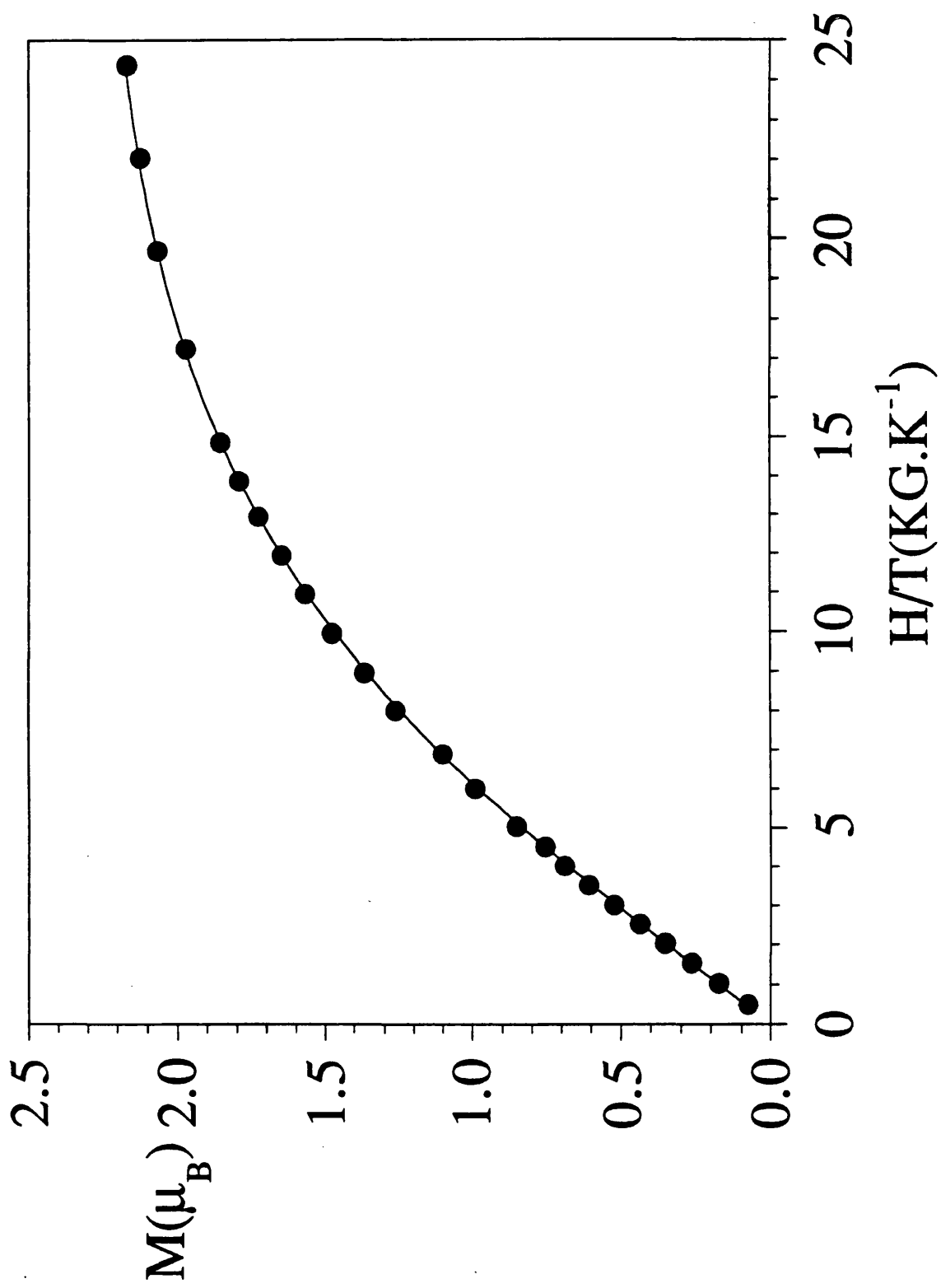


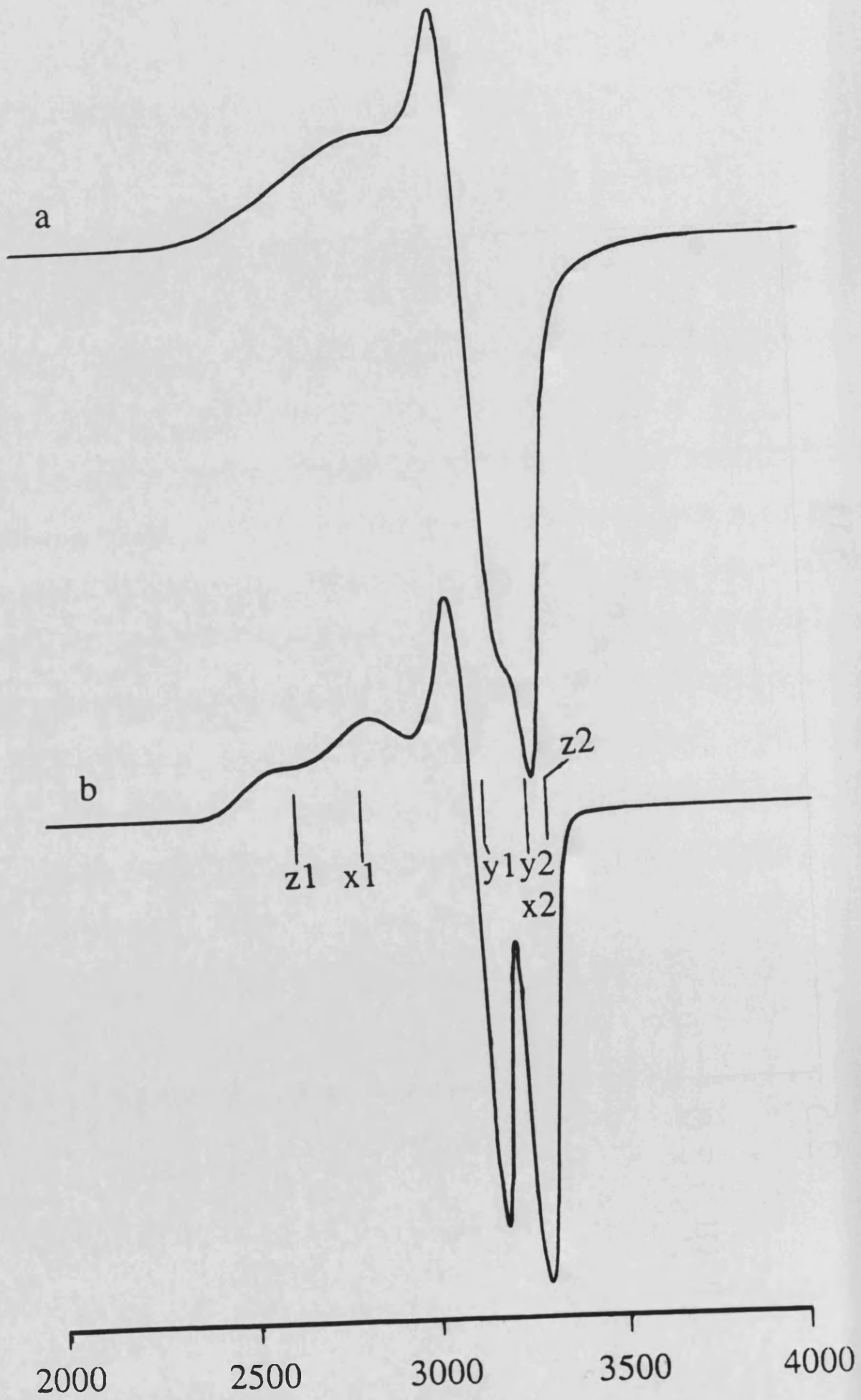


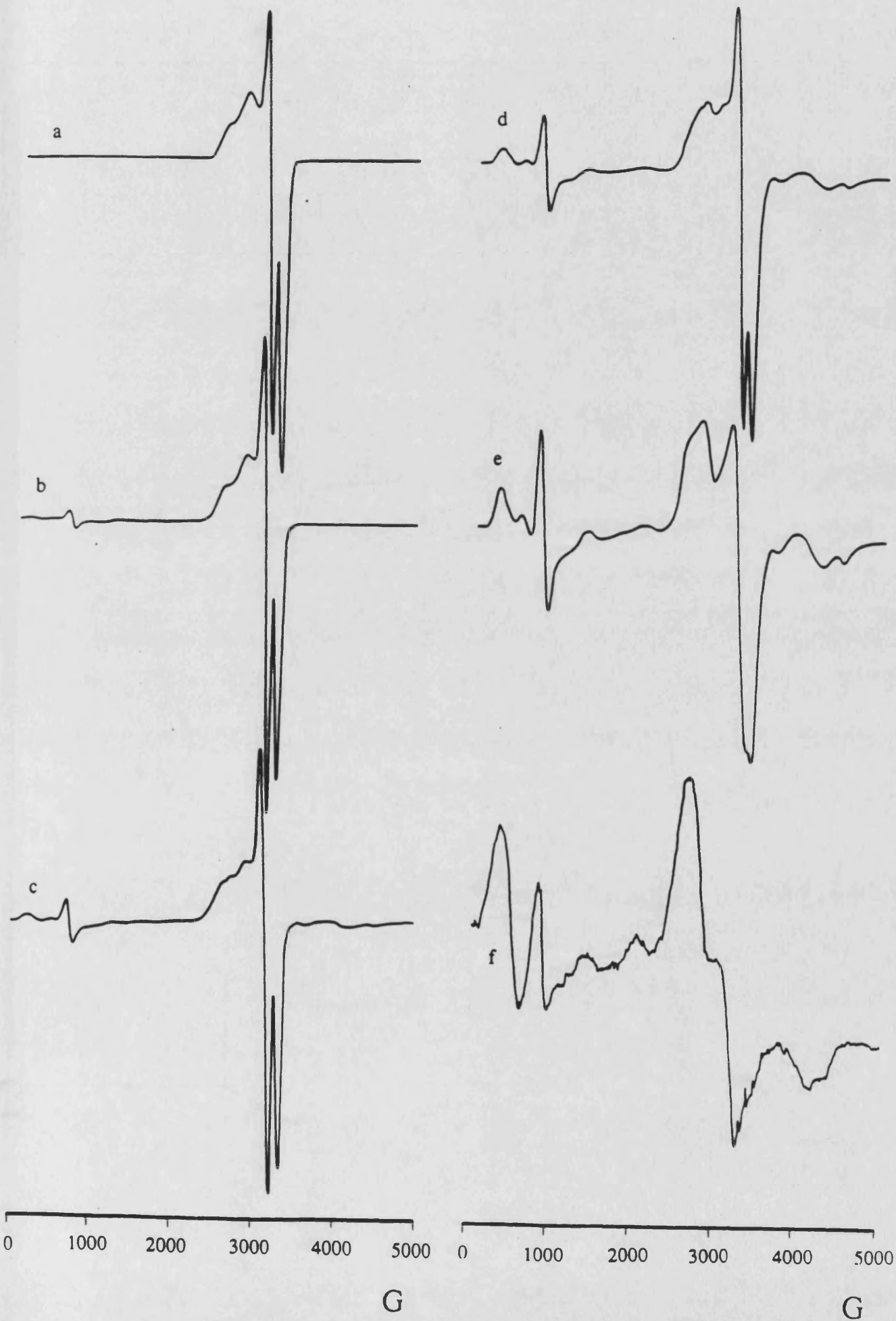


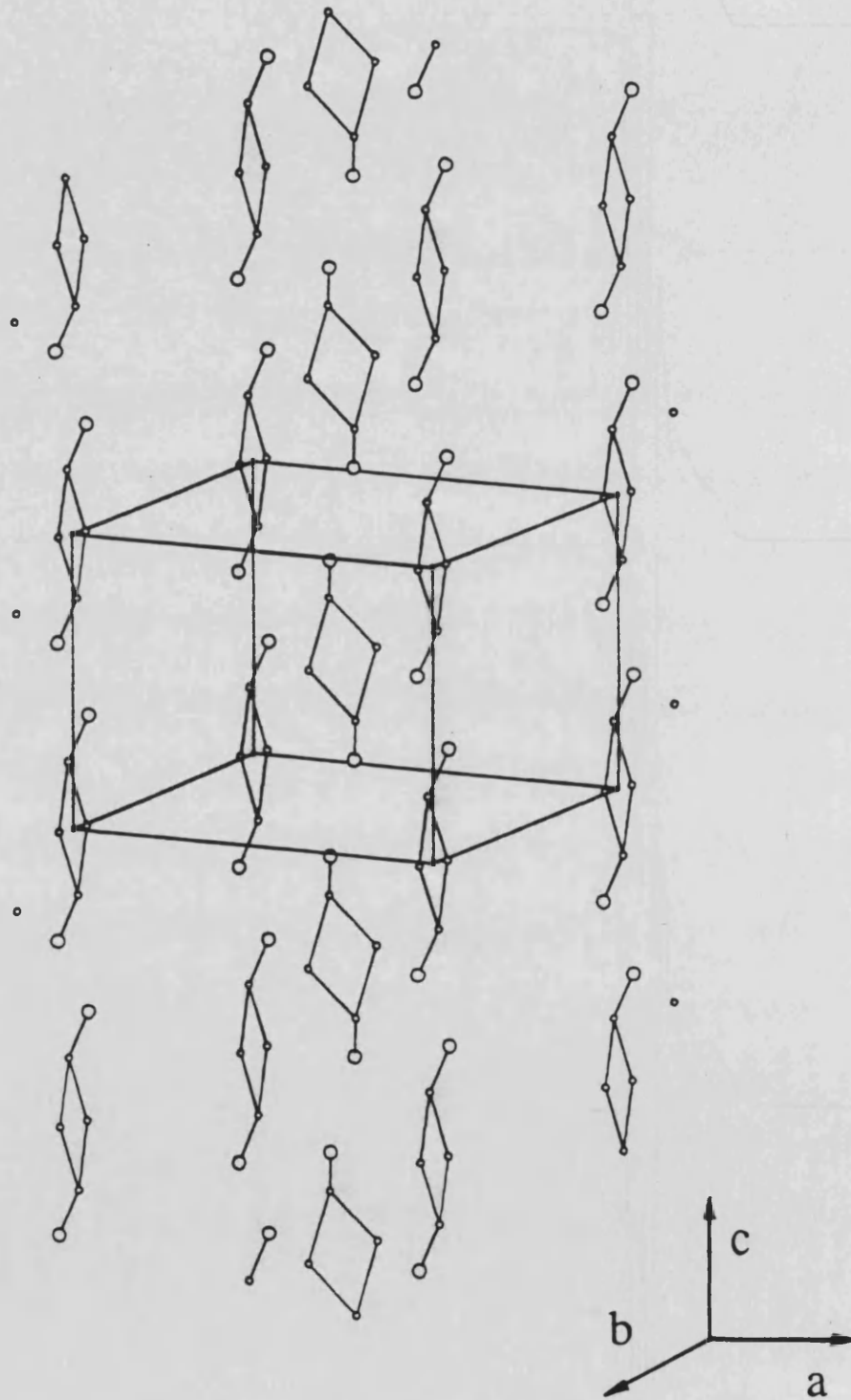


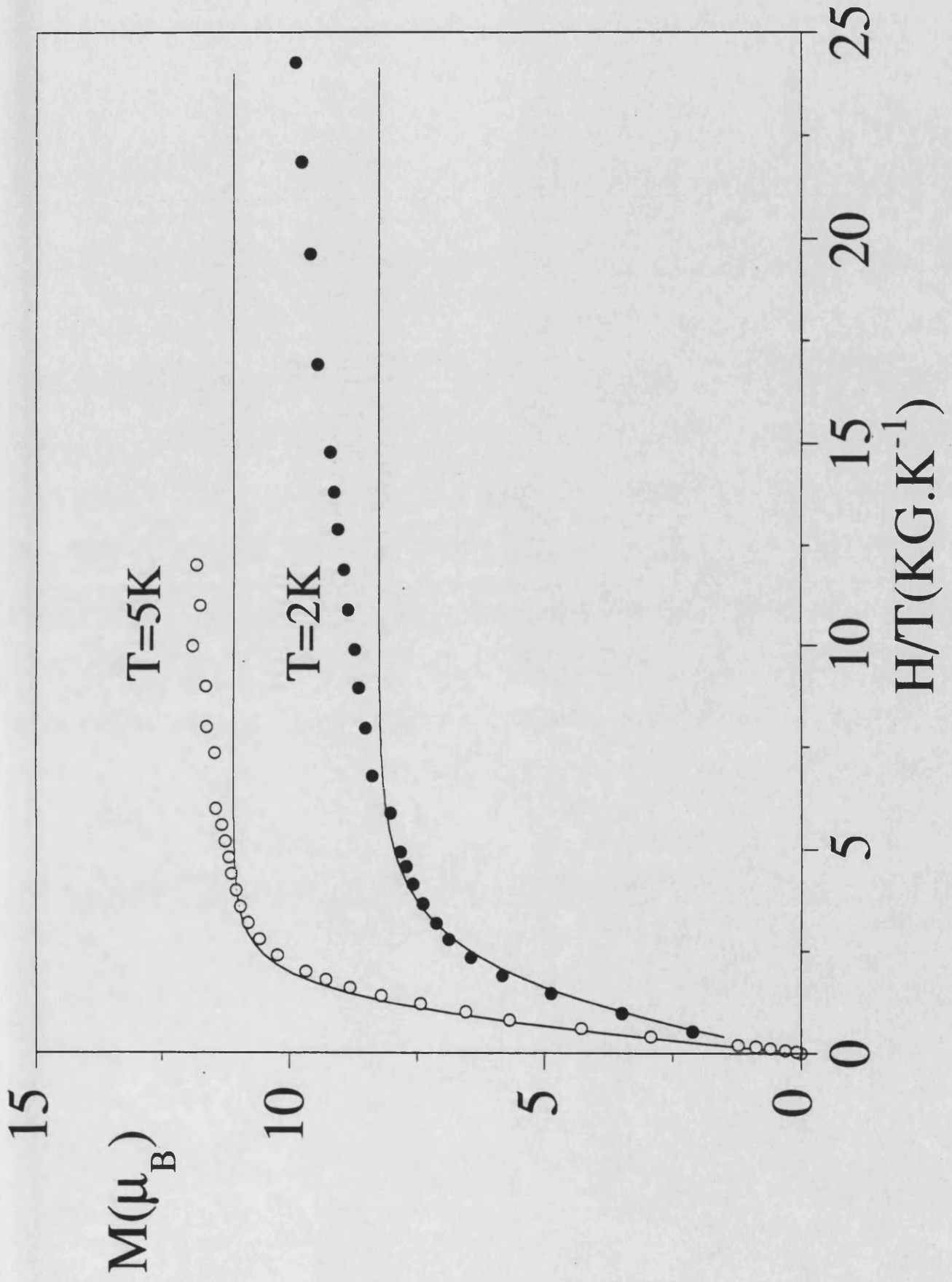












ARTICULO 2

**"Magnetic Excitations in an Exchange-coupled Tetramer Cluster of
Cobalt(II). A study by Inelastic Neutron Scattering".**

Physica B (en prensa)

Magnetic Excitations in an Exchange-coupled Tetramer Cluster of Cobalt(II). A Study by Inelastic Neutron Scattering.

C.J. Gomez-Garcia¹, E. Coronado¹, J.J. Borrás-Almenar¹, M. Aebbersold², H.U. Güdel², H. Mutka³.

1-Introduction

Polyoxometalate complexes resemble molecular metal oxide clusters of definite size and shapes [4]. In view of their ability to encapsulate clusters of magnetic ions and to keep them well isolated, these complexes offer ideal structural supports for the study of the exchange interactions in polynuclear metal systems.

Our interest [5] with these materials has been focused on the series formulated as $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$, which contain tetrameric M_4O_{16} clusters ($M = Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II)$) encapsulated in between two diamagnetic anions $(PW_9O_{34})^{9-}$ (Fig. 1.a). The geometry of the tetrameric cluster consists of a rhomb-like arrangement with D_{2h} symmetry formed by four coplanar MO_6 octahedra sharing edges (Fig 1.b).

Previous magnetic measurements on the cobalt compound [5] showed evidence of ferromagnetic coupling between the metal ions of about 20 cm^{-1} (2.5 meV). In view of the anisotropic nature of high-spin Co(II), an anisotropic exchange model with anisotropic Landé factors was used to fit these data. On the other hand, owing to the symmetry of the cluster, two different exchange pathways, denoted as J and J' in Fig.1.b, were considered. Due to the large number of adjustable parameters, this technique proved to be insufficient in providing information about the degree of exchange anisotropy as well as about the presence of different exchange pathways.

To get more direct information about the exchange interactions in the cobalt cluster we have performed inelastic neutron scattering (INS) experiments on deuterated polycrystalline samples of the cobalt compound. Here we present the first results of these experiments and a tentative interpretation.

KEYWORDS: Magnetic Excitations, Magnetic Exchange, Inelastic Neutron Scattering, Cobalt Clusters.

2. Results

The INS measurements were performed on IN4 and IN5 at the ILL, Grenoble. The measurements on IN4 were carried out between 2.5 K and 120 K. The wavelength of the incident neutrons was kept at 1.09 Å for high energies (-60 to 20 meV), and at 2.18 Å for low energies (-10 to 10 meV). In the high energy range of low temperatures two transitions are observed on the energy loss side at -23.5 meV and -15 meV. Their intensities increase with increasing scattering vector Q . At $T = 120$ K a third transition appears at -7.3 meV. Fig. 2.a shows the results in the low energy range. At 2.5 K we observe a weak peak at ca. -2.9 meV and a strong peak at -3.8 meV, marked respectively as III and IV; a broad feature is observed -6 meV with two shoulders at -5.5 meV and -6.3 meV, marked by V and VI respectively. The intensities of all these bands decrease with increasing temperature.

Only a very preliminary quick experiment was done at the high resolution instrument et the IN5 (3h., 4.8 Å, 2 K). The observed sharp peak at -1.6 meV and an unresolved feature between -2 and -2.5 meV marked I and II respectively, are shown in figure 2.b.

3. Discussion

High-spin octahedral Co(II) has a 4T_1 ground state which is split up into six anisotropic Kramers doublets by the effect of spin-orbit coupling and distortion of the octahedron [6]. The lowest Kramers doublet is separated from the next level by more than 14 meV. Thus, at low temperatures, Co(II) may be described by an anisotropic effective spin $S=1/2$. Since in this cluster the Co(II)-Co(II) exchange constants are much smaller than the spin-orbit constant of Co(II), the splitting pattern of the lowest lying spin-states of the cluster is expected to result from the magnetic interaction between the lowest Kramers doublets of the Co(II) ions. Hence, the peaks observed in the low energy region (below -7 meV) can be assigned to magnetic excitations within the ground-state exchange splitting pattern. Conversely, the peaks in the high energy region are in the range of magnitude expected for the spin-orbit splitting of Co(II) and hence, they might correspond to transitions between spinors.

The energy splitting in the ground-state may be described using an exchange Hamiltonian of the form:

$$H_{ex} = -2J_z (S_{1z}S_{2z} + S_{2z}S_{3z} + S_{3z}S_{4z} + S_{4z}S_{1z}) - 2J_{xy} (S_{1x}S_{2x} + S_{2x}S_{3x} + S_{3x}S_{4x} + S_{4x}S_{1x} + S_{1y}S_{2y} + S_{2y}S_{3y} + S_{3y}S_{4y} + S_{4y}S_{1y}) - 2J'_z (S_{1z}S_{3z}) - 2J'_{xy} (S_{1x}S_{3x} + S_{1y}S_{3y})$$

where J_z (J'_z) and J_{xy} (J'_{xy}) are the two components of the exchange parameter, and the ratio $r = J_{xy}/J_z$ accounts for the amount of exchange anisotropy. This varies from 0 in the fully anisotropic Ising limit, to 1 in the isotropic Heisenberg limit.

With the selection rule derived from the general cross-section formula [7] $\Delta M = 0, \pm 1$, and in agreement with the magnetic measurements, the best fit of the data (Fit A) is obtained for: $2J_z = 3$ meV (24 cm $^{-1}$), $J'_z/J_z = 1.6$ and $r = 0.6$. Notice that in order to reduce the number of parameters, the amount of anisotropy of the two exchange pathways has been set equal. In Fig. 3 and Table I the resulting exchange splitting pattern is given together with the six magnetic excitations. Although this set of parameters closely reproduces the experiment, our data does not allow an unambiguous assignment of the transitions. In fact, with the ratio J'_z/J_z smaller than 1, we have found a second set of parameters ($2J_z = 2.5$ meV (20.1 cm $^{-1}$), $J'_z/J_z = 0.7$ and $r = 0.45$), which reasonably reproduces the observed magnetic excitations (see Fit B in Table I). Further experiments with higher resolution, together with theoretical calculations of the cross sections in anisotropic clusters are now crucial for making definite assignments of the experimental transitions.

In any case, our present experiments have allowed us to demonstrate that:

1) The exchange is anisotropic. In fact, an isotropic Heisenberg model does not reproduce at all the observed transitions.

2) Two different exchange pathways are present. Thus, the best fit of the experimental data indicates that J'_z is stronger than J_z , which is in good agreement with the shorter intermetallic distance for this pathway (3.16 Å compared to 3.64 Å), and also with the results obtained in similar tetranuclear copper clusters.

Finally, the resulting J values are in fairly good agreement with the magnetic susceptibility data. Since the energy of the first observed transition is dependent of the J_z -value, a reliable determination of this parameter can be derived from INS .

4. Acknowledgments

This research was supported by the Comision Interministerial en Ciencia Y Tecnologia (MAT 89-177). We are grateful to Herma Blank for the preliminary experiment on IN5. E.C thanks a travel grant to the Generalitat Valenciana. C.G-G and J.B-A thank a fellowship to the Ministerio de Educacion y Ciencia.

References

- [1] Dept. Química Inorgánica, Universidad Valencia. Doctor Moliner 50. 46100 Burjasot (Spain).
- [2] Institut für Anorganische Chemie, Universität Bern. Freiestrasse 3, CH-3000 Bern (Switzerland).
- [3] ILL, 156 X Centre de tri. 38042 Grenoble Cedex (France).
- [4] M.T.Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Springer, Berlin, 1983).
- [5] C.J. Gomez-Garcia, N.Casañ, E.Coronado, L.C.W. Baker and G.Pourroy, J.Appl.Phys. 67 (1990) 5995.
- [6] R.L.Carlin, Magnetochemistry, (Springer, Berlin, 1986).
- [7] H.U.Güdel and A. Farrer, Mol. Phys. 33 (1977) 1335.

TABLE I. Magnetic excitations in the cobalt cluster. Comparison between the INS experimental results and theoretical predictions.

Excitation	Experimental energy meV (cm ⁻¹)	Calculated energy (meV) (Final spin-states, M _S)	
		Fit A	Fit B
I	1.6 (12.8)	1.6 (±1)	1.6 (±1)
II	2-2.5 (16-20)	2.2 (0)	2.5 (±1)
III	2.9 (23.5)	2.9 (±1)	3.0 (0)
IV	3.8 (30.5)	3.9 (0)	3.8 (±1,0,0), 3.9 (±1)
V	5.5 (44.0)	5.3 (±1)	5.0 (0)
VI	6.3 (50.5)	6.7 (±1,0,0)	5.9 (0)

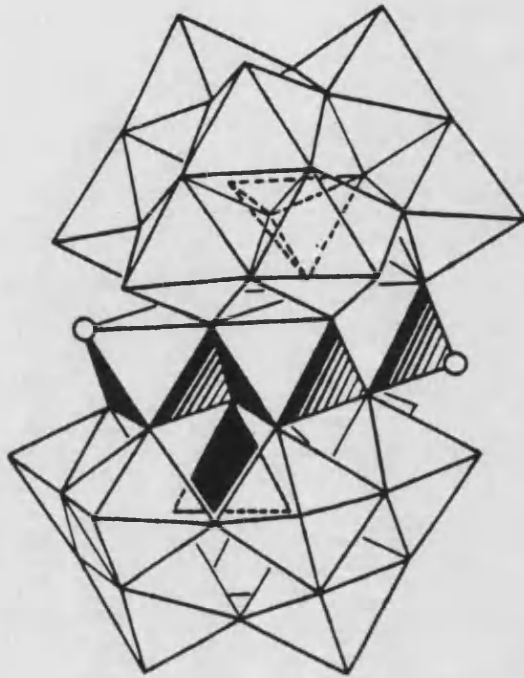
Caption for figures

FIGURE 1. (a) Structure of the $[\text{Co}_4(\text{D}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ polyanion. (b) Exchange pathways of the cobalt cluster.

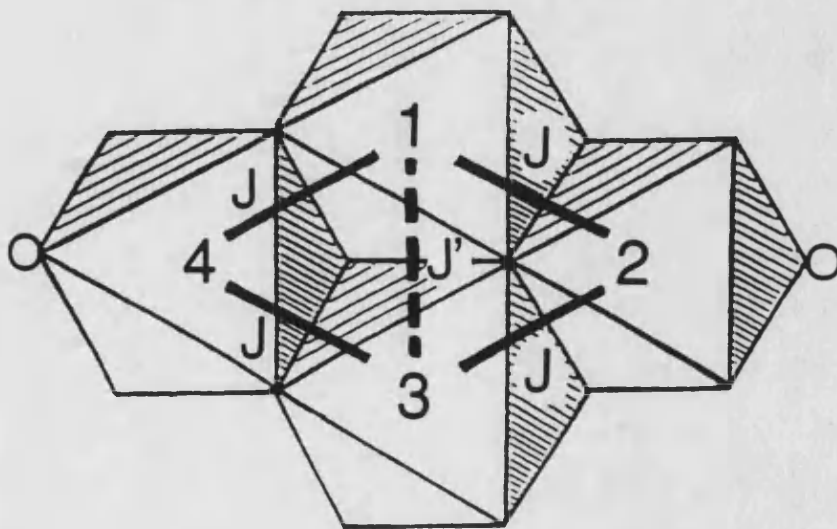
FIGURE 2. (a) INS Spectrum performed on IN4 of the cobalt cluster at low energies and high resolution (2.5 K, 2.18 Å). (b) The same performed on IN5 (2 K, 4.8 Å).

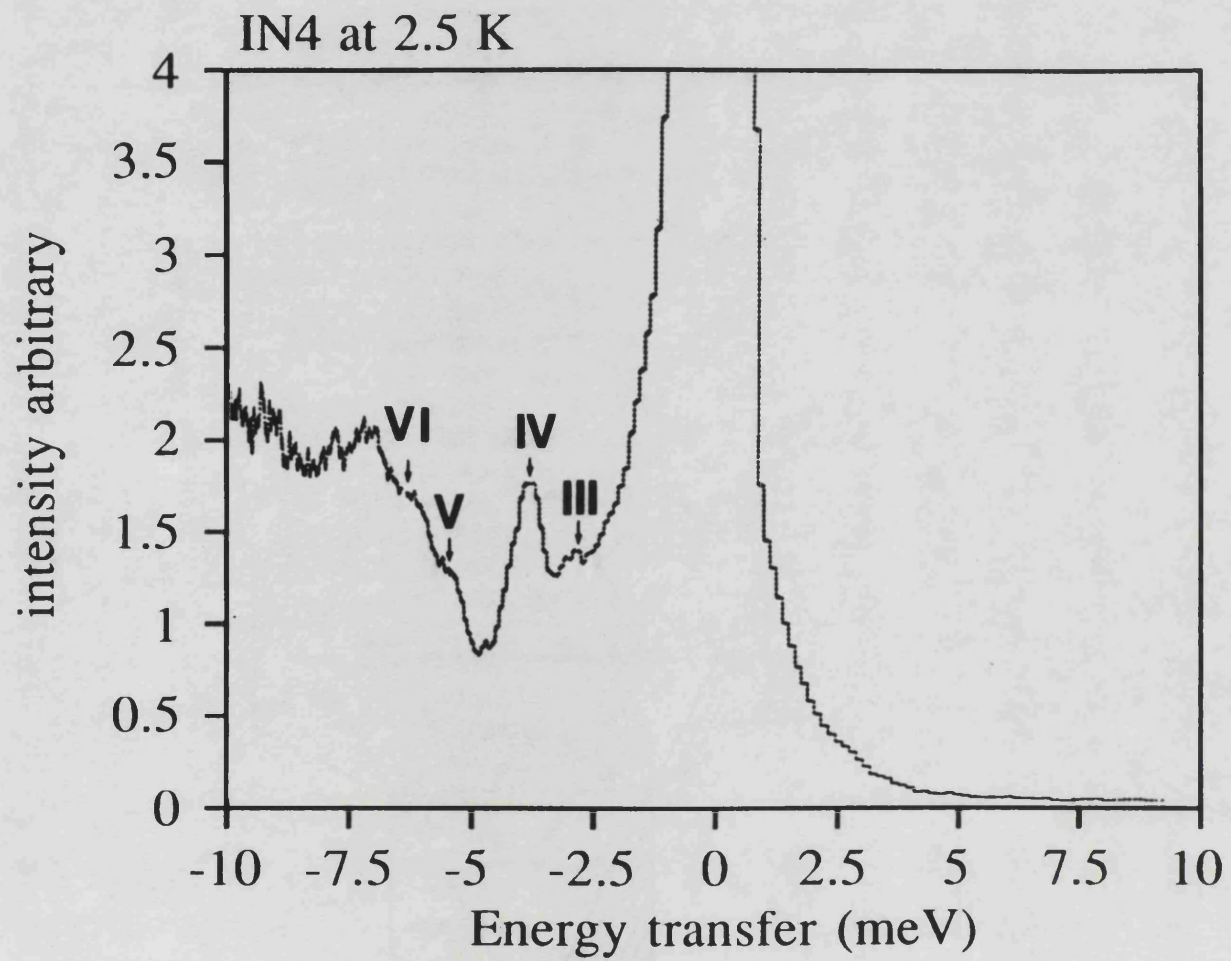
FIGURE 3. Energy splitting pattern and magnetic excitations of a ferromagnetic tetramer of $S=1/2$ ions with anisotropic exchange and $J_z \neq J'_z$.

a

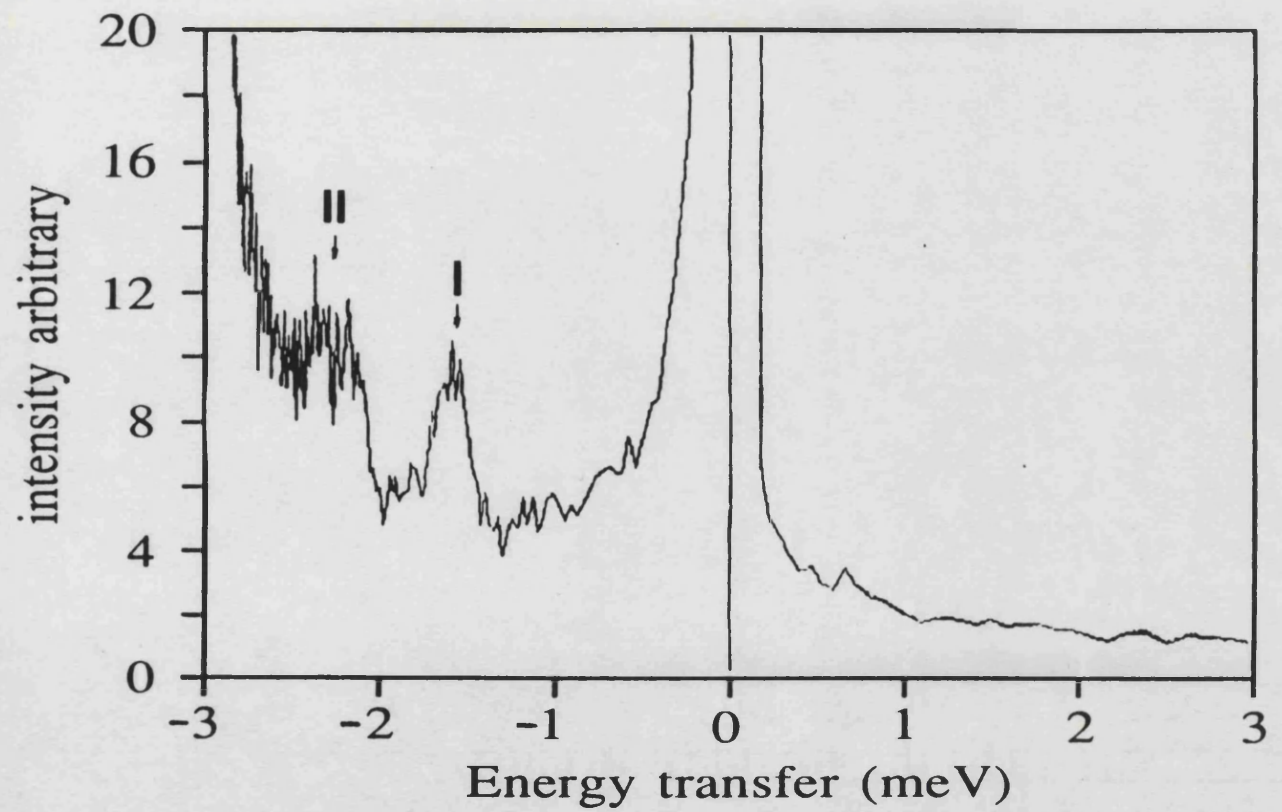


b



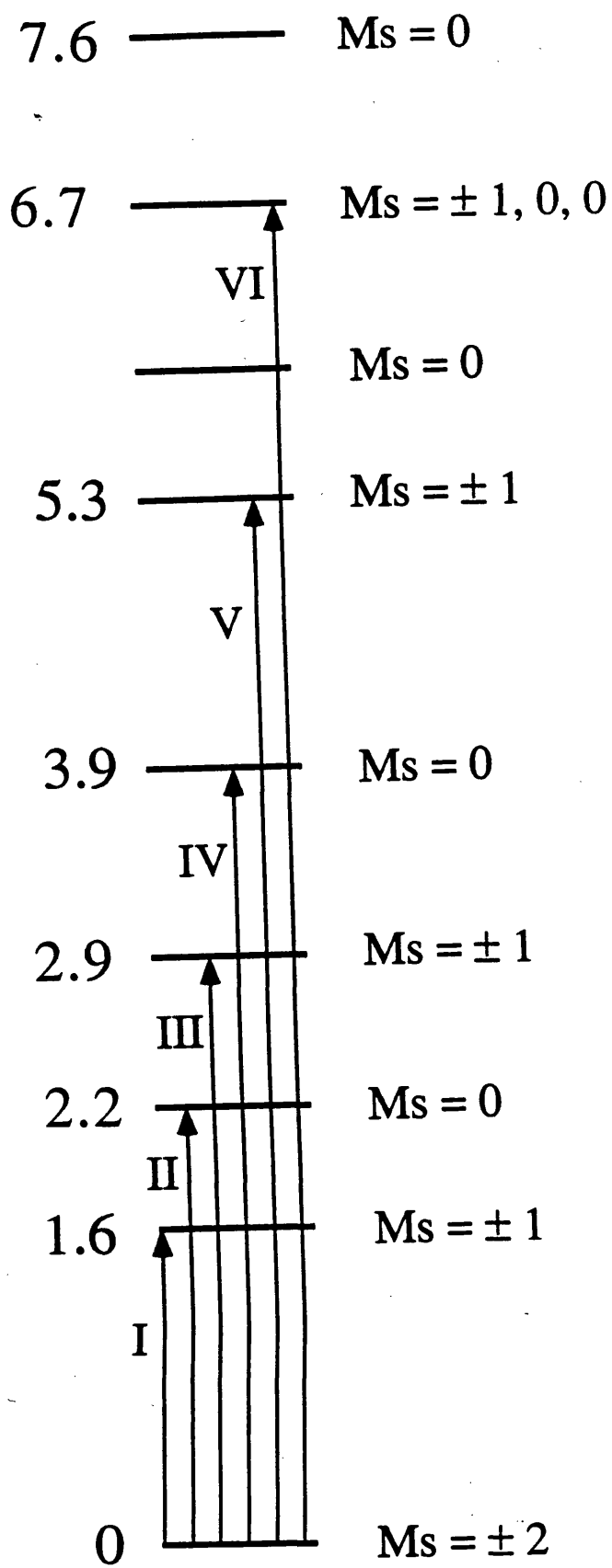


a



b

E/meV



2.3.- ESTABILIDAD DE LOS POLIOXOTUNGSTATOS DE
Cu(II): SINTESIS Y CARACTERIZACION MAGNETO-
ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO
 $K_6Na[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 13H_2O$.

En la preparación del compuesto $K_7Na_3[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ mediante la reacción del anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$ con Cu^{+2} se obtiene, además del compuesto deseado, la sal $K_6Na[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 13H_2O$. Este resultado está relacionado con la menor estabilidad en disolución del anión $[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ con respecto a la de los aniones similares que contienen Co(II) y Zn(II). La formación del anión objeto de este estudio se ve favorecida al trabajar a temperaturas elevadas (por encima de 60 °C), concentraciones diluidas y grandes tiempos de cristalización. En esta sección presentamos la caracterización estructural y magnética de este compuesto mediante tres técnicas complementarias: difracción de rayos-X, susceptibilidad magnética y espectroscopia de R.S.E. La estructura de este compuesto está formada por heteropolianiones $[PW_{10}Cu_2]$ con la estructura α de Keggin. Las medidas magnéticas y de R.S.E. ponen de manifiesto que los dos iones Cu(II) están situados en octaedros adyacentes.

ARTICULO 3

**"Crystal Structure and Magnetic Properties of
 $K_6Na[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$. A Substituted Keggin
Heteropolytungstate of the type $PW_{10}Cu_2$ Containing Exchange-coupled
Copper Pairs".**

Inorg. Chem. (enviado)

Contribution from Departamento de Química Inorganica, Universidad de Valencia, 46100 Burjassot, Valencia, Spain, and Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, C.S.I.C., Campus U.A.B, Bellaterra, Spain

Crystal Structure and Magnetic properties of $K_6H_3O[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$. A Substituted Keggin Heteropolytungstate of the Type PCu_2W_{10} Containing Exchange-Coupled Copper Pairs.

C.J.Gomez-Garcia[†], E. Coronado^{†*}, P.Gomez-Romero[#], N.Casañ-Pastor[#]

ABSTRACT

We report on the structural and magnetic characterization of the product of solution thermolysis of the heteropolyanion $[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ using three complementary techniques: X-ray diffraction, magnetic susceptibility and EPR spectroscopy. The structure of the potassium salt of this compound consist of a heteropolyanion with the well-known α -Keggin structure formulated as $[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2]^{-7}$ (space group Pm3m, a = 10.6634 Å), with two Cu^{2+} ions occupying the place of two W atoms from the α -Keggin molecule. Magnetic techniques (susceptibility and EPR spectroscopy) have shown that in each disubstituted Keggin molecule, the two copper ions are preferentially occupying neighboring sites, giving rise to two different isomers with the Cu pairs sharing a corner or an edge. These exchange-coupled pairs are characterized by two different exchange interactions and two different anisotropies. The lower solution stability of the anion $[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ in relation to its Co and Zn analogues and to $[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ is then discussed from these structural and magnetic results.

[†] University of Valencia

[#] C.S.I.C.

INTRODUCTION

Heteropolyoxometalates have been shown to provide ideal structural supports for the study of magnetic interactions in metallic clusters¹, as well as between delocalized "blue" electrons and paramagnetic metals². Interested by the magnetic properties of this class of compounds we have focused^{3,4} on the series $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ and $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} and Zn^{2+}). The structure^{5,6} of these complexes shows a rhomb-like M_4O_{16} tetramer encapsulated by two trivacant heteropolytungstate molecules $(PW_9O_{34})^{9-}$ and $(P_2W_{15}O_{56})^{12-}$ (Figure 1).

The rational syntheses of these heteropolyanions, leading to isomerically pure products, were reported in 1987 by Finke, Droege and Domaille⁷. These authors found that the Cu^{+2} product $[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (compound I) is different from the Zn and Co derivatives, and from $[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ in that it is thermally unstable in solution. Thus, the thermolysis in solution of I gives rise to an unidentified product (compound II) showing clear differences in both the X-ray diffraction powder pattern and the I.R. spectra when compared with the other members of the series and with I. In fact, while the IR spectrum of I shows two bands in the P-O region (at 1015 and 1050 cm^{-1}), for compound II four bands are observed (at 1040, 1070, 1100 and 1140 cm^{-1}) (Figure 2). Moreover, they found that the type of product obtained is largely dependent upon the experimental conditions (temperature and time); so, using the recrystallization conditions (100°C, H_2O) used for the Co and Zn derivatives, II is obtained as the major product, while conducting the synthesis at lower temperature (<60°C) and shorter times yields the desired copper complex (I). Compound II results also from the thermolysis of the trimeric copper compound $Cu_3(H_2O)_3(PW_9O_{34})_2$ reported by Knoth⁸ et al. Thus, although the potassium salt of the thermolysis product analyzes for $K_{10}[Cu(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ the IR spectrum exhibits in the P-O region the four characteristic bands of II.

To better understand the unusual chemical behavior in aqueous solution of $(PW_9O_{34})^{9-}$ with Cu^{+2} , the composition and structure of II have to be established. We present here a structural and magnetic study of II. We show the good complementarity of X-ray diffraction, magnetic susceptibility and electron paramagnetic resonance techniques in order to elucidate the heteropolyanion structure as well as the specific location of the Cu^{+2} ions on it.

EXPERIMENTAL SECTION

Preparation of $K_6H_3O[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$

Solid $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.62 g) was dissolved in 12 mL of distilled water. 5.0 g of $\Delta-Na_8HPW_9O_{34} \cdot 19H_2O$ (prepared according to the procedure of Finke et al.⁷) were added with stirring to this light-blue solution. Once the $\Delta-Na_8HPW_9O_{34} \cdot 19H_2O$ was dissolved, KCl (0.66 g) was added to this light-green solution resulting in the immediate precipitation of a pale green solid. This solid was collected on a sintered-glass frit and redissolved in about 100 mL of warm water (60°C). Any insoluble material was filtered out. The filtrate was kept covered, allowing very slow evaporation of the solvent, at room temperature. After several weeks shiny green crystal began to form and, several months later, pale green cubes, suitable for X-Ray structure determination were obtained. The crystals were collected on a sintered-glass frit, washed carefully with cold water and air dried under aspiration for several hours. Analyses of II are consistent with ca. 5.5 potassium atoms and 2 copper atoms per heteropoly molecule (Calcd. for $K_6H[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 13H_2O$: K, 7.54% ; Cu, 4.08%. Found: K, 6.8%; Cu, 4.0%).

Crystallographic Study of $K_6H_3O[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$

Precession photographs showed cubic symmetry and no systematic absences, consistent⁹ with five possible space groups P23, Pm3, P43m (tetrahedral point symmetry) and P432 or Pm3m (octahedral point symmetry). The last two space groups would imply disorder of the anion.

8

A pale green crystal (stable when exposed to air) was mounted on a CAD4 automatic diffractometer for data collection. Three standart reflections, measured every 100 reflections, showed no significant decay (total change during the process -1.2 %). Lattice parameters were obtained by the centering of 25 strong reflections at high angles ($2\theta \geq 25^\circ$).

Lorentz and polarization corrections were applied to the intensity data. Later an empirical absorption correction¹⁰ was also applied. The correctness of the absorption correction was monitored by the values of R_{av} resulting from the averaging of structure factors for observed and accepted equivalent reflections before ($R_{av} = 0.050$) and after ($R_{av} = 0.030$) the correction. The reliability factors of isotropic refinements were also improved by the correction. In the final stages of refinement, there were at least two very strong reflections at low angles that showed significantly weaker F_{obs} than F_{calc} . An extinction correction was then applied with a refined extinction coefficient of 0.00038. Other important features of data collection and refinements are summarized in Table I.

The structure was solved by direct methods using MULTAN84¹¹ and developed with SHELX-76¹² using successive full-matrix least-square refinements and difference Fourier syntheses. Initially space group P-43m was used, corresponding to the tetrahedral symmetry of the anion. Later on, extra oxygen atoms were found in Fourier difference maps around P, leading to apparent cubic coordination and implying disorder of the anion. Thus, refinements were finally conducted in space group Pm3m. Only metal atoms were refined anisotropically.

The final reliability factors were $R = 0.0296$, $R_w = 0.0302$ ($1/w = \sigma^2(F) + 0.0027 F^2$) for 318 unique reflections with $I > 3\sigma(I)$ and 30 refined parameters. A final difference Fourier synthesis showed a maximum of $1.6 e/\text{\AA}^3$ 1.54\AA away from K2 and otherwise was featureless (continuum ca. $0.8-1.2 e/\text{\AA}^3$). Atomic parameters (x, y, z, U_{ij} 's.) are given in Tables II and III. The coordinates given correspond to a set of atoms belonging to the same 43m molecule as described in ref. 13-14. Bond lengths and angles are given in tables IV and V.

Physical Measurements

Susceptibility measurements were performed in the temperature range 2-293 K using a VTS SQUID magnetometer (900 Series, S.H.E. Corporation, CA). The susceptibilities were corrected for the diamagnetism of the constituent atoms and for the temperature-independent paramagnetism of the copper ion. The magnetic susceptibility data were then fitted to the equation below, where the first two terms refer to the susceptibilities (per pair) of two exchange-coupled Cu dimers, and the third one to the susceptibility of a paramagnetic Cu ion:

$$\chi_m = [2Ng^2\beta^2/kT] \{ A/(3+e^{-2J_a/kT}) + B/(3+e^{-2J_b/kT}) + (1-A-B)/4 \} \quad (1)$$

In this expression N , β and k have their usual meanings; g is the Landé factor of the Cu ion; J_a and J_b are the exchange parameters of the two dimers (the exchange Hamiltonian is written as $H = -2JS_1S_2$), and A and B the corresponding molar fractions; finally, $(1-A-B)$ is the molar fraction of monomer.

Infrared spectra were obtained on KBr disks with a Perkin-Elmer 1750 F.T.I.R. spectrometer. E.P.R. spectra were recorded at X band on a Bruker ER 200D spectrometer equipped with a helium cryostat. Spectra at Q-band were recorded on a Varian spectrometer equipped with a helium cryostat.

RESULTS AND DISCUSSION.

Crystal Structure

In the first stage of the structure determination it was found that II consisted of a heteropolyanion with the known α -Keggin structure, and of K^+ counterions. The crystal packing turned out to be very similar to that of a recently reported heteropoly blue¹⁴. The tetrahedral site in the anion is occupied by phosphorus. The whole anion was found to be disordered, with W (Cu) atoms refining satisfactorily on special position 12i ($x, 0, x$) (Fig. 3)¹⁵. This kind of disorder is common in heteropolyanions with the Keggin structure and has been elegantly described earlier¹⁶.

Once the gross structural model had been established it was necessary to determine the presence and location of Cu atoms and the amount of K^+ ions in the structure. Concerning the first point, it was evident that the only chemically reasonable site for Cu was in the place of W in the anion (the possibility of Cu occupying the tetrahedral site was unreasonable given the short bond lengths with O1, typical of P-O bonds¹⁷). A series of refinements with Cu having coordinates and thermal parameters equal to those of W and fixed, varying only the Cu/W rate showed a minimum on the reliability factor R for a Cu occupancy factor of ca. 0.04 (Fig. 4), corresponding very closely to a disubstituted Keggin anion of the type $PCu_2W_{10}O_{40}$, and in good agreement with the chemical analyses. For the following refinements we fixed the occupancy factors corresponding exactly to a Cu/W ratio of 2/10. We also tried refinements freeing the coordinates of Cu from those of W but these led to chemically unreasonable locations for Cu, which was consequently made to ride on W.

On the other hand, the content of K was determined by refining the occupancy factors of the two non-equivalent K ions in the structure, that of K1 refined to 0.0557 (14) (2.7 K/unit cell), K2 was apparently more disordered and had a large value of the temperature factor; refining the occupancy factor of K2 led to a value of 0.0626 (22), which implied three atoms per unit cell (8 atoms for full occupancy). This results in 5.7 K^+ ions per heteropolyanion, in very good agreement with chemical analyses of K in the bulk sample.

According to all the above we formulate the potassium salt of compound II as $K_6H[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2] \cdot 13H_2O$ where the coordinated water molecules would be most likely associated to the Cu ions¹⁷, leading to an overall charge -7 for the anion. Thus, one proton is needed for neutrality in addition to the six potassium ions. Taking into account the multiplicity of OW (at 1/2, 1/2, 1/2) and the fact that the site is surrounded by oxygen atoms we consider likely the association of the proton with that water molecule and therefore the formula would be $K_6H_3O[PCu_2W_{10}O_{38}(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$, although this question is not very critical for the present work. The contents of K found experimentally (both by analysis and diffraction studies) being slightly lower than 6 could be explained if we consider a small amount of undoped $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ or even $[PCuW_{11}(H_2O)O_{39}]^{5-}$ contained in the structure. Both possibilities are in principle reasonable since their overall

symmetry is identical to that of II.

The disorder of W-Cu ions in the anion, as deduced from the diffraction data, does not imply any particular distribution of the two Cu ions in the molecule. If we consider the cases where the two are in neighboring sites there will be two isomers present in the structure: a substituted Keggin anion of the type $\text{PCu}_2\text{W}_{10}$ with two Cu ions sharing a corner (Fig 5a) and the analogue with the two Cu ions sharing an edge (Fig 5b). These two isomers are magnetically inequivalent, the former has a single bridge with a bridging W-O-W angle of 148° while the latter has a double bridge and a W-O-W angle of 125.5° . However, presence of molecules with non-connected Cu ions cannot be ruled out on the basis of the diffraction data.

Magnetic Properties

The complex II shows a rounded maximum of susceptibility centered at $T \approx 6$ K (see figure 6), consistent with the presence of antiferromagnetically-coupled copper pairs in the heteropoly molecule. On the other hand, the small increase of the susceptibility for $T < 2$ K indicates the presence of only a few per cent of magnetically isolated Cu ions.

Given the possible presence in the structure of two magnetically inequivalent isomers when the two copper ions are on adjacent sites (see figure 5), the experimental data have been fitted by means of a model that considers two independent $S = 1/2$ dimers with different exchange coupling constants, namely J_a and J_b , and a paramagnetic $S = 1/2$ contribution that accounts for the presence of magnetically isolated Cu ions (expression 1). The molar fractions of these moieties, have been allowed to vary in the fitting procedure (see Experimental section). A very satisfactory fit of the experimental data (full line in Figure 6) has been obtained from the set of parameters reported in Table VI. It must be noted that, despite the large number of adjustable parameters, reliable values of the two exchange couplings and of the amount of isolated Cu ions result from the fitting procedure. Conversely, the molar fractions of the two dimers are strongly correlated, so that only approximate values of these two parameters can be extracted.

In view of the larger bridging angle Cu-O-Cu showed by the isomer in which the two Cu are sharing a corner (148° compared to 125.5°), we can associate to it the strongest

antiferromagnetic exchange coupling, $J_a = -7.6 \text{ cm}^{-1}$, and the weaker one, $J_b = -3.2 \text{ cm}^{-1}$, to the isomer in which the two Cu are sharing an edge. In the former case the two metal orbitals containing the unpaired electron (of the type $d_{x^2-y^2}$) are pointing towards the single oxo-bridge. In the second case a very similar situation occurs, since the distortions of the octahedra, with the water molecules determining the axial directions, are such that the $d_{x^2-y^2}$ metal orbitals are directed toward a common oxo-bridge. For corner-sharing situations a stronger antiferromagnetic interaction is expected as the bridging angle approaches to 180° since the magnetic orbitals are then more favorably positioned to overlap²⁰, justifying thus the above assignment. Further support for this assignment may be obtained by comparing these values with those calculated for the related heteropoly molecule $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (I) (see Figure 1). In fact, in I the exchange between two adjacent copper sites sharing an edge has been found³ to be -3.5 cm^{-1} , a value very close to the smaller of the two J-values reported here, which we assign to dimer b.

The above discussion has shown that 1) in each heteropoly molecule the Cu ions are preferentially occupying neighboring sites, and 2) the two possible isomers, with the Cu pairs sharing a corner (dimer a) or an edge (dimer b), are present in similar amounts.

EPR Spectra

The thermal variation of the polycrystalline powder EPR spectra at X-frequency is shown in Fig. 7. Its interpretation is not straightforward but it becomes clearer in view of the magnetic susceptibility results. At 4.2 K the central part of the spectrum shows a typical axial spectrum with $g_{\parallel} = 2.36$, $g_{\perp} = 2.06$, and a four-line hyperfine structure on the parallel component, which is in agreement with the presence of paramagnetic copper impurities. Besides these signals, a typical spectrum of spin triplet²¹, with signals at ca. 2300, 2800, 3500 and 3900 G, and a half-field signal at ca. 1600 G is observed. According to the exchange parameters (see Table VI), only the triplet state of dimer b is expected to be significantly populated at 4.2 K (the ratio between the thermal populations of the two triplets is dimer a / dimer b $\approx 1/20$). Then, these triplet features are to be associated to dimer b. A good fit of the positions of the signals has been obtained from the following assignments: $H(z1) \approx 2300 \text{ G}$, $H(z2) \approx 3900 \text{ G}$, $H(x1) \approx 2800 \text{ G}$, $H(y1) \approx 3000 \text{ G}$ and

$H(y_2) \approx H(x_2) \approx 3500$ G (see Fig. 8.a). This simulation allows us to obtain the following values of the zero-field splitting and Landé parameters for the triplet of dimer b: $|D_b| = 0.076 \pm 0.002$ cm⁻¹, $|E_b| = 0.005 \pm 0.002$, $g_{bx} = 2.06$, $g_{by} = 2.01$ and $g_{bz} = 2.12$.

As the temperature increases, we observe an increase in intensity and width of the line centered at 3100 G at the expense of the paramagnetic signal, which becomes nearly masked at room temperature, together with the appearance of a new feature at ca. 3400 G. These changes may arise from the thermal population of the triplet of dimer a, lying 15.2 cm⁻¹ above the singlet ground state. Since these changes seem to be limited in the region 2700-3400 G, a very small value of the axial zero-field splitting of triplet A is predicted. Thus, taking $H(z_2) \approx 3400$ G and $g_{az} = g_{bz} = 2.12$, a value of $|D_a| \approx 0.03$ cm⁻¹ may be estimated. In such a case, the signal z'1 is expected to be located around 2800 G, very close to $H(x_1)$ of dimer b. Such assumption has been confirmed from Q-band room temperature spectrum (fig. 8.b), which shows that the feature observed at ca. 2800 G in the X-band as a shoulder, can in fact be resolved into two signals centered at 10400 and 10600 G (i.e., 2750 and 2800 G in X-band).

Bearing in mind that the anisotropic part of the exchange may have a magnitude of order $|D| = (\Delta g/g)^2 |J|$, where Δg describes the orbital contribution of the g -tensor²², the larger D -value would correspond to that dimer with a larger J -value (dimer a). However, in our case we observe the opposite trend. This is probably due to the dipolar contribution to D , which is larger for the dimer with a smaller J -value (dimer b) since its intermetallic distance is smaller (3.1 Å compared to 3.5 Å). Then, in view of the weakness of the resulting exchange coupling constants, the dipolar contribution may be stronger in this case than the exchange contribution.

IR Spectra

As noted above (see figure 2) there are clear differences in the I.R. spectra of I and II in the P-O region. Thus, while the IR spectrum of I shows two bands in the P-O region (at 1015 and 1050 cm⁻¹), in II four bands are observed (at 1040, 1070, 1100 and 1140 cm⁻¹). Such a difference may be now understood on the basis of the structural features of these compounds which determine different distortions on the PO₄ tetrahedron. In I there is

only one type of distortion (the Cu^{+2} ions are bounded to only one oxygen of the PO_4 tetrahedron). For a distorted PO_4 tetrahedron a maximum of three bands is expected⁸. The presence of four bands in the spectrum of II is in agreement with the presence of two types of distortions of the PO_4 groups as a consequence of the presence of two different isomers: in the isomer where the two Cu atoms share a corner, two O atoms bonded to P are bonded to the Cu atoms, while in the case where the Cu atoms are sharing an edge only one O bonded to P bridges the two Cu atoms.

Solution Stabilities

The above results may reveal some insight on the lower solution stability of the anion $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ in relation to its Co and Zn analogues. To obtain these compounds we start from a thermolyzed $\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ solid containing predominantly the B- α isomeric form of the trivacant anion $(\text{PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$; this derives from the α -Keggin molecule with one end cap three edge-sharing WO_6 octahedra missing²³. The structural features of II, with copper pairs sharing edges but also corners, requires a fully isomerization in solution of the $(\text{PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$ molecules, which are interconverting from B to A-type isomers. Isomerization of lacunary heteropolyanions in solution is common²⁴. In the particular case of trivacant molecules such isomerization has been found even in the solid state, where these heteropolyanions rearrange from A-type to B-type on heating⁷; The reason for the lower solution stability of the copper compound⁷ might be related with the better ability of the Cu^{+2} ions to favor a fluxionality of the tungstophosphate ligands with respect to Co^{+2} and Zn^{+2} ions. Perhaps the large Jahn-Teller axial elongation of the CuO_6 , which imposes a marked distortion of the W framework in each anion⁵, is at the origin of such fluxionality.

The greater stability of the Wells-Dawson $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ complex with respect to the Keggin analogue, may be related with the absence of isomerization in the trivacant molecule $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})^{12-}$ from the isomer with a triad of edge-sharing removed to the isomer with vacancies in cap and belt.

CONCLUSIONS

We have reported in this work the structural and magnetic characterization of the product of solution thermolysis of the heteropolyanion $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ using three complementary techniques: X-ray diffraction, magnetic susceptibility and EPR spectroscopy. Thus, from the crystallographic study it has been found that the structure of this compound consists of a heteropolyanion with the well-known α -Keggin structure formulated as $[\text{PCu}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{H}_2\text{O})_2]^{-7}$. This technique has proved that the two Cu atoms are occupying the place of two W atoms in the anion, but has shown to be unsuited for knowing the distribution of the two Cu ions in the molecule. In turn, the magnetic techniques (susceptibility and EPR) have shown that in each disubstituted Keggin molecule, the two copper ions are preferentially occupying neighboring sites, giving rise to two different isomers with the Cu pairs sharing a corner or an edge. These exchange-coupled pairs are characterized by two different exchange interactions and two different anisotropies and are present in similar amounts.

Finally, the structural features of the title compound suggest that the reason for the lower stability of the anion $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ in relation to its Co and Zn analogues is related with the isomerization in solution of the $(\text{PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$ molecules in presence of Cu(II).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by The Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-177), and by the Spanish-French Integrated Action TM-189. We are deeply grateful to the Centre de Recherches Paul Pascal (Talence, France) for allowing us the use of the SQUID magnetometer and to C. Zanchini from the Dept. di Chimica of Florence for her help in the low temperature EPR measurements. N.C.-P. and P.G.-R. thank the Ministerio de Educación y Ciencia for a grant (CE89-0010-C02-02). C.J.G-G. and J.J.B-A. thank a fellowship to the Ministerio de Educación y Ciencia. E.C. thanks a travel grant to the Generalitat Valenciana.

REFERENCES

- (1) (a) Simons, V. E. Doctoral Dissertation, Boston University, 1963; Diss. Abstr. **1963**, 24, 1391. (b) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. S.; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5499. (c) Baker, L. C. W.; Baker, V. E. S.; Wasfi, S. H.; Candela, G. A.; Kahn, A. H. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4917. (d) Kokoszka, G. F.; Padula, F.; Goldstein, A. S.; Venturini, E. L.; Azevedo, L.; Siedle, A. R. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 59.
- (2) (a) Casañ-Pastor, N. Doctoral Dissertation, Georgetown University, 1988. (b) Casañ-Pastor, N.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
- (3) Gómez-García, C. J.; Casañ-Pastor, N.; Coronado, E.; Baker, L. C. W.; Pourroy, G. *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 5995.
- (4) Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
- (5) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1235.
- (6) (a) Evans, H. T.; Tourné, C. M.; Tourné, G. F.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2699. (b) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1973**, 139.
- (7) Finke, R. G.; Dorege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886.
- (8) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1577.
- (9) International Tables for Crystallography (Space Group Symmetry). Hahn, T., Ed.; D. Reidel Pub. Co., **1983**; Vol A.
- (10) Walker, N.; Stuart, D. *Acta Cryst.* **1983**, A39, 158. *An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption effects.* (DIFABS)
- (11) Main, P.; Germain, G.; Woolfson, MULTAN-11/84, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data.* University of York, **1984**.
- (12) Sheldrick, G. M. SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination.* Cambridge University, **1976**.

- (13) (a) Spirlet, M. R.; Busing, W. R. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 907. (b) Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A. *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1038.
- (14) Casañ-Pastor, N.; Gómez-Romero, P.; Jameson, G. B.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- (15) A refinement with W (Cu) in special position 24m (x, y, z) led to a value of y = -0.0003(5), i.e. on special position 12i within experimental error.
- (16) Evans, H. T., Jr.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 501.
- (17) Pope, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
- (18) Motherwell, S., PLUTO, *Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*, Crystallographic Data Centre, U. Cambridge, 1978.
- (19) Fisher, R. X. *J. Appl. Cryst.* **1985**, 18, 258.
- (20) Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
- (21) Wasserman, E.; Snyder, L.C.; Yager, W.A. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 1763.
- (22) Bencini, A.; Gatteschi, D.; In "EPR of Exchange Coupled Systems", Springer Verlag, Berlin, 1990.
- (23) in the A isomeric form there is a removal of three corner-sharing WO₆ octahedra.
- (24) Jorris, T.L.; Kozik, M.; Casañ-Pastor, N.; Domaille, P.J.; Finke, R.G.; Miller, W.K.; Baker, L.C.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7402.

SUPPLEMENTARY MATERIALS

Table S1 (two pages) Calculated and Observed Structure Factor Amplitudes.

CAPTION FOR FIGURES

Fig. 1 Structures of the $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ (I) (keggin-derivative) (a) and $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ (Dawson-Wells derivative) (b) complexes. Each vertex of a polyhedron locates the center of an O atom. Each white octahedron contains a W atom. Each tetrahedron contains a P atom. Each shaded octahedron contains a M atom.

Fig. 2 I.R. spectra of $K_6H_3O[PCu_2W_{10}O_{38}(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ (II) and the related compound $K_7Na_3[P_2W_{18}Cu_4(H_2O)_2O_{68}]$ (I).

Fig. 3 Packing diagram (PLUTO¹⁸) of (II) showing the disorder of the anion (i.e. doubling of the position of the oxygen atoms). Large circle are K^+ ions, medium circle oxygen atoms, small circle W(Cu) atoms. Phosphorus atoms sit on the origin of the unit cell.

Fig. 4 Diagram of the variation of the reliability factors R (open circles) and R_w (black circles) with the occupancy factor of Cu for a series of refinements with different (and fixed) Cu/W occupancies.

Fig. 5 STRUPLO¹⁹ drawing of the heteropolyanion showing the two possible isomers containing neighboring Cu ions. (a) connected through a corner oxygen atom (O2) and (b) connected through an edge of their coordination octahedra (O1 and O3).

Fig. 6 Plot of χ_m versus T for $K_6H_3O[PCu_2W_{10}O_{38}(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$. Solid line represents the best fit from equation (1).

Fig. 7 Thermal variation of the EPR spectra of $K_6H_3O[PCu_2W_{10}O_{38}(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ at X frequency: (a) T = 4.2 K, (b) T = 12 K, (c) T = 60 K, (d) T = 300 K

Fig. 8 (a) Polycrystalline powder EPR spectra of $K_6H_3O[PCu_2W_{10}O_{38}(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ at room temperature showing the position of the bands obtained with the simulation, where x, y and z stand for dimer a, and x', y' and z' stand for dimer b (see text). (b) Q frequency spectrum of the same sample in the same conditions showing the splitting of the shoulder centered at ca. 2800 G in the X frequency.

Table I. Crystal data, data collection and refinement procedures for $K_6 H_3O [PCu_2W_{10}O_{38}(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$ (II)

empirical formula (F.W.)	$PCu_2W_{10}O_{53}H_{31}K_6$ (3110)
space group	Pm3m
a (Å)	10.6634(6)
V (Å ³)	1212.52(7)
Z	1
density calc. (g/mL)	4.26
crystal shape and dimensions	light green cube 0.2mm
DATA COLLECTION	
radiation	graphite monochromated Mo K_{α} lambda ($K_{\alpha 1}$) = 0.70926 Å
linear abs. coeff. (cm ⁻¹)	256
scan type	$\Theta/2\Theta$
scan range (degrees)	$2.0 < 2\Theta(MoK_{\alpha 1}) < 64.0$
data collected	+h, +k, +l, 0 to 15
data corrections	Lorentz, polarization absorption, extinction
FINAL REFINEMENT	
ρ ($1/w = \sigma^2(F) + p F^2$)	0.0027
total number of data measured	2412
unique data	482
unique data with $I > 3\sigma(I)$	318
refined parameters	30
R (Rw)	0.0296 (0.0302)

Table II. Fractional Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors for II. Numbers in Parentheses are Estimated Standard Deviations.

Atom	X/A	Y/B	Z/C	BEQ	Occupancy
P	0(0)	0(0)	0(0)	1.26	0.02083
W	2350(0)	0(0)	2350(0)	2.07	0.208
Cu	2350(0)	0(0)	2350(0)	2.07	0.042
K1	0(0)	5000(0)	0(0)	2.38	0.0557(14)
K2	5000(0)	5000(0)	8558(17)	5.74	0.0626(22)
O1	828(12)	828(12)	828(12)	1.92	0.08333
O2	2810(13)	1075(9)	-1075(9)	2.26	0.25
O3	3150(12)	1391(8)	1391(8)	1.65	0.25
O4	3505(7)	-215(13)	3505(7)	2.72	0.25
OW	5000(0)	5000(0)	5000(0)	12.42	0.0208
OW2	5000(0)	2752(12)	2752(12)	6.06	0.25

Table III Thermal Parameters (U 's) and Estimated Standard Deviations ($\times 10^4$) for (1)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W	213(3)	360(4)	213(3)	0(0)	-34(2)	0(0)
Cu	213(3)	360(4)	213(3)	0(0)	-34(2)	0(0)
K1	383(29)	138(31)	383(29)	0(0)	0(0)	0(0)
K2	405(43)	405(43)	1370(157)	0(0)	0(0)	0(0)

Isotropic

P	159(20)
O1	243(45)
O2	280(29)
O3	212(25)
O4	332(31)
OW	1591(398)
OW2	770(67)

Table IV .Selected Bond Lengths and Intermetallic Separations (Angstroms) in II . Estimated Standard Deviations in Parentheses.

O1	---W	2.459	(0.012)
O2	---W	1.846	(0.004)
O3	---W	1.993	(0.006)
O4	---W	1.756	(0.011)
O1	---P	1.529	(0.022)
O2	---K1	2.842	(0.015)
O3	---K1	2.879	(0.015)
O4	---K2	2.607	(0.016)
O4	---K2	2.865	(0.016)
OW2	---K2	2.774	(0.018)
W	...W	3.544	(0.001)
P	...W	3.544	(0.001)
K2	...K2	3.076	(0.035)
K2	...K2	5.366	(0.025)
K2	...K1	5.549	(0.005)

Table V . Selected Bond Angles in II . Estimated Standard Deviations in Parentheses.

O1	-P	-O1	109.5	(0.0)
O2	-W	-O1	84.8	(0.5)
O3	-W	-O1	71.0	(0.5)
O4	-W	-O1	166.2	(0.7)
O2	-W	-O2	90.7	(1.0)
O3	-W	-O2	88.1	(0.5)
O3	-W	-O2	155.8	(0.5)
O4	-W	-O2	104.7	(0.6)
O3	-W	-O3	83.3	(0.9)
O4	-W	-O3	99.0	(0.5)
P	-O1	-W	123.7	(0.4)
W	-O1	-W	92.2	(0.6)
W	-O2	-W	147.7	(1.3)
W	-O3	-W	125.5	(0.6)

Table VI.

Best fit parameters of $\text{K}_6\text{H}_3\text{O}[\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ from magnetic susceptibility data

	g	J (cm^{-1})	Amount (%)
Dimer a	2.2	-7.6	39.0
Dimer b	2.2	-3.2	52.5
Monomer	2.2	-	8.5

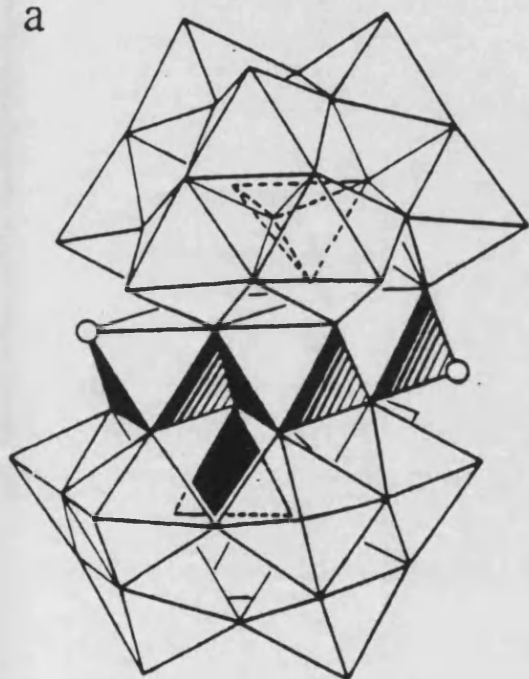
Table S1

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR K₂H₂O [PCu₂W₁₀O₃₆(H₂O)₂]·12H₂O

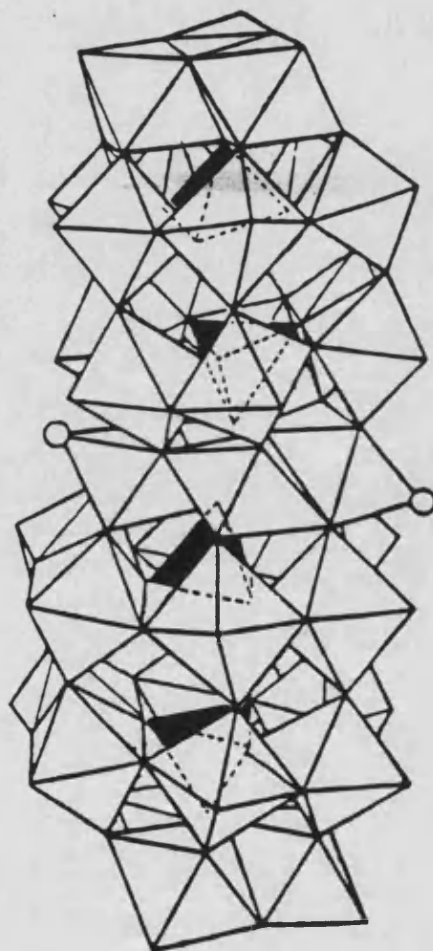
PAGE 1

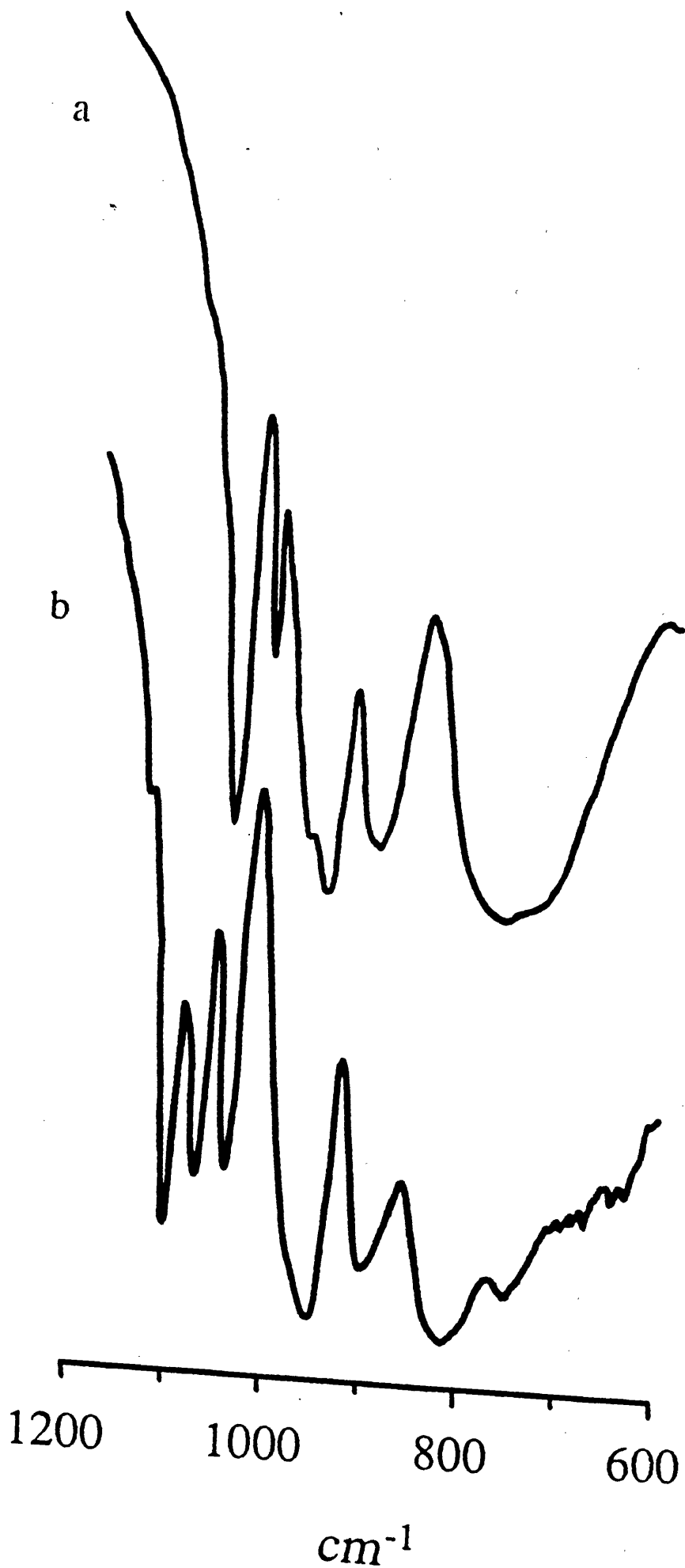
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	1	327	303	0	3	5	54	56	3	4	6	94	-95	2	6	7	215	211	4	7	7	73	-74
0	1	1	87	66	3	3	4	54	-54	1	5	6	59	-59	2	2	9	72	-72	5	5	8	95	93
1	1	1	25	21	1	3	5	45	-43	2	3	7	143	147	0	5	8	162	160	1	7	8	49	-48
0	0	2	181	-185	0	0	6	57	-61	0	0	8	365	384	0	3	9	53	55	4	6	8	51	-50
0	1	2	238	-224	2	4	4	148	-153	0	1	8	117	122	1	5	8	58	55	0	6	9	57	-57
1	1	2	66	-61	0	1	6	140	-145	0	4	7	57	-54	4	5	7	39	-40	1	4	10	30	-33
0	2	2	204	-190	1	1	6	50	-54	1	4	7	77	-77	2	5	8	62	-61	2	7	8	50	-50
0	0	3	116	114	2	3	5	64	-62	4	5	5	124	126	2	3	9	72	-72	3	3	10	49	51
1	2	2	216	207	0	2	6	126	-125	0	2	8	95	-97	3	6	7	100	102	1	6	9	62	-62
0	1	3	26	-25	1	2	6	113	115	4	4	6	73	-76	4	4	8	225	229	2	4	10	47	-48
1	1	3	24	-19	0	4	5	304	303	1	2	8	85	-88	0	4	9	235	240	0	0	11	90	-92
2	2	2	631	605	3	4	4	90	91	2	4	7	72	-71	1	4	9	92	94	2	6	9	52	-50
0	2	3	157	-159	1	4	5	107	104	0	6	6	47	-43	0	7	7	73	-70	6	6	7	152	156
1	2	3	37	41	3	3	5	42	-41	2	2	8	58	-58	3	3	9	41	-42	4	5	9	118	121
0	0	4	491	549	2	2	6	425	441	0	3	8	54	53	1	7	7	40	37	0	1	11	76	-78
0	1	4	188	199	0	3	6	114	-112	1	6	6	98	96	5	5	7	29	-33	3	7	8	43	-43
2	2	3	284	276	2	4	5	123	-122	0	5	7	74	-74	0	6	8	40	-39	3	4	10	36	-38
1	1	4	69	65	1	3	6	27	28	3	4	7	95	-95	2	4	9	60	-63	0	5	10	54	-54
0	3	3	54	-49	4	4	4	440	444	1	5	7	40	-39	0	1	10	47	-47	0	2	11	54	-54
1	3	3	77	-74	0	0	7	36	-34	2	6	6	309	312	4	6	7	69	-70	5	6	8	50	-47
0	2	4	140	-145	2	3	6	207	205	2	3	8	74	-75	1	6	8	53	-52	1	2	11	63	65
1	2	4	103	-100	0	1	7	97	-100	4	5	6	84	-83	2	7	7	154	156	3	6	9	52	-52
2	3	3	140	149	0	5	5	229	230	0	4	8	296	296	0	2	10	64	-65	1	5	10	31	-33
2	2	4	138	-139	1	5	5	46	45	1	4	8	125	128	2	6	8	37	-36	0	8	8	187	178
0	0	5	220	231	0	4	6	93	-91	3	6	6	148	149	1	2	10	65	65	1	8	8	60	60
0	3	4	57	57	1	4	6	104	-102	0	0	9	278	292	4	5	8	144	149	2	2	11	207	215
0	1	5	72	76	0	2	7	132	-138	0	1	9	116	117	0	5	9	150	151	0	3	11	60	-63
1	3	4	87	-87	1	2	7	64	69	3	3	8	50	-47	3	7	7	53	53	5	5	9	54	58
1	1	5	20	-14	2	5	5	106	-109	3	5	7	32	-32	1	5	9	30	33	1	7	9	33	-35
3	3	3	77	66	3	3	6	120	123	2	4	8	75	-75	6	6	6	226	223	2	8	8	51	-51

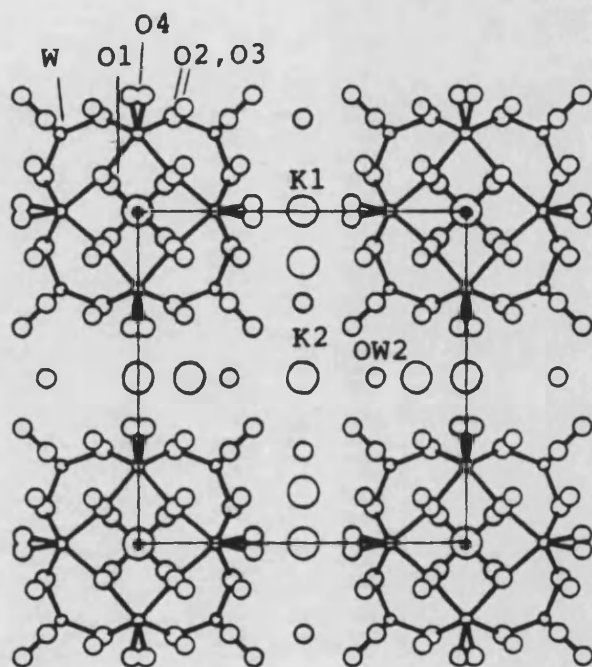
a



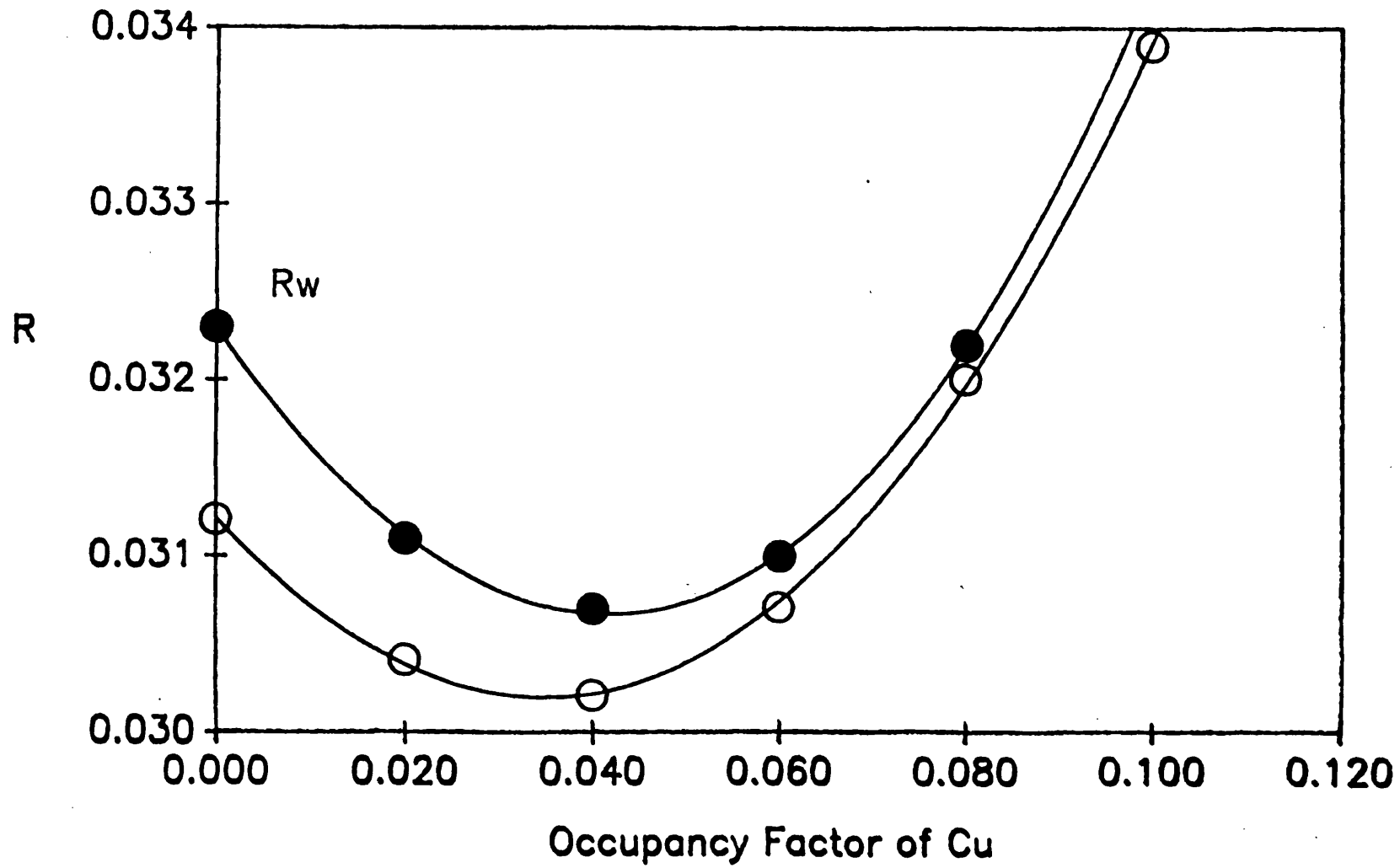
b



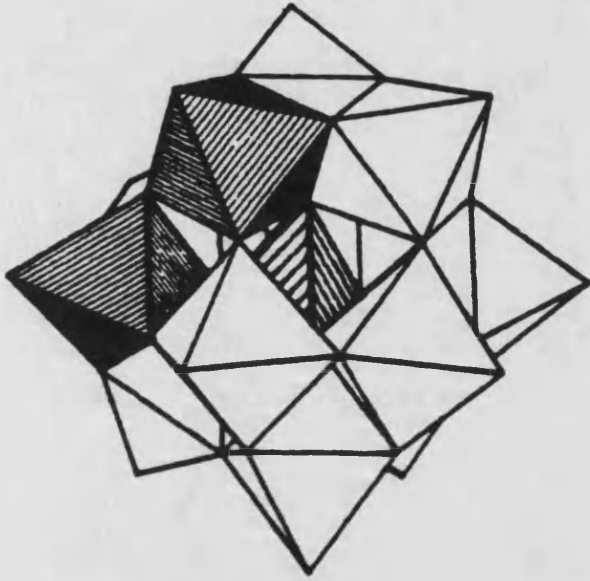




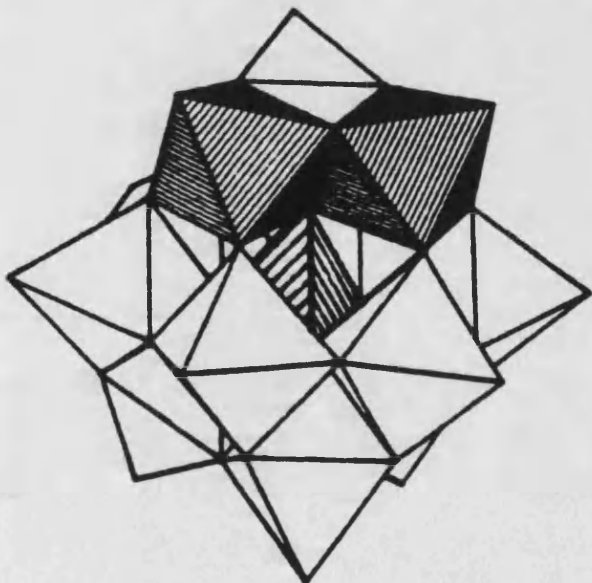
Variation of R with Cu contents for PCu₂W₁₀O₄₀

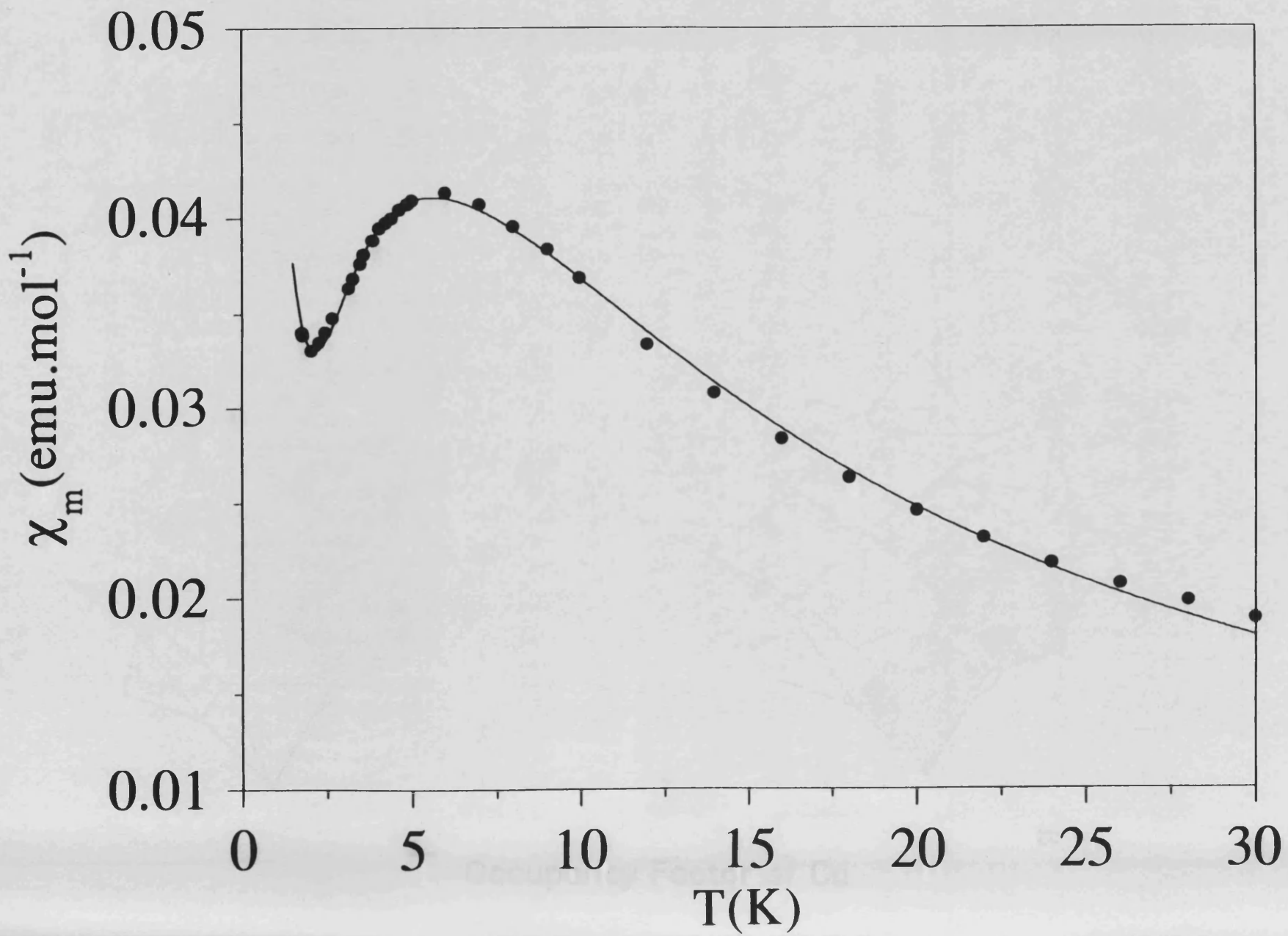


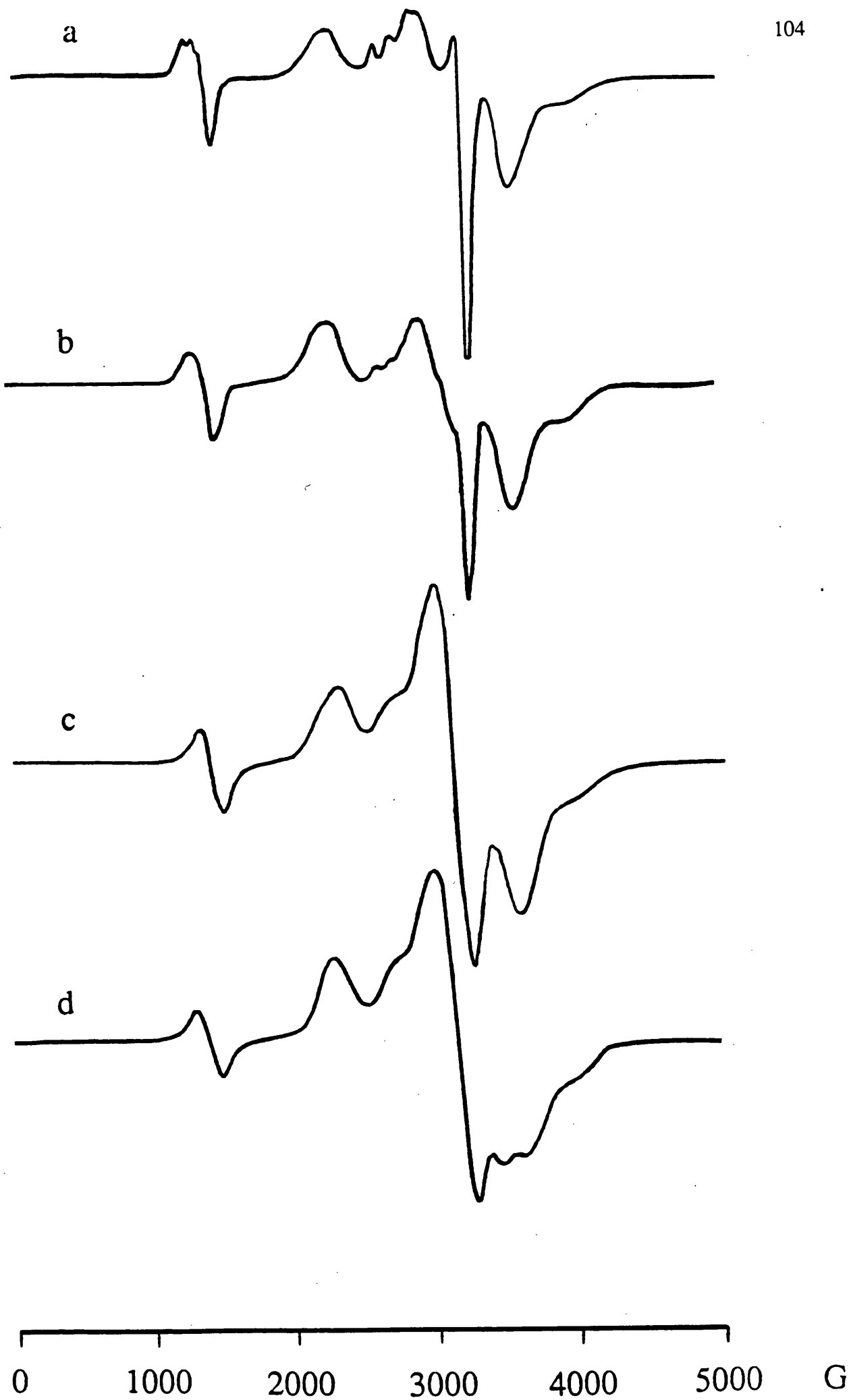
a

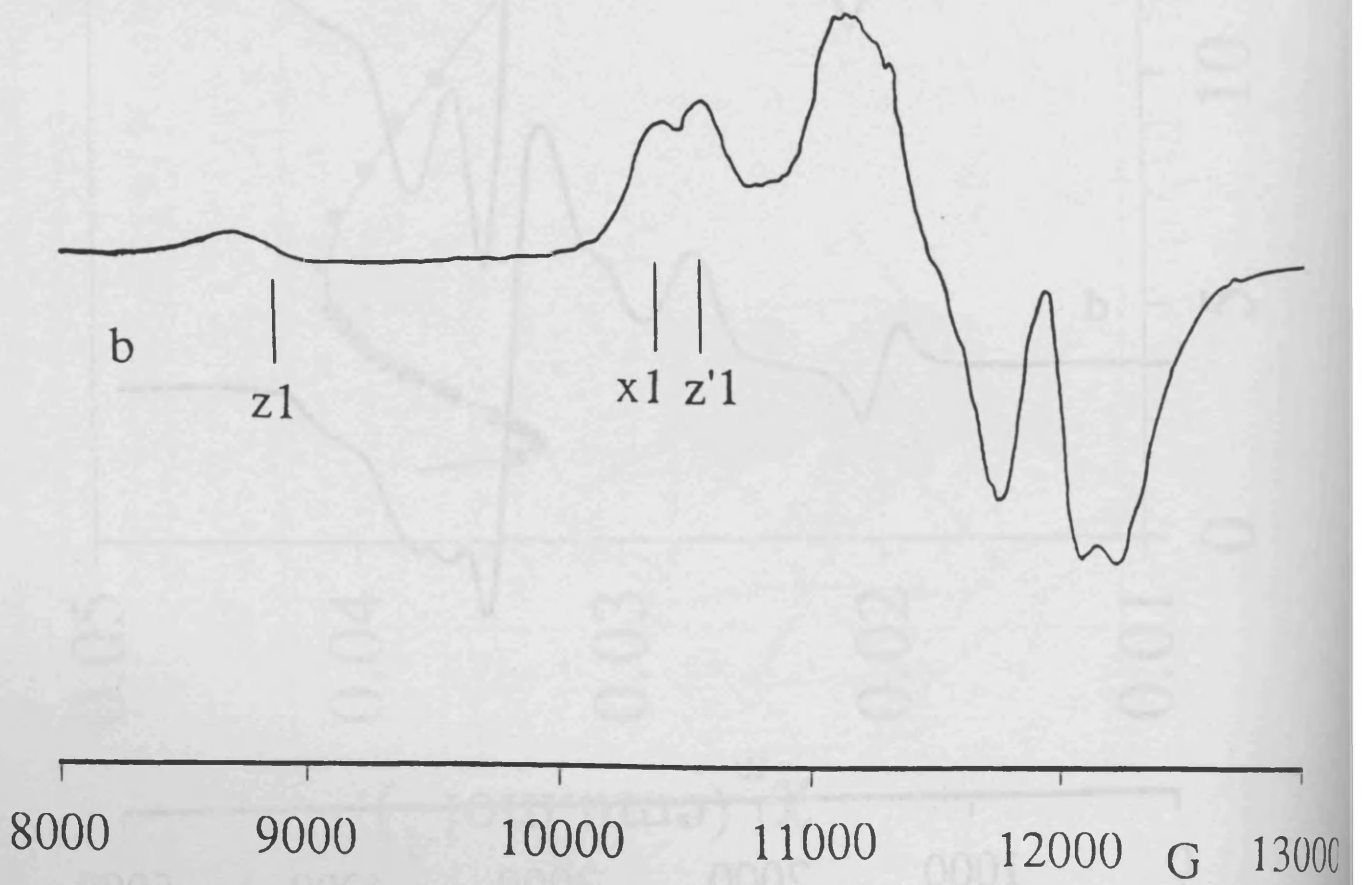
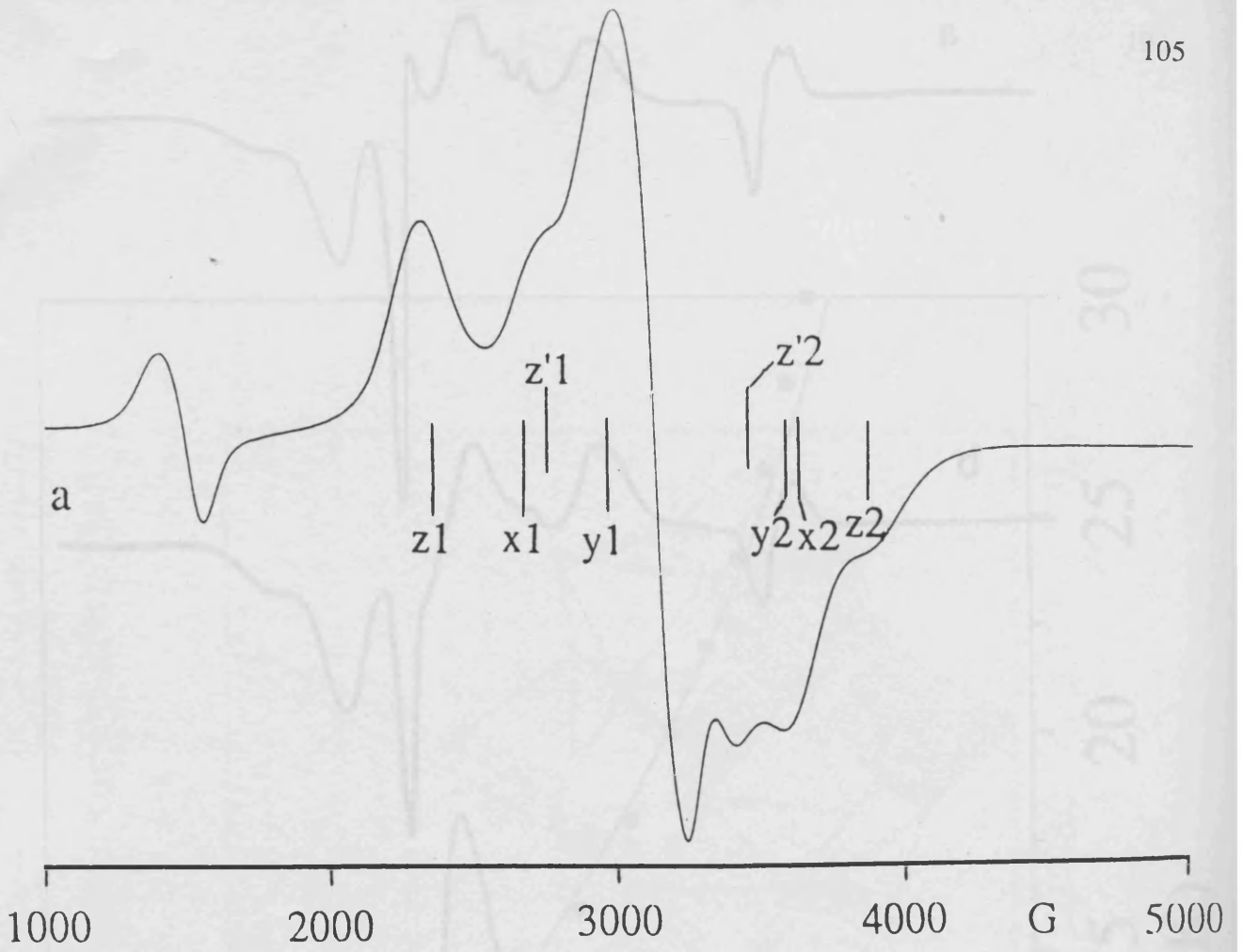


b









2.4.- POLIOXOTUNGSTATOS CON CLUSTERS TRINUCLEARES DE Ni(II): SINTESIS Y CARACTERIZACION MAGNETO-ESTRUCTURAL.

SINTESIS Y CARACTERIZACION

Con el fin de ampliar la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ ($M = Co, Cu, Zn$) con el derivado de Ni(II), se siguió el método descrito en la introducción para los derivados de Co(II) y Zn(II) de esta serie. Así, al utilizar como precursor una mezcla de los isómeros A y B del anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$, se obtiene un precipitado verde amarillento cuya recristalización da lugar a dos precipitados distintos: unas agujas de color verde brillante y un polvo cristalino amarillo. En las agujas verdes los análisis de Ni indican la existencia de aprox. 3 átomos de Ni por cada anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$, mientras que el contenido de Ni en el polvo amarillo indica que tenemos 1.5 átomos de Ni por cada fragmento $[PW_9O_{34}]^{-9}$. Estos resultados descartan para ambas sales la estructura que se pretendía obtener. Los análisis de K, confirman en ambos casos que los dos aniones cristalizan como sales potásicas.

Los espectros I.R. de ambas sales se muestran en la figura 12. Como puede observarse ambos espectros son muy semejantes. Las principales bandas y sus asignaciones¹ se muestran en la tabla II. A la vista de estos resultados se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1- En los dos aniones de Ni las principales bandas de la región comprendida entre 700 y 1000 cm^{-1} son muy parecidas. Esto indica que los enlaces W-O y W-O-W

¹.- (a) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 207-216. (b) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R. *Spectrochimica Acta*, **1976**, *32A*, 587-597.

son equivalentes, lo que sugiere que la estructura de los ligandos tungstofosfato debe ser muy parecida para ambos aniones.

2- Se observan diferencias significativas en la región correspondiente al enlace P-O (980-1100 cm^{-1}). Así, el espectro I.R. de las agujas verdes presenta una banda a 1040 cm^{-1} y otra, más débil, a 980 cm^{-1} (que aparece como un hombro de la banda de 950 cm^{-1}), mientras que en el espectro del polvo cristalino amarillo presenta dos bandas, a 1085 y 1039 cm^{-1} (con un hombro a 1025 cm^{-1}). Estas diferencias permiten suponer que el entorno del P es distinto para los dos aniones. El hecho de que en esta región el espectro de las agujas verdes presente la misma estructura de bandas que la encontrada para los aniones de la serie $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$, (M = Co, Zn) sugiere que el anión $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ se encuentra en la configuración B- α . Esta suposición será confirmada por los datos estructurales.

Por otra parte, el hecho de que el espectro I.R. del polvo amarillo sea muy semejante al encontrado en los aniones de la serie² $[(\text{LM})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-12}$ (L = NO_3^- , NO_2^- , H_2O), (M = W, Cu, Ce, Co, Mn, Fe, Zn) permite suponer que en el polvo amarillo el anión $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ se encuentra en la configuración A- α y que puede tratarse del compuesto $\text{K}_{12}[(\text{Ni})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$. Esta formulación también es consistente con el análisis de Ni y K.

2.- (a) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577-1584. (b) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Farlee, R. D. *Organometallics* **1985**, *4*, 62-68.

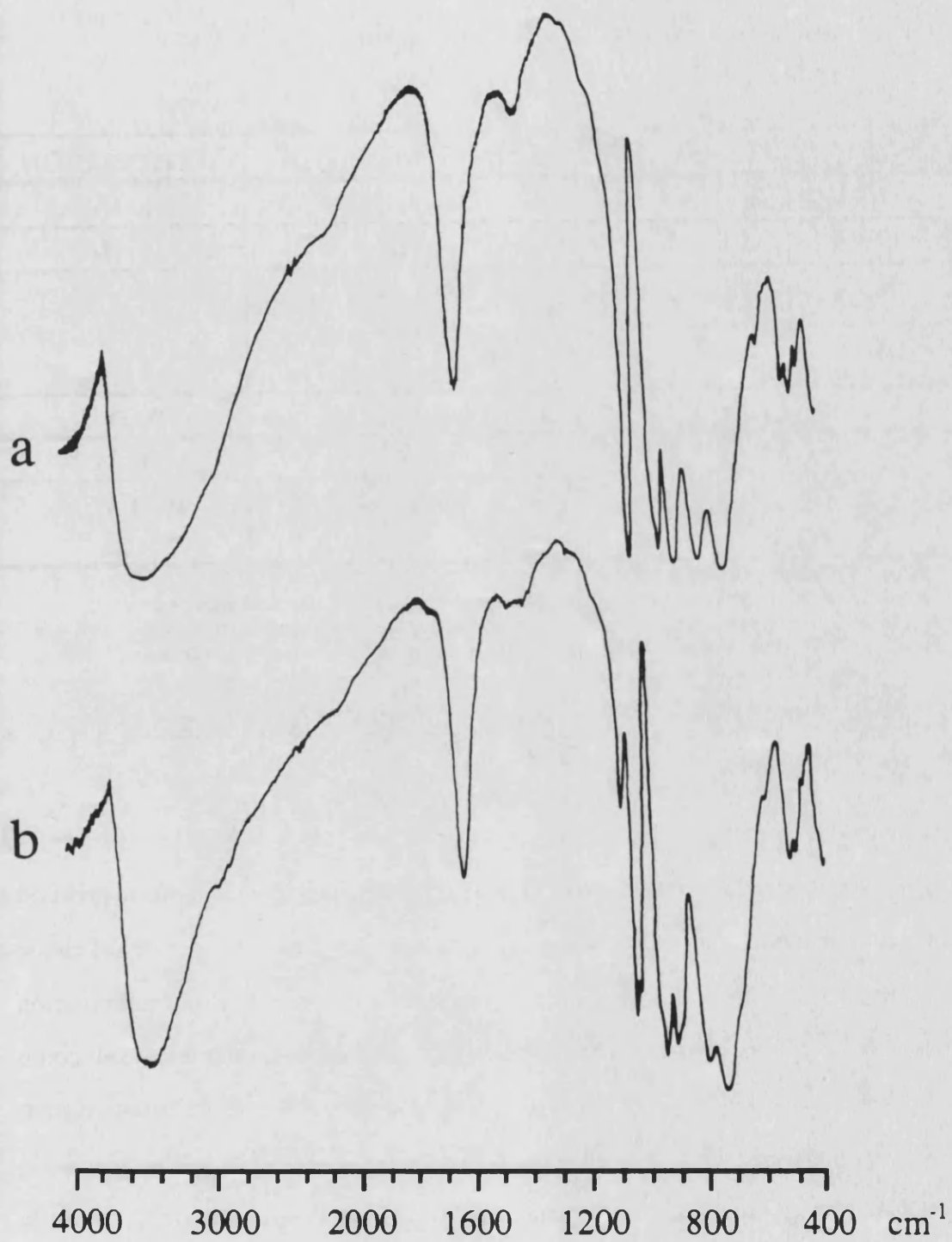


Figura 12.- Espectros I.R. entre 4000 y 400 cm^{-1} de las agujas verdes (a) y del polvo cristalino amarillo (b).

TABLA II. Principales bandas (en cm^{-1}) y asignaciones de los espectros de los compuestos $\text{K}_{10}[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ y $\text{K}_{12}[\text{Ni}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

$\text{K}_{10}[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	$\text{K}_{12}[\text{Ni}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	ASIGNACION
3440 (a)	3460 (a)	$\nu_1 \text{H}_2\text{O}$
1630 (i)	1623 (i)	$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$
1040 (i)	1085 (i)	P-O
	1039 (i)	
980 (h)	1025 (h)	
950 (i)	939 (i)	W-O (1)
890 (i)	903 (i)	W-O-W (2)
810 (i)	791 (i)	W-O-W (3)
730 (i)	734 (i)	

(a) = ancha, (i) = intensa, (h) = hombro.

(1).- Enlace de un átomo de W con un oxígeno terminal (no compartido con otros átomos de W).

(2).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten un vértice.

(3).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten una arista.



CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

La recristalización del polvo amarillo verdoso obtenido inicialmente permitió la obtención de monocristales en forma de agujas de color verde brillante de suficiente calidad para abordar un estudio estructural por difracción de rayos X. Esta determinación estructural, junto con los análisis de K y Na permite formular esta sal como $\text{K}_6\text{Na}[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}].n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12$ ó 13). En este polioxotungstato encontramos una estructura nueva no descrita hasta la fecha en ningún otro polioxoanión (figura 13), aunque deriva de la estructura de Keggin³ del anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ con la configuración B- α (tal y como indicaba el espectro de I.R.), en la que se ha sustituido un

³.- (a) Keggin, J. F. *Nature*, 1933, 131, 908. (b) Kegin, J. F. *Proc. Roy. Soc. A*, London 1934, 144, 75.

grupo W_3O_{13} , perteneciente a una misma triada, por un grupo $Ni_3O_{10}(H_2O)_3$. En esta agrupación los iones Ni(II) forman un triángulo equilátero (los ángulos y distancias intermetálicas encontradas son 59.90° , 60.04° y 60.05° , y 3.172 \AA , 3.177 \AA y 3.178 \AA).

Por encima del cluster de Ni(II) y sobre su eje C_3 , se encuentra situado un décimo átomo de W con coordinación octaédrica formada por un oxígeno perteneciente a una molécula de agua, dos oxígenos terminales, y tres compartidos con dos Ni cada uno. De esta manera no se incumple el principio de Lipscomb⁴. Este átomo de W junto con los tres átomos de Ni se encuentran situados en los vértices alternados de un cubo distorsionado y están unidos por cuatro oxígenos. Por lo tanto, el cluster $[WNi_3]$ puede ser considerado como un cluster mixto con geometría de tipo cubano.

Los tres átomos de Ni tienen un átomo de oxígeno común que, a su vez, está unido al P. Con este oxígeno, los ángulos Ni-O-Ni son muy cercanos a 90° (91.9° , 92.0° y 92.3°) (ver tablas III, IV y V). Además de este oxígeno común, existe un segundo camino de conexión entre cada par de átomos de Ni. Estas conexiones se realizan por medio de enlaces Ni-O-Ni cuyos ángulos son ligeramente superiores a los anteriores (100.4° , 100.7° y 102.0°). Cada ión Ni(II) está coordinado a una molécula de H_2O que apunta hacia el exterior de la estructura. Existe otra molécula de agua que se encuentra coordinada al átomo de W del cubano.

4.- Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.

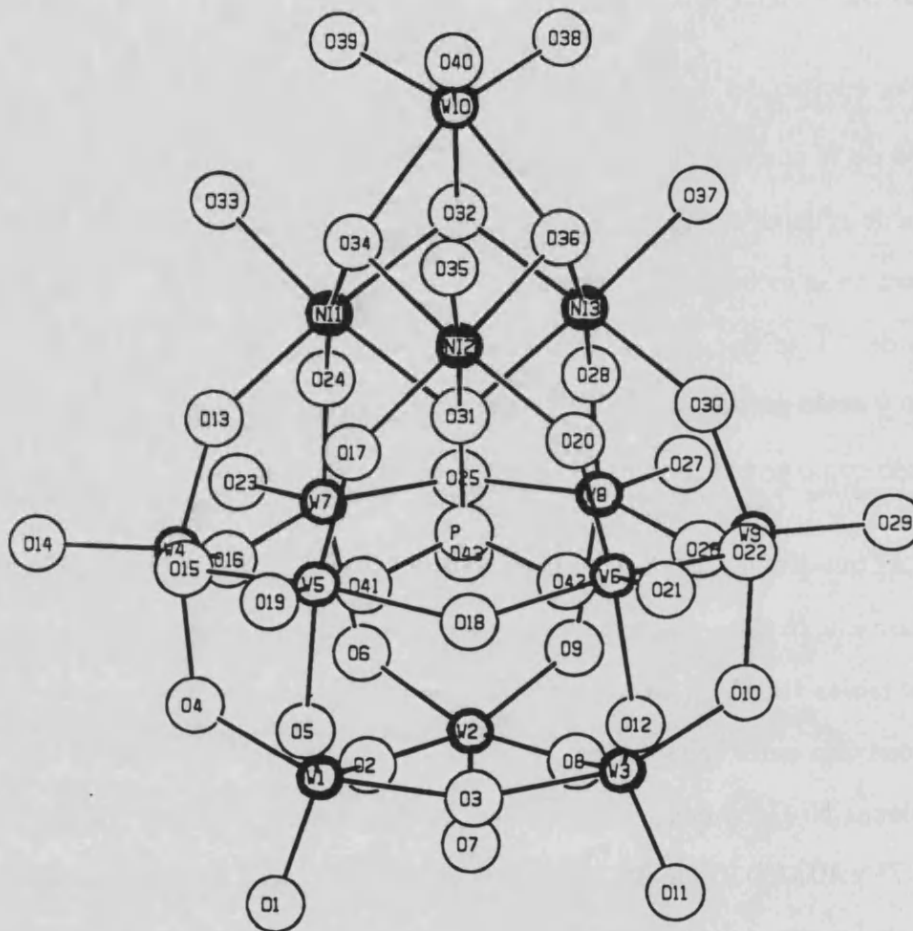


Figura 13.- Estructura del anión $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]^{-7}$.

Los aniones se agrupan en dímeros centrosimétricos de manera que los cubanos se encuentran conectados a través de puentes de H establecidos entre la molécula de agua del Ni2 de un cubano y el O38 del W10 perteneciente al cubano vecino ($d_1 = 2.66(2) \text{ \AA}$), y entre la molécula de agua del W10 y el O36 del cubano vecino ($d_2 = 2.74(2) \text{ \AA}$) (figura 14). Como consecuencia de este agrupamiento, los clusters de Ni(II) quedan dispuestos de forma paralela.

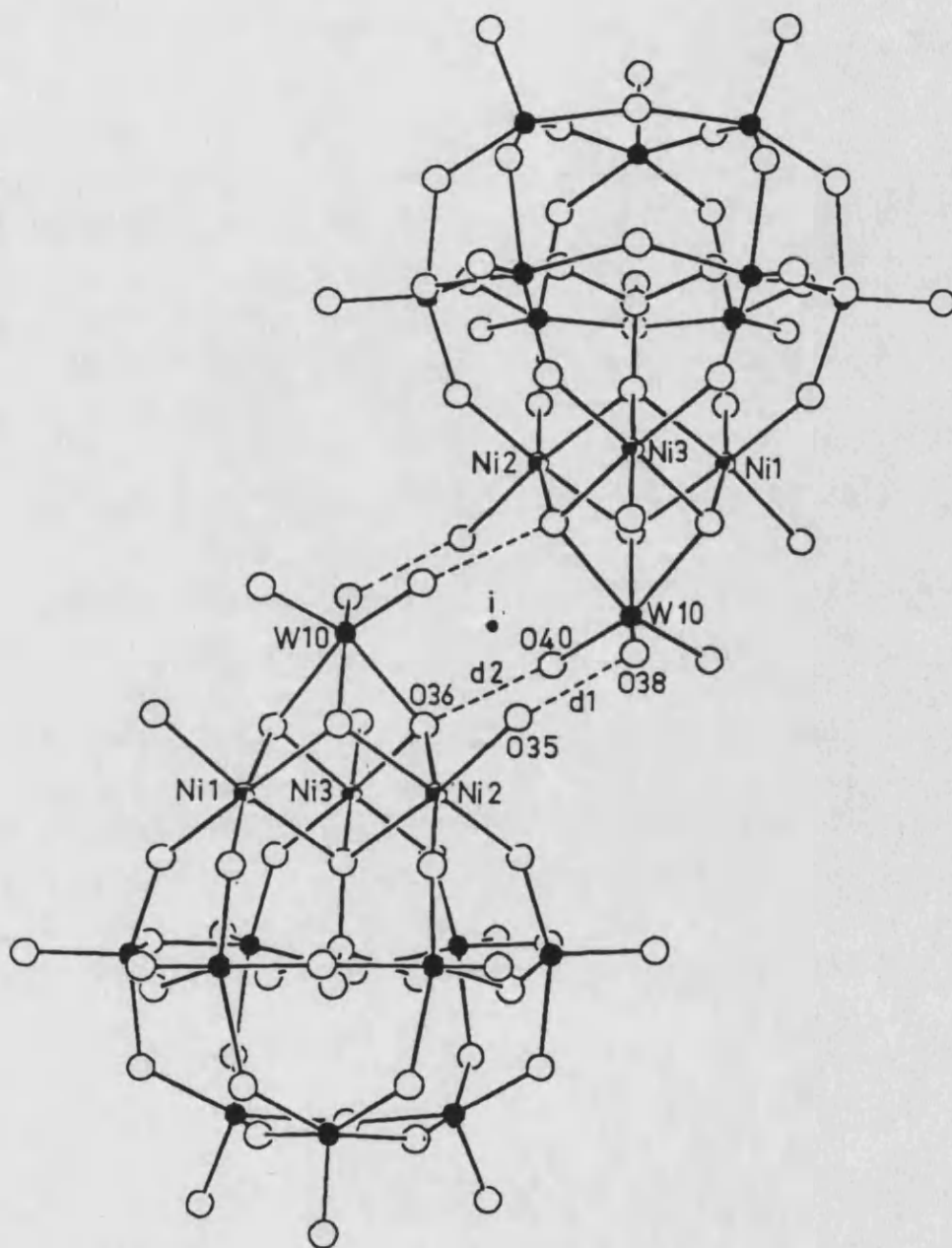


Figura 14.- Disposición de los aniones $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]^{-7}$ agrupados en dímeros centrosimétricos.

TABLA III.- Distancias de enlace en Å para el anión $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]^{-7}$.

W1	W2	3.751(1)	W4	W7	3.674(1)	W8	Ni3	3.596(2)
W1	W3	3.752(1)	W4	Ni1	3.596(3)	W8	P	3.558(5)
W1	W4	3.463(1)	W4	P	3.562(5)	W9	Ni3	3.584(3)
W1	W5	3.482(1)	W5	W6	3.688(1)	W9	P	3.575(5)
W1	P	3.668(5)	W5	Ni2	3.600(3)	W10	Ni1	3.351(2)
W2	W3	3.7291(9)	W5	P	3.561(6)	W10	Ni2	3.341(3)
W2	W7	3.489(1)	W6	W9	3.464(1)	W10	Ni3	3.337(3)
W2	W8	3.459(1)	W6	Ni2	3.576(3)	Ni1	Ni2	3.178(3)
W2	P	3.687(4)	W6	P	3.535(4)	Ni1	Ni3	3.172(4)
W3	W6	3.493(1)	W7	W8	3.427(1)	Ni1	P	3.285(6)
W3	W9	3.474(1)	W7	Ni1	3.602(3)	Ni2	Ni3	3.177(4)
W3	P	3.679(5)	W7	P	3.555(4)	Ni2	P	3.321(5)
W4	W5	3.4130(9)	W8	W9	3.6654(9)	Ni3	P	3.266(6)
W1	O1	1.71(2)	W5	O15	1.94(1)	W9	O26	1.92(1)
W1	O2	1.93(1)	W5	O17	1.75(2)	W9	O29	1.73(2)
W1	O3	1.97(1)	W5	O18	1.97(1)	W9	O30	1.78(1)
W1	O4	1.87(1)	W5	O19	1.73(2)	W9	O42	2.45(1)
W1	O5	1.89(1)	W5	O41	2.42(1)	W10	O32	2.20(1)
W1	O41	2.53(1)	W6	O12	2.05(1)	W10	O34	2.19(1)
W2	O2	1.92(1)	W6	O18	1.91(1)	W10	O36	2.18(2)
W2	O6	1.88(1)	W6	O20	1.78(1)	W10	O38	1.77(2)
W2	O7	1.74(1)	W6	O21	1.72(1)	W10	O39	1.77(2)
W2	O8	1.93(1)	W6	O22	1.98(2)	W10	O40	1.74(1)
W2	O9	1.87(2)	W6	O42	2.42(1)	Ni1	O13	2.05(2)
W2	O43	2.54(1)	W7	O6	2.03(1)	Ni1	O24	2.00(1)
W3	O3	1.91(1)	W7	O16	1.92(2)	Ni1	O31	2.20(1)
W3	O8	1.91(1)	W7	O23	1.72(1)	Ni1	O32	2.07(2)
W3	O10	1.88(1)	W7	O24	1.79(1)	Ni1	O33	2.08(2)
W3	O11	1.70(2)	W7	O25	1.93(2)	Ni1	O34	2.07(1)
W3	O12	1.86(1)	W7	O43	2.41(1)	Ni2	O17	2.02(2)
W3	O42	2.53(1)	W8	O9	2.04(1)	Ni2	O20	1.99(1)
W4	O4	2.01(1)	W8	O25	1.93(1)	Ni2	O31	2.22(1)
W4	O13	1.75(1)	W8	O26	1.93(1)	Ni2	O34	2.06(1)
W4	O14	1.73(2)	W8	O27	1.75(2)	Ni2	O35	2.10(1)
W4	O15	1.93(1)	W8	O28	1.78(1)	Ni2	O36	2.06(2)

W4	O16	1.94(2)	W8	O43	2.39(1)	Ni3	O28	1.99(1)
W4	O41	2.43(1)	W9	O10	2.02(1)	Ni3	O30	1.99(1)
W5	O5	2.01(1)	W9	O22	1.93(1)	Ni3	O31	2.20(1)
Ni3	O32	2.04(2)	P	O42	1.56(1)	O41	O42	2.53(2)
Ni3	O36	2.07(1)	P	O43	1.58(1)	O42	O43	2.54(1)
Ni3	O37	2.10(2)	O31	O41	2.50(2)	O2W	O10W	2.37(5)
P	O31	1.51(1)	O31	O42	2.52(2)	O2W	O11W	2.52(5)
P	O41	1.55(2)	O31	O43	2.54(2)	O3W	O10W	2.16(5)

 Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

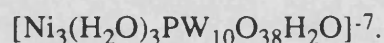
TABLA IV.- Angulos de enlace (en grados) para el anión $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]^{-7}$.

O1	W1	O2	102.2(6)	O7	W2	O9	103.3(7)	O13	W4	O14	103.7(7)
O1	W1	O3	100.6(6)	O7	W2	O43	172.8(6)	O13	W4	O15	92.3(6)
O1	W1	O4	102.3(6)	O8	W2	O9	87.4(6)	O13	W4	O16	93.6(6)
O1	W1	O5	103.2(6)	O8	W2	O43	84.1(5)	O13	W4	O41	85.2(5)
O1	W1	O41	172.3(6)	O9	W2	O43	72.8(5)	O14	W4	O15	98.4(7)
O2	W1	O3	84.1(5)	O3	W3	O8	85.8(5)	O14	W4	O16	103.1(6)
O2	W1	O4	89.5(6)	O3	W3	O10	157.4(6)	O14	W4	O41	168.2(6)
O2	W1	O5	154.3(6)	O3	W3	O11	101.2(7)	O15	W4	O16	155.7(6)
O2	W1	O41	83.7(5)	O3	W3	O12	87.2(5)	O15	W4	O41	73.1(5)
O3	W1	O4	157.1(6)	O3	W3	O42	84.8(5)	O16	W4	O41	83.9(5)
O3	W1	O5	87.3(5)	O8	W3	O10	87.6(5)	O5	W5	O15	82.6(5)
O3	W1	O41	84.9(5)	O8	W3	O11	102.2(6)	O5	W5	O17	157.1(7)
O4	W1	O5	89.1(6)	O8	W3	O12	155.3(6)	O5	W5	O18	82.3(5)
O4	W1	O41	72.5(5)	O8	W3	O42	83.9(5)	O5	W5	O19	99.2(6)
O5	W1	O41	71.5(5)	O10	W3	O11	101.3(7)	O5	W5	O41	72.2(5)
O2	W2	O6	87.0(6)	O10	W3	O12	89.8(5)	O15	W5	O17	95.3(6)
O2	W2	O7	100.9(7)	O10	W3	O42	73.0(5)	O15	W5	O18	154.4(5)
O2	W2	O8	84.6(5)	O11	W3	O12	102.4(6)	O15	W5	O19	101.3(6)
O2	W2	O9	155.6(5)	O11	W3	O42	171.6(4)	O15	W5	O41	73.1(5)
O2	W2	O43	83.4(5)	O12	W3	O42	71.9(5)	O17	W5	O18	90.7(7)
O6	W2	O7	102.7(6)	O4	W4	O13	157.9(6)	O17	W5	O19	103.6(7)

06	W2	08	155.0(5)	04	W4	014	98.2(7)	017	W5	041	85.3(6)
06	W2	09	90.7(6)	04	W4	015	81.4(5)	018	W5	019	101.4(6)
06	W2	043	71.6(5)	04	W4	016	84.5(6)	018	W5	041	82.7(5)
07	W2	08	101.9(6)	04	W4	041	72.8(5)	019	W5	041	170.0(5)
012	W6	018	83.4(6)	023	W7	025	99.7(7)	022	W9	026	155.3(6)
012	W6	020	158.4(5)	023	W7	043	168.0(7)	022	W9	029	101.2(6)
012	W6	021	99.0(6)	024	W7	025	93.6(7)	022	W9	030	92.1(6)
012	W6	022	81.4(6)	024	W7	043	85.7(5)	022	W9	042	71.9(5)
012	W6	042	71.6(5)	025	W7	043	71.6(5)	026	W9	029	101.3(6)
018	W6	020	93.6(6)	09	W8	025	83.6(6)	026	W9	030	92.1(5)
018	W6	021	102.2(7)	09	W8	026	83.0(5)	026	W9	042	84.2(5)
018	W6	022	154.5(4)	09	W8	027	98.9(7)	029	W9	030	104.8(7)
018	W6	042	83.9(5)	09	W8	028	158.2(7)	029	W9	042	169.0(6)
020	W6	021	102.6(6)	09	W8	043	73.6(5)	030	W9	042	84.4(6)
020	W6	022	93.1(7)	025	W8	026	155.6(6)	032	W10	034	72.3(6)
020	W6	042	86.8(5)	025	W8	027	100.5(6)	032	W10	036	71.7(5)
021	W6	022	100.3(6)	025	W8	028	94.3(6)	032	W10	038	87.3(7)
021	W6	042	168.3(6)	025	W8	043	71.9(6)	032	W10	039	91.7(6)
022	W6	042	71.9(4)	026	W8	027	101.6(6)	032	W10	040	160.6(7)
06	W7	016	83.7(6)	026	W8	028	90.7(5)	034	W10	036	72.0(6)
06	W7	023	98.7(6)	026	W8	043	84.8(5)	034	W10	038	156.4(7)
06	W7	024	157.9(5)	027	W8	028	102.8(7)	034	W10	039	89.0(7)
06	W7	025	82.3(6)	027	W8	043	169.6(4)	034	W10	040	92.8(7)
06	W7	043	72.4(4)	028	W8	043	85.0(6)	036	W10	038	90.7(7)
016	W7	023	102.4(7)	010	W9	022	82.3(5)	036	W10	039	157.7(6)
016	W7	024	91.9(7)	010	W9	026	84.5(5)	036	W10	040	92.2(7)
016	W7	025	155.3(6)	010	W9	029	98.1(6)	038	W10	039	103.7(8)
016	W7	043	84.9(5)	010	W9	030	157.1(6)	038	W10	040	104.0(7)
023	W7	024	103.4(7)	010	W9	042	72.7(5)	039	W10	040	100.6(8)
013	Ni1	024	88.6(6)	031	Ni2	035	175.1(6)	042	P	043	108.0(7)
013	Ni1	031	91.5(5)	031	Ni2	036	83.0(5)	W1	O2	W2	153.6(6)
013	Ni1	032	172.2(5)	034	Ni2	035	91.9(6)	W1	O3	W3	150.2(8)
013	Ni1	033	95.2(7)	034	Ni2	036	77.1(6)	W1	O4	W4	126.1(7)
013	Ni1	034	97.3(5)	035	Ni2	036	95.8(6)	W1	O5	W5	126.6(8)
024	Ni1	031	92.6(5)	028	Ni3	030	86.9(5)	W2	O6	W7	126.2(6)
024	Ni1	032	96.6(6)	028	Ni3	031	92.6(5)	W2	O8	W3	152.2(8)
024	Ni1	033	91.8(6)	028	Ni3	032	97.3(6)	W2	O9	W8	124.3(8)
024	Ni1	034	173.0(7)	028	Ni3	036	173.6(6)	W3	O10	W9	125.6(7)
031	Ni1	032	82.5(6)	028	Ni3	037	91.0(6)	W3	O12	W6	126.4(7)

O31 Ni1 O33	172.1 (5)	O30 Ni3 O31	92.8 (6)	W4 O13 Ni1	142.3 (8)
O31 Ni1 O34	83.4 (5)	O30 Ni3 O32	174.4 (7)	W4 O15 W5	123.8 (8)
O32 Ni1 O33	90.5 (7)	O30 Ni3 O36	98.3 (6)	W4 O16 W7	144.2 (7)
O32 Ni1 O34	77.2 (6)	O30 Ni3 O37	90.8 (7)	W5 O17 Ni2	146. (1)
O33 Ni1 O34	91.5 (6)	O31 Ni3 O32	83.3 (6)	W5 O18 W6	144.2 (8)
O17 Ni2 O20	88.6 (6)	O31 Ni3 O36	83.4 (5)	W6 O20 Ni2	142.3 (7)
O17 Ni2 O31	90.4 (5)	O31 Ni3 O37	175.0 (6)	W6 O22 W9	124.8 (6)
O17 Ni2 O34	98.0 (6)	O32 Ni3 O36	77.3 (6)	W7 O24 Ni1	143.5 (9)
O17 Ni2 O35	90.4 (6)	O32 Ni3 O37	92.8 (7)	W7 O25 W8	125.1 (7)
O17 Ni2 O36	172.1 (5)	O36 Ni3 O37	92.8 (6)	W8 O26 W9	144.2 (7)
O20 Ni2 O31	91.2 (5)	O31 P O41	109.6 (8)	W8 O28 Ni3	145.1 (8)
O20 Ni2 O34	171.4 (6)	O31 P O42	110.6 (6)	W9 O30 Ni3	144.5 (6)
O20 Ni2 O35	93.6 (6)	O31 P O43	110.7 (7)	Ni1 O31 Ni2	91.9 (5)
O20 Ni2 O36	95.8 (6)	O41 P O42	108.7 (8)	Ni1 O31 Ni3	92.3 (5)
O31 Ni2 O34	83.3 (5)	O41 P O43	109.2 (6)	Ni1 O31 P	123.7 (6)
Ni1 O31 O41	102.3 (6)	W10 O36 Ni3	103.5 (6)	W6 O42 O31	103.0 (5)
Ni1 O31 O42	159.1 (5)	Ni2 O36 Ni3	100.7 (6)	W6 O42 O41	103.2 (6)
Ni1 O31 O43	101.9 (5)	W1 O41 W4	88.6 (4)	W6 O42 O43	160.5 (7)
Ni2 O31 Ni3	92.0 (4)	W1 O41 W5	89.3 (5)	W9 O42 P	125.0 (8)
Ni2 O31 P	125.0 (7)	W1 O41 P	126.3 (8)	W9 O42 O31	104.8 (6)
Ni2 O31 O41	103.1 (6)	W1 O41 O31	160.8 (7)	W9 O42 O41	160.6 (7)
Ni2 O31 O42	103.2 (5)	W1 O41 O42	103.6 (6)	W9 O42 O43	102.8 (6)
Ni2 O31 O43	160.6 (7)	W4 O41 W5	89.4 (5)	P O42 O31	34.0 (4)
Ni3 O31 P	122.6 (8)	W4 O41 P	125.6 (7)	P O42 O41	35.6 (5)
Ni3 O31 O41	158.4 (7)	W4 O41 O31	104.8 (6)	P O42 O43	36.3 (4)
Ni3 O31 O42	101.4 (6)	W4 O41 O42	161.3 (7)	O31 O42 O41	59.4 (5)
Ni3 O31 O43	100.9 (6)	W5 O41 P	125.8 (5)	O31 O42 O43	60.2 (5)
P O31 O41	35.8 (5)	W5 O41 O31	104.1 (5)	O41 O42 O43	60.5 (5)
P O31 O42	35.4 (4)	W5 O41 O42	104.6 (4)	W2 O43 W7	89.6 (3)
P O31 O43	35.6 (4)	P O41 O31	34.6 (5)	W2 O43 W8	89.1 (4)
O41 O31 O42	60.5 (5)	P O41 O42	35.7 (5)	W2 O43 P	125.6 (8)
O41 O31 O43	60.9 (5)	O31 O41 O42	60.2 (5)	W2 O43 O31	159.3 (7)
O42 O31 O43	60.3 (5)	W3 O42 W6	89.9 (4)	W2 O43 O42	103.1 (6)
W10 O32 Ni1	103.3 (8)	W3 O42 W9	88.7 (4)	W7 O43 W8	91.0 (4)
W10 O32 Ni3	103.9 (5)	W3 O42 P	127.0 (6)	W7 O43 P	124.6 (8)
Ni1 O32 Ni3	101.0 (7)	W3 O42 O31	161.0 (5)	W7 O43 O31	104.5 (6)
W10 O34 Ni1	103.5 (7)	W3 O42 O41	104.5 (5)	W7 O43 O42	160.2 (7)
W10 O34 Ni2	103.5 (6)	W3 O42 O43	104.1 (5)	W8 O43 P	125.9 (6)
Ni1 O34 Ni2	100.4 (7)	W6 O42 W9	90.9 (3)	W8 O43 O31	105.5 (6)
W10 O36 Ni2	103.9 (7)	W6 O42 P	124.2 (7)	W8 O43 O42	104.1 (6)
P O43 O31	33.7 (4)	O31 O43 O42	59.5 (5)	O2W O10W O3W	141. (2)
P O43 O42	35.7 (4)	O10W O2W O11W	136. (1)		

TABLA V.- Angulos de enlace intermetálicos (en °) para el anión



W4	W1	W5	58.87(2)	W10	Ni2	Ni1	61.81(7)
W7	W2	W8	59.10(2)	W10	Ni2	Ni3	61.53(7)
W6	W3	W9	59.63(2)	W10	Ni2	P	112.1(1)
W1	W4	W5	60.86(2)	Ni1	Ni2	Ni3	59.90(8)
W1	W5	W4	60.28(2)	Ni1	Ni2	P	60.7(1)
W3	W6	W9	59.92(2)	Ni3	Ni2	P	60.3(1)
W3	W6	P	63.15(8)	W10	Ni3	Ni1	61.89(7)
W9	W6	P	61.42(9)	W10	Ni3	Ni2	61.65(7)
W2	W7	W8	60.02(2)	W10	Ni3	P	113.7(1)
W2	W8	W7	60.88(3)	Ni1	Ni3	Ni2	60.04(8)
W3	W9	W6	60.45(2)	Ni1	Ni3	P	61.3(1)
Ni1	W10	Ni2	56.69(6)	Ni2	Ni3	P	62.0(1)
Ni1	W10	Ni3	56.64(7)	W6	P	Ni1	120.3(1)
Ni2	W10	Ni3	56.82(7)	W6	P	Ni2	62.80(8)
W10	Ni1	Ni2	61.50(6)	W6	P	Ni3	90.3(1)
W10	Ni1	Ni3	61.47(6)	Ni1	P	Ni2	57.5(1)
W10	Ni1	P	112.8(1)	Ni1	P	Ni3	57.9(1)
Ni2	Ni1	Ni3	60.05(8)	Ni2	P	Ni3	57.7(1)
Ni2	Ni1	P	61.8(1)				
Ni3	Ni1	P	60.7(1)				

ESTUDIO MAGNÉTICO

Las medidas de susceptibilidad magnética sobre una muestra cristalina del compuesto $\text{K}_6\text{Na}[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12$ ó 13) se realizaron en el magnetómetro descrito en el anexo 1, en presencia de un campo magnético de 1 kG y en el rango de temperaturas de 2 a 300 K. La variación del producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura ($\chi_m T$) frente a la temperatura se presenta en la figura 15. El producto $\chi_m T$ muestra un valor constante de unos $4.5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $T > 80$ K. Por debajo de esta temperatura el producto $\chi_m T$ muestra un incremento continuo al disminuir la temperatura hasta alcanzar un valor de unos $8.2 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $T \approx 6$ K. Por debajo de 6 K el producto $\chi_m T$ muestra un valor constante de $8.2 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este comportamiento demuestra claramente la presencia de un acoplamiento ferromagnético

intramolecular entre los iones Ni(II) del cluster y la ausencia de interacciones inter-clusters para $T > 2.5$ K.

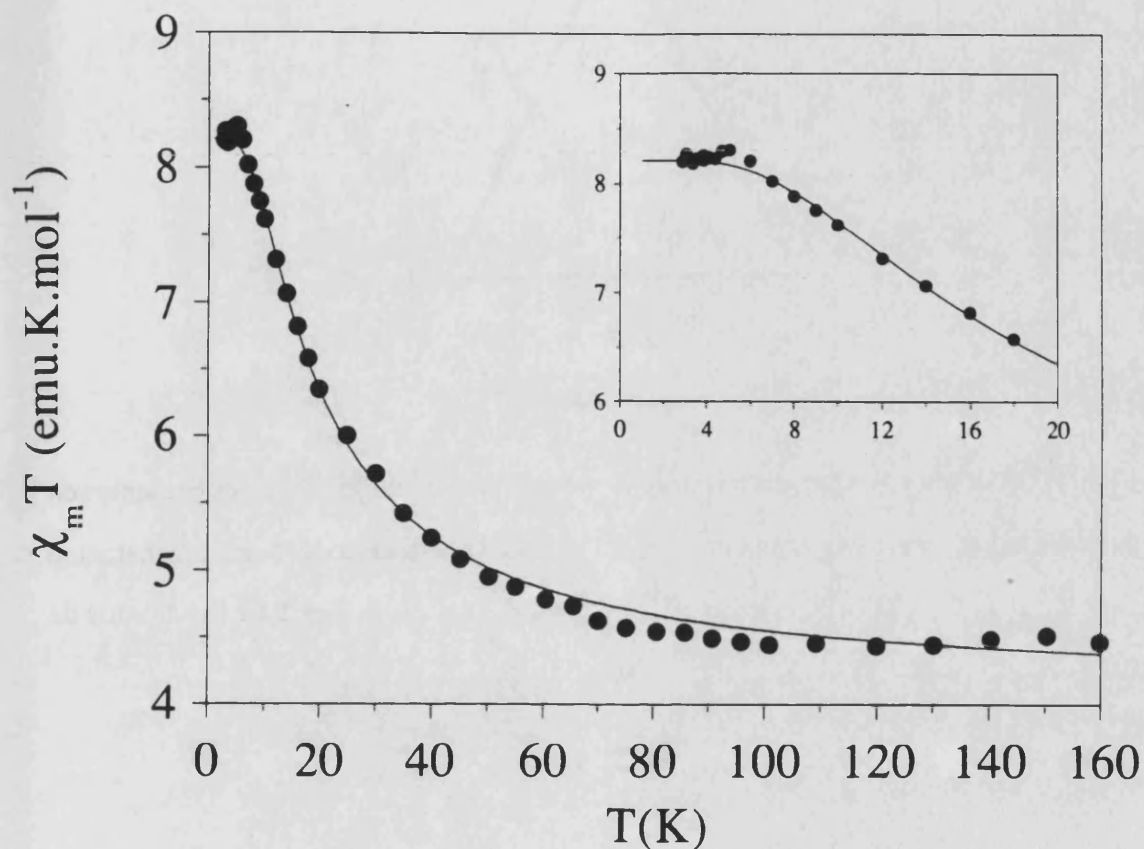
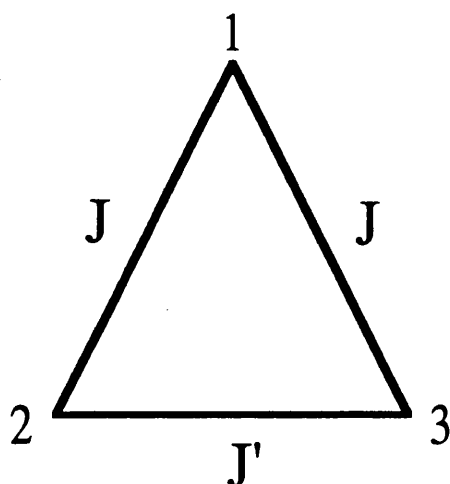


Figura 15.- Variación de $\chi_m T$ frente a T para el compuesto

$K_6Na[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{38}H_2O].nH_2O$ ($n = 12$ ó 13). La línea continua representa el mejor ajuste obtenido (ver texto).

A la vista de la simetría del cluster y del entorno de coordinación de los metales, el esquema de interacciones de canje puede representarse mediante un triángulo isósceles formado por dos interacciones de canje diferentes, J y J':



donde J y J' representan las dos interacciones de canje diferentes presentes en el cluster. Dado que el estado fundamental del ion Ni(II) octaédrico no tiene degeneración orbital (3A_2), las interacciones magnéticas entre los tres spines $S = 1$ de los átomos de Ni(II), pueden expresarse con un hamiltoniano isótropo.⁵:

$$H = - 2J (S_1S_2 + S_1S_3) - 2J' (S_2S_3)$$

Mediante el método de acoplamiento vectorial de Kambe⁶, pueden deducirse las energías de los diferentes estados en función de J y J' (figura 16) y de ahí una expresión de la susceptibilidad magnética en función de tres parámetros: J , J' y g y del paramagnetismo independiente de la temperatura ($N\alpha$) (ver apéndice 1). Se ha tomado un valor de $N\alpha = 690 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, similar al utilizado en la bibliografía para otros trímeros de Ni(II)⁷.

5.- Bertrand, J. A.; Ginsberg, A. P.; Kaplan, R. I.; Kirkwood, C. E.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 240-246.

6.- Kambe, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, *5*, 48.

7.- Ginsberg, A. P.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 932-936.

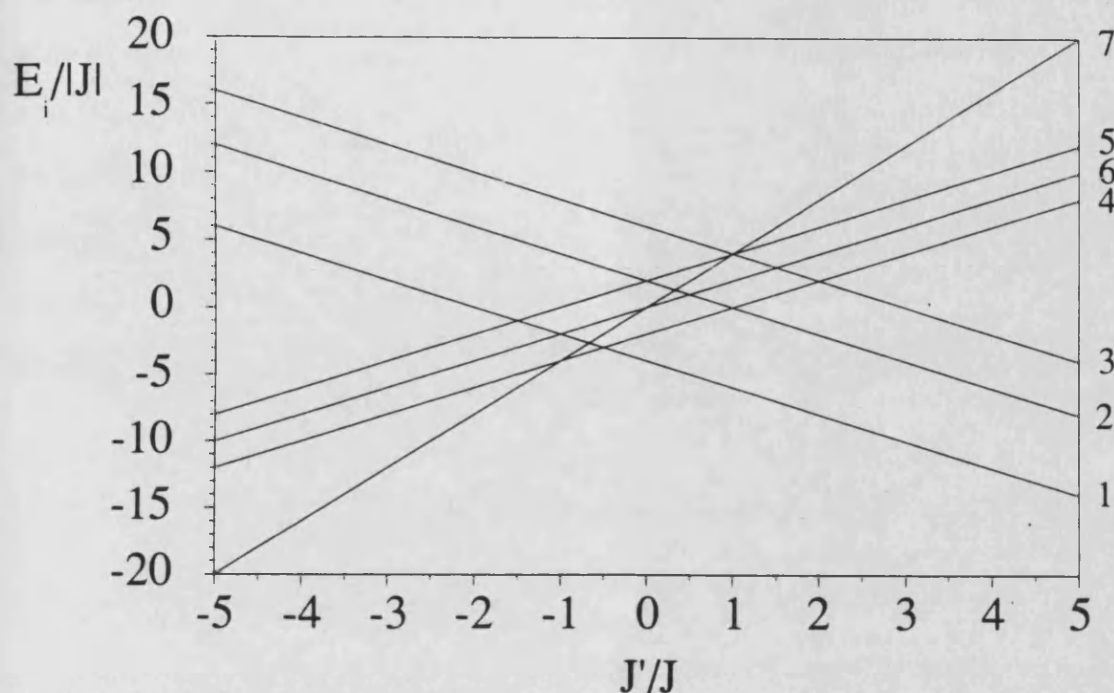


Figura 16.- Diagrama de niveles de energía de los distintos estados de spin frente a la relación J'/J para un trímero de Ni(II) con $S_1 = S_2 = S_3 = 1$

Los resultados experimentales se han corregido para tener en cuenta el diamagnetismo de la muestra (que se ha supuesto de $-600 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, basado en el valor estimado por Simmons⁸ para la sal $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$: $\chi_m = -507 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ modificado de manera adecuada mediante las tablas de Pascal⁹ para considerar las diferencias entre ambas sales) y se han ajustado a la expresión del apéndice 1. El mejor ajuste lo proporciona la curva representada en la figura 15, que corresponde al siguiente conjunto de parámetros: $J = J' = 2.9 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.35$. Estos parámetros conducen a un diagrama de niveles de energía (figura 17) donde el estado fundamental

⁸.- Simmons, V. E. Tesis Doctoral, Universidad de Boston, 1963. *Diss. Abstr. Internat.* 1963, 24, 1391.

⁹.- Mulay, N. L. en "*Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*". Boudreaux, E. A.; Mulay, L. N., eds., John Wiley and sons: New York, 1976, 494.

tiene un $S = 3$, y los primeros estados excitados son dos niveles con $S = 2$, situados a unos 17.5 cm^{-1} del estado fundamental.

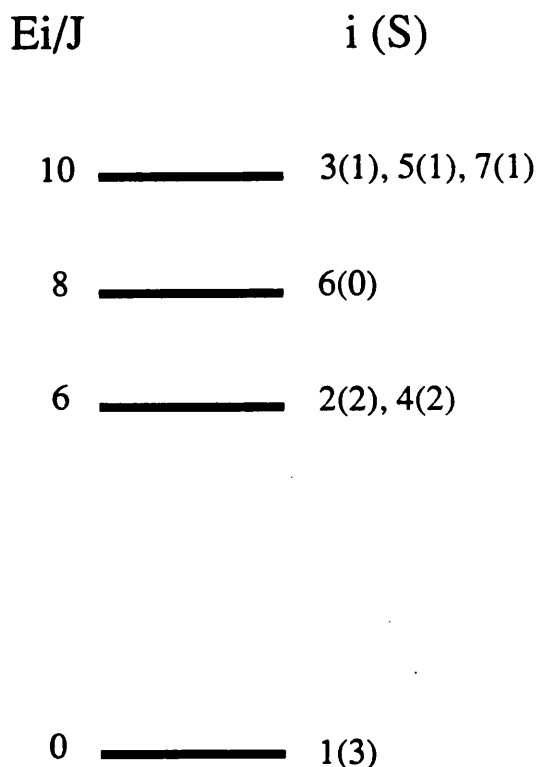


Figura 17.- Diagrama de niveles de energía de los distintos estados de spin para un trímero de Ni(II) con $S_1 = S_2 = S_3 = 1$ para el caso $J = J'$ (valor encontrado en el ajuste).

El buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo teórico en todo el rango de temperaturas estudiado (por encima de 2.5 K) indica que las interacciones inter-clusters son mucho menores que las intra-cluster. Así, a pesar de que el estado fundamental del cluster tiene un spin neto $S = 3$, por encima de 2.5 K no se observa ningún efecto procedente de las interacciones entre estos spines $S = 3$. Este resultado está de acuerdo con el buen aislamiento que, sobre los clusters de Ni(II), proporciona la disposición de los aniones en la estructura.

El hecho de que J y J' sean iguales está de acuerdo con la geometría de triángulo equilátero del cluster.

La naturaleza del estado fundamental se puede confirmar con medidas de magnetización. Estas medidas fueron hechas a una temperatura constante de 2 K y con una variación del campo magnético externo entre 1 y 50 kG. Los resultados se muestran en la figura 18. La curva experimental alcanza un valor de saturación de unos $6.4 \mu_B$ cuando el campo aplicado es superior a 25 kG. Estos datos se reproducen satisfactoriamente para valores del campo magnético inferiores a 10 kG, con la ecuación de Brillouin¹⁰ para $S = 3$ y $g = 2.35$ (línea continua en la figura 18):

$$M(\mu_B) = \left(\frac{g}{2}\right) \left[\frac{2S+1}{\operatorname{tgh}(2S+1)y} - \operatorname{cotgh}(y) \right]$$

siendo

$$y = \frac{g\mu_B H}{2k_B T}$$

El hecho de que para campos mayores de 10 kG la magnetización experimental esté por debajo de la teórica indica que a $T = 2$ K comienzan a ser significativas las interacciones antiferromagnéticas inter-clusters.

Los ángulos Ni-O-Ni encontrados en la estructura de este anión (entre 90° y 102°) se sitúan dentro del rango en el cual las interacciones Ni-Ni han mostrado ser ferromagnéticas. Así, en otros clusters de Ni(II) tetranucleares (con estructuras de tipo cubano) y trinucleares (con estructura lineal), se ha encontrado que en el rango $90 \pm 14^\circ$ las vías de canje ferromagnéticas son las dominantes¹¹. Por otra parte, los valores de las

10.- Carlin, R. L. "Magnetochemistry" Springer-Verlag Berlin, Heiderberg, 1986.

11.- (a) Ginsberg, A. P. *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1971, 5, 45. (b) Bertrand, J. A.; Ginsberg, A. P.; Kaplan, R. I.; Kirkwood, C. E.; Martín, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 240-246. (c) Gladfelter, W. L.; Lynch, M. W.; Schaefer, W. P.; Hendrickson, D. N.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2390-2397.

interacciones Ni-Ni de nuestro compuesto son del mismo orden que los encontrados en otros clusters ferromagnéticos de Ni(II) ($J = 3-11 \text{ cm}^{-1}$).

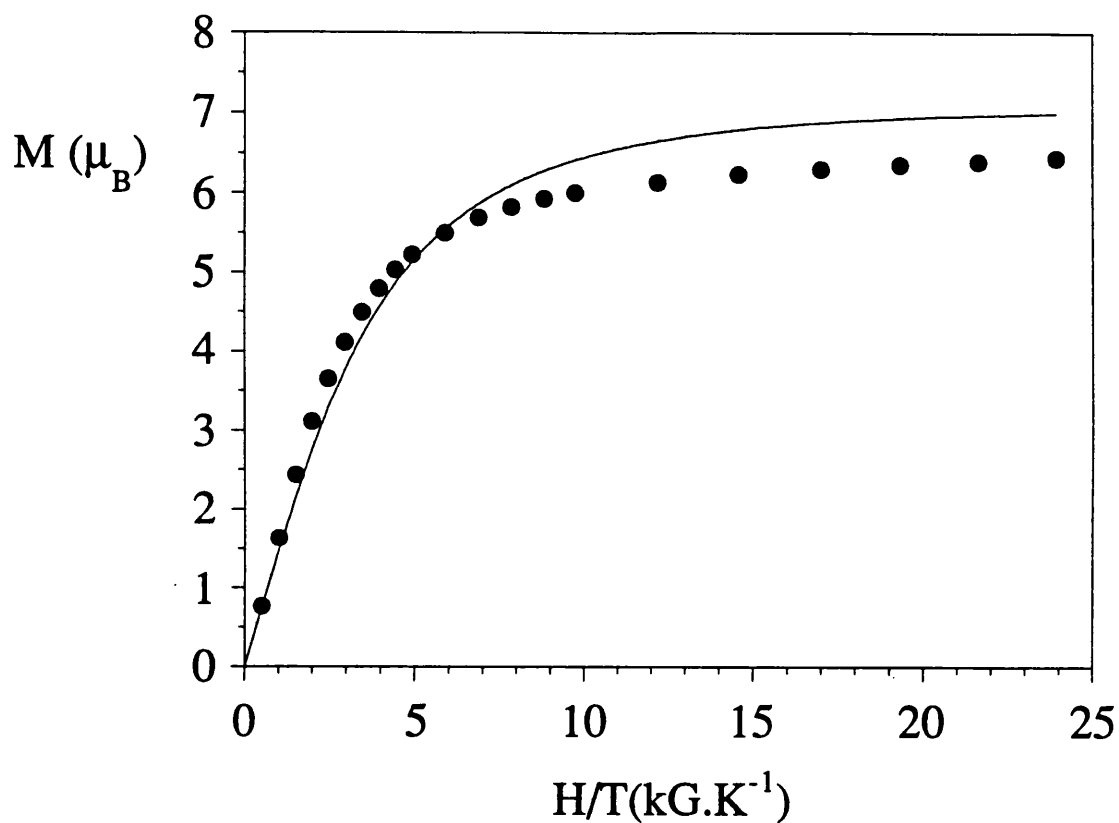
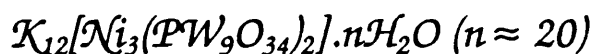


Figura 18.- Variación de la magnetización a $T = 2 \text{ K}$ frente a H/T para la sal $\text{K}_6\text{Na}[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}].n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12$ ó 13). La línea continua representa el mejor ajuste obtenido (ver texto).



ESTUDIO MAGNÉTICO

El comportamiento magnético de esta sal es ligeramente distinto al del compuesto anterior. Como puede verse en la figura 19, el producto $\chi_m T$ a 1 kG de una muestra del polvo cristalino amarillo presenta un incremento continuo al disminuir la temperatura, desde unos 5 emu.K.mol⁻¹ a 150 K, hasta alcanzar un máximo de unos 7 emu.K.mol⁻¹ a 10 K; a temperaturas inferiores se observa un descenso en $\chi_m T$ hasta un valor de aproximadamente 5.5 emu.K.mol⁻¹ a 2 K. Al igual que en el caso anterior, estos datos indican la existencia de un acoplamiento ferromagnético en el seno del cluster, pero a diferencia del caso anterior, la disminución del producto $\chi_m T$ por debajo de 7 K pone de manifiesto la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los clusters.

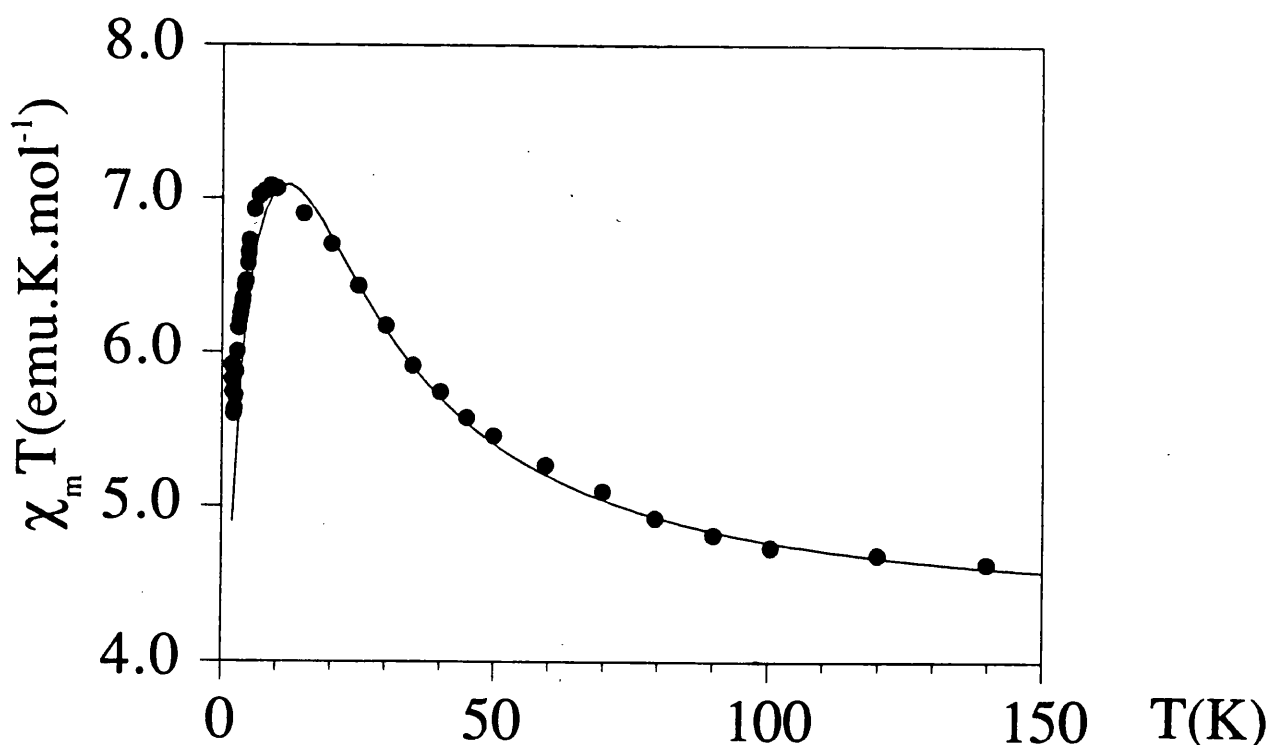


Figura 19.- Variación de $\chi_m T$ frente a T para una muestra policristalina del compuesto

$\text{K}_{12}[\text{Ni}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 20$). La línea continua representa el mejor ajuste

obtenido (ver texto).

Para interpretar este comportamiento se ha supuesto un esquema de interacciones magnéticas similar al del cluster $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]^{-7}$, es decir, un triángulo isósceles formado por dos interacciones de canje diferentes, J y J' . Para considerar el efecto de las interacciones magnéticas inter-clusters se ha remplazado, en la expresión de la susceptibilidad del cluster, T por $T-\theta$, donde θ es la constante de Weiss. Al igual que en el caso anterior, se ha tomado un valor de $N\alpha = 690 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$.

El mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene con el siguiente conjunto de parámetros: $J = J' = 4.7 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.32$ y $\theta = -1.3 \text{ K}$ (línea continua en la figura 19). Como podemos ver, este ajuste reproduce muy satisfactoriamente los datos experimentales sólo si tenemos en cuenta la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los clusters ($\theta = -1.3 \text{ K}$). Este resultado pone de manifiesto el mal aislamiento magnético de los trímeros de Ni, lo que contrasta con el caso anterior. Esta diferencia sugiere una mayor aproximación entre los clusters de Ni(II) en este caso. Ello sería posible si suponemos una disposición de los aniones similar a la encontrada en el compuesto $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ (ver la figura 11 del artículo 1). En el caso de este cluster de Ni(II) debemos esperar una mayor aproximación que en el de Co(II), ya que la diferente configuración de los fragmentos $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ así lo permite. De este modo, mientras que en el cluster de Co(II) los dos fragmentos se encuentran desplazados respecto del eje C_2 del anión, en el cluster de Ni(II) éstos se encuentran sobre dicho eje (ver figuras 9 y 10). Además, la distancia entre los dos fragmentos es menor en el cluster de Co(II).

Es importante señalar que para este compuesto de Ni(II) la magnitud y el signo del parámetro de canje son similares a los encontrados en el anión $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_2\text{O}]^{-7}$. Este resultado permite suponer que los iones Ni(II) del cluster se encuentran compartiendo un átomo de oxígeno a través del cual se transmite la interacción de canje, y que el ángulo Ni-O-Ni debe ser próximo a 90° . Por otra parte, el

hecho de que J y J' sean iguales permite suponer que el cluster adopta una geometría de triángulo equilátero o bien isósceles muy poco distorsionada¹². Estas consideraciones nos llevan a postular que la estructura del cluster debe ser similar a la descrita para el derivado de cerio de la serie $[M_3(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-12}$.

Los parámetros de canje obtenidos conducen al diagrama de niveles de energía que se muestra en la figura 17. Como puede verse, el estado fundamental tiene un spin $S = 3$ y los primeros estados excitados son dos niveles con $S = 2$, situados a unos 28 cm^{-1} del estado fundamental.

EXPERIMENTAL

SINTESIS

Los dos aniones de Ni(II) estudiados en este capítulo fueron obtenidos en la misma síntesis utilizando el método descrito en la introducción para sintetizar la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}$):

Se disuelven 0.407 g (1.4 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL de agua y se añaden 2 g (0.7 mmol) de $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, preparado tal y como se describe en la introducción y secado durante dos horas a 140°C . Se calienta suavemente hasta la total disolución de la sal precursora y se añaden 5 g de KCl, con lo que se produce la aparición inmediata de un precipitado amarillo-verdoso. Se recoge este precipitado en un crisol con placa filtrante ($n^\circ 4$), se recristaliza en unos 20 mL de agua y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días comienza a aparecer un polvo cristalino amarillo y sobre éste aparecen unas agujas de color verde brillante que crecen formando racimos

¹².- Se ha descrito también un trímero de una serie análoga $[M_3(H_2O)_2\text{AsW}_9\text{O}_{34}]^{-12}$ con $M = \text{Cu}(\text{II})$ en el que $J = J' \approx -5.2 \text{ cm}^{-1}$. En este compuesto las distancias de enlace Cu-Cu son bastante parecidas (4.669 y 4.707 Å), a pesar del pronunciado efecto Jahn Teller de este ión. (Kokoszka, G. F.; Padula, F.; Goldstein, A. S.; Venturini, E. L.; Azevedo, L.; Siedle, A. R. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 59-62).

generalmente. Se filtran ambos precipitados en un crisol con placa porosa y se dejan secar en corriente de aire durante unas horas. Una vez secados ambos precipitados no resulta muy difícil separar las agujas verdes del polvo amarillo. (Calculado para $K_6Na[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{38}H_2O].12 H_2O$: Ni = 5.58 %; K = 6.20 %; Na = 0.72 % encontrado: Ni = 5.60 %; K = 7.01 %; Na = 0.80 %. Calculado para $K_{12}[Ni_3(PW_9O_{34})_2].20 H_2O$: Ni = 3.21 %; K = 8.63 % encontrado: Ni = 3.18 %; K = 8.48 %).

2.5.- POLIOXOTUNGSTATOS CON CLUSTERS TETRA-
NUCLEARES DE Mn(II): SÍNTESIS Y
CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL COMPUESTO
 $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot nH_2O$ ($n \approx 20$).
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La síntesis de este anión se realiza siguiendo el procedimiento general descrito en la introducción. En este caso se utilizó como reactivo de partida $Mn(SO_4) \cdot H_2O$ y como precursor la mezcla de isómeros A y B del anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$ sintetizado con el método descrito por Finke¹³ y secado a 140°C durante 2 horas. En este caso, al añadir el KCl, se forma un precipitado naranja. Tras sucesivas recristalizaciones en H_2O a unos 50°C, se obtienen unos cristales naranjas con forma de prismas rómbicos cuyo análisis indica que hay 2 átomos de Mn por cada fragmento $[PW_9O_{34}]^{-9}$.

El espectro I. R. de estos cristales naranjas se muestra en la figura 20. En la tabla VI pueden verse las principales bandas de este espectro y sus asignaciones. Destaca la presencia de dos bandas, a 980 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} , correspondientes al enlace P-O, de manera similar a como aparecen en los demás compuestos de la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ (M = Co, Zn). Esta similitud permite suponer que se halla presente el isómero B del anión $[PW_9O_{34}]^{-9}$ y que este compuesto es la sal potásica del derivado de Mn de dicha serie, lo cual está de acuerdo con los análisis de metal y potasio.

¹³.- Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3886-3896.

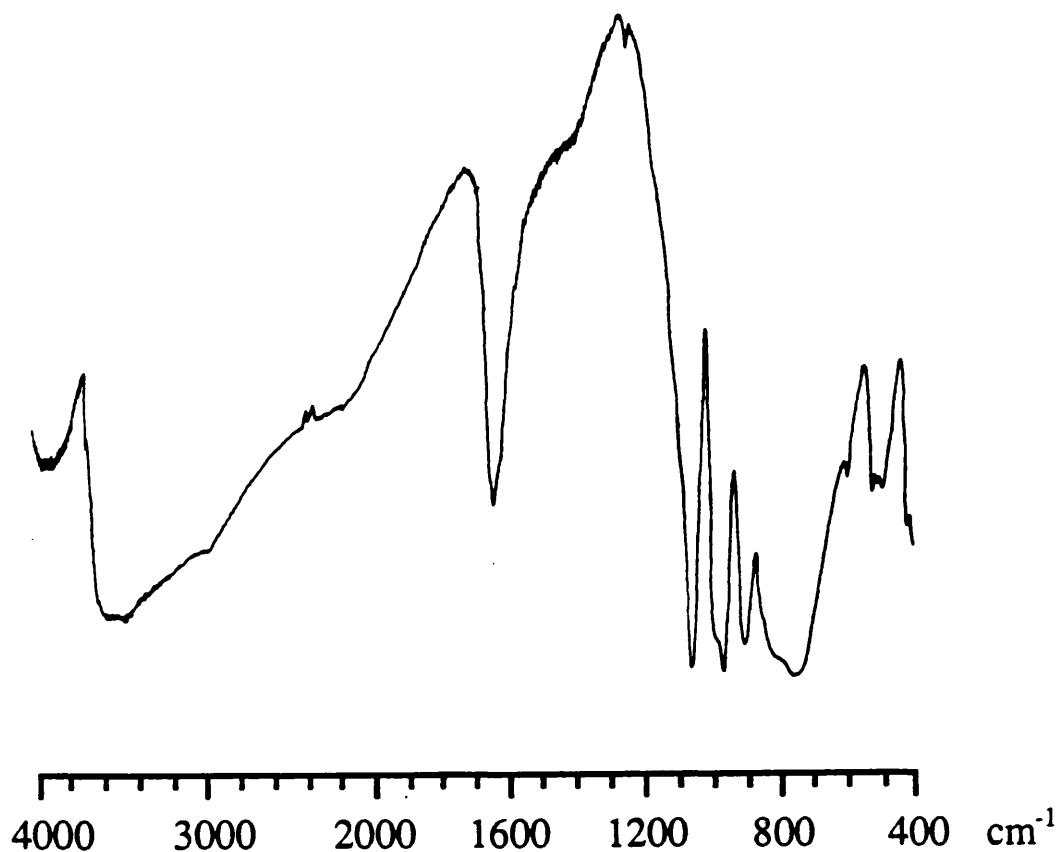


Figura 20.- Espectro I.R. entre 4000 y 400 cm^{-1} del compuesto $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Un estudio preliminar por difracción de rayos X sobre monocristal indica que este compuesto es isoestructural a los demás compuestos de la serie $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$)¹⁴; cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial P21/n) y los parámetros de la celda unidad son: $a = 12.360 (5) \text{ \AA}$, $b = 21.405 (3) \text{ \AA}$, $c = 15.866 (7)$ y $\beta = 92.13 (5)^\circ$, muy similares a los encontrados en los otros compuestos de la mencionada serie¹⁵.

14.- (a) Evans, H. T.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2699-2705. (b) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1235-1241.

15.- (a) Evans, H. T.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2699-2705. (b) Weakley, T. J. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1235-1241.

TABLA VI.- Principales bandas (cm^{-1}) y sus asignaciones para el espectro I.R. de la sal $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

$\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	ASIGNACION
3440 (a)	$\nu_1 \text{ H}_2\text{O}$
1630 (i)	$\nu_2 \text{ H}_2\text{O}$
1040 (i) 980 (h)	P-O
945 (i)	W-O (1)
890 (i)	W-O-W (2)
760 (a)	W-O-W (3)

(a) = ancha, (i) = intensa, (h) = hombro.

(1).- Enlace de un átomo de W con un oxígeno terminal (no compartido con otros átomos de W),

(2).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten un vértice.

(3).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten una arista.

ESTUDIO MAGNÉTICO

El comportamiento magnético de una muestra policristalina del compuesto $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$ en el rango de temperaturas entre 2 y 200 K muestra un máximo de susceptibilidad alrededor de 16 K (ver figura 21), que es consistente con la presencia de interacciones antiferromagnéticas Mn-Mn en el seno del cluster. Por debajo de este máximo se observa un mínimo de χ_m a 7 K seguido por una divergencia a menores temperaturas. Esta variación indica la presencia de una impureza paramagnética de monómero de Mn.

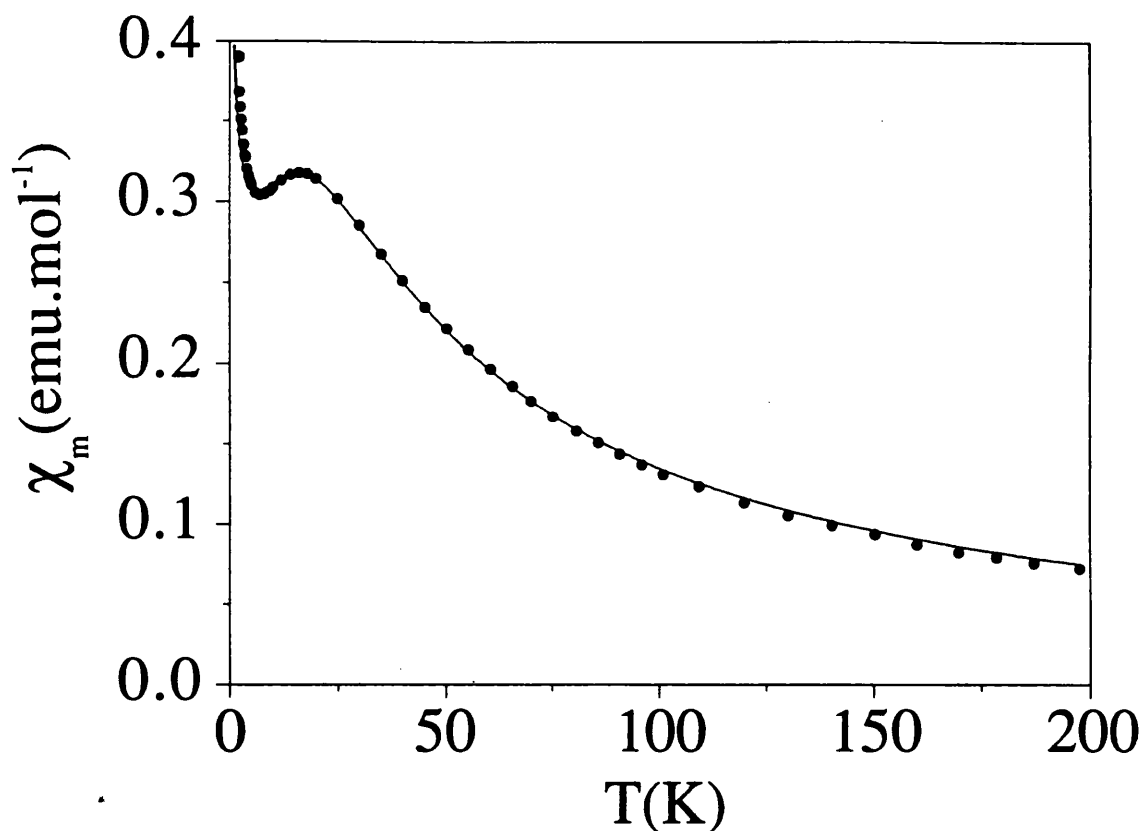


Figura 21.- Variación de χ_m frente a T para el compuesto $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$. La línea continua representa el mejor ajuste obtenido (ver texto).

Para interpretar este comportamiento hemos utilizado una expresión para la susceptibilidad de la forma:

$$\chi_m = (1-C) \chi_{cluster} + C \chi_{monómero} \quad (1)$$

donde (1-C) y C representan las fracciones molares del cluster tetranuclear de Mn y de la impureza paramagnética de monómero, respectivamente. La expresión de la susceptibilidad del cluster se obtiene por el método de Kambé descrito en el apéndice 1.

La impureza monomérica de Mn se supone que tiene un peso molecular similar al del cluster; su susceptibilidad obedece una ley de Curie: $\chi = C / (T - \theta)$.

Con la expresión (1) se han ajustado los datos experimentales. Se obtiene el siguiente conjunto de parámetros: $g = 1.95$, $J = -1.7 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.3 \text{ cm}^{-1}$ y $C = 0.019$, es decir, un 1.9 % de impureza paramagnética. Este conjunto de parámetros reproducen muy satisfactoriamente el comportamiento experimental para todo el rango de temperaturas estudiadas (ver línea continua en la figura 21).

Con estos parámetros podemos establecer el diagrama de niveles de energía. En este diagrama hay un total de 146 estados de spin. En la figura 22 tan sólo se representan los de menor energía. Como puede observarse el estado fundamental es un singlete de spin ($S = 0$) y el primer estado excitado es un triplete ($S = 1$) situado a unos 3.4 cm^{-1} del estado fundamental.

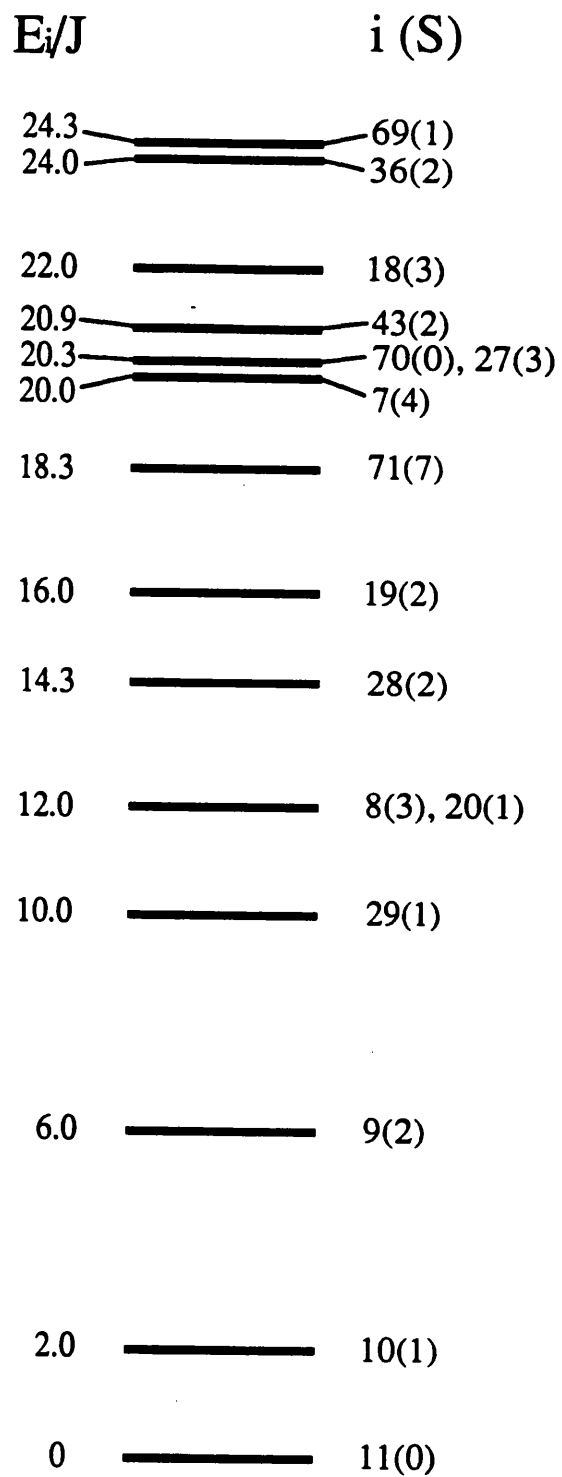


Figura 22.- Diagrama de niveles de energía de los distintos estados de spin para un tetramero de Mn(II) con $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 5/2$ para la relación $J'/J = 0.17$ (valor encontrado en el ajuste).

EXPERIMENTAL

SINTESIS

Se disuelven 0.2366 g (1.4 mmol) de $\text{Mn}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL de agua y se añaden 2 g (0.7 mmol) de $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$, preparado tal y como se describe en la introducción y secado durante dos horas a 140 °C. Se calienta suavemente hasta la total disolución de la sal precursora y se añaden 5 g de KCl a esta disolución naranja, con lo que se produce la aparición inmediata de un precipitado amarillo-naranja. Este precipitado se filtra y se dejan reposar sus aguas madres a temperatura ambiente. Tras aprox. dos semanas aparecen en esta disolución unos cristales cuadrados de color naranja-amarillo junto con un polvo cristalino de color naranja. Se recoge este precipitado y se recristaliza en unos 20 mL de agua caliente y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de unos días comienzan a aparecer unos cristales naranjas transparentes con forma de prisma rómbico. Se filtran estos cristales en un crisol con placa porosa y se dejan secar en corriente de aire durante unas horas. Los análisis de Mn y K parecen indicar que estos cristales son el derivado de Mn(II) de la serie $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$. (Calculado para $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 20 \text{H}_2\text{O}$: Mn = 4.02 %, K = 7.15 %; encontrado Mn = 3.90 %, K = 7.02 %).

DICUSION FINAL

En esta parte del trabajo hemos examinado las interacciones magnéticas presentes en los clusters polimetálicos encapsulados por los tungstofosfatos $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ en este caso) y $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{-12}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ en este caso), utilizando tanto técnicas termodinámicas (susceptibilidad magnética, magnetización) como espectroscópicas (R.S.E., I.N.S.). Las principales características magnéticas de estos clusters se resumen en la Tabla VII.

Cuando $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$ el cluster polimetálico puede formularse como M_4O_{16} . En esta serie, la rigidez impuesta por los ligandos tungstofosfato hace que el cluster tetranuclear mantenga una geometría rómbica centrosimétrica (simetría idealizada D_{2h}). De hecho, para los compuestos de estructura conocida ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ y Cu^{II}), las distancias intermetálicas y los ángulos M-O-M son muy similares, incluso para el de Cu^{II} , que presenta una elevada distorsión Jahn-Teller de los octaedros de coordinación (ver Tabla VIII). Estas características estructurales (distancias M-M y ángulos M-O-M) también se observan en el cluster triangular de Ni, a pesar de las diferencias encontradas en la estructura de la molécula de heteropolianión.

En todos los casos, los grupos tungstofosfato han garantizado un buen aislamiento magnético para estos clusters. Así, aunque todos ellos, a excepción del compuesto de Mn^{II} , presentan un estado fundamental magnético, las medidas de susceptibilidad magnética por encima de 4 K no han mostrado el efecto de las interacciones inter-cluster. Por debajo de 4 K, el efecto de las interacciones inter-cluster se deja sentir únicamente en los compuestos de Co^{II} (tanto en el derivado de Keggin como en el de Dawson-Wells), que son los que presentan un valor mayor del momento magnético en el estado fundamental.

TABLA VII.- Caracterización magnética de los clusters M_4O_{16} ($M = Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{II}$) y Ni_3O_{13} encapsulados entre polioxoaniones.

ANION (S_M)	INTERACCIONES DE CANJE (cm^{-1})*	SPIN DEL ESTADO FUNDAMENTAL	COMENTARIOS	REF.
$[Cu_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ $[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{-16}$ (1/2)	$J = -3.5$ $J' = -12.5$	1	- Canje isótropo - Frustración de spin - No se detectan interacciones inter-clusters	Art 1
$[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ (1/2)**	$J_{ } = 12^{***}$ $J'_{ } = 19$ $J_{\perp} / J_{ } \approx 0.6$	"2"	- Canje anisótropo - Interacciones AF inter-clusters	Art 1-2
$[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{-16}$ (1/2)**	$J_{ } \approx J'_{ } = 10.5$ $J_{\perp} / J_{ } \approx 0.4$	"2"	- Canje anisótropo - Interacciones AF inter-clusters	Art 1
$[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{38}H_2O]^{-7}$ (1)	$J = J' = 2.9$	3	- Canje isótropo - No se detectan interacciones inter-clusters	-
$[Ni_3(PW_9O_{34})_2]^{-12}$ (1)	$J = J' = 4.7$	3	- Canje isótropo - Interacciones AF inter-clusters ($\theta = -1.3$)	-
$[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ (5/2)	$J = -1.7$ $J' = -0.3$	0	- Canje isótropo - Frustración de spin - No se detectan interacciones inter-clusters	-

(*) J y J' son las interacciones M-M de los lados y la diagonal del rombo tetranuclear, respectivamente.

(**) $S = 1/2$ es el spin efectivo asociado al doblete de Kramers fundamental del Co(II) que se encuentra separado del primer doblete excitado por una energía del orden de $200 cm^{-1}$. En realidad, el ión Co(II) de alto spin en entorno octaédrico tiene un $S = 3/2$.

(***) A partir de medidas de difusión inelástica de neutrones.

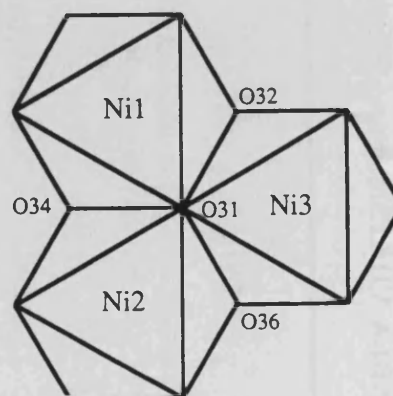
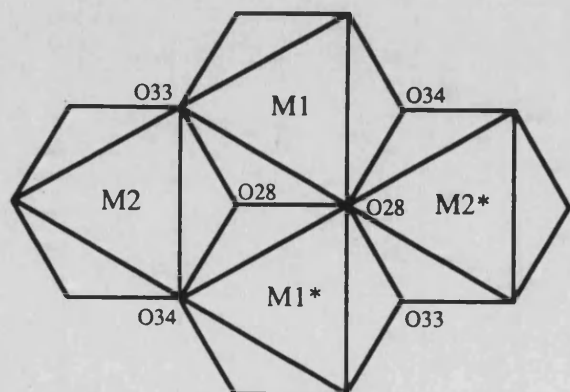
TABLA VIII.- Distancias y ángulos de enlace en clusters metálicos encapsulados en polioxometalatos.

	M-M (Å)	M-O-M (°)
M = Co(II)⁽¹⁾	1-2 = 2*-1 = 3.192 2-1* = 1*-2* = 3.164 1-1* = 3.305	1*-33-2* = 1-33-2 = 100.5 1-28-2 = 1*-28-2* = 93.7 1*-28-2 = 1-28-2* = 92.60 1-28-1* = 1*-28-1 = 97.04 1-34-2* = 1*-34-2 = 102.6
M = Cu(II)⁽¹⁾	1-2 = 2*-1 = 3.263 2-1* = 1*-2* = 3.246 1-1* = 3.087	1*-33-2* = 1-33-2 = 97.76 1-28-2 = 1*-28-2* = 89.32 1*-28-2 = 1-28-2* = 89.55 1-28-1* = 1*-28-1 = 97.57 1-34-2* = 1*-34-2 = 98.12
M = Zn(II)⁽²⁾	1-2 = 2*-1 = 3.248 2-1* = 1*-2* = 3.243 1-1* = 3.455	1*-33-2* = 1-33-2 = 99.61 1-28-2 = 1*-28-2* = 96.5 1*-28-2 = 1-28-2* = 94.84 1-28-1* = 1*-28-1 = 103.5 1-34-2* = 1*-34-2 = 101.2
M = Ni(II)⁽³⁾	Ni1-Ni2 = 3.178 Ni2-Ni3 = 3.177 Ni3-Ni1 = 3.172	Ni1-O31-Ni2 = 91.9 Ni1-O34-Ni2 = 100.4 Ni1-O31-Ni3 = 92.3 Ni1-O32-Ni3 = 101.0 Ni2-O31-Ni3 = 92.0 Ni2-O36-Ni3 = 100.7

(1) En el anión $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$. (2) En el anión $[Zn_4(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2]^{-10}$.

(3) En el anión $[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{38}H_2O]^{-7}$.

La numeración de los átomos en esta tabla corresponde a la de las figuras:



Las características anteriores han hecho que estas series sean sistemas magnéticos modelo para el estudio de las interacciones magnéticas de canje en clusters polimetálicos. La posibilidad de introducir en soportes estructurales muy similares a distintos iones magnéticos divalentes, ha permitido variar tanto el valor de los spins interaccionantes, como el signo y la naturaleza (anisotropía) de las interacciones de canje. Así, se ha encontrado que mientras en los clusters de Ni^{II} trinucleares y de Co^{II} tetranucleares las interacciones de canje son ferromagnéticas, para los clusters de Cu^{II} y Mn^{II} éstas son antiferromagnéticas.

Este resultado se puede racionalizar a partir de las características estructurales de los clusters y de la estructura electrónica de los iones magnéticos que los constituyen. Así, teniendo en cuenta que las interacciones de canje se producen predominantemente a través de los átomos de oxígeno del cluster que actúan como puente entre dos o más centros metálicos, y que los ángulos $\theta = \text{M-O-M}$ son próximos a 90° , una posible contribución ferromagnética estaría relacionada con la ortogonalidad de algunos de los orbitales magnéticos implicados.

En este sentido, para el caso del Ni^{II} un esquema similar al desarrollado por Ginsberg et al¹⁶ para clusters tetranucleares con estructura tipo cubano, pone de manifiesto que para cada par $\text{Ni}_1\text{-Ni}_2$ la mayoría de las vías de canje posibles son ferromagnéticas $\{d_{x^2-y^2}(\text{Ni}_1) - 2p(\text{O}) - e_g(\text{Ni}_2), d_{x^2-y^2}(\text{Ni}_1) - 2p(\text{O}) - t_{2g}(\text{Ni}_2), e_g(\text{Ni}_1) - 2s(\text{O}) - e_g(\text{Ni}_2)\}$; únicamente la vía de canje $e_g(\text{Ni}_1) - 2s(\text{O}) - t_{2g}(\text{Ni}_2)$ favorece un acoplamiento antiferromagnético. Esto explica que para los clusters de Ni formados por octaedros que comparten aristas, se toleren valores de $90 \pm 14^\circ$ antes de que los términos ferromagnéticos dejen de ser dominantes.

16.- Bertrand, J. A.; Ginsberg, A. P.; Kaplan, R. I.; Kirkwood, C. E.; Martin, R. L.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 240-246.

En el caso de los clusters de Co^{II} , además de las vías de supercanje anteriores (a través de los orbitales de tipo e_g), la geometría del cluster favorece la presencia de una vía de canje directo (a través de los orbitales de tipo t_{2g}). Este último mecanismo podría también favorecer un acoplamiento ferromagnético gracias a la degeneración orbital de este ión (ver artículo 1).

En el caso del Mn^{II} , los cinco orbitales d son magnéticamente activos de manera que las contribuciones ferromagnéticas procedentes de los orbitales e_g se encuentran ampliamente superadas por las antiferromagnéticas.

Finalmente, para el Cu^{II} la presencia de un único orbital magnético (generalmente del tipo $d_{x^2-y^2}$) da lugar a una situación en la cual pequeñas modificaciones en los entornos de coordinación y en los ángulos puente producen variaciones significativas en el solapamiento entre los dos orbitales magnéticos de los pares Cu-Cu, y por tanto, en la magnitud y el signo de la interacción de canje¹⁷. En este caso, la integral de solapamiento, S, es cero para valores del ángulo θ que dependen de la electronegatividad del grupo puente. Por ejemplo, para dímeros de Cu^{II} del tipo di- μ -hidroxo, se ha calculado que S es cero para $\theta = 92^\circ$. En esa situación, que se denomina de ortogonalidad accidental, la interacción de canje resultante es ferromagnética. Cuando S es diferente de cero la contribución antiferromagnética pasa a ser el factor dominante y la interacción de canje resultante es antiferromagnética. De este modo, en los dímeros de Cu^{II} del tipo di- μ -hidroxo se ha encontrado¹⁸ que las interacciones son antiferromagnéticas para $\theta > 97^\circ$.

En nuestros clusters de Cu^{II} , la contribución ferromagnética no parece compensar a la antiferromagnética, y por lo tanto las interacciones de canje resultantes,

17.- Kahn, O. *Struct. Bonding* 1987, 68, 89.

18.- Crawford, V. M.; Richardson, J. R.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2107.

aunque débiles, son antiferromagnéticas. El hecho de que la interacción de canje de la diagonal del rombo, J' , sea significativamente mayor que la de los lados del rombo, J , es consecuencia del mejor solapamiento entre los orbitales magnéticos (básicamente del tipo $d_{x^2-y^2}$) de los dos iones Cu(II) situados en la diagonal (numerados como Cu_2 y Cu_4 en la figura 1 del artículo 1), ya que éstos se dirigen hacia los dos átomos de oxígeno compartidos. A la vista de la distorsión axial de cada uno de los entornos de coordinación del Cu^{II} , se observa que los orbitales del tipo $d_{x^2-y^2}$ de átomos adyacentes de Cu(II) están mal orientados para solapar. Para explicar entonces el valor de J encontrado, hemos de suponer que el orbital magnético del ion Cu^{II} contiene una pequeña contribución del orbital d_{z^2} ; el débil acoplamiento antiferromagnético encontrado implica la interacción entre el orbital $d_{x^2-y^2}$ de un cobre y el orbital d_{z^2} del cobre adyacente, ya que ambos orbitales pueden solapar con los orbitales de un oxígeno puente común.

En relación con el espectro de energías de estos clusters magnéticos, un resultado interesante es el hecho de haber encontrado un estado fundamental triplete ($S = 1$) para los clusters de Cu^{II} , a pesar de que las cinco interacciones Cu-Cu de la entidad rómbica son antiferromagnéticas. Este resultado es consecuencia de la topología del cluster, que favorece una frustración de los spines. Así, desde el punto de vista magnético, estos clusters se pueden considerar formados por dos entidades triangulares que comparten un lado. Dado que las interacciones en este cluster son antiferromagnéticas, cada spin se encuentra bajo la influencia de dos spines vecinos que tienden a orientarlo en sentidos opuestos. En tal situación, el valor del spin en el estado fundamental puede ser intermedio entre el máximo ($S = 2$, en este caso) y el mínimo ($S = 0$); el que se establezca uno u otro dependerá de los valores relativos de las interacciones magnéticas individuales. Para nuestro sistema, la estabilización del estado con $S = 1$ se debe a que la interacción de la diagonal del rombo es significativamente mayor que la de los lados. El cluster de Mn^{II} también se puede considerar como frustrado ya que las cinco interacciones son antiferromagnéticas. En este caso, el estado fundamental es

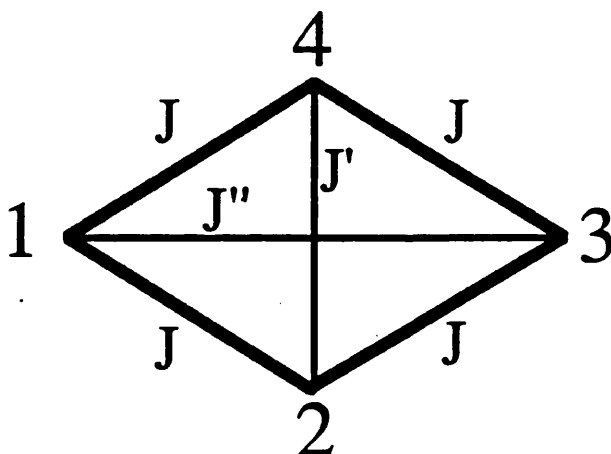
diamagnético (i.e., $S = 0$) debido a que la interacción antiferromagnética de la diagonal del rombo es débil comparada con la de los lados.

APENDICE 1

CALCULO DE LA EXPRESION DE LA ENERGIA DE LOS DISTINTOS ESTADOS DE SPIN PARA UN TETRAMERO CON GEOMETRIA ROMBICA Y UN TRIMERO CON GEOMETRIA TRIANGULAR.

1. TETRAMERO CON GEOMETRIA ROMBICA

El esquema de interacciones de canje en un cluster de geometría rómbica (simetría D_{2h}) es:



En este sistema el hamiltoniano de canje (isótropo) viene descrito por la ecuación:

$$H = - 2J [S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_1] - 2J' [S_2S_4] - 2J'' [S_1S_3] \quad (1)$$

El esquema de acoplamiento de Kambé dado en la ecuación (2) permite obtener la expresión de los valores propios del hamiltoniano de spin definido en (1).

$$S = S^* + S^+ \quad (2)$$

donde $S^* = S_1 + S_3$ y $S^+ = S_2 + S_4$

Así, tendremos:

$$\begin{aligned}
 S^2 &= (S^* + S^+)^2 = S^{*2} + S^{+2} + 2 S^* S^+ = \\
 &= S_1^2 + S_3^2 + 2 S_1 S_3 + S_2^2 + S_4^2 + 2 S_2 S_4 + 2 (S_1 + S_3) (S_2 + S_4) = \\
 &= S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + S_4^2 + 2S_1 S_3 + 2S_2 S_4 + 2S_1 S_2 + 2S_1 S_4 + 2S_2 S_3 + \\
 &2S_3 S_4
 \end{aligned}$$

Es decir,

$$S^2 = \sum_{i=1}^4 S_i^2 + 2 \sum_{i<j} S_i S_j \quad (3)$$

Con ello, el primer término de la ecuación (1) quedará:

$$- 2J [S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_4 S_1] = - J [S^2 - S^{*2} - S^{+2}] \quad (4)$$

De manera similar se puede demostrar que:

$$- 2J' [S_2 S_4] = - J' [S^{+2} - S_2^2 - S_4^2] \quad (5)$$

$$- 2J'' [S_1 S_3] = - J'' [S^{*2} - S_1^2 - S_3^2] \quad (6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4), (5) y (6) en el hamiltoniano (1):

$$H = -J[S^2 - S^{*2} - S^{+2}] - J' [S^{+2} - S_2^2 - S_4^2] - J'' [S^{*2} - S_1^2 - S_3^2] \quad (7)$$

Finalmente, como los operadores de spin de (7) conmutan con \mathbf{H} , es inmediato calcular las energías de los distintos estados de spin en función de S , S^* y S^+ :

$$\begin{aligned}
 E(S, S^*, S^+) &= -J[S(S+1) - S^*(S^*+1) - S^+(S^++1)] - J'[S^+(S^++1) - S_2(S_2+1) \\
 &- S_4(S_4+1)] - J'' [S^*(S^*+1) - S_1(S_1+1) - S_3(S_3+1)] \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$- S_4(S_4+1)] - J'' [S^*(S^*+1) - S_1(S_1+1) - S_3(S_3+1)] \quad (8)$$

Una vez conocidos los niveles de energía del cluster, la ecuación de Van Vleck permite calcular la expresión de la susceptibilidad magnética por mol de cluster:

$$\chi_m = \left(\frac{N_a g^2 \mu_B^2}{3k_B T} \right) \frac{\sum_i a_i \exp(-E_i / k_B T)}{\sum_i b_i \exp(-E_i / k_B T)} + N\alpha \quad (9)$$

donde a_i y b_i son coeficientes que se definen como:

$$a_i = 2 \sum_{j=0}^{S_i} (S_i - j)^2$$

$$b_i = 2 S_i + 1$$

Los distintos valores que S , S^* y S^+ pueden tomar se deducen de su definición (ecuación 2). En el caso de un tetrámero de Cu(II) ($S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2$), estos valores son:

$$S = |S^* + S^+| \dots |S^* - S^+|$$

$$S^* = 1, 0$$

$$S^+ = 1, 0$$

Las energías de los distintos estados, los valores de S , S^* y S^+ y el valor de los coeficientes a_i y b_i para los 6 estados de spin de un tetrámero de Cu(II) se muestran en la tabla IX.

Para el caso de un tetrámero de Mn(II) ($S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 5/2$), los valores de S , S^* y S^+ son:

$$S = |S^* + S^+| \dots |S^* - S^+|$$

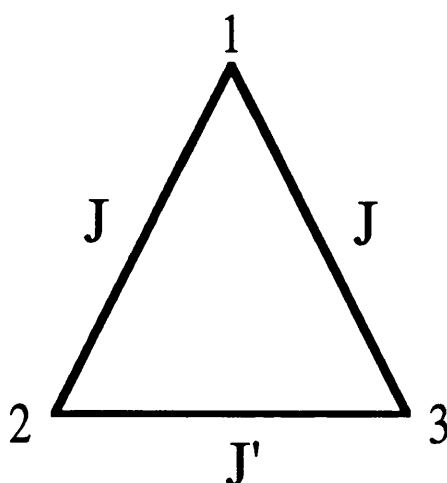
$$S^* = 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

$$S^+ = 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

Las energías de los distintos estados, los valores de S , S^* y S^+ y el valor de los coeficientes a_i y b_i para los 146 estados de spin de un tetrámero de Mn(II) se muestran en la tabla X.

2- TRIMERO CON GEOMETRÍA TRIANGULAR.

A la vista del esquema que considera todos los caminos posibles de canje en un cluster con geometría de triángulo isósceles:



El hamiltoniano que describe el canje entre metales en el cluster será:

$$H = -2J [S_1S_2 + S_2S_3] - 2J' [S_2S_3] \quad (1)$$

Si definimos: $S = S^* + S_1$ (2)

con $S^* = S_2 + S_3$, tendremos:

$$S^2 = (S_1 + S_2 + S_3)^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + 2S_1S_2 + 2S_2S_3 + 2S_1S_3$$

$$S^{*2} = (S_2 + S_3)^2 = S_2^2 + S_3^2 + 2S_2S_3$$

Con ello el primer término del hamiltoniano (1) se puede expresar como:

$$- J [2S_1S_2 + 2S_1S_3] = - J [S^2 - S^{*2} - S_1^2] \quad (3)$$

De manera similar se puede demostrar que:

$$- J' [2S_2S_3] = - J' [S^{*2} - S_2^2 - S_3^2] \quad (4)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3) y (4) en el hamiltoniano (1):

$$H = - J [S^2 - S^{*2} - S_1^2] - J' [S^{*2} - S_2^2 - S_3^2] \quad (5)$$

Como los operadores de spin de (5) conmutan con H , es inmediato deducir la expresión para calcular las energías de los distintos estados de spin en función de S y S^* :

$$E(S, S^*) = -J [S(S+1) - S^*(S^*+1) - 2] - J' [S^*(S^*+1) - 4] \quad (6)$$

Los distintos valores que S , S^* y S^+ pueden tomar se deducen de su definición (ecuación 2). En el caso de un trímero de Ni(II) ($S_1 = S_2 = S_3 = 1$), estos valores son:

$$S = |S^* + S_1|, \dots, |S^* - S_1|$$

$$S^* = 2, 1, 0$$

Las energías de los distintos estados, los valores de S y S^* y el valor de los coeficientes a_i y b_i para los 7 estados de spin de un trímero de Cu(II) se muestran en la tabla XI.

TABLA IX. Energías de los distintos estados de spin para un tetrámero de Cu(II) con

$$S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2.$$

i	S ⁺	S*	S	a _i	b _i	E (S, S*, S ⁺)
1	1	1	2	10	5	-2J - J'/2
2	1	1	1	6	3	2J - J'/2
3	1	1	0	0	1	4J - J'/2
4	1	0	1	6	3	3J'/2
5	0	1	1	6	3	- J'/2
6	0	0	0	0	1	3J'/2

TABLA XI. Energías de los distintos estados de spin para un trímero de Ni (II) con S₁

$$= S_2 = S_3 = 1.$$

i	S	S*	a _i	b _i	E (S, S*)
1	3	2	28	7	-4J - 2J'
2	2	2	10	5	2J - 2J''
3	1	2	2	3	6J - 2J'
4	2	1	10	5	-2J + 2J'
5	1	1	2	3	2J + 2J'
6	0	1	0	1	2J'
7	1	0	2	3	4J'

TABLA X. Energías de los distintos estados de spin para un tetrámero de Mn(II) con S_1

$$= S_2 = S_3 = S_4 = 5/2.$$

i	S ⁺	S*	S	a _i	b _i	C ₁	C ₂	C ₃
1	5	5	10	2310	21	-50	-12.5	-12.5
2	5	5	9	1710	19	-30	-12.5	-12.5
3	5	5	8	1224	17	-12	-12.5	-12.5
4	5	5	7	840	15	4	-12.5	-12.5
5	5	5	6	546	13	18	-12.5	-12.5
6	5	5	5	330	11	30	-12.5	-12.5
7	5	5	4	180	9	40	-12.5	-12.5
8	5	5	3	84	7	48	-12.5	-12.5
9	5	5	2	30	5	54	-12.5	-12.5
10	5	5	1	6	3	58	-12.5	-12.5
11	5	5	0	0	1	60	-12.5	-12.5
12	5	4	9	1710	19	-40	-12.5	-2.5
13	5	4	8	1224	17	-22	-12.5	-2.5
14	5	4	7	840	15	-6	-12.5	-2.5
15	5	4	6	546	13	8	-12.5	-3
16	5	4	5	330	11	20	-12.5	-2.5
17	5	4	4	180	9	30	-12.5	-2.5
18	5	4	3	84	7	38	-12.5	-2.5
19	5	4	2	30	5	44	-12.5	-2.5
20	5	4	1	6	3	48	-12.5	-2.5
21	4	5	9	1710	19	-40	-2.5	-12.5
22	4	5	8	1224	17	-22	-2.5	-12.5
23	4	5	7	840	15	-6	-2.5	-12.5
24	4	5	6	546	13	8	-2.5	-12.5
25	4	5	5	330	11	20	-2.5	-12.5
26	4	5	4	180	9	30	-2.5	-12.5
27	4	5	3	84	7	38	-2.5	-12.5
28	4	5	2	30	5	44	-2.5	-12.5
29	4	5	1	6	3	48	-2.5	-12.5
30	5	3	8	1224	17	-30	-12.5	5.5
31	5	3	7	840	15	-14	-12.5	5.5
32	5	3	6	546	13	0	-12.5	5.5
33	5	3	5	330	11	12	-12.5	5.5
34	5	3	4	180	9	22	-12.5	5.5
35	5	3	3	84	7	30	-12.5	5.5
36	5	3	2	30	5	36	-12.5	5.5
37	3	5	8	1224	17	-30	5.5	-12.5
38	3	5	7	840	15	-14	5.5	-12.5
39	3	5	6	546	13	0	5.5	-12.5
40	3	5	5	330	11	12	5.5	-12.5
41	3	5	4	180	9	22	5.5	-12.5
42	3	5	3	84	7	30	5.5	-12.5
43	3	5	2	30	5	36	5.5	-12.5
44	5	2	7	840	15	-20	-12.5	11.5
45	5	2	6	546	13	-6	-12.5	11.5

46	5	2	5	330	11	6	-12.5	11.5
47	5	2	4	180	9	16	-12.5	11.5
48	5	2	3	84	7	24	-12.5	11.5
49	2	5	7	840	15	-20	11.5	-12.5
50	2	5	6	546	13	-6	11.5	-12.5
51	2	5	5	330	11	6	11.5	-12.5
52	2	5	4	180	9	16	11.5	-12.5
53	2	5	3	84	7	24	11.5	-12.5
54	5	1	6	546	13	-10	-12.5	15.5
55	5	1	5	330	11	2	-12.5	15.5
56	5	1	4	180	9	12	-12.5	15.5
57	1	5	6	546	13	-10	15.5	-12.5
58	1	5	5	330	11	2	15.5	-12.5
59	1	5	4	180	9	12	15.5	-12.5
60	5	0	5	330	11	0	-12.5	17.5
61	0	5	5	330	11	0	17.5	-12.5
62	4	4	8	1224	17	-32	-2.5	-2.5
63	4	4	7	840	15	-16	-2.5	-2.5
64	4	4	6	546	13	-2	-2.5	-2.5
65	4	4	5	330	11	10	-2.5	-2.5
66	4	4	4	180	9	20	-2.5	-2.5
67	4	4	3	84	7	28	-2.5	-2.5
68	4	4	2	30	5	34	-2.5	-2.5
69	4	4	1	6	3	38	-2.5	-2.5
70	4	4	0	0	1	40	-2.5	-2.5
71	4	3	7	840	15	-24	-2.5	5.5
72	4	3	6	546	13	-10	-2.5	5.5
73	4	3	5	330	11	2	-2.5	5.5
74	4	3	4	180	9	12	-2.5	5.5
75	4	3	3	84	7	20	-2.5	5.5
76	4	3	2	30	5	26	-2.5	5.5
77	4	3	1	6	3	30	-2.5	5.5
78	3	4	7	840	15	-24	5.5	-2.5
79	3	4	6	546	13	-10	5.5	-2.5
80	3	4	5	330	11	2	5.5	-2.5
81	3	4	4	180	9	12	5.5	-2.5
82	3	4	3	84	7	20	5.5	-2.5
83	3	4	2	30	5	26	5.5	-2.5
84	3	4	1	6	3	30	5.5	-2.5
85	4	2	6	546	13	-16	-2.5	11.5
86	4	2	5	330	11	-4	-2.5	11.5
87	4	2	4	180	9	6	-2.5	11.5
88	4	2	3	84	7	14	-2.5	11.5
89	4	2	2	30	5	20	-2.5	11.5
90	2	4	6	546	13	-16	11.5	-2.5
91	2	4	5	330	11	-4	11.5	-2.5
92	2	4	4	180	9	6	11.5	-2.5
93	2	4	3	84	7	14	11.5	-2.5
94	2	4	2	30	5	20	11.5	-2.5
95	4	1	5	330	11	-8	-2.5	15.5
96	4	1	4	180	9	2	-2.5	15.5
97	4	1	3	84	7	10	-2.5	15.5
98	1	4	5	330	11	-8	15.5	-2.5
99	1	4	4	180	9	2	15.5	-2.5

100	1	4	3	84	7	10	15.5	-2.5
101	4	0	4	180	9	0	-2.5	17.5
102	0	4	4	180	9	0	17.5	-2.5
103	3	3	6	546	13	-18	5.5	5.5
104	3	3	5	330	11	-6	5.5	5.5
105	3	3	4	180	9	4	5.5	5.5
106	3	3	3	84	7	12	5.5	5.5
107	3	3	2	30	5	18	5.5	5.5
108	3	3	1	6	3	22	5.5	5.5
109	3	3	0	0	1	24	5.5	5.5
110	3	2	5	330	11	-12	5.5	11.5
111	3	2	4	180	9	-2	5.5	11.5
112	3	2	3	84	7	6	5.5	11.5
113	3	2	2	30	5	12	5.5	11.5
114	3	2	1	6	3	16	5.5	11.5
115	2	3	5	330	11	-12	11.5	5.5
116	2	3	4	180	9	-2	11.5	5.5
117	2	3	3	84	7	6	11.5	5.5
118	2	3	2	30	5	12	11.5	5.5
119	2	3	1	6	3	16	11.5	5.5
120	3	1	4	180	9	-6	5.5	15.5
121	3	1	3	84	7	2	5.5	15.5
122	3	1	2	30	5	8	5.5	15.5
123	1	3	4	180	9	-6	15.5	5.5
124	1	3	3	84	7	2	15.5	5.5
125	1	3	2	30	5	8	15.5	5.5
126	3	0	3	84	7	0	5.5	17.5
127	0	3	3	84	7	0	17.5	5.5
128	2	2	4	180	9	-8	11.5	11.5
129	2	2	3	84	7	0	11.5	11.5
130	2	2	2	30	5	6	11.5	11.5
131	2	2	1	6	3	10	11.5	11.5
132	2	2	0	0	1	12	11.5	11.5
133	2	1	3	84	7	-4	11.5	15.5
134	2	1	2	30	5	2	11.5	15.5
135	2	1	1	6	3	6	11.5	15.5
136	1	2	3	84	7	-4	15.5	11.5
137	1	2	2	30	5	2	15.5	11.5
138	1	2	1	6	3	6	15.5	11.5
139	2	0	2	30	5	0	11.5	17.5
140	0	2	2	30	5	0	17.5	11.5
141	1	1	2	30	5	-2	15.5	15.5
142	1	1	1	6	3	2	15.5	15.5
143	1	1	0	0	1	4	15.5	15.5
144	1	0	1	6	3	0	15.5	17.5
145	0	1	1	6	3	0	17.5	15.5
146	0	0	0	0	1	0	17.5	17.5

La energía de los distintos estados de spin se da por medio de los coeficientes C_1 , C_2 y

$$C_3 \text{ de la ecuación: } E(S, S^*, S^+) = C_1J + C_2J' + C_3J''.$$

CAPITULO 3

*UTILIZACION DE LOS POLIOXOANIONES COMO
COMPONENTES INORGANICOS EN SALES
RADICALES DE DADORES ORGANICOS π -
ELECTRONICOS DEL TIPO TTF (TETRATIO-
FULVALENO).*

3.- UTILIZACION DE LOS POLIOXOANIONES COMO COMPONENTES INORGANICOS EN SALES RADICALES DE DADORES ORGANICOS π - ELECTRONICOS DEL TIPO TTF (TETRATIO- FULVALENO).

3.1.- INTRODUCCION

Una de las aplicaciones más prometedoras de los heteropolianiones es en ciencia de materiales. A la vista de la capacidad de estos clusters para aceptar electrones y para mantener su estructura tanto en estado sólido como en disolución, cabe la posibilidad de utilizarlos como componentes inorgánicos de sales de transferencia de carga (de fórmula D^+A^- , donde D representa un dador π -electrónico y A un aceptor), o simplemente en sales de cationes radicalarios (de fórmula D^+Y^- , donde Y representa un anión inorgánico). Para la gran mayoría de compuestos conocidos tanto D como A representan moléculas orgánicas, e Y un anión inorgánico simple de carga pequeña (del tipo ClO_4^- , I_3^- , ICl_2^- , $AuCl_2^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SCN^- , etc.). El interés de este tipo de materiales moleculares está relacionado con las propiedades eléctricas que presentan, por ejemplo, conductividad o superconductividad (una discusión sobre las características generales de estos compuestos se presenta en el apartado siguiente).

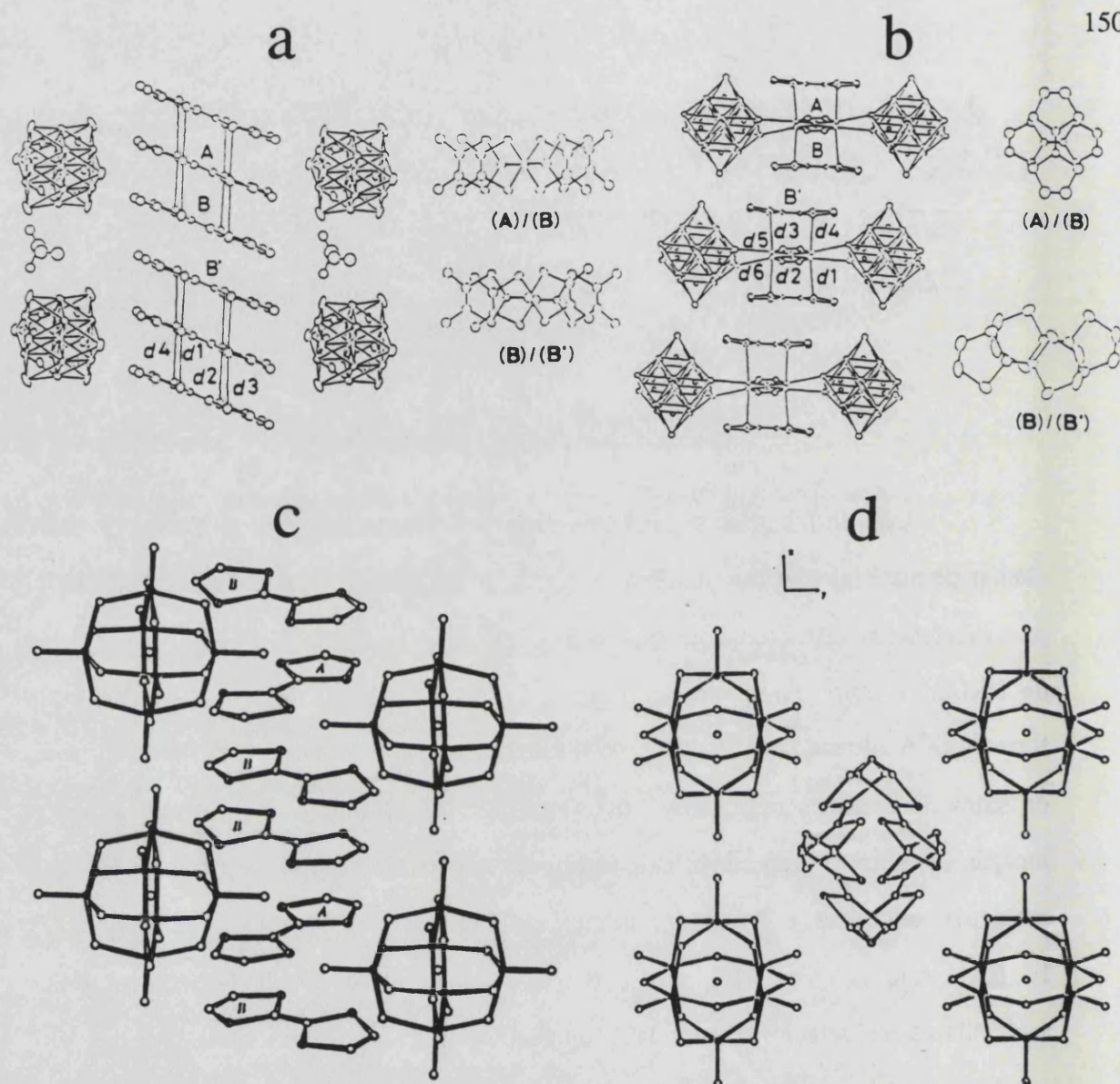


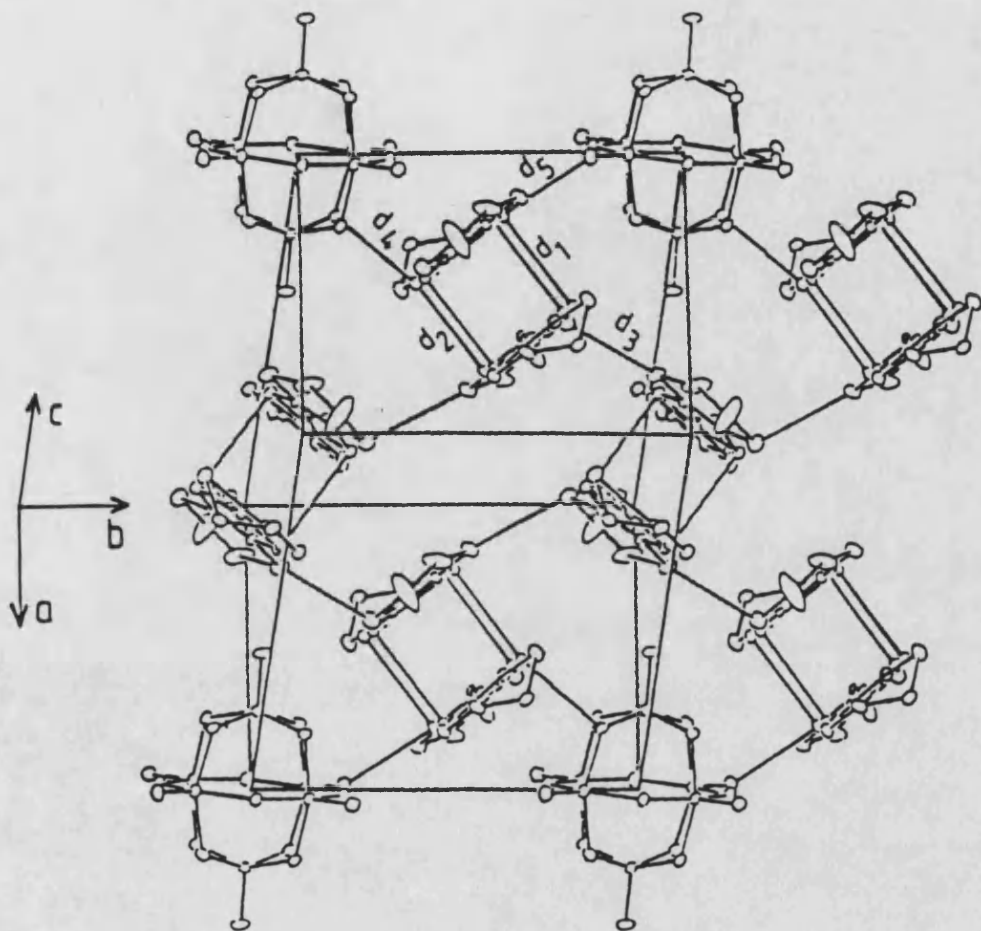
Figura 23.- Algunas estructuras encontradas en sales radicales formadas con polioxometalatos diamagnéticos $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{-2}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) y dadores orgánicos de la familia del TTF: (a) $(\text{TMTSF})_3\text{W}_6\text{O}_{19}$ (ref. 19) (b) $(\text{TMTSF})_3\text{W}_6\text{O}_{19}$ (ref. 19) (c) $(\text{TTF})_3\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (ref. 20) (d) $(\text{TTF})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (ref. 20) (e) $(\text{BEDT-TTF})_2\text{M}_6\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) (ref. 21)

19.- Triki, S.; Ouahab, L.; Pandiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068.

20.- Bellito, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, 173, 143.

21.- Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J. M. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 645.

e



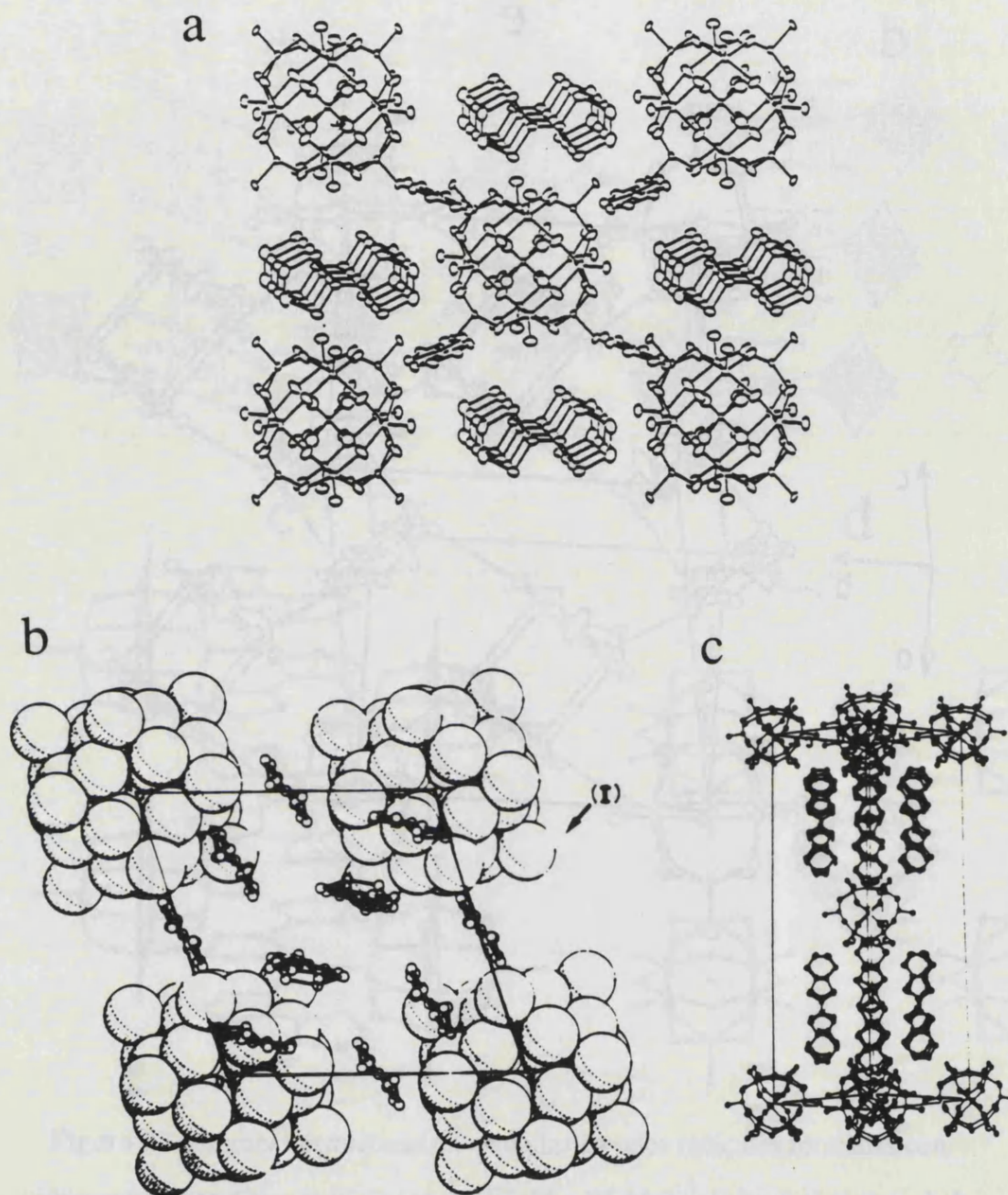


Figura 24.- Algunas estructuras encontradas en sales radicales formadas con polioxometalatos diamagnéticos $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$ ($M = W, Mo$; $X = P, Si$) y dadores orgánicos de la familia del TTF: (a) $(TTF)_6[XM_{12}O_{40}][C_2H_5)_4N]$ ($M = W, Mo$; $X = P, Si$) (ref. 22) (b) y (c) $(BEDT-TTF)_8[SiW_{12}O_{40}]$ (ref. 23).

22.- (a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* **1988**, *307*, 749. (b) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Pena, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synt. Met.* (en prensa).

La utilización de los heteropolianiones como componentes inorgánicos de este tipo de materiales es muy reciente. Las primeras referencias son del año 1988²⁴. Estos autores parten de polioxometalatos simples y diamagnéticos, como por ejemplo M_6O_{19} y $XM_{12}O_{40}$ ($M = W, Mo$; $X = P, Si$), con la finalidad de obtener sales en las cuales tanto el fragmento orgánico como el inorgánico sean capaces de estabilizar un estado de valencia mixta, que es uno de los pre-requisitos para la deslocalización electrónica y, por tanto, para la conductividad eléctrica. Las estructuras de los compuestos encontrados se representan en las figuras 23 y 24.

El carácter mixto orgánico-inorgánico de estos materiales se traduce en una dualidad entre la tendencia de los radicales orgánicos catiónicos para dar un apilamiento monodimensional, y la de los polianiones inorgánicos para dar estructuras compactas derivadas de redes iónicas simples (del tipo CsCl o perovskita, por ejemplo). Este hecho hace que frecuentemente coexistan en la misma estructura radicales orgánicos rodeando al polianión, y radicales orgánicos apilados en grupos discretos o formando cadenas infinitas (ver figuras 23 y 24).

Una posibilidad interesante de los heteropolianiones que todavía no ha sido explotada es la de utilizarlos como componente magnética de las sales radicales. Por el momento no se conoce nada sobre sistemas moleculares que combinen altas conductividades con grandes momentos magnéticos. Como hemos visto en la parte

23.- Davidson, A.; Boubekeur, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

24.- (a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* **1988**, 307, 749. (b) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Pena, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synt. Met.* (en prensa). (c) Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J. M. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 645. (d) Triki, S.; Ouahab, L.; Pandiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068. (e) Bellito, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, 173, 143. (f) Davidson, A.; Boubekeur, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

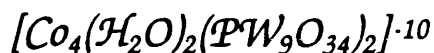
precedente de este trabajo, los clusters heteropolianiónicos presentan frecuentemente un estado fundamental de alto spin. La combinación de estos fragmentos magnéticos con un sistema orgánico conductor podría conducir a nuevos materiales con propiedades inéditas procedentes de dicha asociación. Podríamos por ejemplo imaginar la aparición de nuevas interacciones magnéticas cooperativas en el material como consecuencia de la conexión entre los clusters gracias al sistema orgánico (a través de una transferencia de carga anión-cación, o mediante un mecanismo de canje oscilante del tipo RKKY²⁵).

En este contexto, nuestro interés se ha centrado en la síntesis de sales radicales formadas por TTF y TMTTF, y polianiones magnéticos del tipo $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ y $[NiMo_6O_{24}H_6]^{-4}$. De la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ se ha elegido el cluster de Co porque es el que presenta el estado fundamental con mayor momento magnético y mayor anisotropía. Examinaremos aquí la síntesis y caracterización magnética de las sales que se obtienen con este anión y los dadores orgánicos TTF y TMTTF. Asimismo, el heteropolianión $[NiMo_6O_{24}H_6]^{-4}$ se ha elegido pensando en que su planaridad debe facilitar el apilamiento de las moléculas de radical. Al intentar preparar la sal de tetrabutilamonio de este anión se obtuvo el anión diamagnético $[Mo_8O_{26}]^{-4}$. Examinaremos aquí la síntesis y caracterización estructural de la sal obtenida con este anión y TTF.

25.- Crangle, J. "*The Magnetic Properties of Solids*", Arnold Publishers: London, 1977, pag. 97.

3.2.- RESULTADOS Y DISCUSION

A.- SALES RADICALES CON EL ANION



PROCEDIMIENTO DE SINTESIS

La síntesis de estas sales supone la oxidación electroquímica a intensidad constante (aprox. 1 μA) del dador orgánico en presencia del polioxoanión. Esta oxidación se lleva a cabo en disolventes orgánicos capaces de disolver al TTF y TMTTF (acetonitrilo, diclorometano, tricloroetano, etc.). Con el fin de que el polioxoanión sea soluble en el medio de reacción, se prepara previamente la sal de tetrabutilamonio (TBA^+) de dicho anión.

La síntesis de la sal de TBA^+ del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ se realiza mediante metátesis de la sal potásica o bien por la formación in situ del anión y su posterior precipitación al añadir exceso de TBA^+ . Los intentos de purificación de estas sales por recristalización en acetonitrilo conducen a sales cuyo contenido en Co(II) es siempre menor del esperado. El espectro I.R. de esta sal es muy similar al de la sal potásica (figura 25) (tabla XII), lo que está de acuerdo con la presencia del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ en la sal de TBA^+ . Sin embargo, aparte de las bandas características P-O, se observa también la presencia de un pico a 1165 cm^{-1} . Este pico ya fue observado en el espectro I.R. de la sal sódica del precursor $\text{B-}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ (tabla I) y es característico de un enlace doble $\text{P}=\text{O}$. Este resultado, junto con el análisis de Co(II) , sugiere que en la sal de TBA^+ obtenida, aparte del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$, también está presente el anión precursor $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$. El pico de 1165 cm^{-1} se mantiene en los espectros I.R. de estas sales después de sucesivas recristalizaciones, lo cual muestra la imposibilidad de eliminar el anión $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ con este procedimiento.

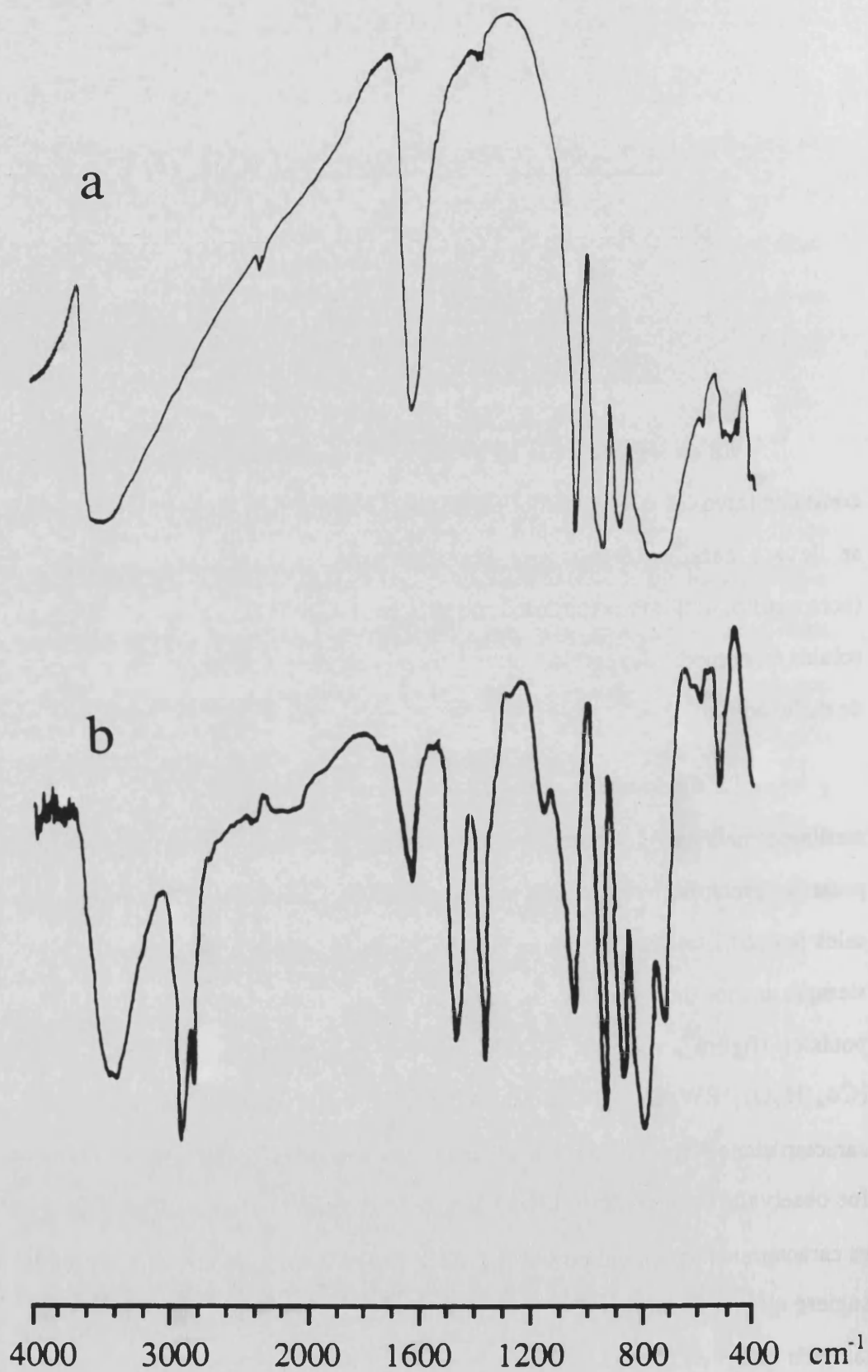


Figura 25.- Espectro I.R. entre 4000 y 400 cm^{-1} de la sal

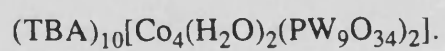


TABLA XII. Recopilación de las principales bandas (cm^{-1}) y sus asignaciones para los espectros I.R. de las sales de TBA^+ y K^+ del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$.

TBA ⁺	K ⁺	ASIGNACION
3427 (a)	3440 (a)	$\nu_1 \text{ H}_2\text{O}$
2961 (i)		C-H st.
2874		
1629 (i)	1624 (i)	$\nu_2 \text{ H}_2\text{O}$
1479 (i)		-CH ₂ δ -CH ₃ δ_{as} .
1384 (i)		-CH ₃ δ_{sl} .
1165		P=O
1100 (h)		
1056 (i)	1038 (i) 980 (h)	P-O
955 (i)	941 (i)	W-O (1)
887 (i)	884 (i)	W-O-W (2)
819 (i)		W-O-W (3)
733 (i)	775 (a)	

(a) = ancha, (i) = intensa, (h) = hombro.

(1).- Enlace de un átomo de W con un oxígeno terminal (no compartido con otros átomos de W).

(2).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten un vértice.

(3).- Enlace W-O-W entre átomos de W que pertenecen a octaedros que comparten una arista.

La oxidación electroquímica de TTF en presencia de esta sal conduce a la deposición de un sólido negro sobre el ánodo de la celda que se recoge al cabo de cinco semanas (ver tabla XIII). Los análisis de C, H, S y Co son consistentes con una formulación de este sólido como $(\text{TTF})_{12}(\text{TBA})[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2][\text{PW}_9\text{O}_{34}].6\text{H}_2\text{O}$ (compuesto I) (ver tabla XIV). Con esta formulación la carga negativa de los aniones asciende a -19. Esta carga debe ser neutralizada con 12 moléculas de TTF y una de TBA^+ . Esto supone que los 12 TTF deben soportar una carga de +18, lo que nos llevaría a

postular la presencia de dicaciones TTF^{+2} (además de los cationes TTF^+ y de moléculas neutras TTF^0 que deben existir de acuerdo con los resultados espectroscópicos)²⁶. Esta suposición está apoyada por los datos de I.R., que muestran que la banda del modo agv_3 ($\text{C}=\text{C}$ central) aparece a energías inferiores a 1400 cm^{-1} , lo que es indicativo de la existencia de grados de ionicidad superiores a la unidad²⁷. De cualquier manera, no podemos excluir la posibilidad de que en el sólido haya algún catión Na^+ proveniente de la sal $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ²⁸.

La oxidación electroquímica de TMTTF , en las mismas condiciones que las empleadas en la síntesis anterior (ver tabla XIII) conduce a un sólido que puede formularse como $(\text{TMTTF})_4(\text{TBA})_{0.25}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ (compuesto II) a partir de los resultados de los análisis de C, H, S y Co (ver tabla XIV). En este caso la carga del anión es de -10. Por ello, necesitamos postular la existencia de dicaciones TMTTF^{+2} , al igual que en la sal anterior. Aún así, la carga negativa no quedaría neutralizada, lo que hace necesario que consideremos también la presencia de iones Na^+ , máxime si tenemos en cuenta que los resultados espectroscópicos y magnéticos sugieren que en este compuesto la mayor parte de los dadores orgánicos se encuentran como TMTTF^+ .

26.- Aunque el grado de ionicidad de las moléculas de TTF suele variar entre 0 y +1, también se han citado ejemplos en los cuales este grado de ionicidad llega hasta +2. Ver, por ejemplo, Siedle, R. en "*Extended Linear Chains Compounds*", Vol 2, Miller, J. S. ed. 1982, 469-487.

27.- Umland, T. C.; Allie, S.; Kuhlmann, T.; Coppens, P. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 6456-6460.

28.- En este sentido, se ha descrito la capacidad de estos aniones para actuar como criptandos de los iones alcalinos. Ver, por ejemplo, Pope, M. T.; "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*" Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1983, pag. 98.

TABLA XIII.- Condiciones de síntesis de las sales radicales.

COMPUESTO	ANION CONCENTRACION DISOLVENTE	CATION CONCENTRACION DISOLVENTE	I (μ A)	TIEMPO
(TTF) ₇ [Mo ₈ O ₂₆]	TBA ₄ [Mo ₈ O ₂₆] 5.10 ⁻³ M / CH ₃ CN	TTF 10 ⁻² M / CH ₂ Cl ₂	1 μ A	2 semanas
(I)	CoK 10 ⁻³ M / CH ₃ CN	TTF 10 ⁻² M / CH ₂ Cl ₂	1 μ A	5 semanas
(II)	CoK 10 ⁻³ M / CH ₃ CN	TMTTF 5.10 ⁻³ M / CH ₂ Cl ₂	1 μ A	6 semanas

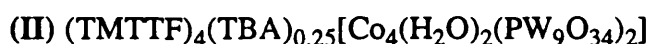
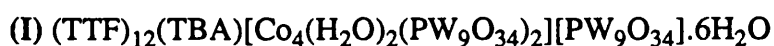
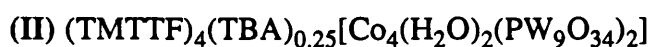
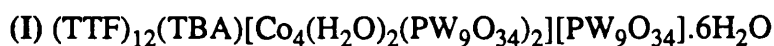


TABLA XIV.- Resultados de los análisis de C, H, S y Co. (Entre paréntesis se dan los valores calculados para las fórmulas propuestas en el texto)

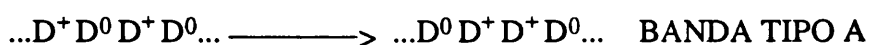
COMPUESTO	% C	% H	% S	% Co
(I)	10.48 (10.79)	1.025 (1.02)	15.09 (15.70)	2.26 (2.40)
(II)	8.98 (8.94)	1.18 (1.18)	8.42 (8.67)	3.93 (3.99)



ESTUDIO ESPECTROSCOPICO

Los espectros UV-VIS. de ambas sales se muestran en la figura 26. Para el compuesto I se observa una banda ancha y poco intensa hacia 1500 nm (aprox. 6660 cm⁻¹), otra más intensa a unos 780 nm (aprox. 12800 cm⁻¹) y una tercera banda muy

estrecha que aparece a unos 500 nm (aprox. 20000 cm⁻¹). El espectro UV-VIS. del compuesto II muestra tan sólo dos bandas, una a 780 nm (aprox. 12800 cm⁻¹) y otra a 510 nm (aprox. 19600 cm⁻¹). La banda de más baja energía, que aparece tan sólo en el compuesto I, es la llamada banda A y corresponde a una transferencia electrónica entre dos moléculas vecinas de TTF cargadas parcialmente. Esta banda es, pues, la característica de un estado de valencia mixta en las moléculas del dador orgánico²⁹:



La ausencia de esta banda en el compuesto II elimina la posibilidad de un estado de valencia mixta en el TMTTF.

En el compuesto I la banda A aparece a muy alta en energía, lo que indica que posiblemente éste sea aislante³⁰, ya que, generalmente, cuanto menor es la energía a la que aparece dicha banda, mayor es la conductividad eléctrica que exhibe este tipo de sales radicales³¹.

La banda que se observa en ambos espectros situada hacia 780 nm es la denominada banda B y corresponde a la transferencia de carga entre moléculas del dador totalmente ionizadas³²:



29.- Torrance, J. A.; Scott, B. A.; Kaufman, F. B. *Sol. Stat. Comm.* **1975**, *17*, 1369.

30.- De hecho, las medidas de conductividad sobre una pastilla de polvo prensado de 2.125 mm de longitud y 0.125 mm de espesor, indican que la resistencia a temperatura ambiente es del orden de 10¹² Ω, y aumenta al disminuir la temperatura.

31.- (a) Mazundar, S.; Soos, G. *Phys. Rev. B*, **1981**, *23*, 2810. (b) Garrigou-Lagrange, C.; Rózanski, S. A.; Kurmoo, M.; Pratt, F. L.; Macéno, G.; Delhaes, P.; Lequan, M.; Lequan, R. M. *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 481-485. (c) Macéno, G.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P.; Bechtel, F.; Bravic, G.; Gaultier, J.; Lequan, M.; Lequan, R. M. *Synthetic Metals* **1988**, B57-B64.

32.- (a) Torrance, J. A.; Scott, B. A.; Kaufman, F. B. *Sol. Stat. Comm.* **1975**, *17*, 1369. (b) Torrance, J. B.; Scot, B. A.; Welber, F. B. *Phys. Rev B* **1979**, *19*, 730.

En el compuesto I encontramos que la banda B es más intensa que la A, por lo que cabe esperar que el número de moléculas de TTF totalmente ionizadas sea mayor que el de moléculas con estado de valencia mixta.

Finalmente la banda observada hacia 500 nm, denominada banda C, proviene de excitaciones intramoleculares típicas de estos dadores orgánicos³³.

Los espectros I.R. de ambas sales se muestran en la figura 27 y las principales bandas y sus asignaciones pueden verse en la tabla XV. La presencia de TTF {TMTTF} queda evidenciada claramente por la banda a 3072 cm^{-1} {3115 cm^{-1} } correspondiente a las vibraciones de los enlaces C-H, así como por las bandas a 1382, 1352 y 489 cm^{-1} {1399, 1355 y 507 cm^{-1} } correspondientes a modos de vibración de los enlaces C=C central y S-C central³⁴. Las dos bandas que aparecen hacia 1390 y 1350 cm^{-1} se pueden asignar al modo de vibración agv_3 del enlace C=C central. El hecho de que aparezcan dos bandas se puede correlacionar con la presencia de dos tipos diferentes de moléculas del dador. Estas dos bandas son de intensidades parecidas en el compuesto II, mientras que en el compuesto I la banda observada a 1352 cm^{-1} es significativamente más intensa que la que se observa a 1382 cm^{-1} . Tal diferencia puede indicar que los dos tipos de moléculas se hallan en semejante proporción en el compuesto II, mientras que ésta debe ser muy diferente para el compuesto I. Por otra parte, las tres bandas correspondientes a los enlaces C=C central y C-S aparecen a energías más bajas en las sales de TTF. Esta diferencia se debe a que en el compuesto de TTF dichas modos de

33.- Tanaka, J.; Tanaka, M.; Kawai, T.; Takabe, T.; Maki, O. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1976**, *49*, 2358.

34.- (a) Garrigou-Lagrange, C.; Rózanski, S. A.; Kurmoo, M.; Pratt, F. L.; Macéno, G.; Delhaes, P.; Lequan, M.; Lequan, R. M. *Solid State Commun.* **1988**, *67*, 481-485.
(b) Macéno, G. Tesis Doctoral. Universidad de Burdeos, **1988**.

vibración se acoplan con la banda electrónica A³⁵ (ver espectros UV-VIS.), mientras que en la sal de TMTTF el acoplamiento sólo se puede producir con la banda electrónica de tipo B.

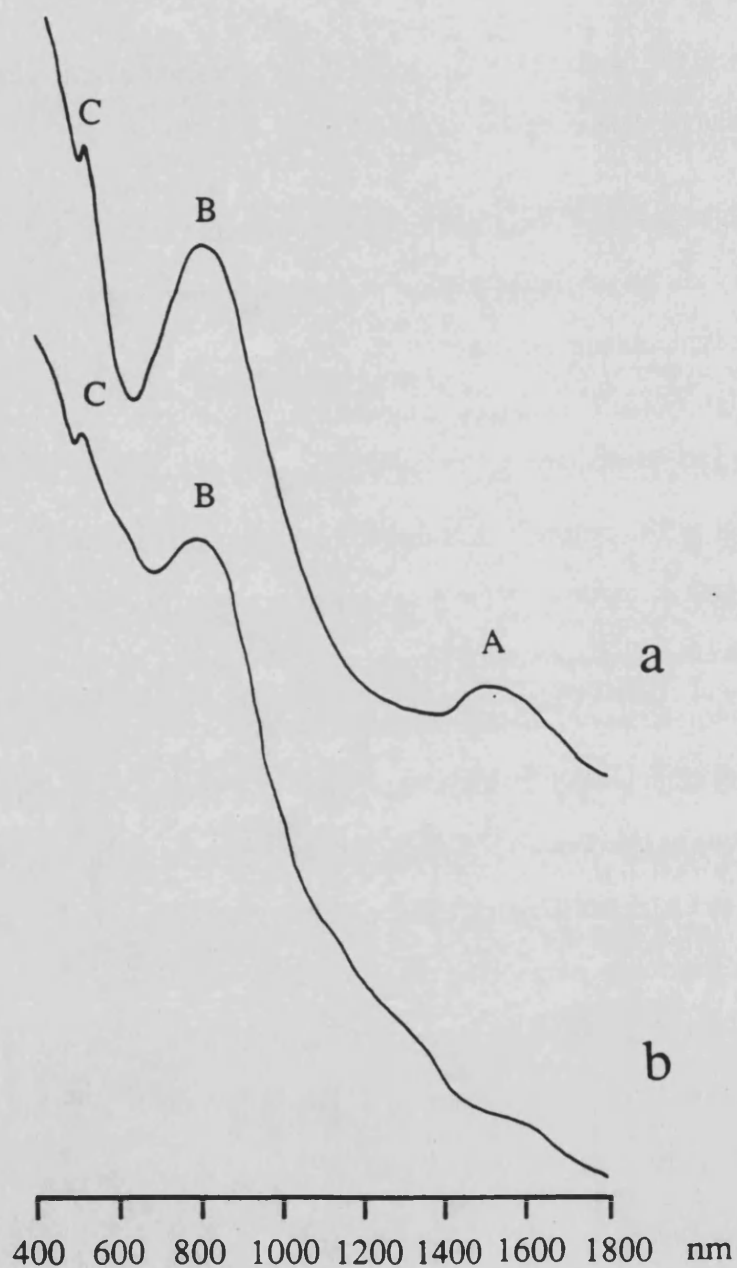


Figura 26.- Espectros UV-VIS. entre 400 y 1600 nm de las sales
(a) $(\text{TTF})_{12}(\text{TBA})[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2][\text{PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (compuesto I) y
(b) $(\text{TMTTF})_4(\text{TBA})_{0.25}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ (compuesto II).

35.- Garrigou-Lagrange, C. (comunicación privada).

Aunque los modos de vibración agv_3 (C=C central) y agv_7 (C-S) son prohibidos en espectroscopia I.R., el acoplamiento de dichos modos de vibración con las bandas de transferencia electrónica, produce la aparición de dichas bandas en el I.R.³⁶. La banda que aparece a 1545 cm^{-1} en el compuesto II es debida al acoplamiento de los modos de vibración de los enlaces C=C laterales con la banda de transferencia electrónica de tipo B.

La presencia del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ queda demostrada por las bandas que aparecen en la región $650\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ (correspondientes a los enlaces P-O, W-O y W-O-W). En esta región ambos espectros son muy similares a los ya descritos para las sales de K^+ y TBA^+ de este anión. Por otra parte, los espectros de los dos compuestos se diferencian en una banda débil a 1157 cm^{-1} que sólo aparece en el espectro del compuesto I y que puede provenir de la presencia de un enlace doble $\text{P}=\text{O}$ ³⁷. Esta banda parece indicar que el anión $\text{B-}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ sólo está presente en el compuesto I, lo que confirma las formulaciones propuestas a partir de los resultados analíticos.

Por otro lado, cabe destacar la presencia en el espectro del compuesto I de unas bandas débiles a 2960 , 2927 , 2870 y 1465 cm^{-1} consistentes con la presencia del catión TBA^+ (ver tabla XV). En el espectro del compuesto II no se llegan a observar estas bandas, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis.

Por último, en el compuesto I se observa una banda ancha a unos 3435 cm^{-1} , lo que indica la presencia de moléculas de agua. Esta asignación se corrobora por la banda

³⁶.- (a) Rice, M. J. *Solid State Commun.* **1979**, *31*, 93. (b) Rice, M. J.; Yartsev. V. M.; Jacobsen, C. S. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3437.

³⁷.- Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886-3896.

que aparece a 1618 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración ν_2 del H_2O ³⁸. El agua encontrada en este compuesto puede tener su origen en el agua de cristalización que hay en la sal precursora de dicho anión. Así, en la sal potásica del anión $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$ se han encontrado 22 moléculas de agua³⁹. Por el contrario, en el compuesto II estas bandas son muy débiles, lo que indica la ausencia de agua de cristalización en este compuesto.

38.- Nakamoto, K; *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"* Wiley Interscience Publication. U.S.A., 1986.

39.- (a) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1973, 139. (b) Evans, H. T.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2699-2705.

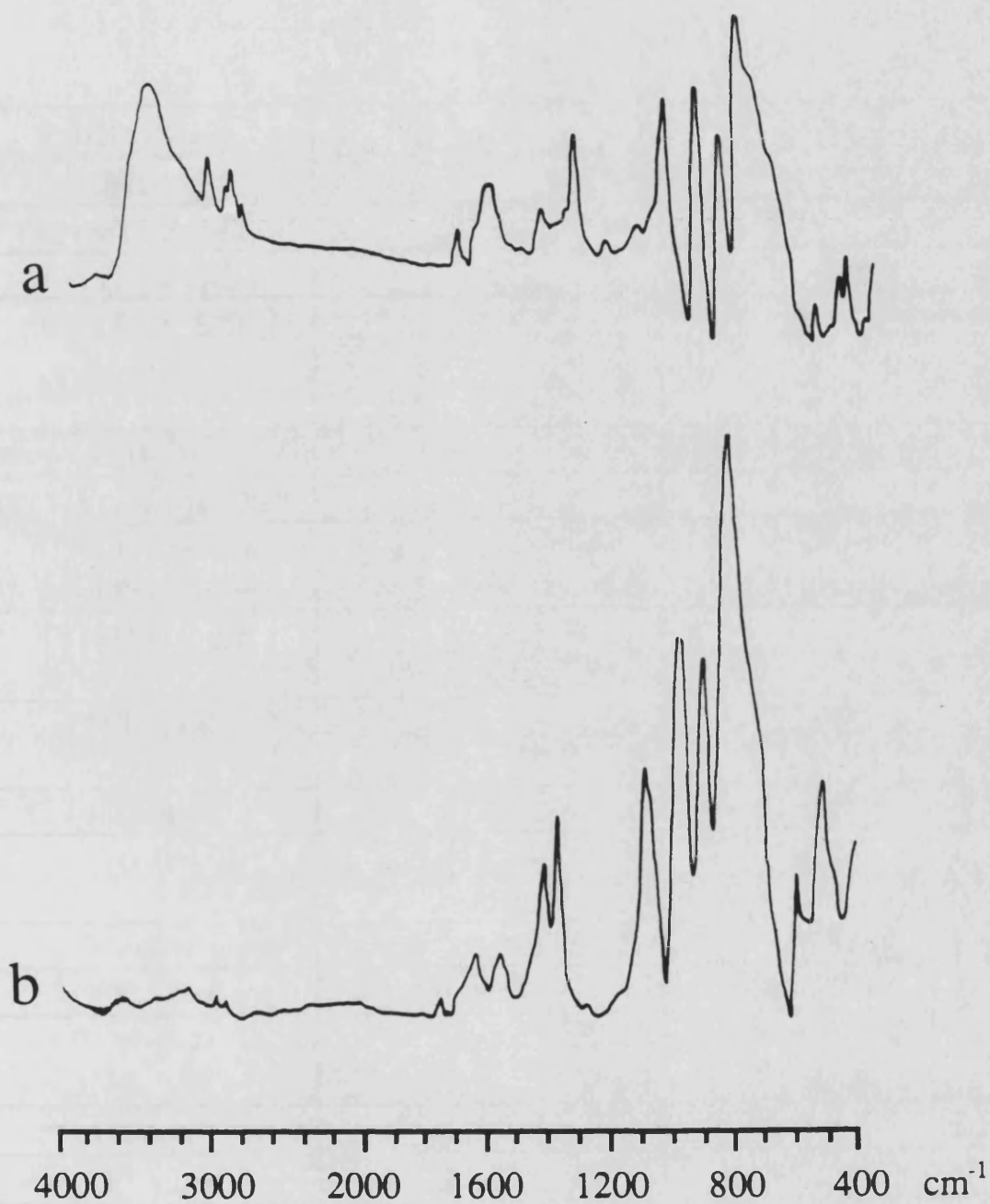
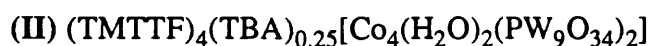
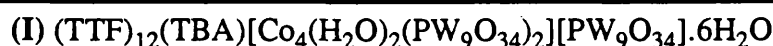


Figura 27.- Espectros I.R. entre 4000 y 400 cm⁻¹ de las sales
(a) $(\text{TTF})_{12}(\text{TBA})[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2][\text{PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (compuesto I) y
(b) $(\text{TMTTF})_4(\text{TBA})_{0.25}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ (compuesto II).

TABLA XV. Recopilación de las principales bandas (cm^{-1}) y sus asignaciones para las sales radicales con TTF.

(I)	(II)	ASIGNACION
3435 (a)		$\nu_1 \text{ H}_2\text{O}$
	3115 (d)	C-H st. (TMTTF)
3072 (m)		C-H st. (TTF)
2960 (h)		C-H st.(TBA ⁺)
2927 (d)		
2870 (d)		
1618 (m)		$\nu_2 \text{ H}_2\text{O}$
	1545 (d)	C=C lateral (TMTTF)
1467 (m)		-CH ₂ δ (TBA ⁺) -CH ₃ δ_{as} (TBA ⁺)
	1399 (m)	ag ν_4 (TMTTF)
	1355 (i)	
1382 (d)		ag ν_3 (TTF)
1352 (i)		
1157 (d)		P=O
1059 (i)	1075 (i)	P-O
	1060 (h)	
957 (i)	972 (i)	W-O (1)
888 (i)	890 (i)	W-O-W (2)
819 (i)	816 (i)	W-O-W (3)
770 (h)		
	507 (m)	ag ν_{10} (TMTTF)
489 (m)		ag ν_7 TTF



(a) = ancha, (i) = intensa, (m) = media, (d) = débil, (h) = hombro.

(1).- Enlace de un átomo de W con un oxígeno terminal (no compartido con otros átomos de W).

(2).- Enlace W-O-W entre átomos W que pertenecen a octaedros que comparten un vértice.

(3).- Enlace W-O-W entre átomos W que pertenecen a octaedros que comparten una arista.

ESTUDIO MAGNÉTICO

Los comportamientos magnéticos de los dos compuestos se muestran en las figuras 28 y 29 mediante una representación de χ^{-1} y $\chi_m T$ vs. T , donde χ representa la susceptibilidad magnética por mol de cluster de cobalto. Para el compuesto I la susceptibilidad magnética por encima de 50 K sigue una ley de Curie-Weiss ($\chi = C / (T - \theta)$), con una constante de Curie $C = 10 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ y una temperatura de Weiss $\theta \approx 20 \text{ K}$. Por otra parte, el producto $\chi_m T$ permanece aproximadamente constante entre 300 y 100 K; disminuye suavemente con la temperatura por debajo de 100 K y tiende hacia una meseta de aprox. 7 emu.K.mol^{-1} entre 10 y 6 K; por debajo de esta temperatura $\chi_m T$ disminuye bruscamente hasta alcanzar un valor de $5.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 2 K. El comportamiento del compuesto II es algo diferente. La susceptibilidad no sigue una ley de Curie-Weiss; se observa una disminución continua del producto $\chi_m T$ con la temperatura desde un valor de aprox. $10 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 200 K hasta un valor de $5.2 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ para $T \approx 20 \text{ K}$; por debajo de esta temperatura $\chi_m T$ aumenta hasta alcanzar un máximo de $5.4 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a $T \approx 7 \text{ K}$ y disminuye de nuevo hasta un valor de $4.8 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ a 2 K.

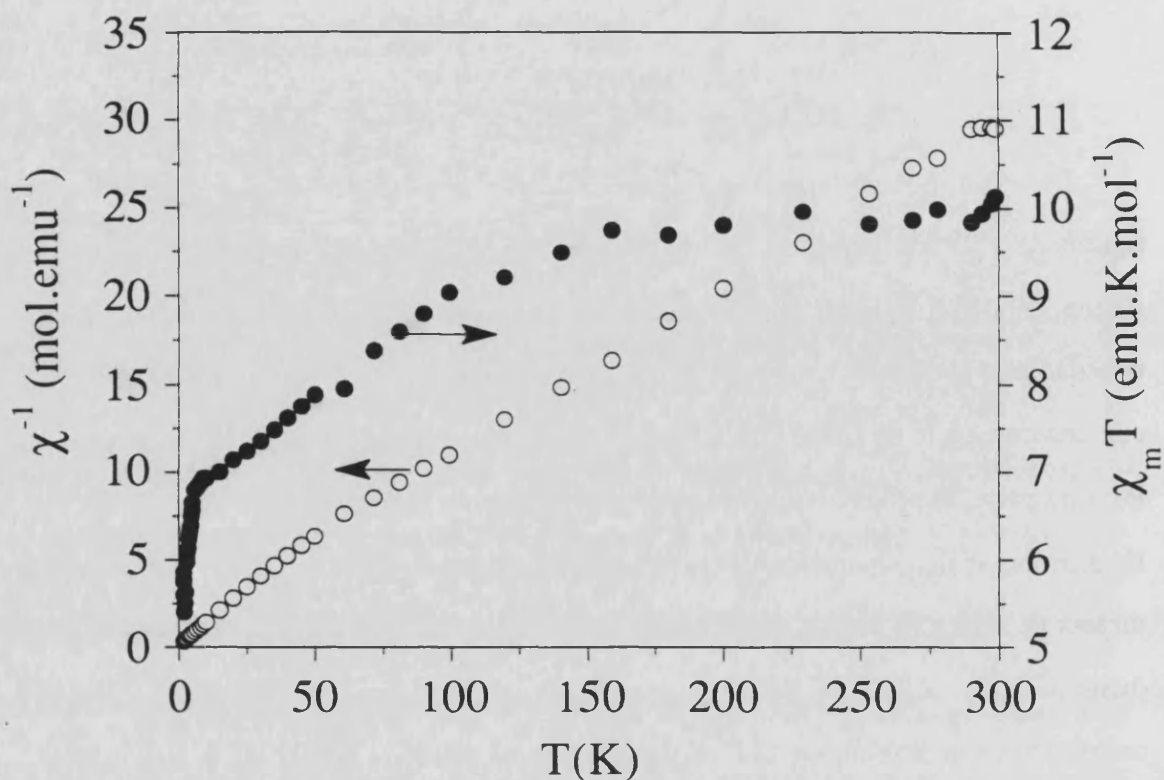


Figura 28.- Representación de χ^{-1} y $\chi_m T$ frente a T para la sal
(TTF)₁₂(TBA)[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂][PW₉O₃₄].6H₂O (compuesto I).

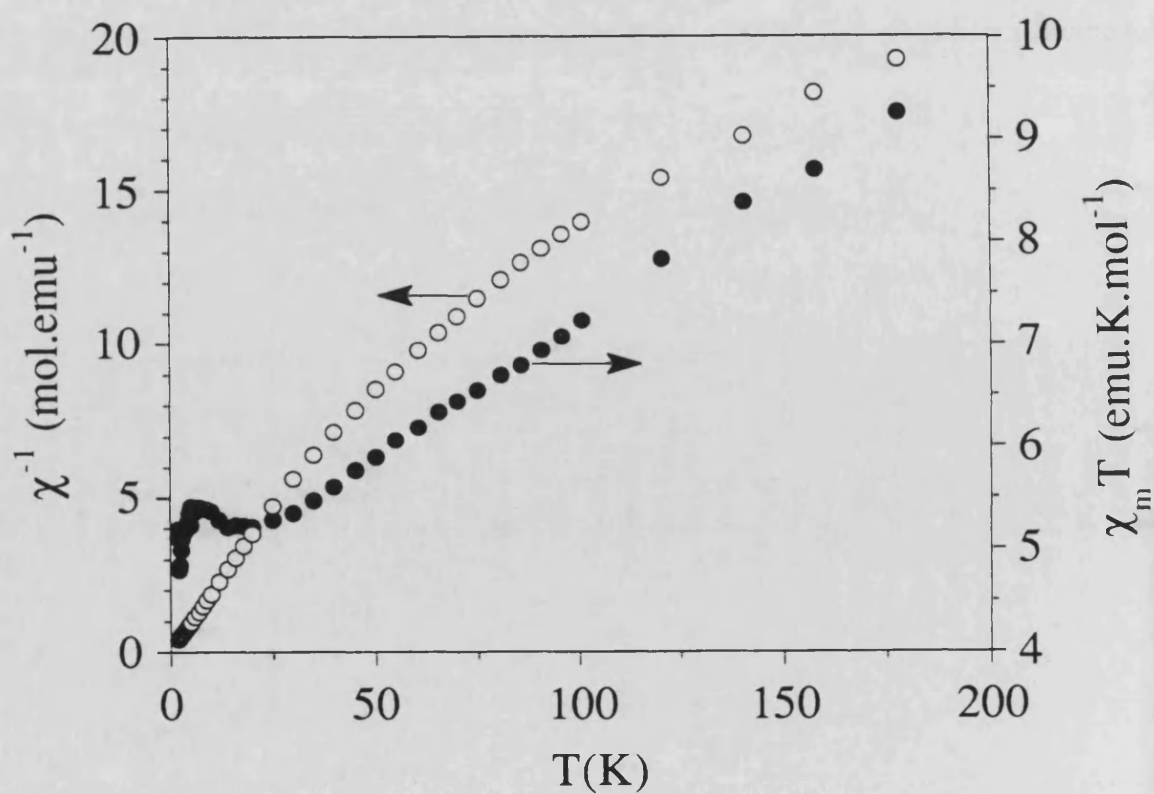


Figura 29.- Representación de χ^{-1} y $\chi_m T$ frente a T para la sal
(TMTTF)₄(TBA)_{0.25}[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂] (compuesto II).

Estos comportamientos magnéticos son difíciles de racionalizar a la vista de las subredes magnéticas implicadas, máxime si no disponemos de información estructural directa.

Ambos comportamientos magnéticos difieren significativamente de los encontrados para el cluster de Co. Así, en los aniones que contienen al cluster de Co, el producto $\chi_m T$ es constante entre 300 y 40 K (con un valor de unos 10-12 emu.K.mol⁻¹) y aumenta por debajo de esta temperatura hasta alcanzar un máximo alrededor de 7 K (ver figuras 30, 31 y 32). Este tipo de comportamiento ha sido discutido anteriormente (ver el artículo 1 de esta memoria), e indica la presencia de un acoplamiento ferromagnético entre los iones Co(II) del cluster. Por el contrario, en los compuestos I y II, donde se supone que este cluster sigue estando presente, el producto $\chi_m T$ a altas temperaturas es del mismo orden que el encontrado en el cluster aislado y además, disminuye al disminuir la temperatura. Esta observación indica claramente que existen interacciones antiferromagnéticas fuertes entre el sistema orgánico y el cluster magnético. Podemos especular acerca de la naturaleza de esta interacción. Una posibilidad sería la de suponer que las dos moléculas de agua coordinadas directamente a dos iones Co(II) del cluster han sido sustituidas por dos moléculas del dador orgánico. Este tipo de sustitución es químicamente posible y, de hecho, se ha encontrado que, en determinadas condiciones, la piridina puede desplazar al agua coordinada. En tal caso, un acoplamiento antiferromagnético entre el radical y el ión Co(II) debería conducir a una reducción del momento magnético del estado fundamental del cluster. Esto explicaría la tendencia de ambos compuestos a presentar un valor constante del producto $\chi_m T$ a bajas temperaturas. Por último, la disminución de $\chi_m T$ a temperaturas menores indicaría un acoplamiento antiferromagnético entre los momentos magnéticos de estas entidades.

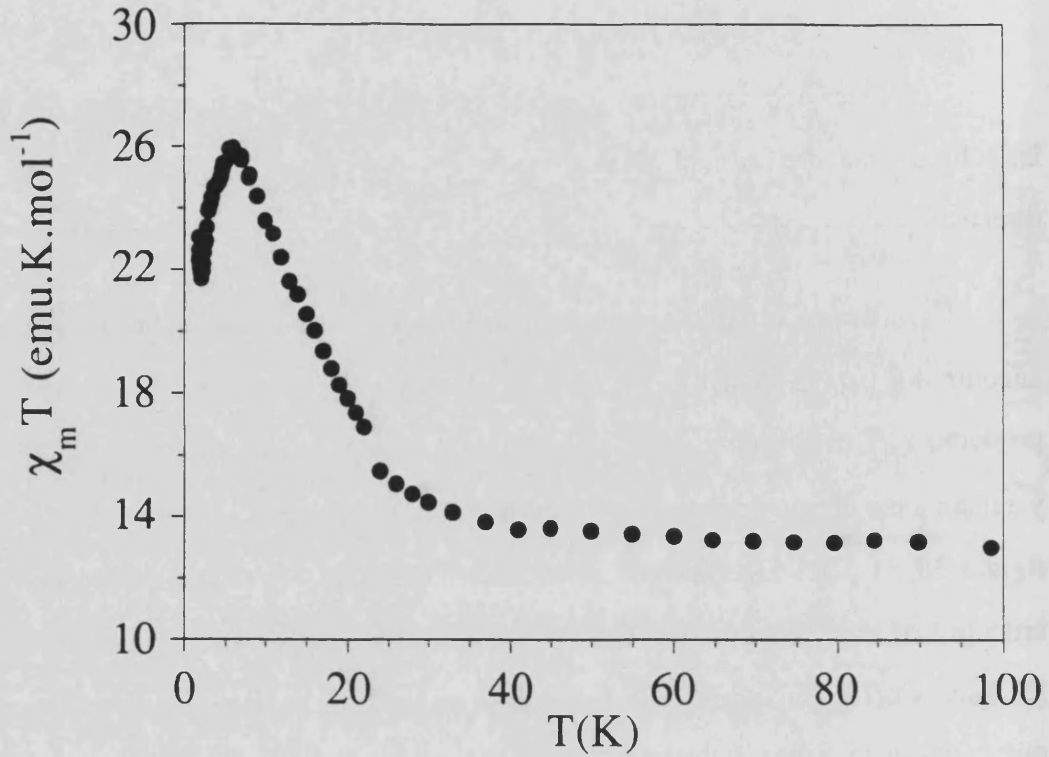


Figura 30.- Variación del producto $\chi_m T$ frente a T para la sal

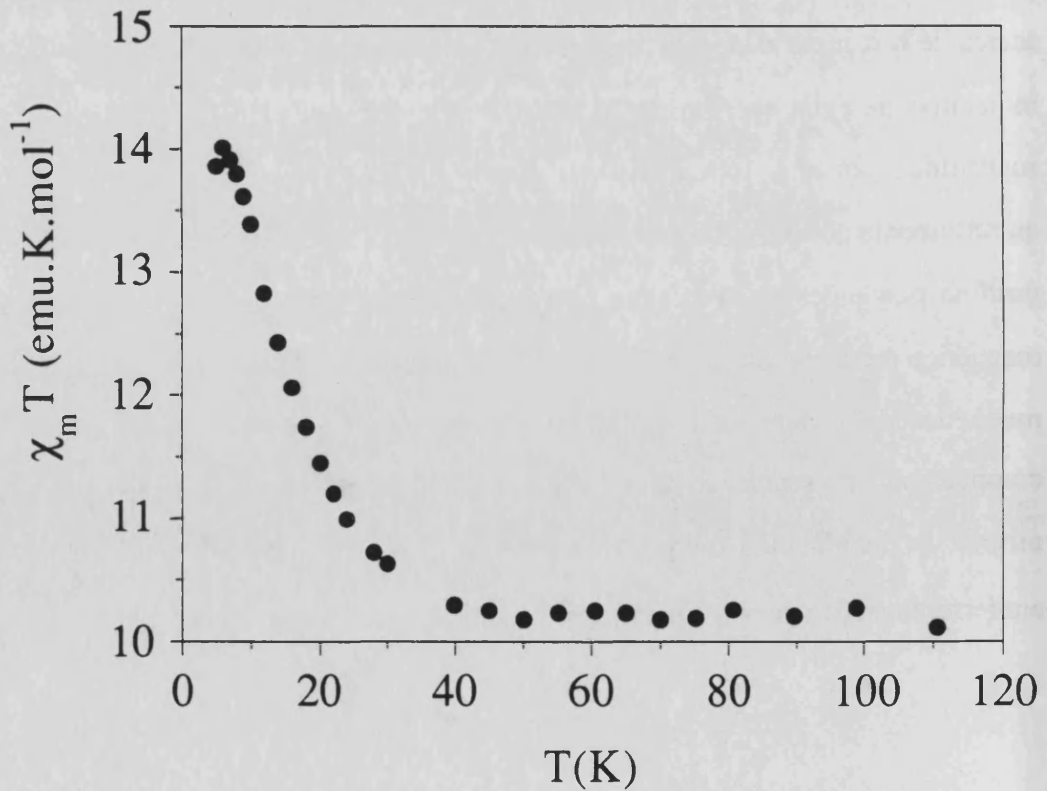
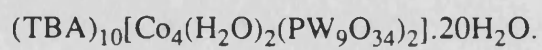


Figura 31.- Variación del producto $\chi_m T$ frente a T para la sal



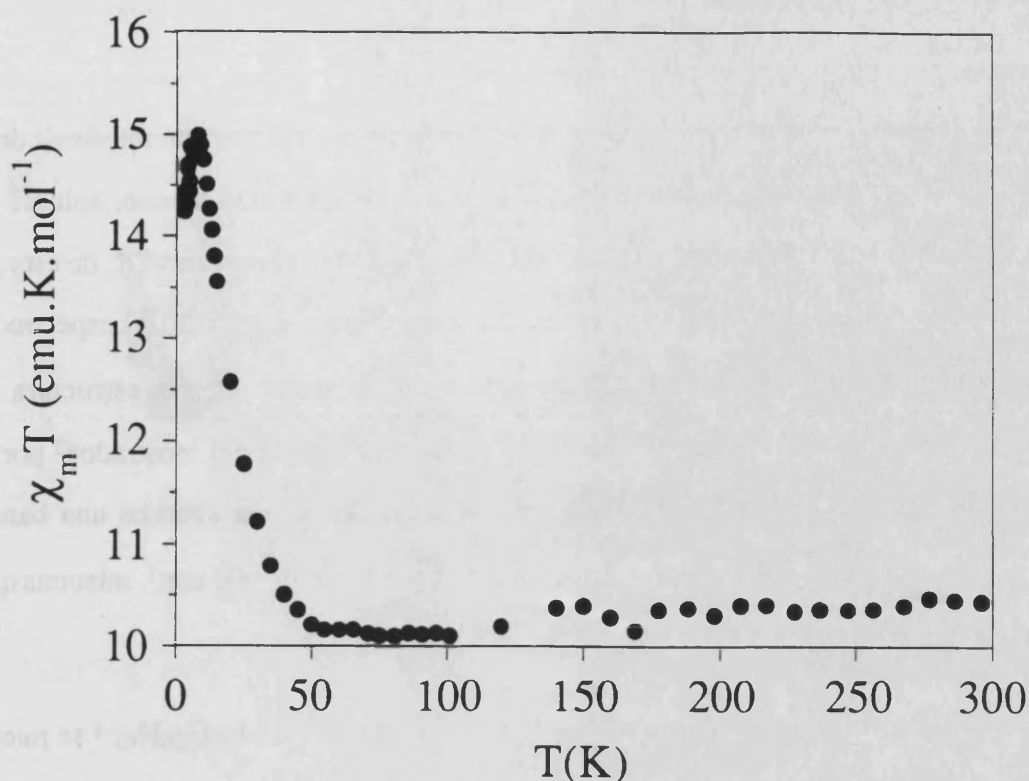
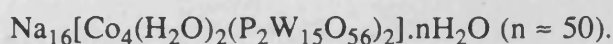


Figura 32.- Variación del producto $\chi_m T$ frente a T para la sal



B.- LA SAL RADICAL $(\text{TTF})_7[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$

PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

El anión $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{-4}$ presenta la estructura plana de Anderson⁴⁰ (figura 33.c). En este anión el ión Ni(II) ocupa el hueco octaédrico que dejan los seis octaedros $[\text{MoO}_6]$ al disponerse en configuración hexagonal. Las medidas magnéticas⁴¹ indican que este anión posee un spin $S = 1$.

Con la idea de obtener sales radicales formadas por dadores orgánicos y polioxoaniones magnéticos planos, se pensó utilizar el anión $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{-4}$. Para ello

⁴⁰.- (a) Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850. (b) Perloff, A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2228-39. (c) Evans, H. T. Jr. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2095.

⁴¹.- El momento magnético de la sal sódica de este anión muestra un valor constante de 2.8 magnetones de Bohr por mol de anión, en el rango de temperaturas 5-300 K, lo que es consistente con un la presencia de un ión Ni(II) con estado fundamental $^3A_{2g}$.

se intentó preparar la sal de TBA⁺ de este anión mediante una reacción de metátesis de la sal sódica. Estos intentos condujeron a la formación de un sólido blanco, soluble en acetonitrilo, que se identifica como la sal TBA₄[Mo₈O₂₆]. Así, el espectro I.R. de esta sal coincide con el publicado⁴² para el anión α -[Mo₈O₂₆]⁻⁴ (ver figura 33.a) El espectro de este anión es bastante diferente del encontrado en la sal de Ni(II) con estructura de Anderson (ver figura 33.c). También es claramente distinguible del mostrado⁴³ por el isómero β -[Mo₈O₂₆]⁻⁴ (ver figura 33.b), ya que en el isómero α aparece una banda intensa a 808 cm⁻¹ y un doblete intenso ligeramente por encima de 900 cm⁻¹, mientras que en el β se observan dos bandas intensas a 717 y 965 cm⁻¹.

La formación del anión α -[Mo₈O₂₆]⁻⁴ a partir de [NiMo₆O₂₄H₆]⁻⁴ se puede comprender fácilmente a la vista de la estructura de ambos⁴⁴ (figura 33): el anión con estructura de Anderson⁴⁵ pierde el átomo de Ni y deja un hueco octaédrico que es ocupado, por encima y por debajo, por dos átomos de Mo, conservándose la disposición hexagonal de los octaedros [MoO₆]⁴⁶.

42.- Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8291-8293.

43.- Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8291-8293.

44.- Fuchs, J.; Hartl, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 375-376.

45.- (a) Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850. (b) Perloff, A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2228-39. (c) Evans, H. T. Jr. *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 2095.

46.- Fuchs, J.; Hartl, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 375-376.

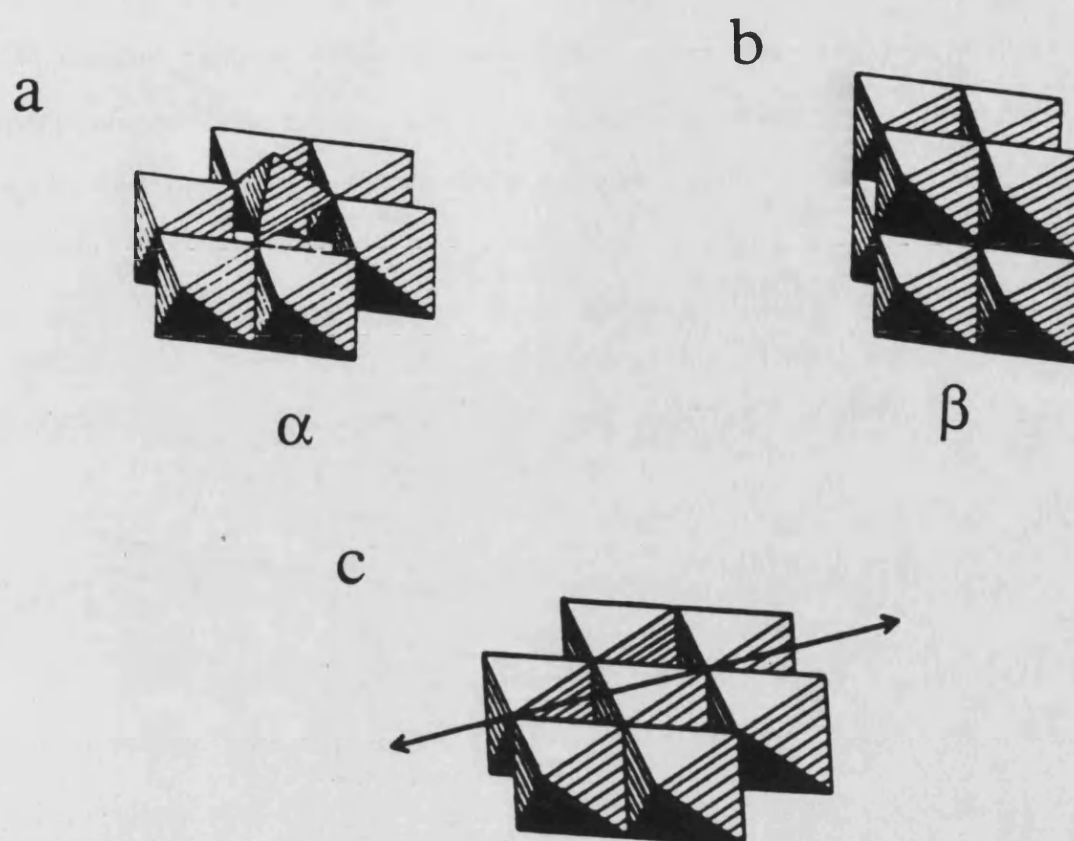


Figura 33.- Estructuras de los aniones (a) α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. (b) β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y (c) $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$.

La oxidación electroquímica de TTF en presencia del anión α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ dió lugar a una sal de fórmula $(\text{TTF})_7[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$. A continuación presentamos la caracterización estructural y el estudio espectroscópico de esta sal.

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

La síntesis electroquímica permitió la obtención de monocristales adecuados para determinar su estructura cristalina. El compuesto cristaliza en el sistema triclínico (grupo espacial P1). Los datos de la celda unidad se dan en la tabla XVI y los parámetros de refinamiento y toma de datos en la tabla XVII. Las coordenadas de todos los átomos pueden verse en la tabla XVIII, y algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados, en las tablas XIX y XX, respectivamente. La resolución estructural permite formular el

compuesto como $(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Esta sal consta de aniones $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (figura 34.a), situados en vértices alternados de la celda unidad (figura 35), y de moléculas de TTF que se encuentran formando un apilamiento monodimensional en zig-zag a lo largo del eje b (figura 36).

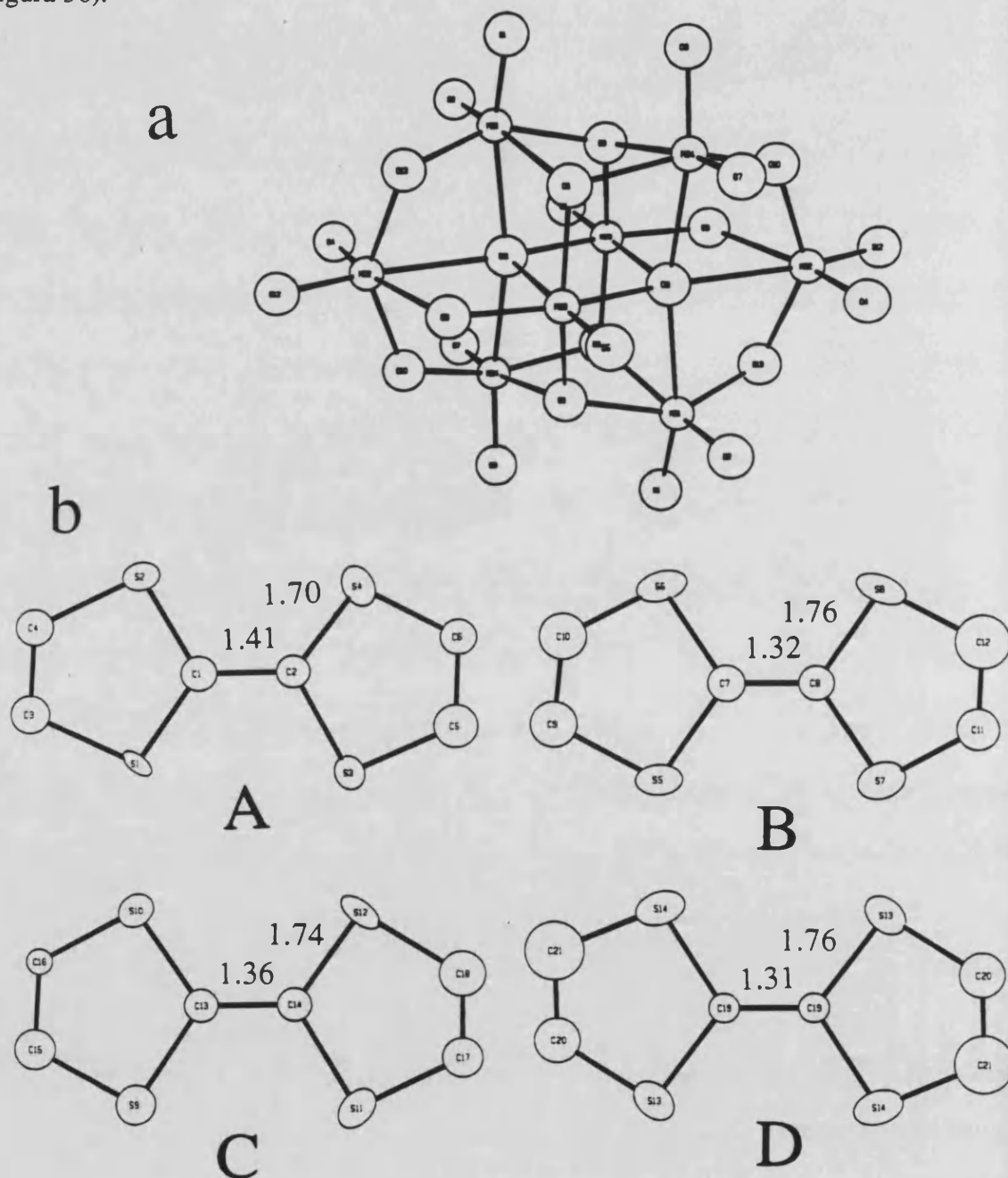


Figura 34.- (a) Estructura del anión $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ tal y como ha sido encontrado en la sal $(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. (b) Estructura de los diferentes tipos de moléculas de TTF no equivalentes cristalográficamente.

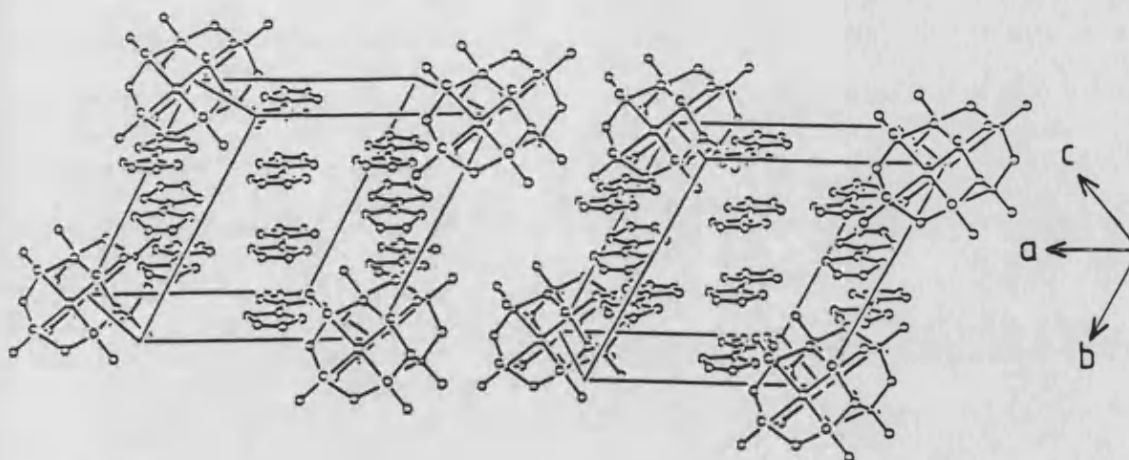


Figura 35.- Vista estereoscópica de la celda unidad de la sal $(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ con la distribución de los aniones $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y las moléculas de TTF.

A la vista de la estructura del anión inorgánico en esta sal, cabe destacar que, aunque para la síntesis se partiera del isómero $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, los datos estructurales indican que en la sal con TTF este anión se halla en la configuración β . Este resultado hace pensar que durante la síntesis electroquímica se ha producido una isomerización $\alpha\text{-}\beta$ de dicho anión. Existen precedentes de este tipo de isomerización. En concreto, se ha descrito la isomerización $\alpha\text{-}\beta$ en disoluciones de acetonitrilo⁴⁷ y se han propuesto dos mecanismos diferentes para explicarla⁴⁸. Ambos mecanismos coinciden en señalar que las condiciones más favorables para que se produzca esta isomerización son la presencia de disolventes orgánicos y la ausencia de agua, tal y como ocurre durante la síntesis electroquímica de la sal con TTF.

47.- Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8291-8293.

48.- (a) Schwing-Weill, M. J.; Arnaud-Neu, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 853. (b) Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8291-8293. (c) Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 952-953. (d) Masters, A. F.; Gheller, S. F.; Brownlee, R. T. C.; O'Connor, M. J.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3866-3868.

Si nos fijamos en la parte orgánica lo primero que notamos es que, de acuerdo con la formulación del compuesto, y teniendo en cuenta que la carga del anión es -4, la subred orgánica debe de encontrarse en un estado de valencia mixta. Por otra parte, las moléculas de TTF son prácticamente planas y se encuentran distribuidas de tal forma que cada celda unidad contiene siete moléculas. Estas moléculas se pueden agrupar en cuatro tipos no equivalentes cristalográficamente que se indican con las letras A, B, C y D (ver figuras 34.b, 36 y 37). Vemos que hay dos moléculas de cada tipo salvo del tipo D, del que sólo se encuentra una molécula por celda unidad. En la figura 34.b se señalan las longitudes de enlace C=C central y C-S del C central para cada tipo de molécula. Estas distancias son indicativas, en buena medida, del grado de ionicidad (ρ) de cada tipo de molécula de TTF como ha sido sugerido por Coppens y Maceno⁴⁹. Estos autores ponen de manifiesto que existe una relación aproximadamente lineal de ρ con la distancia C=C central, así como con el cociente y la diferencia entre los enlaces C=C central y C-S del C central. Tomando en consideración estos resultados podemos suponer que las moléculas del tipo A están totalmente ionizadas y que las de tipo B y D poseen un grado de ionicidad muy bajo o bien que se encuentran en estado neutro. Con similares consideraciones resulta más difícil de precisar ρ en las moléculas de tipo C, aunque éste debe tener un valor ligeramente superior a 1/2 a la vista de la composición de la sal.

Para cada cadena, el apilamiento en zig-zag está formado por la alternancia de las cuatro moléculas situadas en el centro de una celda unidad y las tres moléculas que se encuentran en el lateral de la celda unidad contigua según el eje b (ver figuras 36 y 37).

La secuencia de moléculas en esta cadena es ...ABBACDCABBA.... A la vista de las distancias S-S entre las moléculas de TTF vecinas de la cadena (d_2 a d_{11} de la tabla XXI) debe esperarse que existan interacciones fuertes de las moléculas de tipo B con

⁴⁹.- (a) Umland, T. C.; Allie, S.; Kuhlmann, T.; Coppens, P. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6456-6460. (b) Maceno, G. Tesis Doctoral. Univ. de Burdeos (Francia). **1988**.

las de tipo A (distancia mínima, 3.54 Å) y de éstas últimas con las de tipo C (distancia mínima, 3.49), ya que ambas distancias son mucho menores que las esperadas por interacciones de tipo Van der Waals (3.8 Å). De hecho, estas tres moléculas BAC se encuentran agrupadas formando unidades trímeras con solapamientos eclipsados (ver figura 38). Por otra parte, estas unidades trímeras se encuentran conectadas por una molécula de tipo D a través de interacciones fuertes S-S ($d_{10} = 3.67 \text{ Å}$ y $d_{11} = 3.77 \text{ Å}$).

Desgraciadamente, este solapamiento queda interrumpido al encontrarse desplazadas las dos moléculas de tipo B vecinas. Este tipo de ordenamiento debe restringir la deslocalización electrónica a lo largo de la cadena. No obstante, cabe la posibilidad de que exista una deslocalización electrónica en la dirección perpendicular a la cadena. En efecto, si nos fijamos en las distancias S-S entre cadenas vecinas nos damos cuenta de que existen fuertes interacciones inter cadenas. Concretamente, entre dos moléculas de tipo A pertenecientes a cadenas vecinas la distancia más corta S-S es 3.49 Å y entre las de tipo B y C situadas por encima de las anteriores la menor distancia S-S es 3.49 Å. Asimismo, aunque menos fuertes, también se establecen interacciones entre las moléculas de tipo B y D de cadenas contiguas ($d_{12} = 3.59 \text{ Å}$, $d_{14} = 3.60 \text{ Å}$) y entre las de tipo C y B ($d_{15} = 3.62 \text{ Å}$). Estas observaciones, junto con el hecho de que las moléculas implicadas presenten grados de ionicidad inferiores a la unidad, posibilitan la existencia de una deslocalización electrónica. Cabe, pues, la posibilidad de que este compuesto sea un conductor eléctrico. Esperamos en un futuro próximo obtener monocristales de calidad suficiente para llevar a cabo un estudio de conductividad sobre monocristal.

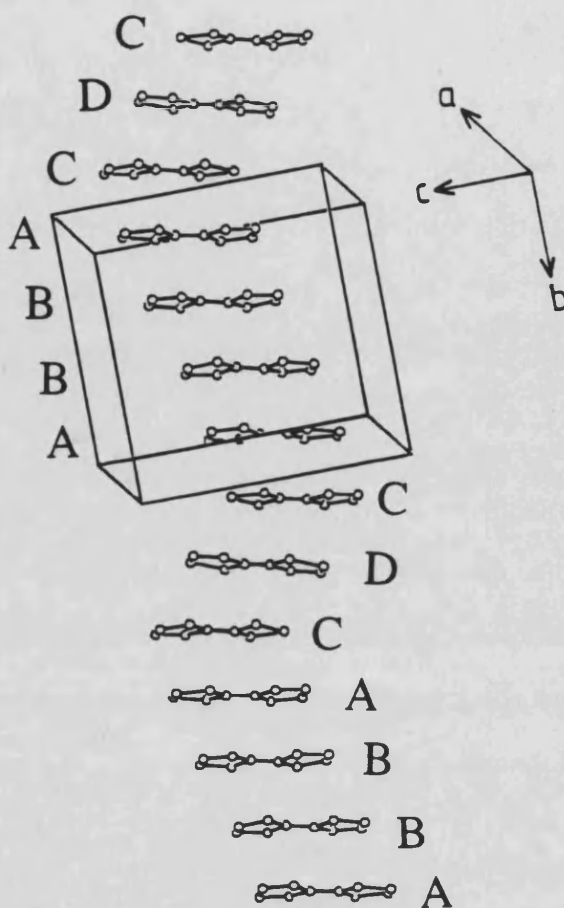


Figura 36.- Estructura del apilamiento en zig-zag a lo largo del eje b de las moléculas de TTF en la sal $(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$.

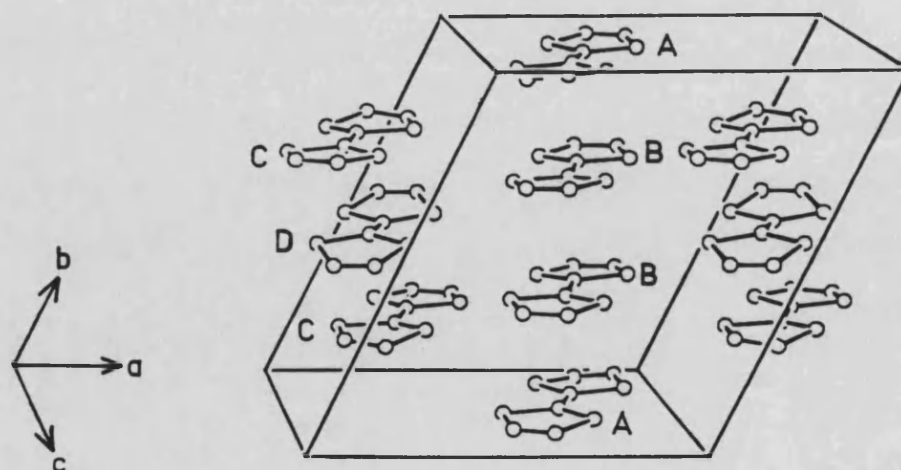


Figura 37.- Vista de la celda unidad de la sal $(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ con la distribución de los distintos tipos de moléculas de TTF.

TABLA XVI.- Datos del cristal y de la celda unidad de la sal (TTF)₇Mo₈O₂₆.

Formula	Mo ₈ O ₂₆ C ₄₂ S ₂₈ H ₂₈
Formula wt.	2613.99
Cryst.syst.	Triclinic
Space gp.	P $\bar{1}$
a, Å	12.146(9)
b, Å	13.367(7)
c, Å	14.361(6)
α , deg.	84.61(4)
β , deg	79.13(6)
γ , deg	63.67(7)
V, Å ³	2052.0
Z	1
dcalc, g.cm ⁻³	2.115

TABLA XVII.- Toma de datos y refinamiento de la sal (TTF)₇Mo₈O₂₆.

Cryst.size, mm	0.15x0.1x0.08
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$)
Monochromator	graphite
μ (MoK α), cm ⁻¹	19.057
Scan method	$\theta-2\theta$
h, k, l range	0-14, ± 15 , ± 17
2θ limits, deg.	2-52
no of rflcns	
-unique	7208
-I $\geq 2\sigma$ (I)	2258
R _{int}	0.064
no variables	300
R(F) ^a , R _w (F) ^b	0.079, 0.095
G.O.F ^c	1.713
Δ/σ	0.27
$\Delta\rho$, eÅ ⁻³	1,719
wght.factor p	0.07

$$^a R = \sum[|F_o| - |F_c|] / \sum|F_o| \quad ^b R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}.$$

$$w = 4F_o^2 / [\sigma^2(|F_o|) - (p \cdot |F_o|^2)] \quad ^c \text{Goodness Of Fit}$$

$$(\text{G.O.F}) = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{Nobs.} - \text{Nvar.})]^{1/2}.$$

TABLA XVIII.- Coordenadas de los átomos en la sal $(TTF)_7Mo_8O_{26}$.

Atom	x	y	z	Beq (Å ²)
S1	0.7406 (6)	0.0368 (6)	0.7390 (6)	1.3 (2)
S2	0.5168 (6)	0.0409 (7)	0.6933 (7)	2.6 (2)
S3	0.8377 (6)	0.0711 (7)	0.5232 (6)	2.1 (2)
S4	0.6205 (7)	0.0686 (7)	0.4709 (7)	2.4 (2)
C1	0.660 (3)	0.044 (3)	0.655 (3)	2.3 (7) *
C2	0.693 (2)	0.064 (2)	0.558 (2)	2.0 (6) *
C3	0.637 (3)	0.022 (3)	0.839 (3)	2.7 (7) *
C4	0.532 (3)	0.028 (3)	0.816 (3)	2.5 (7) *
C5	0.829 (3)	0.080 (3)	0.403 (3)	3.5 (8) *
C6	0.729 (3)	0.072 (3)	0.379 (3)	2.4 (7) *
S5	0.3671 (6)	0.6647 (7)	0.3166 (7)	2.7 (2)
S6	0.5968 (7)	0.6652 (7)	0.3575 (8)	3.0 (2)
S7	0.2819 (7)	0.6361 (7)	0.5438 (8)	3.1 (2)
S8	0.5066 (7)	0.6420 (8)	0.5819 (7)	3.1 (2)
C7	0.455 (3)	0.659 (3)	0.405 (3)	2.5 (7) *
C8	0.425 (2)	0.640 (3)	0.497 (2)	2.2 (7) *
C9	0.473 (3)	0.680 (3)	0.219 (3)	3.9 (9) *
C10	0.574 (3)	0.680 (3)	0.246 (3)	4.0 (9) *
C11	0.296 (3)	0.640 (3)	0.655 (3)	3.2 (8) *
C12	0.401 (4)	0.636 (4)	0.677 (4)	5 (1) *
S9	0.1463 (7)	0.2515 (8)	0.2122 (7)	3.0 (2)
S10	0.3693 (6)	0.2468 (7)	0.2658 (7)	2.3 (2)
S11	0.0416 (6)	0.2210 (7)	0.4311 (7)	2.3 (2)
S12	0.2632 (7)	0.2193 (7)	0.4883 (6)	2.4 (2)
C13	0.228 (2)	0.243 (2)	0.305 (2)	1.9 (6) *
C14	0.190 (2)	0.224 (2)	0.398 (2)	2.0 (6) *
C15	0.262 (3)	0.254 (3)	0.124 (3)	2.9 (7) *
C16	0.360 (2)	0.251 (2)	0.154 (2)	1.2 (5) *
C17	0.049 (3)	0.210 (3)	0.550 (3)	2.8 (7) *
C18	0.150 (3)	0.199 (3)	0.571 (3)	3.7 (9) *
S13	0.1540 (7)	0.5184 (8)	0.4033 (8)	3.3 (2)
S14	-0.0756 (7)	0.5187 (7)	0.3687 (8)	3.0 (2)

TABLA XIX.- Distancias de enlace (en Å) seleccionadas en la sal (TTF)₇Mo₈O₂₆.

(Los átomos con asterisco fueron refinados isotrópicamente).

S1	C1	1.66 (4)	C9	C10	1.36 (6)
S1	C3	1.78 (4)	C11	C12	1.34 (7)
S2	C1	1.74 (3)	S9	C13	1.78 (4)
S2	C4	1.79 (4)	S9	C15	1.71 (4)
S3	C2	1.77 (3)	S10	C13	1.72 (3)
S3	C5	1.74 (4)	S10	C16	1.63 (3)
S4	C2	1.64 (4)	S11	C14	1.79 (3)
S4	C6	1.69 (3)	S11	C17	1.72 (4)
C1	C2	1.41 (5)	S12	C14	1.69 (4)
C3	C4	1.35 (5)	S12	C18	1.74 (4)
C5	C6	1.39 (6)	C13	C14	1.36 (5)
S5	C7	1.79 (4)	C15	C16	1.33 (5)
S5	C9	1.77 (4)	C17	C18	1.26 (6)
S6	C7	1.77 (3)	S13	C19	1.75 (3)
S6	C10	1.65 (5)	S13	C20	1.72 (4)
S7	C8	1.76 (3)	S14	C19	1.78 (4)
S7	C11	1.65 (4)	S14	C21	1.70 (5)
S8	C8	1.73 (4)	C19	C19	1.31 (4)
S8	C12	1.71 (5)	C20	C21	1.37 (7)
C7	C8	1.32 (5)			
Mo1	Mo2	3.284 (4)	Mo2	O9	2.27 (2)
Mo1	Mo3	3.228 (4)	Mo2	O11	2.44 (2)
Mo3	Mo4	3.199 (4)	Mo3	O3	1.94 (2)
Mo4	Mo2	3.265 (4)	Mo3	O5	1.73 (2)
Mo1	O1	1.70 (2)	Mo3	O6	1.95 (2)
Mo1	O2	1.69 (2)	Mo3	O9	1.83 (2)
Mo1	O3	1.99 (2)	Mo3	O11	2.16 (2)
Mo1	O13	1.87 (2)	Mo3	O11	2.39 (2)
Mo1	O6	2.34 (2)	Mo4	O6	1.98 (2)
Mo1	O11	2.31 (1)	Mo4	O7	1.63 (3)
Mo2	O4	1.75 (2)	Mo4	O8	1.73 (2)
Mo2	O10	1.91 (2)	Mo4	O10	1.89 (2)
Mo2	O12	1.74 (3)	Mo4	O3	2.38 (2)
Mo2	O13	1.98 (2)	Mo4	O11	2.36 (2)

C19	0.018(2)	0.506(2)	0.455(2)	1.6(6)*
C20	0.109(3)	0.557(3)	0.294(3)	3.7(9)*
C21	0.010(4)	0.547(4)	0.271(4)	6(1)*
Mo1	0.2682(2)	-0.1128(2)	-0.0500(2)	1.68(6)
Mo2	0.1771(2)	0.1515(2)	-0.1110(2)	1.84(6)
Mo3	0.0039(2)	-0.0923(2)	-0.0848(2)	1.38(6)
Mo4	0.0881(2)	-0.1655(2)	0.1440(2)	1.56(6)
O1	0.380(2)	-0.205(2)	0.011(2)	1.7(4)*
O2	0.326(2)	-0.151(2)	-0.164(2)	2.1(4)*
O3	0.148(1)	-0.180(1)	-0.023(1)	1.1(4)*
O4	0.238(2)	0.108(2)	-0.228(2)	2.0(4)*
O5	0.066(2)	-0.138(2)	-0.200(1)	1.7(4)*
O6	0.142(2)	-0.048(2)	0.097(2)	2.3(4)*
O7	0.034(2)	-0.124(2)	0.253(2)	3.7(6)*
O8	0.228(2)	-0.281(2)	0.155(2)	2.0(4)*
O9	0.077(2)	0.179(2)	0.041(2)	1.6(4)*
O10	0.008(2)	0.240(2)	-0.126(2)	1.8(4)*
O11	0.076(1)	0.027(2)	-0.074(1)	1.3(4)*
O12	0.227(2)	0.250(2)	-0.092(2)	2.2(4)*
O13	0.290(1)	0.017(2)	-0.048(1)	1.6(4)*

Starred atoms were refined isotropically.

Atom	x	y	z	B (Å ²)
H1	0.6564	0.0105	0.9077	5
H2	0.4638	0.0231	0.8670	5
H3	0.8950	0.0929	0.3527	5
H4	0.7212	0.0660	0.3102	5
H5	0.4581	0.6865	0.1492	5
H6	0.6380	0.6890	0.1947	5
H7	0.2239	0.6485	0.7074	5
H8	0.4169	0.6286	0.7460	5
H9	0.2556	0.2558	0.0540	5
H10	0.4316	0.2516	0.1045	5
H11	-0.0240	0.2137	0.6000	5
H12	0.1673	0.1759	0.6391	5
H13	0.1561	0.5911	0.2446	5
H14	-0.0097	0.5550	0.2018	5

TABLA XX.- Angulos de enlace (°) seleccionados en la sal $(TTF)_7Mo_8O_{26}$.

C1	S1	C3	99. (2)	S6	C10	C9	124. (3)
C1	S2	C4	94. (2)	S7	C11	C12	121. (3)
C2	S3	C5	94. (2)	S8	C12	C11	115. (4)
C2	S4	C6	99. (2)	C13	S9	C15	94. (2)
S1	C1	S2	116. (2)	C13	S10	C16	95. (2)
S1	C1	C2	125. (3)	C14	S11	C17	93. (2)
S2	C1	C2	119. (3)	C14	S12	C18	92. (2)
S3	C2	S4	116. (2)	S9	C13	S10	114. (2)
S3	C2	C1	117. (3)	S9	C13	C14	124. (3)
S4	C2	C1	127. (3)	S10	C13	C14	123. (3)
S1	C3	C4	113. (3)	S11	C14	S12	116. (2)
S2	C4	C3	119. (3)	S11	C14	C13	119. (3)
S3	C5	C6	116. (3)	S12	C14	C13	125. (3)
S4	C6	C5	115. (3)	S9	C15	C16	115. (3)
C7	S5	C9	96. (2)	S10	C16	C15	122. (2)
C7	S6	C10	95. (2)	S11	C17	C18	116. (3)
C8	S7	C11	95. (2)	S12	C18	C17	122. (3)
C8	S8	C12	96. (2)	C19	S13	C20	94. (2)
S5	C7	S6	113. (2)	C19	S14	C21	99. (2)
S5	C7	C8	124. (3)	S13	C19	S14	112. (2)
S6	C7	C8	122. (3)	S13	C19	C19	127. (3)
S7	C8	S8	114. (2)	S14	C19	C19	121. (2)
S7	C8	C7	122. (3)	S13	C20	C21	122. (4)
S8	C8	C7	124. (3)	S14	C21	C20	111. (4)
S5	C9	C10	112. (3)				
O1	Mo1	O2	104.1 (9)	O3	Mo3	O9	95.3 (9)
O1	Mo1	O3	99 (1)	O5	Mo3	O6	104.3 (9)
O1	Mo1	O13	102. (1)	O5	Mo3	O9	102. (1)
O2	Mo1	O3	99. (1)	O6	Mo3	O9	97.8 (9)
O2	Mo1	O13	101. (1)	O6	Mo4	O7	98. (1)
O3	Mo1	O13	146.0 (6)	O6	Mo4	O8	103 (1)
O4	Mo2	O10	98.1 (8)	O6	Mo4	O10	146.1 (9)
O4	Mo2	O12	107. (1)	O7	Mo4	O8	102. (1)
O4	Mo2	O13	97.9 (9)	O7	Mo4	O10	102. (1)
O10	Mo2	O12	103.4 (8)	O8	Mo4	O10	99 (1)
O10	Mo2	O13	144.1 (8)	Mo1	O3	Mo3	110.4 (9)
O12	Mo2	O13	102.4 (9)	Mo3	O6	Mo4	109 (1)
O3	Mo3	O5	100.1 (8)	Mo2	O10	Mo4	118. (1)
O3	Mo3	O6	149 (1)	Mo1	O13	Mo2	117. (1)

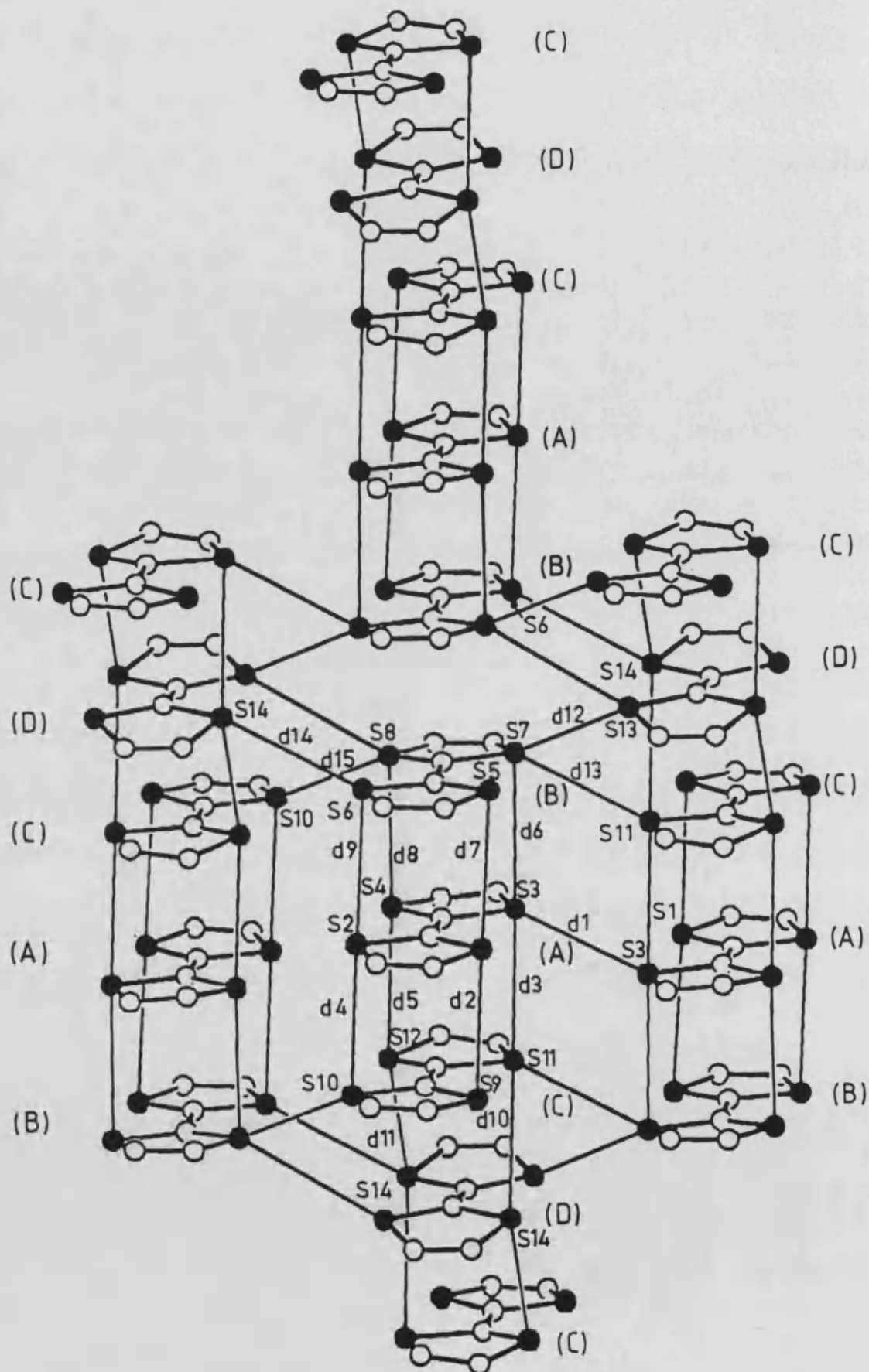


Figura 38.- Distribución en cadenas y capas de las moléculas de TTF en la sal

$(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ (Las distancias marcadas se presentan en la tabla XXI).

TABLA XXI.- Algunas distancias intra e inter-cadenas en la sal $(TTF)_7Mo_8O_{26}$.

DENOMINACION	ATOMOS DE S	DISTANCIA (Å)
d1	S3-S3	3.49
d2	S1-S9	3.52
d3	S3-S11	3.55
d4	S2-S10	3.49
d5	S4-S12	3.49
d6	S3-S7	3.62
d7	S1-S5	3.66
d8	S4-S8	3.54
d9	S2-S6	3.59
d10	S11-S14	3.67
d11	S12-S14	3.77
d12	S7-S13	3.59
d13	S7-S11	3.49
d14	S6-S14	3.60
d15	S8-S10	3.62

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO

Los espectros de UV-VIS. e I.R. se muestran en las figuras 39 y 40, respectivamente. En el espectro UV-VIS se aprecia claramente una banda a unos 5500 cm^{-1} que corresponde a la banda A, típica de los compuestos de TTF de valencia mixta. Si bien no se han hecho medidas de conductividad sobre monocristal, dado el pequeño tamaño de éstos, se puede predecir que la conductividad eléctrica de este compuesto, de existir, no debe ser muy elevada, ya que la banda A aparece a energías muy altas. Destaca, asimismo, la presencia de la banda B a unos 12300 cm^{-1} característica de transferencias electrónicas entre moléculas totalmente ionizadas. Finalmente señalar la presencia de una tercera banda (C) que aparece a energías mucho mayores (unos 18500

cm⁻¹) correspondiente a transferencias intramoleculares del TTF, tal y como ocurre en las demás sales radicales descritas en este capítulo.

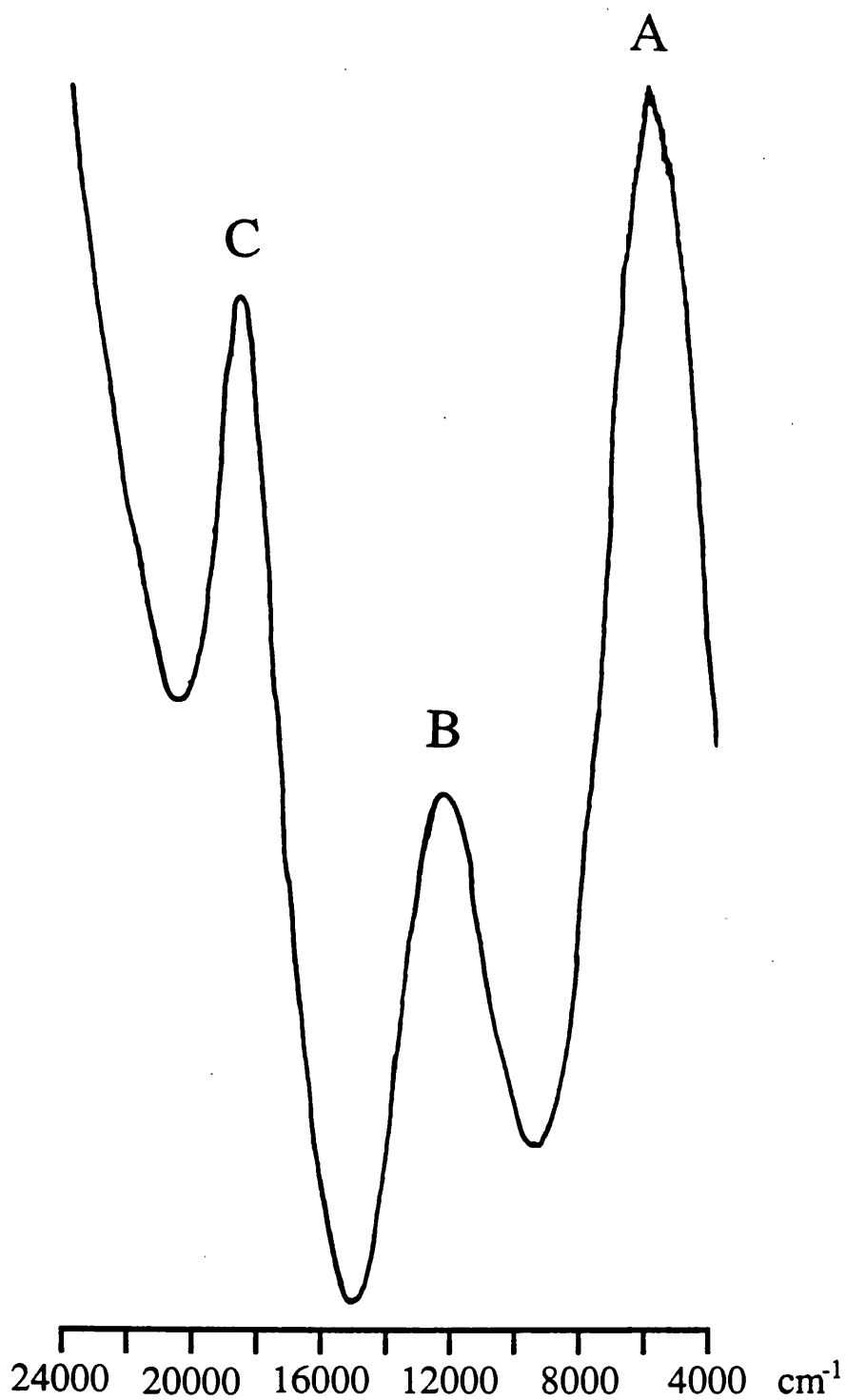


Figura 39.- Espectro UV-VIS. entre 24000 y 4000 cm⁻¹ de la sal (TTF)₇Mo₈O₂₆.

En el espectro I.R. destaca la presencia de un doblete a 1395 y 1353 cm^{-1} , tal y como ocurre en la sal de TMTTF con el anión de cobalto. Este doblete se asigna al modo de vibración agv_3 (C=C central) acoplado con la banda electrónica de tipo A. Este resultado es consistente con el apilamiento irregular de las moléculas de TTF observado en la estructura. La otra banda característica del TTF: agv_7 (C-S) aparece a 488 cm^{-1} , muy próxima a la encontrada en la otra sal de TTF. Las demás bandas corresponden al anión $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{-4}$ y están de acuerdo⁵⁰ con la presencia del isómero β , tal y como se deduce de las bandas intensas que aparecen a 945 y 911 cm^{-1} así como la que aparece a 724 cm^{-1} . Finalmente conviene destacar la ausencia de agua en este compuesto, tal y como se deduce de los datos estructurales.

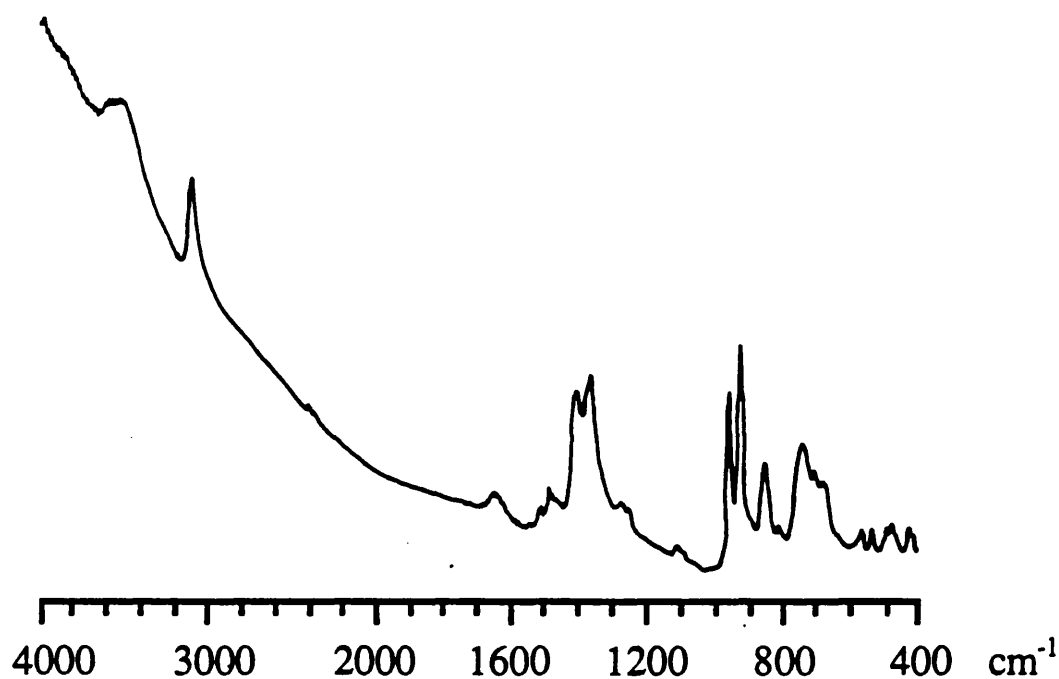
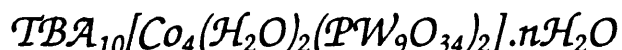


Figura 40.- Espectro I.R. entre 4000 y 400 cm^{-1} de la sal $(\text{TTF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}$.

⁵⁰.- Klemperer, W. G.; Shum, W. J. *Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 8291-8293.

3.3.- EXPERIMENTAL

3.3.1.- SÍNTESIS DE LAS SALES INORGANICAS

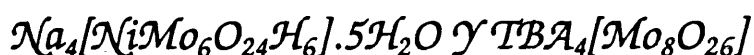


La síntesis de esta sal se puede realizar por metátesis de la sal potásica en disolución acuosa, añadiendo un exceso del catión TBA⁺ a una disolución que contenga este anión, o bien realizando la síntesis del anión in situ, tal y como describe Finke⁵¹, y precipitar este anión con un exceso del catión TBA⁺. En ambos casos se obtienen compuestos similares, pero el rendimiento es mayor en el segundo procedimiento, por lo que fue éste el utilizado para sintetizar la sal precursora TBA₁₀[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂].nH₂O.

El procedimiento seguido consiste en disolver el anión precursor (A+B)-[PW₉O₃₄]⁻⁹ (aprox. 0.7 mmol) y Co(NO₃)₂.6H₂O (aprox. 1.4 mmol) en unos 15 mL de agua, calentando suavemente. A esta disolución violeta se le añade una disolución saturada (unos 10 mL) de bromuro de tetrabutilamonio (TBABr). La adición de esta disolución debe hacerse muy lentamente y con agitación continua para evitar la formación de plásticos amorfos, que es lo que ocurre cuando las sales de amonio cuaternario se añaden en estado sólido. Inmediatamente se observa la formación de un precipitado de color rosa oscuro. Se recoge este sólido en un crisol con placa filtrante del número 3 ó 4 y se deja secar en corriente de aire durante unas horas. A continuación se pone en un vaso de precipitados, se añaden unos 20 mL de acetonitrilo, se agita durante unos minutos y se filtra en papel, obteniéndose una disolución roja intensa y un precipitado violeta insoluble en acetonitrilo. Este polvo violeta parece ser la sal sódica del anión de Co. Se deja evaporar hasta sequedad el filtrado, lo que produce la precipitación de un sólido rojo

⁵¹.- Finke, R. G.; Groege, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886-3896.

oscuro muy soluble en acetonitrilo, que se recrystaliza varias veces en este disolvente. A pesar de las recrystalizaciones los análisis de metal indican en todos los casos que existe un defecto de Co en estas sales (calc. para $TBA_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$, Co = 3.1 %; enc. Co = 1.9 %).



La síntesis de la sal $Na_4[NiMo_6O_{24}H_6] \cdot 5H_2O$ ya fue descrita por Tsigdinos⁵²; en nuestro caso hemos preferido utilizar un procedimiento similar al descrito por Lee⁵³ para obtener la sal $Na_4[NiW_6O_{24}H_6]$, en el cual se ha cambiado el reactivo de partida $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ por $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$.

Se disuelven 11.62 g (48 mmol) de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ en 70 mL de agua y se añaden 5 g de HNO_3 60 % agitando continuamente. Se filtra en papel esta disolución y se pone a reflujo a 65 °C. Durante el reflujo se añade, muy lentamente, una disolución que contiene 2.326 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 30 mL de agua. Una vez finalizada la adición de la disolución de Ni(II) (se necesitan unas dos horas para completar la adición), se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra la disolución azul obtenida, para eliminar cualquier precipitado que haya podido aparecer. Se deja reposar esta disolución azul a temperatura ambiente, y al cabo de unas dos semanas comienzan a aparecer unas cristales azules con forma de prismas rómbicos. Se recogen en un crisol con placa filtrante y se dejan secar en corriente de aire durante unas horas. El análisis de metal indica la presencia de un átomo de Ni por molécula de polioxometalato (calc. Ni = 4.9 %; enc. Ni = 5.0 %). La sal obtenida es insoluble en CH_3CN y en todos los disolventes orgánicos ensayados.

Se intentó la síntesis de sales de este anión con algún catión voluminoso (R_4N^+ , R = $C_4H_9^-$, $C_2H_5^-$, CH_3^-) in situ, con extracción en éter etílico o bien con

52.- Tsigdinos, G. A. Tesis Doctoral, Boston University, 1961.

53.- Lee, K. H. Tesis Doctoral, Georgetown University, 1970.

sucesivas recristalizaciones en presencia de un exceso del catión. Estos intentos tan sólo condujeron a la eliminación del Ni de la estructura del heteropolianión, y a la formación de un precipitado blanco soluble en acetonitrilo, que se identifica como la sal de TBA⁺ del anión [Mo₈O₂₆]⁻⁴.

3.3.2.- SÍNTESIS DE LAS SALES RADICALES

La síntesis de todas las sales radicales se ha efectuado según el procedimiento siguiente: se disuelve la sal de TBA⁺ del polioxoanión correspondiente en unos 12 mL de CH₃CN, y el dador orgánico (TTF o TMTTF) en unos 8 mL de CH₂Cl₂. Previamente se secan los disolventes dejándolos toda la noche con P₂O₅ (aproximadamente un 5 % en peso) y destilándolos posteriormente en atmósfera de Ar o N₂ secos. Una vez disueltos ambos productos de partida se ponen unos 10 mL de la disolución del anión en el cátodo y los otros 2 mL en el ánodo, junto con los 8 mL de la disolución del dador orgánico. Las disoluciones se purgan pasando Ar o N₂ seco durante unos minutos para eliminar el aire que pueda haber disuelto. A continuación se conecta la celda electroquímica a la fuente de alimentación a intensidad constante (0.5 ó 1 μA) y tras varias semanas se recoge el precipitado que hay en el ánodo (generalmente adherido al hilo de Pt). Esta fase es bastante delicada, ya que cuando se forman cristales éstos son muy frágiles. Para evitar raspar el hilo de Pt se sumerge éste en éter etílico varias veces hasta que se desprendan los cristales o las capas de precipitado que haya adheridas al electrodo. Posteriormente se filtra en papel y se deja secar al aire.

En la tabla XIII se detallan las condiciones específicas utilizadas en cada síntesis, así como las sales de partida y los tiempos medios de cristalización.

Los análisis de C, H y S han sido realizados en el Centro de Investigación y Desarrollo del C.S.I.C. en Barcelona. Los análisis de metales han sido realizados por

absorción atómica con el método de adición estándar en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia.

Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla XIV.

3.3.3.- *MEDIDAS FISICAS*

Las medidas de difracción de rayos X sobre un monocristal de la sal $(TTF)_7Mo_8O_{26}$ fueron realizadas en el Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Rennes por el profesor L. Ouahab con un difractómetro Enraf-Nonius CAD4. Los datos del cristal, junto con los detalles de la toma de datos y los parámetros de refinamiento, se muestran en las tablas XVI y XVII. En las tablas XVIII, XIX y XX pueden verse las coordenadas atómicas así como algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

Los espectros de I.R. fueron registrados con un espectrómetro Perkin Elmer 1750 con Transformada de Fourier, en pastillas prensadas del producto diluido en KBr.

Los espectros de UV-VIS. fueron registrados con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 9 UV/VIS/NIR por reflexión sobre las mismas pastillas que las utilizadas en los espectros de I.R.

Las medidas magnéticas las realizamos en el Centre de Recherches Paul Pascal de Burdeos con un susceptómetro modelo 905-VTS, S.H.E. Corporation, equipado con un sensor SQUID, en el rango de temperaturas 2-300 K con un campo magnético externo de 1 kGauss (ver anexo 1).

PARTE 2ª

*INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CLUSTERS DE
VALENCIA MIXTA*

CAPITULO 4

*INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN TRÍMEROS DE
VALENCIA MIXTA*

CLUSTERS MAGNÉTICOS DE VALENCIA MIXTA

La estructura electrónica de clusters con canje magnético (clusters magnéticos), o con deslocalización electrónica (clusters de valencia mixta), ha atraído la atención de un gran número de investigadores. La razón principal es que tanto el fenómeno de la interacción magnética, como el de la transferencia electrónica entre iones metálicos del cluster, se encuentran en el centro de atención de los físicos del estado sólido¹, de los químicos inorgánicos y orgánicos² y de los bioquímicos³. En este contexto, los clusters son los sistemas más sencillos sobre los que se pueden estudiar estos procesos.

Tradicionalmente, el canje magnético y la transferencia electrónica se han estudiado por separado, y en la actualidad se conoce con detalle los factores electrónicos y estructurales que controlan estos procesos. En estos sistemas, se han desarrollado modelos teóricos que permiten correlacionar las propiedades físicas con cada uno de los dos procesos⁴.

El problema es mucho más complicado cuando en un mismo sistema se presentan simultáneamente canje magnético y transferencia electrónica (sistemas magnéticos de valencia mixta). En esta situación, los modelos que se han desarrollado se limitan casi exclusivamente a la entidad dímica. Para este sistema se ha puesto de manifiesto que el efecto de la transferencia electrónica es el de estabilizar el estado ferromagnético (de spin máximo) a través de un mecanismo de acoplamiento denominado

1.- Anderson, P. W. en "Magnetism", Vol 1, Rado, G. T.; Suhl, H. Eds., Academic Press: New York, 1963, Cap. 2.

2.- (a) Goodenough, J. B. "Magnetism and the Chemical Bond", Interscience: New York, 1963. (b) "Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems"; Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., Eds.; NATO ASI Series; Reidel: Dordrecht, Holanda, 1985. (c) "Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials"; Delhaes, P.; Drillon, M., Eds.; NATO ASI Series B168; Plenum Press: New York, 1987. (d) "Magnetic Molecular Materials", Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. L.; Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1991.

3.- Blondin, G.; Girerd, J. J. *Chem. Rev.* 1990, 90, 1359-1376.

4.- (a) Drillon, M.; Pourroy, G.; Darriet, J. *Chem. Phys.* 1984, 88, 27. (b) Borshch, S. A.; Kotov, I. N.; Bersuker, I. B. *Chem. Phys. Lett.* 1984, 111, 264. (c) Blondin, G.; Girerd, J. J. *Chem. Rev.* 1990, 90, 1359.

doble canje. Por tanto, cuando la interacción de canje es antiferromagnética, la estructura electrónica del dímero queda determinada por la competición entre el efecto del canje y el del doble canje. Esta visión simple del problema se complica al añadir el acoplamiento electrón-fonón, que contribuye a una localización del electrón y con ello, a una estabilización del estado antiferromagnético.

Para los clusters magnéticos de valencia mixta de nuclearidad mayor de 2, los modelos teóricos se han limitado a clusters triangulares. Sin embargo, existen además clusters de gran importancia biológica (algunas proteínas hierro-azufre, por ejemplo) que están formados por cuatro átomos de hierro, en estados de oxidación (II) y (III), dispuestos en un cubo y unidos por cuatro átomos de azufre. Se ha observado que el estado fundamental de estos clusters varía apreciablemente con pequeñas modificaciones estructurales⁵.

En esta parte de la memoria examinamos clusters de nuclearidad 3 y 4. Para los primeros presentamos un modelo que, aparte del canje magnético y la transferencia electrónica, tiene también en cuenta la distorsión de la entidad triangular. Con él analizamos el comportamiento magnético de clusters triangulares de manganeso de valencia mixta. Por otra parte, extendemos este modelo a clusters de hierro de nuclearidad 4 formados por tres Fe(III) y un Fe(II). Los resultados sobre los clusters triangulares de valencia mixta se presentan en el artículo 4.

5.- Münck, E.; Papaefthymiou, Surerus, K. K.; Girerd, J. J. en "*Metal Clusters in Proteins*", Que, L. Ed. ACS Symposium Series nº 372, 1988.

ARTICULO 4

**“Role of the Topology on the Magnetic Properties of Mixed-
valence Trinuclear Manganese Clusters”**

J. Chem. Soc. Faraday Trans. (enviado)

Role of the Topology on the Magnetic Properties of Mixed-Valence Trinuclear Manganese Clusters.

Carlos J. Gómez-García^a, Eugenio Coronado^{a*}, Roland Georges^b and Genevieve Pourroy^c

^aDept. Química Inorgánica. Univ. Valencia. Dr.Moliner 50, 46100 Burjasot (Spain).

^bLab. Chimie Solide. Univ. Bordeaux I. Talence (France)

^cDept. Science Materiaux. EHICS. 1, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg Cedex. (France).

The magnetic behavior of mixed-valence (MV) trinuclear clusters $d^5-d^4-d^4$ is discussed on the basis of a model that takes into account the competing effect between valence delocalization and both Heisenberg exchange and distortion of the trimer. For the first time, the different transfer pathways are taken into account. As far as the magnetic properties are concerned, the model anticipates drastic differences depending on the geometry of the entity, with a ferromagnetic behavior in linear trimers and an antiferromagnetic behavior in triangular entities, very similar in appearance to that expected from the valence-trapped model. The sensitivity of the magnetic properties to the electronic delocalization is discussed in both cases.

1. INTRODUCTION

The study of exchange-coupled polymetallic systems has been the most active area recently in magnetochemistry^{1,2}. Then, the problem of the interaction between metal ions has now become quite trivial when the electrons remain localized on each metallic center. The problem appears to be more complicated when part of the magnetic electrons are delocalized between the metallic centers, as for example in mixed-valence systems.

In such a case, besides the Heisenberg exchange coupling, the possibility of electronic transfers may stabilize a ferromagnetic ground state through a coupling mechanism called double exchange^{3,4}. In fact, in dimeric systems several examples have been reported in which these expectations work⁵⁻⁸. Nevertheless, in trimeric mixed-valence clusters (Fe_3O and Mn_3O systems) the intramolecular spin-spin coupling has shown to be antiferromagnetic, even in presence of a rapid valence-delocalization⁹⁻¹². Then, the magnetic properties of these systems have been interpreted within the framework of the Heisenberg-Dirac-van Vleck exchange model, ignoring double exchange¹⁰.

In order to understand this result we develop in this work a model that takes into account the competing effects of valence delocalization and Heisenberg exchange, together with the geometry of the trimer. Similar models which include the former two effects have been previously reported¹³⁻¹⁶, but they do not consider the distortions of the triangle. In this context, we have examined in a previous communication¹⁷ the influence of both the electronic transfer and superexchange on the energy spectra and magnetic properties in two extreme situations, namely the linear trimer and the equilateral triangle. In such case we assumed an averaged transfer integral in order to account for the electronic transfer. Owing that the transfer integral depends on the overlap integral between the metal orbitals containing the active electrons, different transfer pathways supporting the electron hopping are to be expected.

In the present work we develop a model that takes into account this effect in the particular case of a D_{3h} symmetry. The influence of the distortions of the triangle are also examined.

2. MODEL

Although in the double exchange theory the transfer parameter is first order with respect to the overlap integral while the exchange parameter is proportional to second-order⁴, in actual systems both may be of the same order of magnitude and so, the magnetic properties can be determined by the competition between both quantities^{13,15}. Then, the electronic Hamiltonian adequate to describe the mixed-valence exchange-coupled trimer may be expressed as the sum of two terms which account for transfer and exchange processes¹⁸.

2.1) Double Exchange Hamiltonian: According to the geometry of the Mn_3O complexes, we first consider a three center triangular d^4 - d^4 - d^5 unit built up from octahedrally coordinated metals in orbitally non-degenerated ground states. When the full D_{3h} symmetry is assumed, the migration of the "extra" electron among the three centers (a,b,c) results in three equivalent electronic distributions:

$$(I) = a^5b^4c^4, \quad (II) = a^4b^5c^4, \quad (III) = a^4b^4c^5$$

Since each distribution gives rise to $(2S_a+1)(2S_b+1)(2S_c+1)$ states in the basis $|S_a, S_{za}\rangle |S_b, S_{zb}\rangle |S_c, S_{zc}\rangle$, the overall spin-space dimension is 450. S_i refers to the spin quantum number on site i , and S_{zi} to its z-component.

The transfer processes are accounted in terms of a transfer Hamiltonian, written in second quantization, which couples the three configurations¹⁸:

$$H_t = \sum_{i \neq j} \sum_{m, m'} [t_{mm'} C_{m\sigma}^*(i) C_{m'\sigma}(j)] \quad [1]$$

where $t_{mm'}$ is the transfer integral between the orbitals m and m' , and $C_{m\sigma}^*$ ($C_{m\sigma}$) creates (annihilates) the electron of spin σ located at m (m'). Then, the product $C_{m\sigma}^*(i) C_{m'\sigma}(j)$ represents the transfer of one electron from the orbital m' of site j to the orbital m of site i , keeping the spin state unchanged.

In the present case, owing to the electron configuration of the metal ions ($t_{2g}^3 e_g^1$ for Mn(III) and $t_{2g}^3 e_g^2$ for Mn(II)), we notice that only the e_g orbitals participate in the transfer. Then, three different transfer integrals are expected which must be associated to i) the transfers from $d_{x^2-y^2}$ to $d_{x^2-y^2}$ via the carboxylate groups, ii) the transfers from d_{z^2} to d_{z^2} via the μ -oxo group, and iii) the crossing transfers, between $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} . In fact, it is straightforward to show that when the D_{3h} symmetry is assumed, the useful transfer parameters are linearly dependent, and their number can be reduced to two by a suitable linear transformation within the e_g orbital states under consideration (see appendix I). Let us call d_1 and d_2 the new e_g states. It appears that only d_1 - d_1 and d_2 - d_2 transfer integrals (namely $t_{d_1d_1}$ or $t_{d_2d_2}$) have to be considered. Accordingly, H_1 reduces to the sum of two similar terms, $H_{11}+H_{12}$, which account for the two transfer processes:

$$H_{1u} = \sum_{i \neq j} [t_{d_u d_u} C_u^*(i) C_u(j)] ; \quad u = 1, 2 \quad [2]$$

As a result, the eigenvalue problem is reduced to solve the above Hamiltonian. In the matrix representation [2] gives off-diagonal elements which form disconnected blocks labelled according to the S_z -values, where S_z is the z-component of the total spin $S = \sum S_i$. As a consequence, the energy spectrum of the trinuclear cluster will correspond simply to the superposition of two subspectra showing identical splitting patterns, but scaled in terms of $t_{d_1d_1}$ and $t_{d_2d_2}$ (see Figure 1).

This result may have quite important consequences as far as the magnetic properties are concerned. Indeed, inspecting Figure 1 allows us to notice that i) in each subspectrum the energy gaps between the ground and the first excited state is large (0.4 times the value of the corresponding transfer integral), and ii) the ground state of the cluster corresponds to the lowest lying level arising from the strongest transfer process, being separated from the lowest lying level of the other subspectrum by an energy gap $|t_{d_1d_1} - t_{d_2d_2}|$. It follows that for sufficiently different transfer integrals, only the ground state is thermally populated, and so, solely the largest transfer integral plays a relevant role in the magnetic properties. In the following we assume that this condition is fulfilled, and we designate the relevant transfer parameter as t .

2.2) Superexchange Hamiltonian: The Heisenberg-type exchange coupling in the triangular cluster can be described by the well-known Hamiltonian:

$$H_{ex} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j \quad [3]$$

where J_{ij} is the superexchange coupling constant between spins S_i and S_j . In the case under consideration, two distinct exchange parameters need to be considered, say J for the Mn^{II} - Mn^{III} interaction, and J' for the Mn^{III} - Mn^{III} interaction. Due to the fully isotropic symmetry, the non-zero matrix elements of this Hamiltonian are within S_z -blocks, only.

The above discussion deals with an equilateral triangle (D_{3h} symmetry). Under such an assumption, the low-lying energy levels of the entity are determined by three parameters: the transfer parameter, t , and the two exchange parameters, J and J' .

Finally, the introduction of an asymmetry in the triangle (the site \underline{a} being different from \underline{b} and \underline{c} , for example) gives rise to a trapping effect with the extra electron showing a preference to be on site \underline{a} , or delocalized between \underline{b} and \underline{c} . This results in the splitting of the three degenerated electronic distributions, with (I) separated from (II) and (III) by an energy gap U . This factor can easily be introduced in the matrix representation of the electronic Hamiltonian as a diagonal term with a value $-U$ for (I), and zero for the other two. On the other hand, such symmetry decrease may lead to different overlapping of wave functions of metal ions and hence, two different transfer integrals, namely t and t' , need to be accounted in the transfer hamiltonian. These parameters will refer to the transfers within the pairs a-b and a-c (for t), and b-c (for t').

3. MAGNETISM OF THE MIXED-VALENCE UNIT $d^4-d^4-d^5$

3.1) Influence of the electronic transfers and the superexchange

This aspect was already discussed in reference 18 for two extreme situations, namely the linear trimer ($t'/t=0$) and the equilateral triangle ($t'/t=1$). In figure 2 we plot the energy spectrum of the trimer for these cases. We notice that for a linear trimer the transfer stabilizes the ferromagnetic ground state, $S=13/2$, and consequently, the product $\chi_m T$ increases upon cooling down (Figure 3). This result agrees with the double exchange model for a pair of magnetic sites, which predicts a parallel spin alignment. As the ratio t'/t increases, the energy of the ground state comes closer to that of the excited ones, with lower spin multiplicities. For the special case $t'/t=1$ (D_{3h} symmetry) the ground state becomes highly degenerated. It involves spin states with various values ranging from $S_{min}=1/2$ to $S_{max}=13/2$. As a result, the $\chi_m T$ product is nearly temperature independent, almost similar to that of a paramagnet (Figure 3).

Finally, when $t'/t > 1$ the extra electron remains almost delocalized within a pair. Then, the degeneracy of the ground level is partially removed and contains states ranging from $5/2$ to $13/2$. This results in a $\chi_m T$ product at $T=0$ intermediate between the linear trimer and the equilateral triangle.

In discussing the influence of the exchange we examine the case of an equilateral triangle. The numerical diagonalization of the total hamiltonian gives the energy levels as functions of the parameters t and J (Table I). Notice that this diagram coincides with that reported by Belinskii¹³. Since the exchange splitting of the levels only depends on the total spin S , the degenerated ground state arising from the transfer gives the same splitting pattern that the trapped trimer ($t=0$)¹⁷. From a magnetic point of view, the important consequence is that very close behaviors are predicted irrespective of the valence delocalization (Figure 4). The only detectable difference is observed at high temperatures and consist in a weak enhancement of the magnetic moment of about 6% due to the population of the levels with $S > 5/2$, which are more degenerated in the delocalized case. Obviously, this result is valid when the degenerated ground state is well separated from the excited states. In cases in which the two transfer pathways, $t_{d_1 d_1}$ and $t_{d_2 d_2}$, are close enough (i.e. $|t_{d_1 d_1} - t_{d_2 d_2}| \ll kT$), or when the ratio $t/|J|$ is low enough so as to allow the first excited state arising from the transfer to be within the energy range of the exchange-split ground state (i.e. for $t/|J| < 20$), the low-lying energy spectrum of the delocalized trimer should be significantly different from that of a trapped exchange-coupled trimer. Thus, in such cases the influence of the electron delocalization on the magnetic behavior, although small, may be observed at intermediate temperatures.

Notice that in the above discussion, positive transfer integrals have been assumed; negative transfer integrals are also possible in real systems and, as we can see from Table I, these should lead to different energy spectra. This aspect has been already discussed by Belinskii¹³.

3.3. Influence of the distortions of the triangle

As the exchange, the trapping parameter U splits the degenerated ground state of the equilateral triangle. We notice that for $U > 0$ the effect is to stabilize the state of highest spin multiplicity. This result is analogous to that obtained in the delocalized linear trimer. In turn, when $U < 0$ this factor is unable to completely remove the degeneracy of the ground level, which contains states with S ranging from $5/2$ to $13/2$. This difference can be easily understood taking into account the role of U on the electron delocalization. Thus, a positive value of U stabilizes the electronic distribution (I), favouring the hopping between sites $\underline{a-b}$ and $\underline{a-c}$, with respect to the hopping $\underline{b-c}$. Such a situation resembles, in the limit of large U -values, that of a linear trimer (with $t'=0$, where t' refers to the transfer between orbitals of sites \underline{b} and \underline{c}). Conversely, negative U -values result in a stabilization of distributions (II) and (III). Such a situation is similar to the case with $t'/t > 1$, since only the hopping in the $\underline{b-c}$ pair is favoured. In the limit of large U -values, the system would be equivalent to the sum of a MV dimer d^4-d^5 plus a monomer d^4 , remaining thus stabilized states with $S < 13/2$.

4. THE TRINUCLEAR OXO-CENTERED Mn(II)-Mn(II)-Mn(III) COMPLEXES

These compounds have been reported by Hendrickson et al.¹⁰⁻¹¹ and, in some of them, a rapid electron transfer is predicted. In fact, the structure of $(Mn_3O(O_2CMe)_6(pyr)_3)pyr$ (I), reported at $T=223K$, indicates that the symmetry of the trinuclear entities is D_{3h} , with the three Mn centers being crystallographically equivalent (Figure 5). On the other hand, this compound exhibits a first-order phase transition at $T_c = 184.65 K$, which has been attributed to the conversion of the Mn_3O complex from valence trapped to valence detrapped and to the fact that the pyridine solvate molecules become dynamic above T_c . Below T_c it has been shown that crystallographically the compound loses its C_3 symmetry axis. It is reasonable to assume that the compound formulated as $(Mn_3O(O_2CMe)_6(pyr)_3)(pyr)_{0.7}$ (II) experiences a similar electron delocalization, also. This type of behavior is characteristic of mixed-valence systems of the class II of the Robin-Day

classification; in these, due to the presence of an electron-phonon coupling, which is in competition with the transfer intergral, there is an energy barrier that prevents the electronic hopping to occur at low temperatures. The developed model is an static model that takes into account the electronic couplings but not the vibronic coupling and hence, does not allows to explain the influence of the dynamic distortions of these systems.

Anyway, from the point of view of the magnetic properties that should be irrelevant since, as we have shown, only in the high temperature limit, the magnetic behavior will be sensitive to the electron delocalization. At lower temperatures, a fully delocalized system and a fully trapped one will give the same kind of behavior. This fact might explain why the magnetic behaviors of these compounds have been well fitted from a HDVV trapped-model, but with Landé parameters of about 2.1, which are larger than the expected ones (less than 2). In this sense, the valence delocalized model leads to more realistic Landé values. In figures 6 and 7, we have reported the best fits of the magnetic data to the present model. Owing to the structural features of the trimers, in the fitting procedure we have kept $t=t'$ and $U=0$. The fitting parameters are summarized in Table II together with the parameters derived from the trapped model. Notice that the values of the transfer parameters are of minor relevance and only the order of magnitude can be taken as relevant. That is so due to the fact of having neglected the vibronic coupling, which may lead to an effective reduction of the transfer parameters¹³.

Finally, it may be interesting to compare the parameters obtained in these Mn_3O clusters with those previously reported for analogous MV Fe_3O complexes. In the iron clusters, values of t and J around 20000 cm^{-1} and 100 cm^{-1} , respectively, have been reported¹⁸. We observe that both transfer and exchange parameters in Fe_3O complexes are stronger than those found in the Mn_3O analogues, in good agreement with the double exchange theory⁴.

CONCLUSION

We have discussed in this paper the magnetic behavior of mixed-valence trinuclear manganese clusters by means of a model which takes into account double exchange and superexchange.

Dealing with the double exchange process, the model involves all electrons, without distinction between valence and itinerant electrons. This has allowed us to consider for the first time the different transfer pathways which support the electron delocalization of the mixed valence trimer. These involve the two e_g -type metallic orbitals. It is shown that the electronic ground state of the trimer is only dependent of the strongest transfer integral associated with the two e_g orbitals.

From a magnetic point of view, the model anticipates drastic differences in the magnetic properties depending on the geometry of the mixed valence trimer¹⁷. Thus, in linear trimers double exchange and superexchange are in competition in the sense that while the former stabilizes a ferromagnetic ground state, the latter favours an antiferromagnetic one. As a consequence, the magnetism is very sensitive to the electronic delocalization, and only when transfer and exchange parameters are of the same order of magnitude, exchange need to be considered. Conversely, in a triangular MV cluster the transfer leads to an accidental degeneracy of the ground state, which is splitted by the exchange giving rise to an energy spectrum very similar to that calculated for the valence-trapped case. Consequently, the magnetism becomes largely dependent on the exchange term, being almost insensitive to the electronic delocalization; the only effect of the transfer results then in a little additional contribution to the magnetic moment, in the high temperature limit. That allows us to justify the use of a valence-trapped model in discussing the magnetic properties of trinuclear oxo-centered mixed-valence manganese complexes.

Finally, these results show how not always double exchange stabilizes a ferromagnetic coupling, even if that seems to be the general trend. This may be compared to the oscillatory exchange model reported in rare earth metals for instance¹⁹. The interaction of delocalized free electrons with the localized 4f ones results in an effective spin-spin coupling between the localized moments. The sense of such coupling depends on the the distance and decreases in an oscillatory way as indicated by the well known R.K.K.Y. model. Thus, one must be carefull when generallizing double-exchange theory to polynuclear mixed-valence systems. The tetranuclear

$[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{3+}$ cluster with a cubane-type structure could be a further example. In this case, the interaction network may be viewed as being made up of mixed-valence triangular units stitched together. Preliminary results using the approach developed in this work have shown that the transfer process is also unable to stabilize the ferromagnetic ground state of this cluster. Thus, when the crossing terms are neglected, an energy diagram completely similar to that found in the triangular cluster has been found²⁰.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-0177) and by a Program of Integrated Actions with France (TM-189). C.J.G. is grateful for a fellowship from the Ministerio de Educación y Ciencia.

REFERENCES

- 1- D. Gatteschi, O. Kahn and R.D. Willett, *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems*, NATO ASI Series, Reidel, Dordrecht, 1984.
- 2- O. Kahn, *Struct. Bonding*, 1987, **68**, 89.
- 3- C. Zener, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 403.
- 4- P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 675.
- 5- M. Drillon, G. Pourroy and J. Darriet, *Chem. Phys.*, 1984, **88**, 27.
- 6- S.A. Borshch, I.N. Kotov and I.B. Bersuker, *Chem. Phys. Letters*, 1984, **111**, 264.
- 7- K.K. Surerus, E. Münck, B.S. Snyder and R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5501.
- 8- S. Drüeke, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, X.Q. Ding, E. Bill, A. Sawaryn, A.X. Trautwein, H. Winkler and S.J. Gurman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 59.
- 9- R.D. Cannon, L. Montri, D.B. Brown, K.M. Marshall and C.M. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2591; L. Meesuk, U.A. Jayasooriya and R.D. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 2009.
- 10- J.B. Vincent, H.R. Chang, K. Folting, J.C. Huffman, G. Christou and D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5703.
- 11- H.G. Jang, J.B. Vincent, M. Nakano, J.C. Huffman, G. Christou, M. Sorai, R.J. Wittebort and D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7778.
- 12- A.R.E. Baikie, M.B. Hursthouse, D.B. New and P. Thornton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 62.
- 13- M.I. Belinskii, *Mol. Phys.*, 1987, **60**, 793.
- 14- V. Papaefthymiou, J.J. Girerd, I. Moura, J.J.G. Moura and E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4703.; E. Münck, V. Papaefthymiou, K.K. Surerus and J.J. Girerd in *Metal Clusters in Proteins*, ed. L. Que, ACS Symposium Series N° 372, 1988.
- 15- G. Blondin, J.J. Girerd, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 1359.
- 16- L. Noodleman, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3677.
- 17- C.J. Gómez-García, E. Coronado and G. Pourroy, *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**, 5992.
- 18- G. Pourroy, E. Coronado, M. Drillon and R. Georges, *Chem. Phys.*, 1986, **104**, 73.
- 19- J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, E. Arnold Publishers, London, 1977, p. 97.
- 20- J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges and C.J. Gómez-García, *J. Mag. Mag. Matter.* (in the press).

APPENDIX I

Let us consider the three different electronic distributions of the trimer (a,b,c):

$$(I) = a^5b^4c^4, \quad (II) = a^4b^5c^4, \quad (III) = a^4b^4c^5$$

Due to the D_{3h} symmetry of the cluster, the transfer integral matrix, namely (T), takes the form:

$$\begin{array}{l} z^2 \\ x^2-y^2 \\ z^2 \\ x^2-y^2 \\ z^2 \\ x^2-y^2 \end{array} \left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & A & B & A & B \\ 0 & 0 & B & C & B & C \\ A & B & 0 & 0 & A & B \\ B & C & 0 & 0 & B & C \\ A & B & A & B & 0 & 0 \\ B & C & B & C & 0 & 0 \end{array} \right)$$

where z^2 and x^2-y^2 refer to the two e_g -type metal orbital involved in the transfer, and A, B and C deals with the associated transfer integrals:

$$A = t_{z^2, z^2}$$

$$B = t_{z^2, x^2-y^2}$$

$$C = t_{x^2-y^2, x^2-y^2}$$

The unitary transformation represented by the matrix (s) allows us to diagonalize the matrix (t):

$$(s) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$(t) = \begin{pmatrix} A & B \\ B & C \end{pmatrix}$$

$$\text{i. e. } (s^{-1})(t)(s) = \begin{pmatrix} X & 0 \\ 0 & Y \end{pmatrix}$$

where X and Y are the matrix elements different from zero.

Then, with the transformation represented by

$$(S) = \begin{pmatrix} (s) & 0 & 0 \\ 0 & (s) & 0 \\ 0 & 0 & (s) \end{pmatrix}$$

(T) takes the form:

$$(S^{-1})(T)(S) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & X & 0 & X & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Y & 0 & Y \\ X & 0 & 0 & 0 & X & 0 \\ 0 & Y & 0 & 0 & 0 & Y \\ X & 0 & X & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Y & 0 & Y & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

In fact, the application of (S) is equivalent to make the change of base represented by (s) within each e_g pair $\{(z^2), (x^2-y^2)\}$, in such a way that this base is replaced by another base of the e_g representation for which only between two orbitals of the same type, say (d_1, d_2) , the corresponding transfer integral $(t_{d_1 d_1}$ or $t_{d_2 d_2})$ is non-zero.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 - Energy spectrum of the low-lying levels scaled for a ratio $t_{d_1d_1}/t_{d_2d_2} = 0.5$.

Figure 2 - Energy spectrum of the low-lying levels of a d^4 - d^4 - d^5 trimer as a function of t'/t . Levels above $E/t=0$ have been omitted.

Figure 3 - Theoretical variation of the product $\chi_m T$ versus kT/t showing the influence of the relative electronic transfers (t'/t).

Figure 4 - Magnetic behavior of an antiferromagnetically-coupled triangular unit showing the influence of the ratio t'/J .

Figure 5 - Schematic structure of $Mn_3O(O_2CMe)_6(pyr)_3$.

Figure 6 - Experimental (\bullet) and calculated magnetic behaviors for the trimer $[Mn_3O(O_2CMe)_6(pyr)_3](pyr)$. Dashed and full lines represent the best fits of the data to the valence-trapped (from ref. 10) and delocalized models, respectively.

Figure 7 - Experimental (\bullet) and calculated magnetic behaviors for the trimer $[Mn_3O(O_2CMe)_6(pyr)_3](pyr)_{0.7}$. Dashed and full lines represent the best fits of the data to the valence-trapped and delocalized models, respectively.

Table I: Energy levels of an equilateral triangle $d^4-d^4-d^5$.

S	degeneracy	E
13/2	1	$2t - 14J$
13/2	2	$-t - 14J$
11/2	2	$1.8t - 7.5J$
11/2	1	$-.6t - 7.5J$
11/2	3	$-t - 7.5J$
9/2	3	$1.6t - 2J$
9/2	2	$-.4t - 2J$
9/2	4	$-t - 2J$
7/2	4	$1.4t + 2.5J$
7/2	3	$-.2t + 2.5J$
7/2	5	$-t + 2.5J$
5/2	5	$1.2t + 6J$
5/2	4	$+6J$
5/2	6	$-t + 6J$
3/2	3	$t + 8.5J$
3/2	5	$.2t + 8.5J$
3/2	4	$-t + 8.5J$
1/2	1	$.8t + 10J$
1/2	3	$.4t + 10J$
1/2	2	$-t + 10J$

TABLE II. Best fit parameters of the trinuclear MV manganese complexes

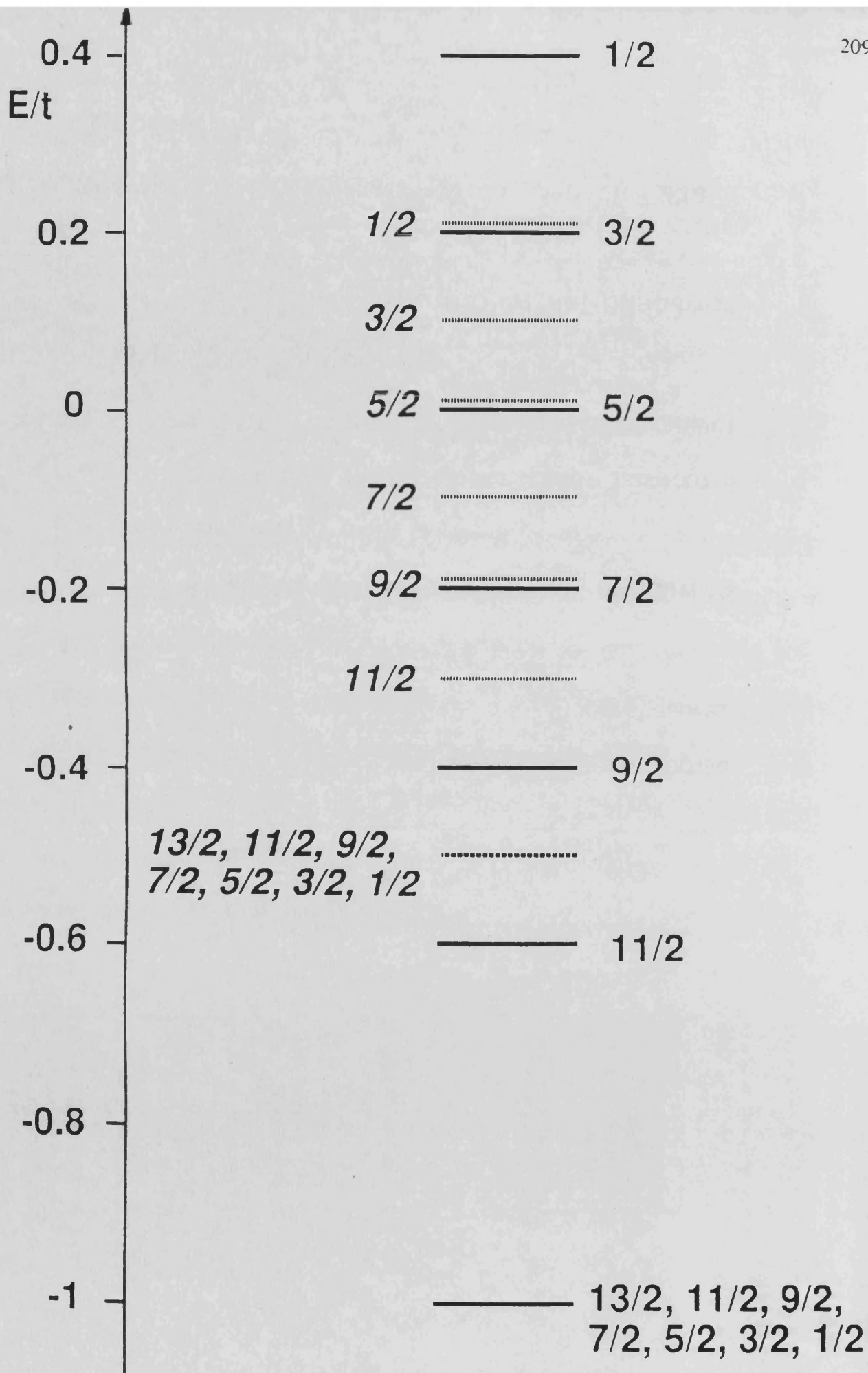
COMPOUND (I): $(\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{pyr})_3)\text{pyr}$

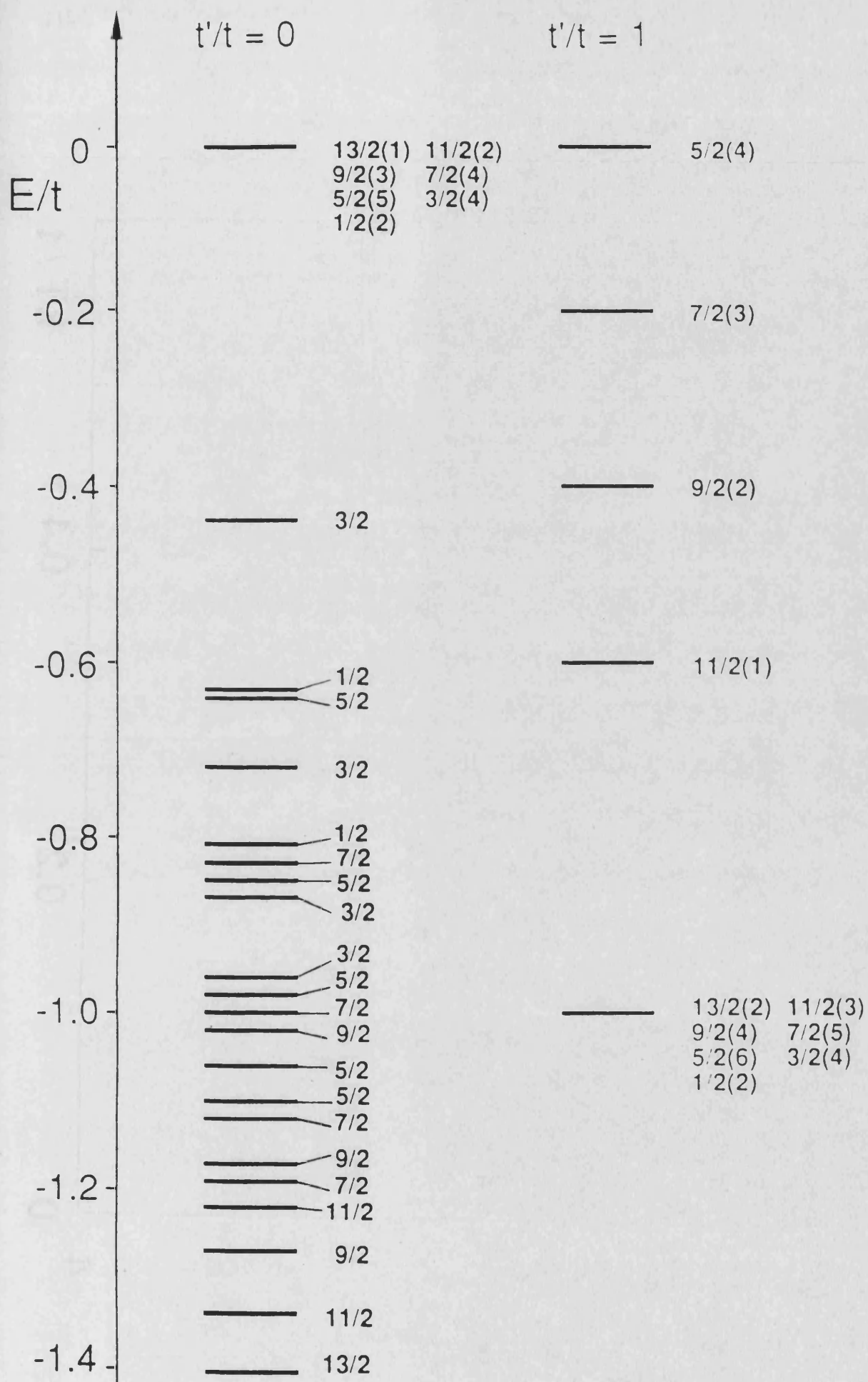
	$t(\text{cm}^{-1})$	$J(\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}})$	$J'(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{III}})$	g
TRAPPED MODEL*	0	-10.2	-16.6	2.13
DELOCALIZED MODEL	275 ± 100	-10.2	-12.8	2.0

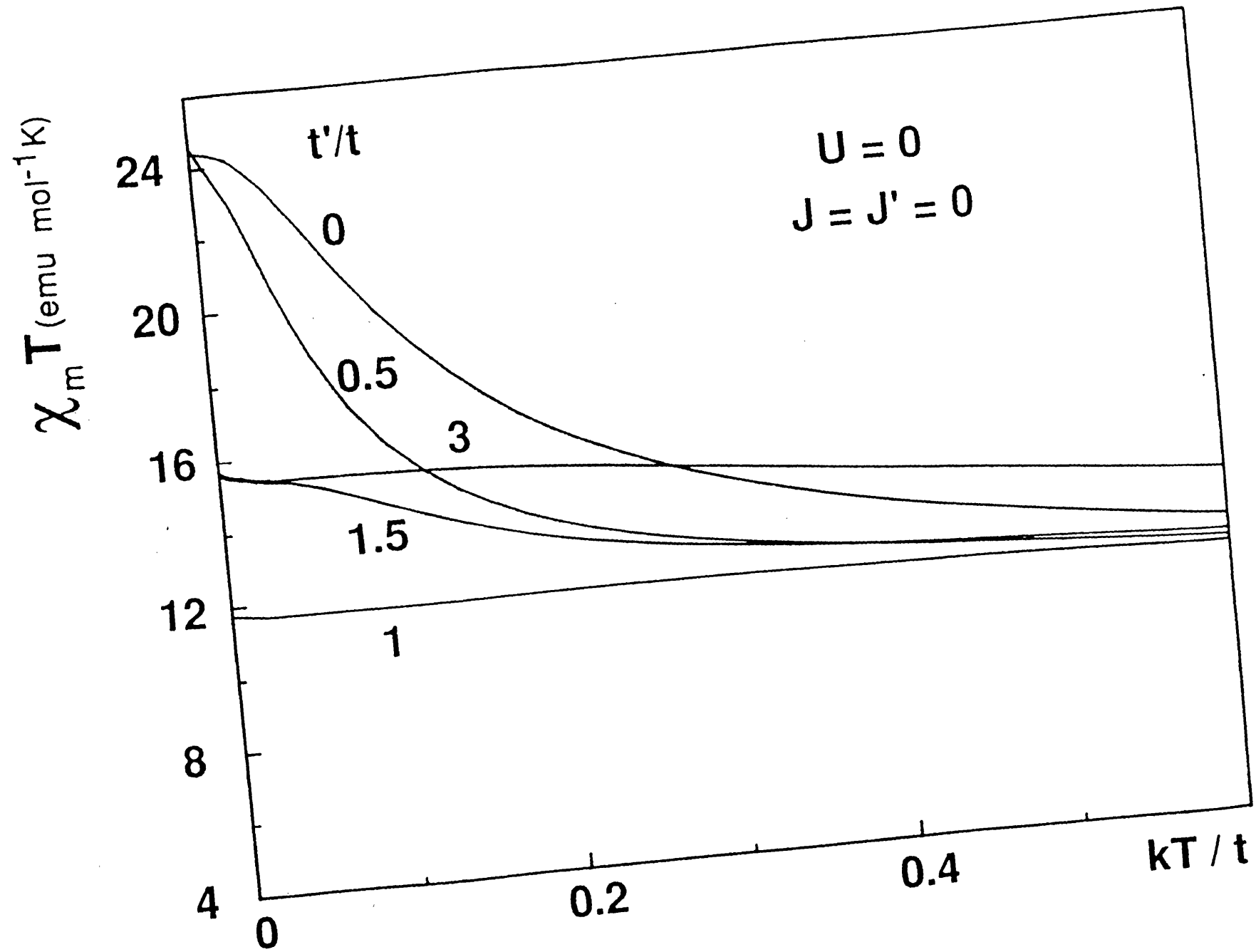
COMPOUND (II): $(\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{pyr})_3)(\text{pyr})_{0.7}$

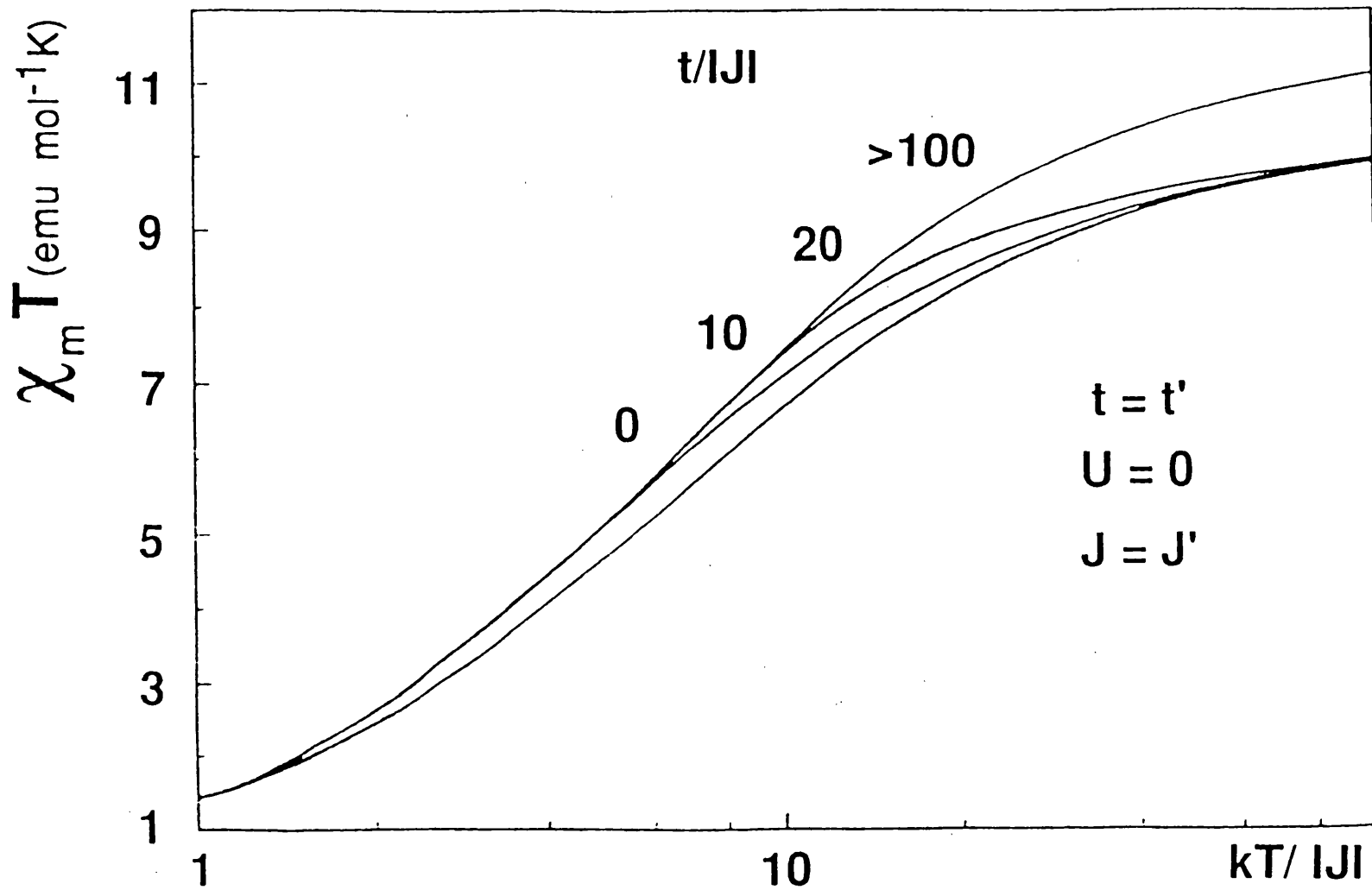
	$t(\text{cm}^{-1})$	$J(\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{III}})$	$J'(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{III}})$	g
TRAPPED MODEL*	0	-11.2	-12.8	2.07
DELOCALIZED MODEL	350 ± 100	-15.3	-11.2	1.98

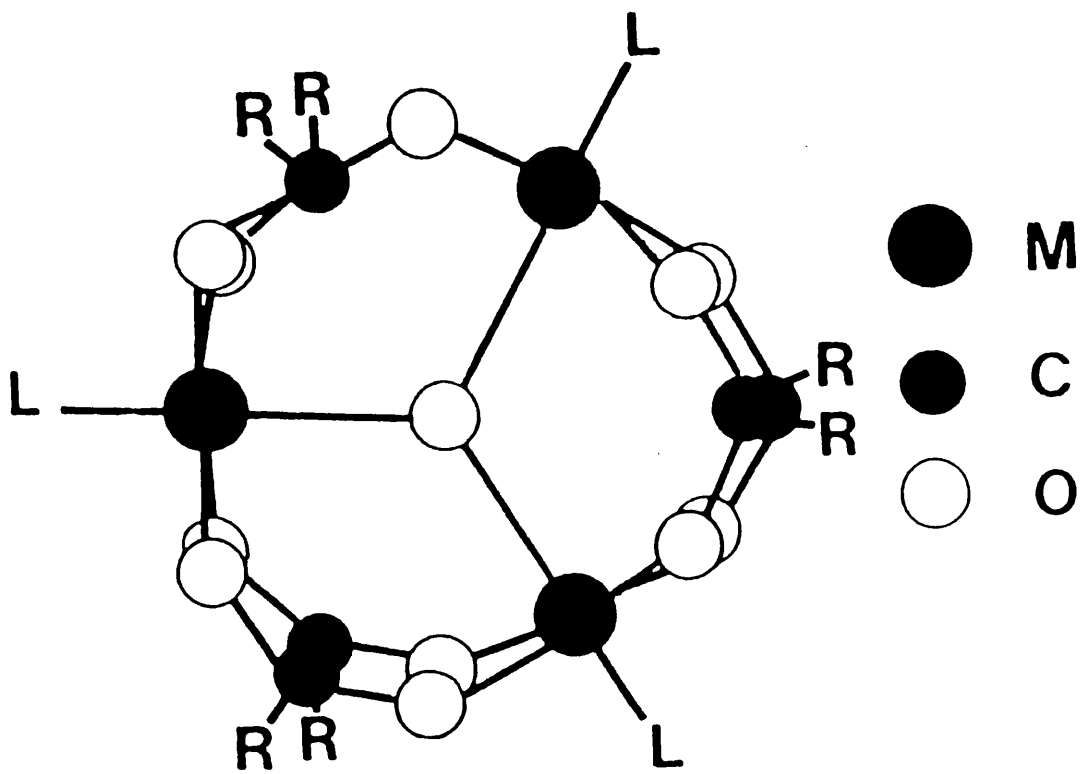
* From ref. 10

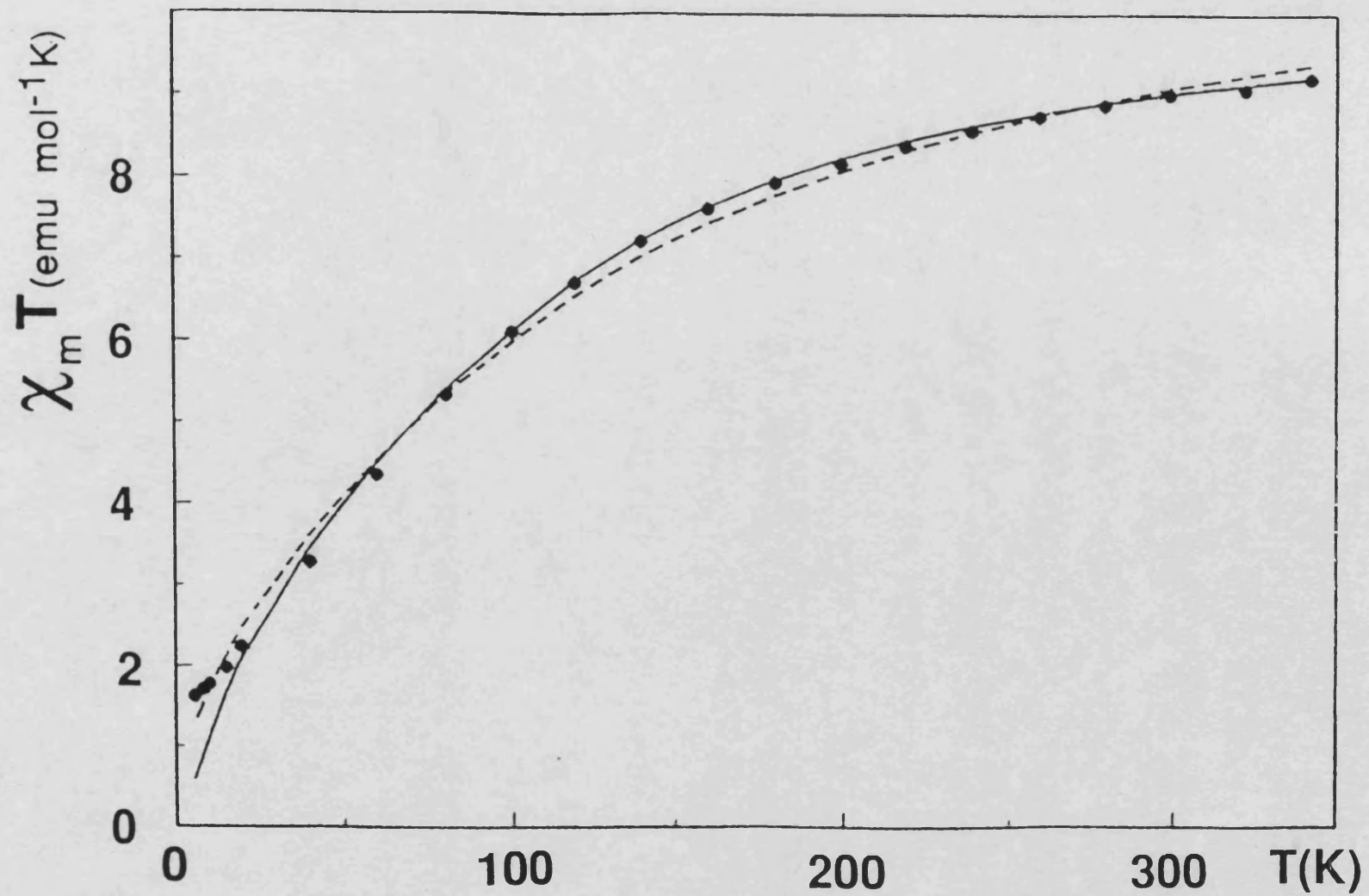


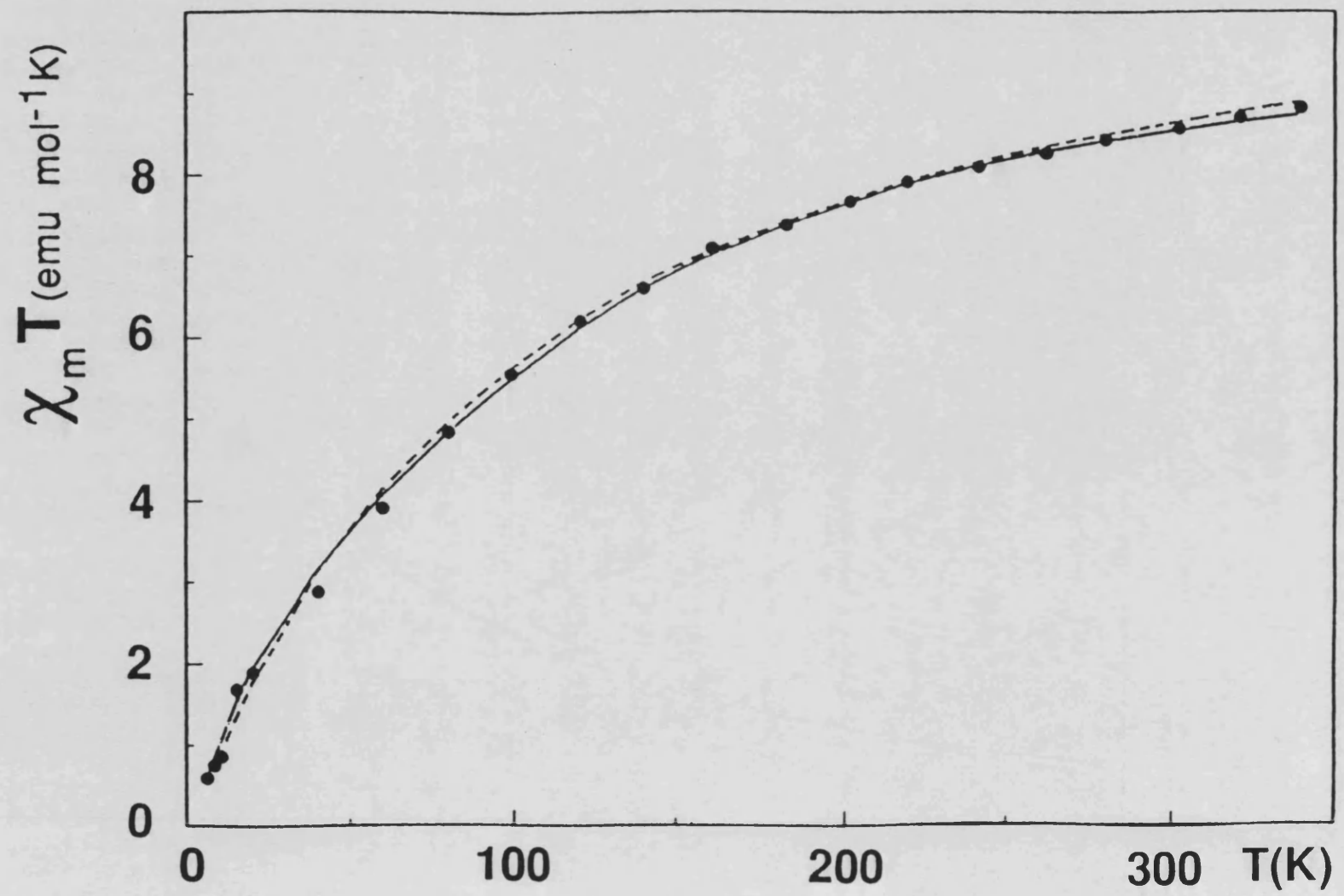






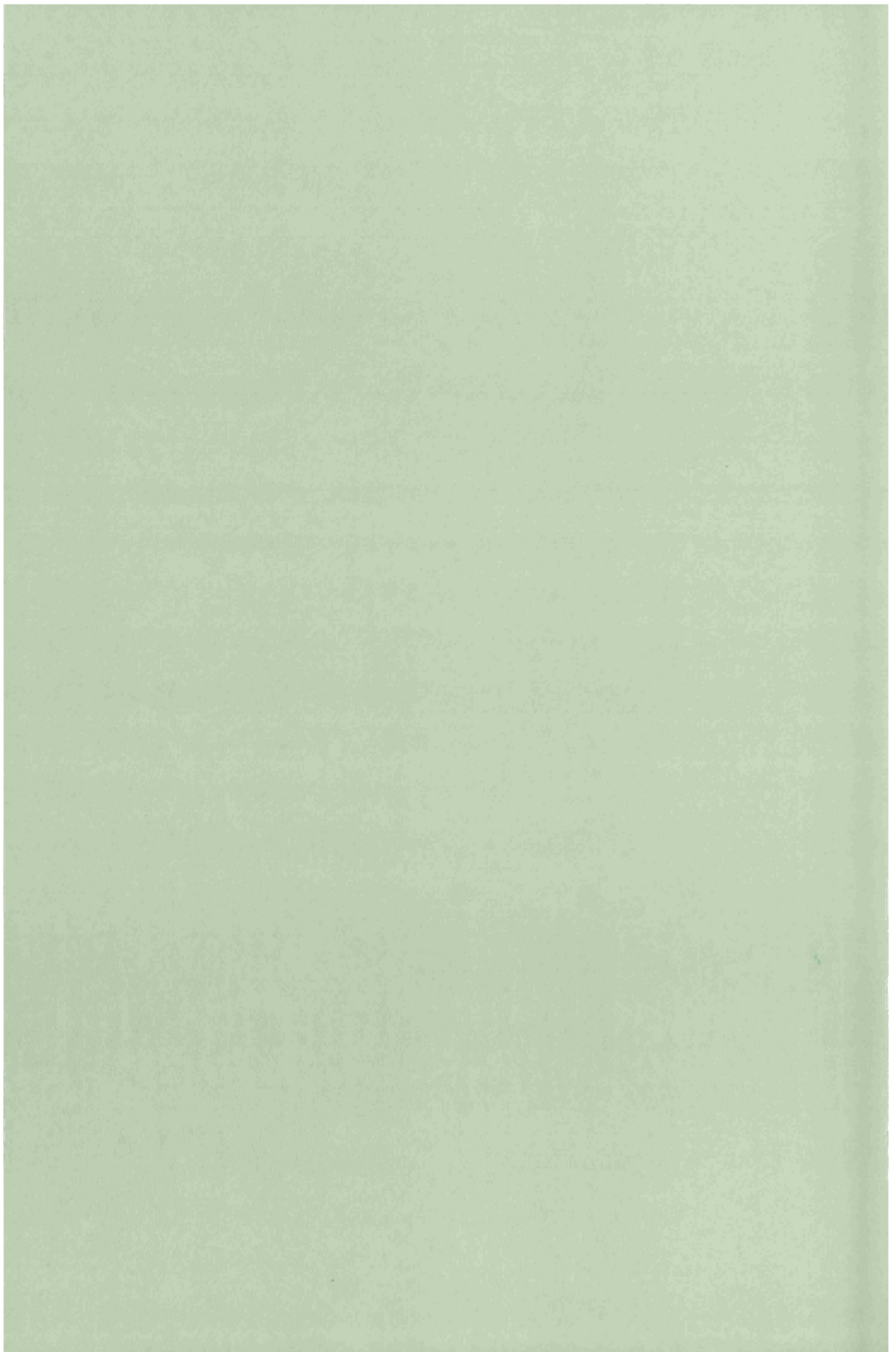






CAPITULO 5

*PROPIEDADES MAGNETICAS EN CLUSTERS DE
VALENCIA MIXTA TETRANUCLEARES DE TIPO
CUBANO*



CLUSTERS TETRAÑUCLEARES DE HIERRO DE
VALENCIA MIXTA

MODELO:

Este estudio se ha centrado en el cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{+3}$, que contiene tres iones Fe(III) y un Fe(II). Suponemos, en primer lugar, una estructura de tipo cubano idealizada de manera que cada metal ocupa el vértice de un tetraedro regular y comparte dos átomos de azufre con cada uno de sus Fe vecinos. A su vez, cada ión metálico se encuentra rodeado de cuatro átomos de S en coordinación tetraédrica regular (figura 41).

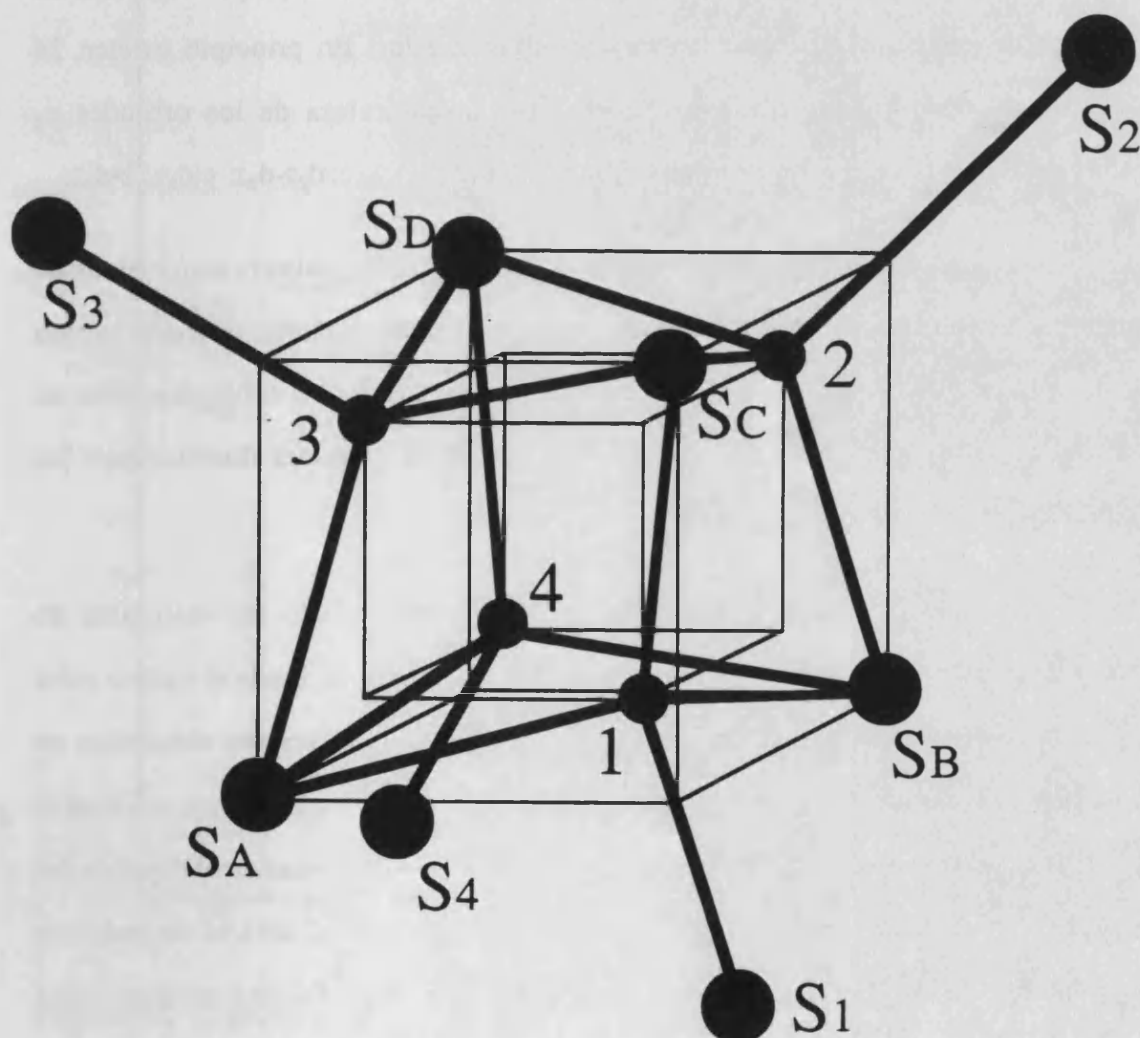


Figura 41.- Estructura idealizada del cluster de valencia mixta $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{+3}$.

Debido a los efectos del campo cristalino, en el proceso de deslocalización electrónica sólo se consideran los orbitales de tipo e_g del metal. Este proceso puede ser

descrito mediante el hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{i,m,j,n} t_{i,m,j,n} C_{i,m}^+ C_{j,n}$$

(1)

donde i, j ($= 1, 2, 3, 4$) representan a los cuatro átomos metálicos y m, n ($= d_z^2, d_{x^2-y^2}$) son los orbitales de tipo e_g . $C_{i,m}^+$ es el operador que crea un electrón en el orbital m del metal i , mientras que $C_{j,n}$ es el operador que destruye un electrón del orbital n del metal j . Los factores $t_{i,m,j,n}$ son las integrales de transferencia correspondientes que dependen de la geometría del cluster, ya que son aproximadamente proporcionales a las integrales de solapamiento entre los metales considerados. En principio existen 24 integrales de transferencia diferentes que, según la naturaleza de los orbitales e_g involucrados, pertenecen a los tres tipos siguientes: $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$; $d_z^2-d_z^2$; y $d_{x^2-y^2}-d_z^2$.

Una extensión del procedimiento utilizado para los clusters trinucleares de manganeso permite calcular los niveles de energía de este tipo de clusters. Hemos partido de una base de funciones de spin que considera exclusivamente las configuraciones de alto spin de cada metal. Además, se han hecho dos aproximaciones distintas para las integrales de transferencia.

En una **primera aproximación** hemos despreciado las integrales de transferencia entre orbitales e_g no equivalentes ($m \neq n$) y hemos atribuido el mismo valor (t) a todas las integrales de transferencia $t_{i,m,j,n}$. Con estas consideraciones obtenemos un diagrama de niveles de energía vs. la multiplicidad de spin (figura 42) donde se observa un alineamiento regular de estos niveles. La estructura del estado fundamental depende del signo de t . Para valores negativos de t el estado fundamental será el de máxima multiplicidad ($S = 19/2$), y por lo tanto, salvo que haya fuertes interacciones antiferromagnéticas de supercanje, las propiedades magnéticas reflejarán una constante de Curie elevada a bajas temperaturas. Cuando t sea positiva el estado fundamental se compone de diversas multiplicidades entre $S = 17/2$ y $S = 1/2$. En este caso, a temperaturas lo suficientemente bajas, el compuesto exhibirá un comportamiento cercano

al paramagnético. Sin embargo, cualquier interacción de supercanje (antiferromagnética) podría desdoblarse el estado fundamental, dando lugar a un descenso en el momento magnético al disminuir la temperatura. Esta situación es muy similar a la que se observa, bajo las mismas consideraciones, en los clusters de valencia mixta con geometría triangular regular⁶. En ese caso el desdoblamiento también depende del signo de t y además se observa una degeneración accidental para valores positivos de t .

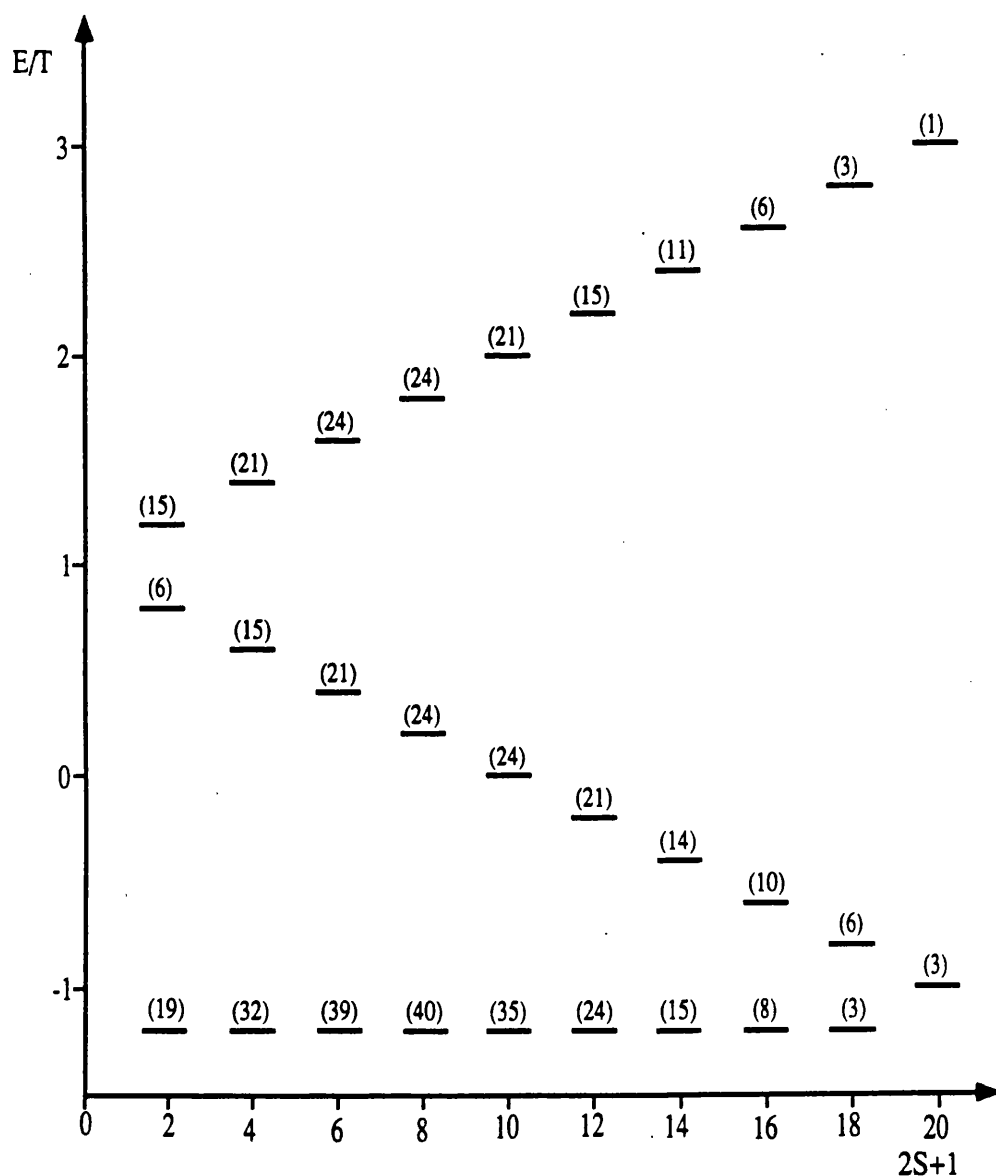


Figura 42.- Espectro de energía del cluster con geometría de cubano en función de la multiplicidad de spin. Sólo se han considerado las transferencias entre orbitales eg equivalentes. Las degeneraciones de los estados de spin se dan entre paréntesis.

⁶.- (a) Gómez-García, C. J.; Coronado, E. Pourroy, G. *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 5992. (b) Artículo 4 de esta memoria.

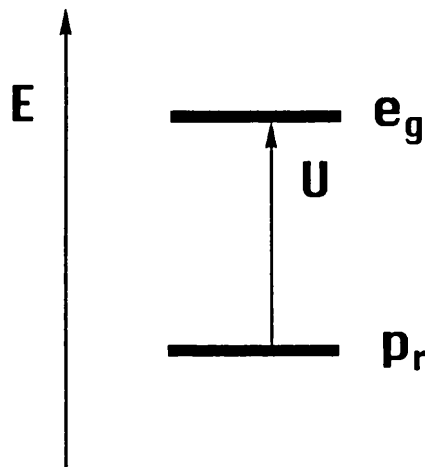
En una **segunda aproximación**, aprovechando la simetría del cluster idealizado, hemos calculado los valores relativos de las integrales de transferencia a partir de las correspondientes integrales de solapamiento.

Así, se supone que las integrales de transferencia metal-metal son proporcionales a las integrales de solapamiento correspondientes:

$$t_{i,m,j,n} = Q S_{i,m,j,n} \quad (2)$$

donde Q representa el factor de proporcionalidad y tiene dimensiones de energía.

Las integrales de solapamiento metal-metal se pueden expresar fácilmente en función de las integrales de transferencia metal-ligando (b , b' , b'') y de la diferencia de energía (U) entre los orbitales implicados (e_g para el metal y p para el ligando) (ver figura)



Así, debido a la covalencia, los orbitales de tipo e_g poseen una cierta mezcla con los orbitales p de los ligandos y se pueden expresar como:

$$|\widetilde{m}_i\rangle = |m_i\rangle + \sum_{l=1}^4 \sum_{r=x,y,z} C_{l,r} P_{l,r} \quad (3)$$

donde los coeficientes de mezcla, $C_{l,r}$, son proporcionales a la relación b/U .

Por lo tanto, el solapamiento metal-metal definido como la integral $\langle \widetilde{m}_i | \widetilde{m}_j \rangle$, se podrá expresar como:

$$\langle \widetilde{m}_i | \widetilde{m}_j \rangle = \sum_l \sum_{r=x,y,z} (C_{l,r})_i (C_{l,r})_j \quad (4)$$

Las diferentes integrales de transferencia metal-ligando (b , b' , b'') se representan en la figura 43 y en la tabla XXII. b corresponde a la transferencia entre los orbitales p de los átomos de S y el orbital $d_{x^2-y^2}$ del metal; b' corresponde a la transferencia entre los orbitales p_x y p_y de los átomos de S y el orbital d_{z^2} del metal y b'' corresponde a la transferencia entre los orbitales p_z de los átomos de S y el orbital d_{z^2} del metal. Dada la simetría del cluster, b , b' y b'' se pueden expresar en función de una única integral de transferencia, b . La relación es la siguiente:

$$b' = b / \sqrt{3} \quad (5)$$

$$b'' = -2 b / \sqrt{3} \quad (6)$$

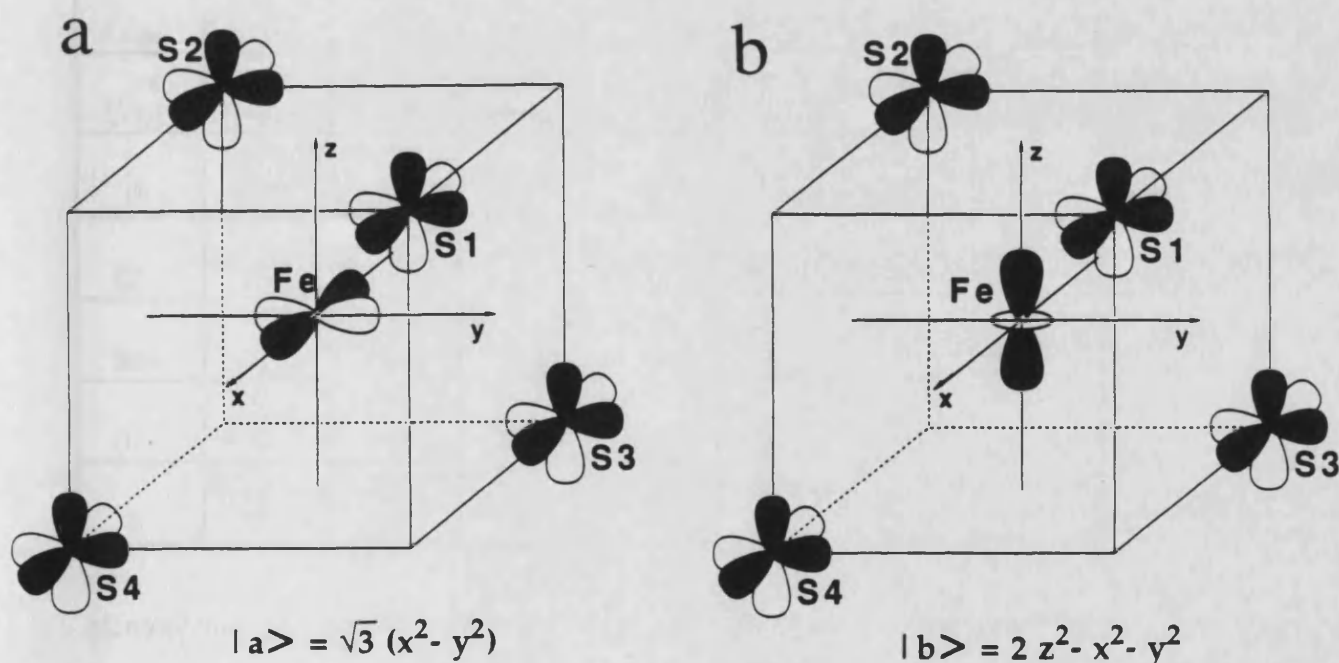


Figura 43.- Representación esquemática de las transferencias entre los orbitales p de los átomos de S y los orbitales (a) $|a\rangle = \sqrt{3}(d_{x^2-y^2})$, (b) $|b\rangle = d_{z^2}$.

TABLA XXII.- Integrales de transferencia metal-ligando.

Orb.	S ₁			S ₂			S ₃			S ₄		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
a>	b	-b	0	-b	b	0	-b	-b	0	b	b	0
b>	-b'	-b'	-b''	b'	b'	-b''	b'	-b'	b''	-b'	b'	b''

A partir de (4) podemos calcular las integrales de solapamiento metal-metal del cluster. Estas se presentan en la tabla XXIII.

TABLA XXIII.- Integrales de solapamiento metal-cluster.

	(d _{x^{2-y²})₁}	(d _{x^{2-y²})₂}	(d _{x^{2-y²})₃}	(d _{x^{2-y²})₄}	(d _{z²}) ₁	(d _{z²}) ₂	(d _{z²}) ₃	(d _{z²}) ₄
(d _{x^{2-y²})₁}	0	42	-36	42	0	10√3	16√3	42√3
(d _{x^{2-y²})₂}	42	0	42	-36	42√3	0	10√3	16√3
(d _{x^{2-y²})₃}	-36	42	0	42	16√3	42√3	0	10√3
(d _{x^{2-y²})₄}	42	-36	42	0	10√3	16√3	42√3	0
(d _{z²}) ₁	0	42√3	16√3	10√3	0	-10	-68	-10
(d _{z²}) ₂	10√3	0	42√3	16√3	-10	0	-10	-68
(d _{z²}) ₃	16√3	10√3	0	42√3	-68	-10	0	-10
(d _{z²}) ₄	42√3	16√3	10√3	0	-10	-68	-10	0

Finalmente, si introducimos los S_{i,m,j,n} en el hamiltoniano de transferencia (en lugar de las t_{i,m,j,n}) y lo diagonalizamos, obtenemos el diagrama de energía del cluster en unidades de Qb²/27U² (figura 44).

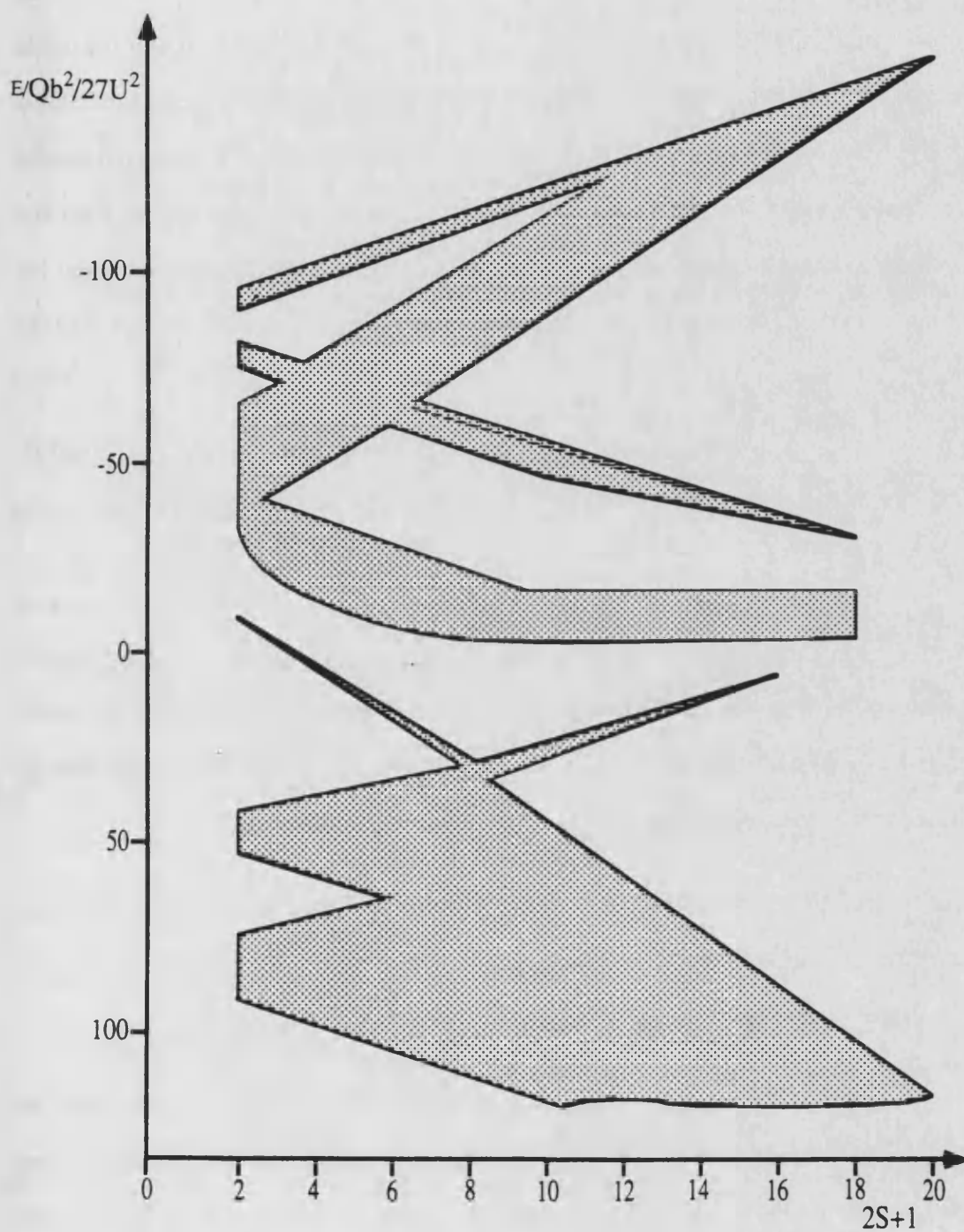


Figura 44.- Espectro de energía del cluster con geometría de cubano en función de la multiplicidad de spin cuando se consideran las diferentes integrales de transferencia a través de los átomos de azufre. Las áreas sombreadas representan las bandas que contienen los estados de spin.

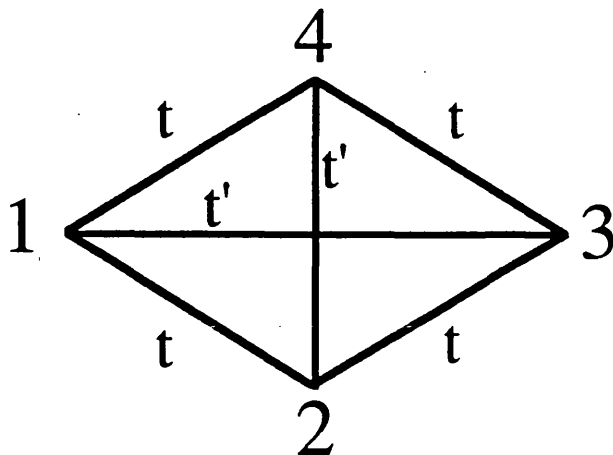
Es interesante destacar que los estados parecen estar distribuidos en "bandas de energías" bien definidas. Dependiendo del signo de Q tenemos dos tipos de estados fundamentales muy diferentes. Así, para Q positivos el estado fundamental será el de máxima multiplicidad de spin ($S = 19/2$), en acuerdo con lo que cabe esperar del doble canje. Por el contrario, para Q negativos encontramos varios estados casi degenerados con multiplicidades de spin entre $S = 19/2$ y $S = 9/2$. Estos resultados se asemejan mucho a los encontrados con la primera aproximación si t y Q tienen diferentes signos. Esto nos lleva a concluir que la introducción de integrales de transferencia que consideren las diferentes vías de transferencia que cabría esperar en la geometría del cubano, apenas modifica las tendencias de los estados fundamentales del cluster.

EFEECTO DE LAS DISTORSIONES DEL CUBANO SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Hasta ahora hemos examinado el problema de la transferencia electrónica en un cluster de simetría tetraédrica. A la vista del estado fundamental de este cluster, debemos esperar que pequeñas distorsiones de la geometría ideal produzcan un efecto significativo sobre la estructura de los niveles de energía del estado fundamental, y consecuentemente sobre las propiedades magnéticas del cluster.

Hemos examinado esta posibilidad dentro de la primera aproximación (suponiendo que las transferencias electrónicas del tipo $d_{z^2} \longrightarrow d_{z^2}$ y $d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ son iguales, y que la transferencia $d_{z^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ es cero).

Topológicamente el esquema de transferencias electrónicas en el cluster se puede representar como un rombo donde consideramos las cuatro transferencias entre los átomos situados en los lados del rombo (denominadas t) y las dos transferencias de las diagonales (denominadas t').



La situación con $t = t'$ corresponde a la del cluster de simetría T_d . Una distorsión del cluster debe dar lugar a que la relación t'/t sea diferente de la unidad.

En la figura 45 hemos representado las propiedades magnéticas del cluster tetranuclear para distintos valores de la relación t'/t a través de una representación de $\chi_N T$ vs. kT/t , donde χ_N representa la susceptibilidad normalizada del cluster: $\chi_N = \chi / \chi_\infty$.

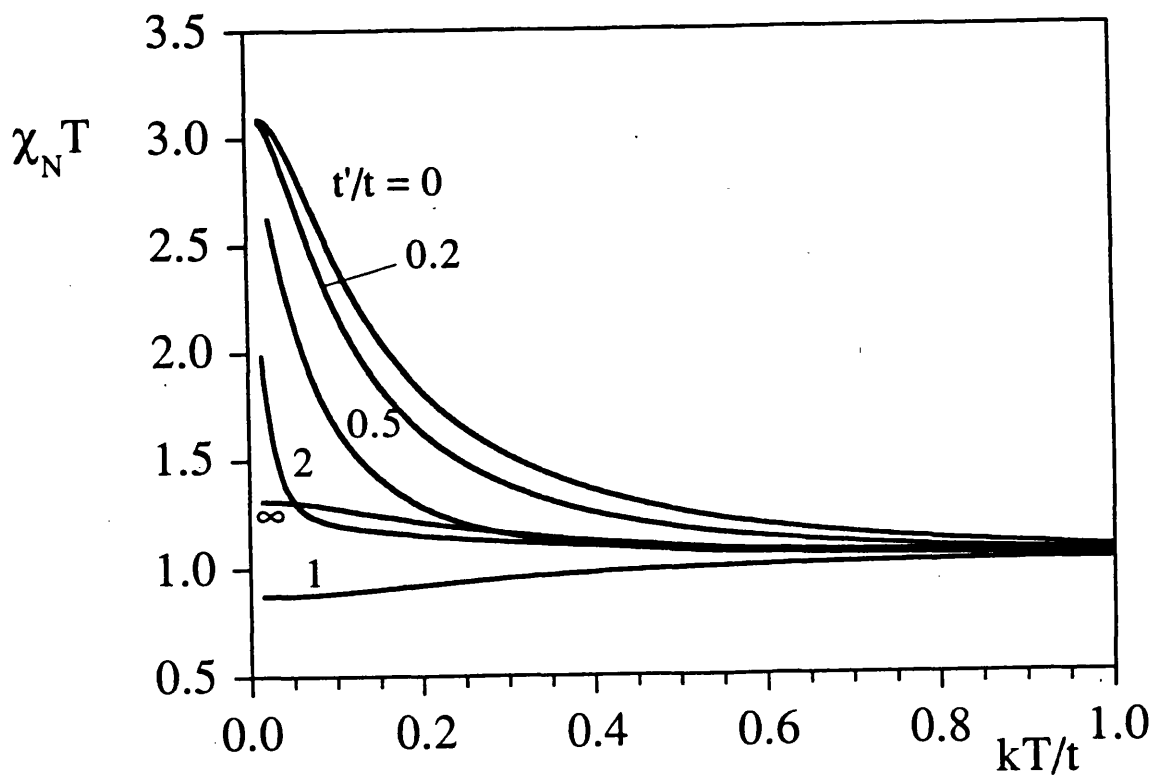


Figura 45.- Variación del producto $\chi_N T$ vs. kT/t para distintos valores de la relación t'/t .

Cuando $t' = 0$ el estado fundamental del cluster es ferromagnético ($S = 19/2$) y los primeros estados excitados se encuentran separados de éste, por energías superiores a $0.1t$.

De acuerdo con el esquema de niveles, el producto $\chi_N T$ aumenta al disminuir la temperatura hasta alcanzar un valor constante cuando sólo el estado $S = 19/2$ está poblado.

A medida que la relación t'/t aumenta los estados excitados se aproximan al fundamental $S = 19/2$, de manera que para $t'/t = 1$ nos encontramos con que el estado fundamental ha pasado a ser una mezcla de estados de spin con multiplicidades de spin comprendidas entre 2 y 18; el estado $S = 19/2$ se encuentra ahora como primer estado excitado separado del fundamental por una energía $0.2t$. En esta situación, el producto $\chi_N T$ se mantiene aproximadamente constante al variar la temperatura; tan sólo se observa una suave disminución desde el valor $\chi_\infty T = 1$ hasta un valor de 0.8 a $T \approx 0$ K.

Para valores de t'/t superiores a la unidad, los estados con $S \geq 15/2$ suben en energía, de manera que el estado fundamental pasa a ser un $S = 17/2$. En esta situación el producto $\chi_N T$ vuelve a aumentar de nuevo al disminuir la temperatura. Sin embargo, este aumento se produce a temperaturas significativamente menores que en los casos de $t'/t \leq 1$. Por ejemplo, para una relación $t'/t = 2$, $\chi_N T$ aumenta sólo cuando $kT = 0.1t$, mientras que $t'/t = 0.5$ el aumento es ya apreciable cuando $kT = 0.4t$. Este resultado es importante ya que pone de manifiesto que para $t'/t \geq 1$ la transferencia electrónica no influye prácticamente nada en el comportamiento magnético de estos clusters de valencia mixta

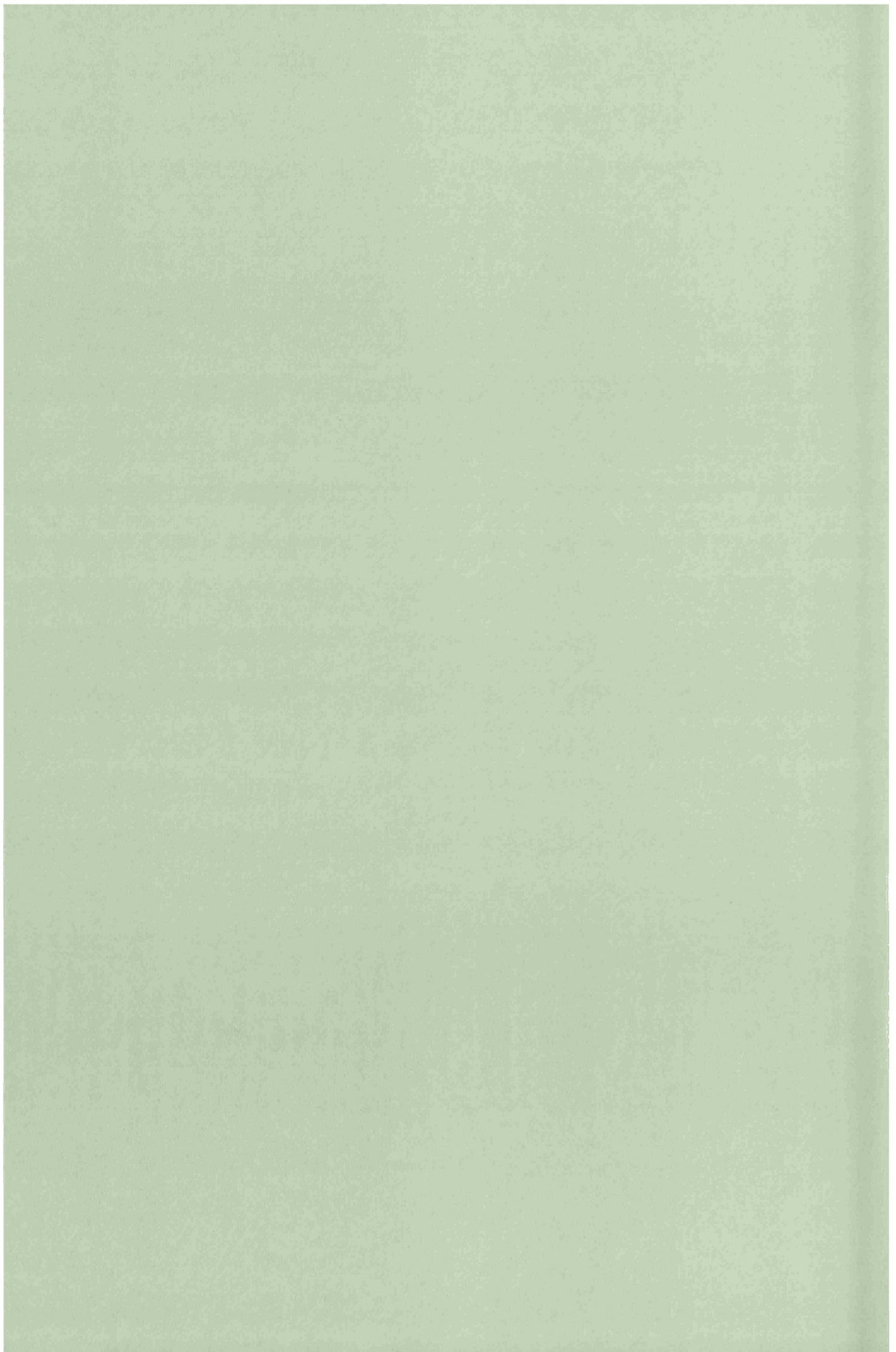
En tales casos debemos esperar que el comportamiento magnético esté prácticamente determinado por las interacciones magnéticas de canje.

Finalmente, en el límite $t'/t = \infty$, el comportamiento observado corresponde a la suma de un dímero d^5 - d^6 deslocalizado (estado fundamental $S = 5/2 + 2 = 9/2$), más dos monómeros (con spines $S = 5/2$), como era de esperar.

CONCLUSIONES

Uno de los objetivos de este modelo era explicar la gran variabilidad de los estados de spin en los clusters de valencia mixta de tipo cubano. Este resultado era difícil de entender en términos de la teoría elemental del doble canje, la cual predice para un dímero de valencia mixta un estado fundamental ferromagnético muy separado en energía de los estados excitados más próximos. Como hemos demostrado para el cluster con geometría de cubano, el papel de la transferencia electrónica no siempre es el de estabilizar un estado ferromagnético: de hecho, en algunos casos se observa un estado fundamental degenerado o casi degenerado formado por una mezcla de diferentes configuraciones de spin. En tales casos, efectos menores, como por ejemplo interacciones de supercanje o distorsiones de los clusters pueden llegar a ser determinantes en el orden de los estados de spin del cluster. Este resultado es similar al encontrado para los clusters triangulares de valencia mixta, y nos indica que los resultados obtenidos en entidades dímeras a partir de la teoría del doble canje, no siempre son generalizables a clusters de valencia mixta de nuclearidad mayor de 2. En estos casos la naturaleza del estado fundamental no sólo depende del doble canje, sino que también viene determinada por la topología del cluster y el signo de las integrales de transferencia electrónica.

CONCLUSIONS



CONCLUSIONES

En este trabajo hemos abordado el estudio de la estructura electrónica y magnética de diversos clusters inorgánicos que, por su naturaleza, plantean problemas de interés actual como son:

(i) Interacciones magnéticas en sistemas polinucleares.

(ii) Utilización de clusters magnéticos como componentes de materiales moleculares.

(iii) Papel de la transferencia electrónica sobre las propiedades magnéticas de clusters de valencia mixta.

En relación con los dos primeros puntos, los compuestos estudiados pertenecen a la química de los polioxometalatos. En este aspecto las contribuciones más significativas de mi trabajo son las siguientes:

(a) En la **química de los polioxometalatos** hemos obtenido tres nuevos compuestos que contienen clusters magnéticos. Estos son:

1.- $K_6Na[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{38}H_2O].14H_2O$, que es el primer heteropolioxoanión que contiene un cluster triangular de Ni(II) encapsulado entre los aniones $[PW_9O_{34}]^{-9}$ y $“[WO_6]^{-6}”$.

2.- $K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2].nH_2O$, que es un nuevo miembro de la serie $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ (M = Cu, Co, Zn), y el primer cluster tetranuclear de Mn(II).

3.- $K_6Na[PW_{10}O_{38}Cu_2(H_2O)_2].13H_2O$, que presenta una estructura de Keggin formada por 10 átomos de W y 2 átomos de Cu(II) situados en posiciones octaédricas adyacentes.

(b) En **magnetoquímica** hemos demostrado que los compuestos anteriores, al igual que los derivados de Cu(II) y Co(II) de las series $M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ y

$[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{-16}$, son sistemas modelo para el estudio de interacciones magnéticas en series isomórficas de clusters de distintos metales, tanto por la rigidez que imponen los fragmentos de polioxoaniones, como por el buen aislamiento magnético de los clusters proporcionado por los polioxoaniones. Este hecho, junto con la composición química de estos compuestos ha permitido estudiar las excitaciones magnéticas de estos clusters utilizando la difusión inelástica de neutrones. En concreto, un estudio preliminar del compuesto deuterado de cobalto $K_{10}[Co_4(D_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 22D_2O$, ha permitido obtener información más directa que la proporcionada por medidas magnéticas, de la magnitud y anisotropía de las interacciones magnéticas de canje.

(c) En **ciencia de materiales**, hemos puesto de manifiesto que los polioxometalatos pueden ser utilizados como bloques inorgánicos en la síntesis de **sales radicales de dadores orgánicos π -electrónicos del tipo TTF** (tetratiofulvaleno). En este contexto, los logros más significativos son los siguientes:

- síntesis electroquímica y caracterización magnética de sales radicales formadas por el anión magnético $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{-10}$ y los radicales orgánicos TTF y TMTTF. Estos son los primeros sistemas conocidos que contienen simultáneamente un cluster magnético y un radical orgánico. Las propiedades magnéticas son indicativas de una fuerte interacción antiferromagnética entre ambos componentes. Este resultado deberá completarse en el futuro con la obtención de monocristales y la caracterización estructural. De cualquier manera, este resultado ha demostrado que los aniones con cargas elevadas también pueden ser utilizados en la síntesis de sales radicales (hasta ahora la carga de los aniones utilizados era como mucho de -3), y nos anima a continuar con la síntesis de nuevas sales radicales de este tipo. En este sentido y aunque no se presenta en esta memoria, debemos señalar que ya se han obtenido sales radicales formadas por el polioxoanión plano con estructura de Anderson $[CrMo_6O_{24}H_6]^{-3}$ y los dadores TTF y TMTTF.

- Síntesis y caracterización estructural de la sal radical $(TTF)_7[Mo_8O_{26}]$, formada por el polioxoanión diamagnético $[Mo_8O_{26}]^{-4}$ y el radical orgánico TTF en un

estado de valencia mixta. Se ha encontrado que las moléculas orgánicas se encuentran apiladas formando cadenas en zig-zag. Estas cadenas se encuentran interconectadas a través de interacciones fuertes S...S, lo que hace que este material pueda presentar propiedades eléctricas interesantes. En este sentido, está previsto realizar en un futuro inmediato medidas de conductividad eléctrica sobre un monocristal de este compuesto.

-En relación con el problema del papel de la transferencia electrónica sobre las propiedades magnéticas de clusters de valencia mixta (punto iii), hemos desarrollado un modelo que tiene en cuenta la transferencia electrónica (doble canje) y las interacciones magnéticas de canje, en clusters de valencia mixta tri- y tetranucleares. Este estudio ha demostrado que no siempre el efecto de la transferencia electrónica es el de estabilizar el estado de máxima multiplicidad de spin, aunque esta sea la tendencia más extendida y conocida. En estos clusters la naturaleza del estado fundamental depende fuertemente de la topología de los mismos. Así, cuando el cluster es triangular o contiene entidades triangulares acopladas (caso de los clusters tetranucleares con estructura de tipo cubano), el doble canje no estabiliza al estado ferromagnético, y si lo estabiliza, lo hace muy débilmente. En estos casos, efectos menores como el canje magnético o la distorsión del cluster, son las que determinan predominantemente las propiedades magnéticas de los mismos.

ANEXOS

ANEXO 1

MEDIDAS MAGNÉTICAS: FUNDAMENTOS Y MODO DE EMPLEO DEL MAGNETÓMETRO DE SQUID.

Todas las medidas magnéticas han sido realizadas en el Centre de Recherche Paul Pascal, de Burdeos (Francia) con un susceptómetro-magnetómetro modelo 905-VTS, S.H.E. Corporation, equipado con un sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Este susceptómetro se muestra en la figura 46. La muestra (A), de masa conocida, se sitúa en una pequeña cápsula de aluminio que es previamente calibrada en el mismo rango de temperaturas y al mismo campo al que van a ser hechas las medidas en la muestra. Esta cápsula se ata al extremo de un hilo de algodón (B) y se suspende en el interior de una cámara de aire (C) que se cierra herméticamente. La muestra se suspende mediante un gancho (D) que se encuentra unido a una cinta metálica delgada (E) que se enrolla y desenrolla, movida por un motor (F) para bajar y subir la muestra.

Tras montar la muestra se hace el vacío en la cámara de aire y se llena de helio gaseoso. Esta operación se repite varias veces para evitar cualquier traza de humedad y de oxígeno que pudiera haber en la cámara. Después se abre la válvula (G) que comunica la cámara de aire con la cámara donde se realizan las medidas. Se desciende la muestra y ésta se la hace pasar por dos bobinas (H) de forma cíclica. Cada vez que la muestra pasa a través de una bobina ésta cambia el flujo de campo magnético en dicha bobina en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio de flujo produce en el circuito superconductor (I) una corriente inducida, ΔI , que se relaciona con la variación de flujo, $\Delta\Phi$, y la impedancia del circuito, L, mediante la expresión:

$$\Delta I = \Delta\Phi / L$$

Esta corriente inducida es detectada por el SQUID (P), que, a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y, por lo tanto, también proporcional al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico

de la muestra y es máxima cuando pasa ésta por las bobinas, aunque con polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ o $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Este método evita los ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas importantes frente a los detectores de bobina convencionales:

1- La intensidad generada es independiente de la velocidad del cambio de flujo del campo magnético.

2- La sensibilidad para la detección de cambios en el flujo es mucho mayor en un detector de SQUID que en uno normal.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor (J) que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme. Para las medidas de magnetización el campo se varía entre 1 kG y 50 kG. Esta variación se consigue cambiando la corriente del solenoide superconductor. Una vez alcanzado el campo deseado se cierra el circuito superconductor y se desconecta el interruptor (K); queda así atrapada la corriente en el solenoide superconductor y, por lo tanto, también el campo magnético. Como el imán es superconductor esta corriente atrapada no disminuye, ni tampoco el campo magnético. Este sistema elimina el ruido de fondo y las oscilaciones de la fuente de alimentación. Asimismo, se reduce el consumo de He ya que no se disipa calor en el imán superconductor.

Para atenuar el ruido magnético de fondo en tres órdenes de magnitud se utiliza un escudo superconductor (L) situado entre el imán y la muestra.

La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido en un Dewar, y cuyo flujo se regula con una válvula de precisión (O). La temperatura de este He gaseoso se regula automáticamente con un calentador (M) situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro (N) que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura.

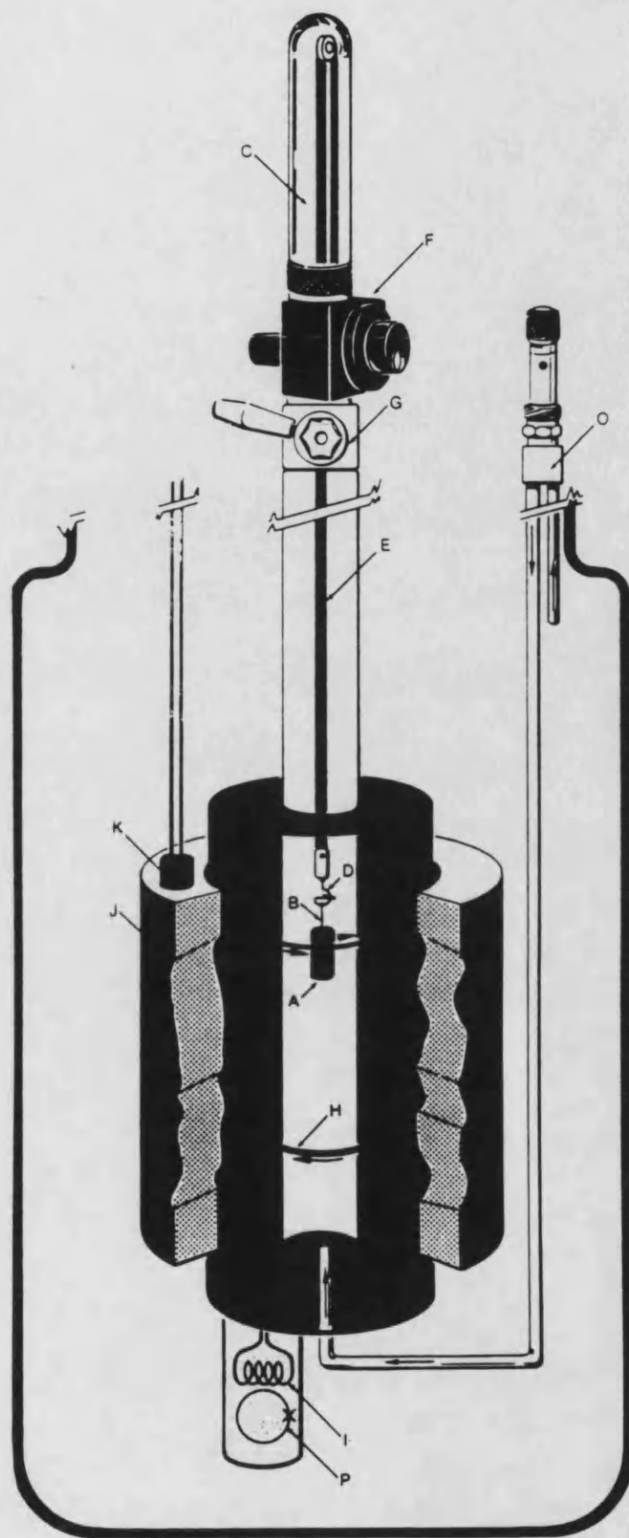


Figura 46.- Esquema del susceptómetro VTS-905 (S.H.E. Corporation) equipado con sensor SQUID. Las letras hacen referencia a las distintas partes mencionadas en el texto.

ANEXO 2

PRINCIPIOS Y APLICACIONES DE LA DIFUSION INELASTICA DE NEUTRONES (I.N.S.).

La difusión de neutrones (N.S.) ha sido utilizada durante mucho tiempo exclusivamente en la física del estado sólido¹. Los físicos fueron los primeros en darse cuenta de las posibilidades de esta técnica para el estudio de propiedades estáticas y dinámicas de la materia condensada. En los últimos 15 años los cristalógrafos, los químicos de estado sólido y los biólogos han comenzado a utilizar esta técnica. Las aplicaciones químicas de la difusión de neutrones han sido revisadas en varias ocasiones².

La difusión magnética de neutrones, que resulta de las interacciones entre los momentos magnéticos de los neutrones y los electrones desapareados de la muestra, ha sido ampliamente utilizada para el estudio de estructuras magnéticas, fenómenos de orden magnético y excitaciones en materiales ferro y antiferromagnéticos³.

En nuestro caso hemos utilizado la difusión inelástica de neutrones para obtener información acerca de la naturaleza y magnitud de las interacciones magnéticas de canje en clusters, ya que esta técnica permite observar excitaciones entre los distintos niveles de energía del cluster magnético⁴. Esta posibilidad ha sido revisada por H. Güdel⁵ y A. Furrer⁶.

1.- (a) Marshall, W.; Lovesey, S. W. "*Theory of Thermal Neutron Scattering*". Clarendon Press, Oxford, 1971. (b) Bacon, G. E. "*Neutron Diffraction*". Clarendon Press, Oxford, 1975.

2.- (a) Bacon, G. E. "*Neutron Diffraction*". Clarendon Press, Oxford, 1975. (b) Willis, B. T. M. ed. "*Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering*". Oxford University Press, 1973. (c) Bacon, G. E. "*Neutron Scattering in Chemistry*". Butterworths, London, 1977. (d) Lechner, R. E.; Riekel, C. Z. *Phys. Chem. Neue Folge*, 1982, 1-33.

3.- Kalvius, G. M.; Tebble, R. S. eds. "*Experimental Magnetism*". Vol. 1, John Willey and Sons, Chichester, 1979.

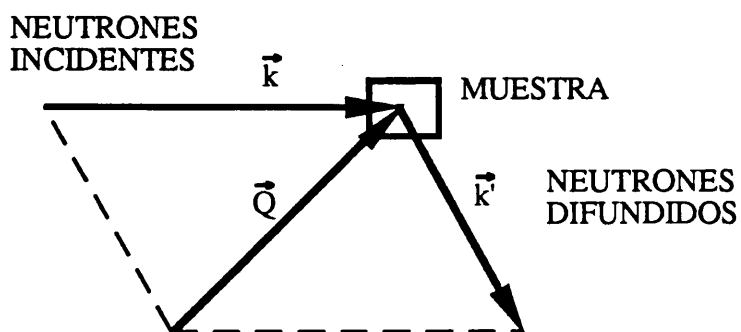
4.- Paoletti, A. en "*Experimental Magnetism*". Vol.1, Kalvius, G. M.; Tebble, R. S. eds., John Willey and Sons, Chichester, 1979.

5.- Güdel, H. U. en "*Magneto-Structural correlations in Exchange Coupled Systems*" NATO ASI Series. Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. eds. 1985, 329-354.

6.- Furrer, A.; Güdel, H. U. *J. Magn. Magn. Mat.* 1979, 14, 256-264.

PRINCIPIO DE LA DIFUSION INELASTICA DE NEUTRONES

Los neutrones vienen caracterizados por su momento \vec{k} , (vector de onda) y por su energía $\hbar^2 k^2 / 8\pi^2 m$. El proceso de difusión inelástica de neutrones puede ser representado por:



donde \vec{k} y \vec{k}' son los vectores de onda de los neutrones incidentes y difundidos y \vec{Q} es el vector de difusión. La transferencia de energía viene dada por la expresión: $\hbar\omega/2 = \hbar^2 (k - k') / 2m$ y el momento transferido será: $\hbar\vec{Q}/2\pi = \hbar(\vec{k} - \vec{k}')/2\pi$.

ESPECTROMETROS DE NEUTRONES

Como fuentes de neutrones se utilizan normalmente reactores nucleares, aunque en la actualidad se están creando otras fuentes de neutrones específicas para fines científicos. Los neutrones de alta energía producidos en el reactor son frenados mediante el uso de materiales moderadores. Los materiales moderadores usuales son el grafito y el D_2 líquido. Dependiendo del rango de energía de los neutrones, éstos se denominan calientes, templados o fríos. Esta información se recoge en la tabla siguiente:

NEUTRONES	LONGITUD DE ONDA TIPICA	ENERGIA	MODERADOR
CALIENTES	5 Å	26.4 cm ⁻¹ (3.3 meV)	Grafito a 2000 K
TEMPLADOS	1.5 Å	293 cm ⁻¹ (36 meV)	Grafito a 293 K
FRIOS	0.6 Å	1833 cm ⁻¹ (227 meV)	Grafito a 2000 K / D ₂ O

La mayoría de las excitaciones magnéticas en clusters metálicos está en el rango cubierto por los neutrones templados y fríos.

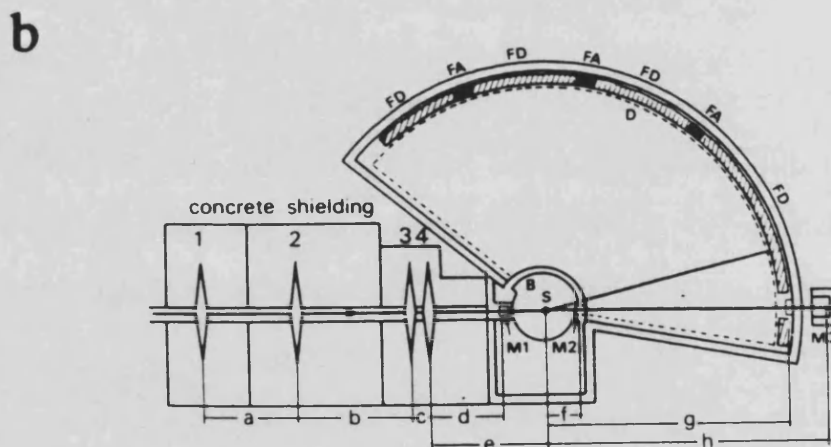
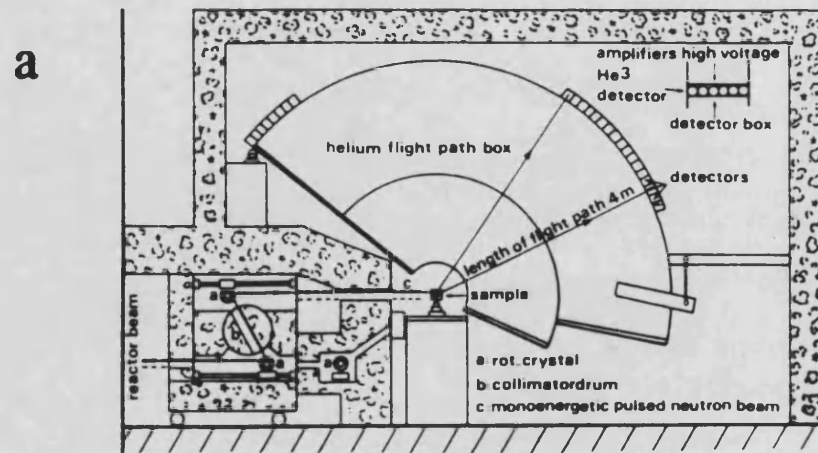
Los dos instrumentos clásicos son el espectrómetro de triple eje y el de tiempo de vuelo. Una descripción detallada de los mismos puede encontrarse en el libro de Willis⁷. En un experimento con el espectrómetro de triple eje, tanto el momento como la energía de los neutrones difundidos están bien definidas para un conjunto determinado de ángulos. Por el contrario, con la técnica de tiempo de vuelo se pueden cubrir simultáneamente todo el rango de transferencias de momentos y de energías.

Nuestros experimentos se llevaron a cabo con los espectrómetros IN4 ($4 > \lambda$ (Å) > 0.84) e IN5 ($15 > \lambda$ (Å) > 2) (ver figura 47) del Instituto Laue Langevin (I.L.L.) de Grenoble (Francia). Estos instrumentos son del tipo tiempo de vuelo.

REQUERIMIENTOS DE LAS MUESTRAS

Para las excitaciones magnéticas en clusters de metales paramagnéticos que no muestran dispersión de energía se pueden utilizar tanto muestras policristalinas como monocristales. Para medir dispersiones de energías hacen falta monocristales. Los tamaños mínimos de las muestras dependen del flujo de neutrones, del aparato y del tipo de experimento. Los valores más corrientes están entre 2 y 5 cm³ para muestras policristalinas, mientras que para monocristales se requiere que éstos tengan entre 0.2 y 1 cm³ de volumen. En todos los casos los átomos de hidrógeno deben ser sustituidos por deuterio lo mejor posible, debido a que el H tiene una sección eficaz de difusión incoherente muy grande por lo que produce un ruido de fondo muy intenso que enmascara las difusiones coherentes. Esta es una de las mayores limitaciones de esta técnica.

7.- Willis, B. T. M. ed. "*Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering*". Oxford University Press, 1973.



$a = 260.0 \text{ cm}$, $c = 40.4 \text{ cm}$, $e = 128.8 \text{ cm}$, $g = 397.7 \text{ cm}$,
 $b = 325.2 \text{ cm}$, $d = 92.4 \text{ cm}$, $f = 51.1 \text{ cm}$, $h = 409.0 \text{ cm}$,
 S: sample D: detectors M1, M2, M3: monitors
 B: sample-box with collimator
 FD: fixed detectors: -10° to 130°
 FA: forbidden angles: $47.5^\circ - 51^\circ$, $77^\circ - 81^\circ$, and $107^\circ - 111^\circ$
 1, 2, 3, 4 choppers

Figura 47.- Vistas esquemáticas de los espectrómetros del tipo tiempo de vuelo IN4 (a) e IN5 (b) del I.L.L. de Grenoble. En estos espectrómetros fueron realizadas las medidas de difusión inelástica de neutrones para el estudio del tetrámero de Co(II).

LA SECCION EFICAZ

La intensidad de las señales que se observan en un espectro típico de difusión es proporcional a la sección eficaz de los neutrones. La sección eficaz diferencial, $\partial^2\sigma/\partial\Omega\partial\omega$, es una medida del número de neutrones difundidos en el ángulo sólido $\partial\Omega$ con una pérdida (o ganancia) de energía entre $\hbar\omega/2\pi$ y $\hbar(\omega+\partial\omega)/2\pi$. La expresión para calcular la sección eficaz no es trivial. Marshall y Lovesey⁸ proponen la siguiente expresión:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{k'}{k}\right) \sum_{\lambda,\sigma} p_\lambda p_\sigma \sum_{\lambda',\sigma'} |\langle k'\sigma'\lambda' | \hat{H} | k\sigma\lambda \rangle|^2 \quad (1)$$

donde λ y λ' representan los estados inicial y final de la muestra con energías E_λ y $E_{\lambda'}$; p_λ es la probabilidad del estado inicial, σ y σ' son los estados de spin de los neutrones incidentes y difundidos respectivamente, p_σ es la probabilidad de polarización de los neutrones incidentes, y \hat{H} es el hamiltoniano de la interacción que origina la transición. Para el caso de una difusión magnética \hat{H} corresponde a la interacción entre el momento magnético del neutrón y el campo magnético inducido por el(los) electrón(es) desapareado(s).

La difusión magnética para iones sin degeneración orbital está determinada por la siguiente sección eficaz:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} &= \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{k'}{k} \exp(-2W) \sum_{S,M,S',M'} \exp[-E(S)/k_B T] \sum_{\alpha,\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right) \\ &\times \sum_{i,j} F_i^*(\vec{Q}) F_j(\vec{Q}) \exp[i\vec{Q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)] \langle SM | \hat{S}_i^\alpha | S'M' \rangle \\ &\times \langle S'M' | \hat{S}_j^\beta | SM \rangle \delta\left(\frac{\hbar\omega}{2\pi} + E(S,M) - E(S',M')\right) \quad (2) \end{aligned}$$

donde α, β representan las coordenadas x, y, z; i y j son los distintos iones magnéticos y los estados de spin de la muestra se describen por $|SM\rangle$; $F_i(\vec{Q})$ es el factor

⁸- Marshall, W.; Lovesey, S. W. "Theory of Thermal Neutron Scattering". Clarendon Press, Oxford, 1971.

magnético; $\exp(-2W)$ es el factor de Debye-Waller y los demás símbolos tienen su significado usual. Esta ecuación (2) es la que se utiliza para todos los cálculos de excitaciones magnéticas en clusters e indica que la intensidad de cada excitación magnética es dependiente de \vec{Q} . El estudio experimental de esta dependencia es, por tanto, muy útil para hacer una asignación de los picos observados en los espectros experimentales.

ANEXO 3

CONDUCTORES ORGANICOS

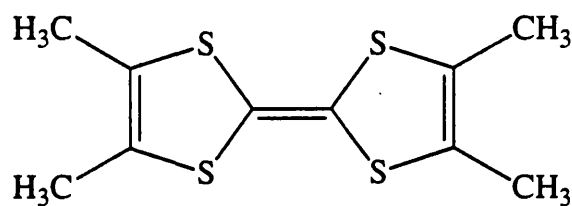
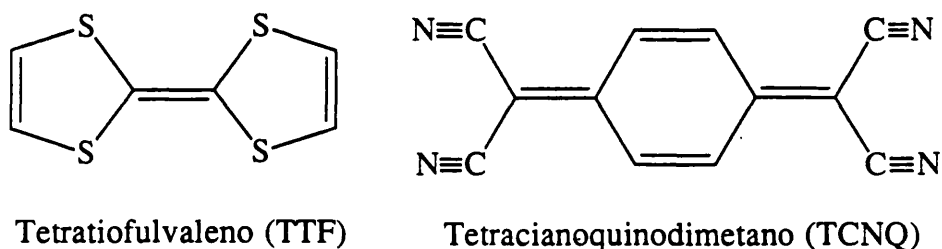
GENERALIDADES

Aunque todas las moléculas orgánicas forman fases sólidas a alguna temperatura determinada, tan sólo unas pocas presentan propiedades magnéticas y conductoras propias de los metales clásicos. La inmensa mayoría de los materiales orgánicos son aislantes de la corriente eléctrica ($\sigma \leq 10^{-14}$ S.cm⁻¹), unos pocos son semiconductores, y no más de una decena presentan propiedades metálicas, es decir, un aumento de la conductividad eléctrica al disminuir la temperatura. Estos materiales reciben el nombre⁹ de “metales orgánicos”, “metales sintéticos”, “metales moleculares” o “sinmetales”. La conductividad (σ) a temperatura ambiente de estos sistemas oscila entre 10 y 10³ S.cm⁻¹. La cualidad más importante y ventajosa de estos metales moleculares radica en la posibilidad de manipulación química de sus estructuras y propiedades con el fin de obtener nuevos materiales con nuevas propiedades. Esta característica no se presenta en los metales clásicos.

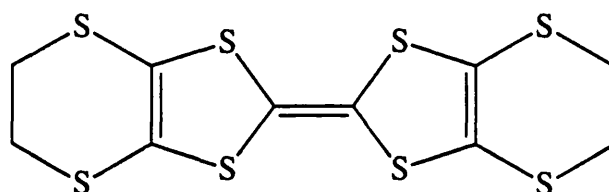
El sistema orgánico que más metales moleculares ha producido es, sin duda, el del tetratiofulvaleno (TTF) y sus derivados (ver figura 48), principalmente el tetrametil-tetratiofulvaleno (TMTTF) y el bis(etilenditio)-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF o ET). Además de este sistema también han sido utilizadas moléculas similares a las anteriores donde los átomos de S son remplazados por Se o Te y recientemente¹⁰ se han encontrado un superconductor con una molécula similar al ET donde cuatro átomos de azufre han sido sustituidos por oxígenos. Otro sistema utilizado es el tetracianoquinodimetano (TCNQ), aunque éste actúa como aceptor molecular de electrones de tipo π , frente a los demás mencionados, que son dadores electrónicos de tipo π .

9.- Williams, J. M.; Wang, H. H.; Emge, T. J.; Geiser, U.; Beno, M. A.; leung, P. C. W.; Carlson, K. D.; Thorn, R. J.; Schultz, A. J.; Whangbo, M. H. *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 51.

10.- Beno, M. A.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Kwok, W. K.; Thompson, J. E.; Williams, J. M.; Ren, J.; Whangbo, M. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1601-1602.



Tetrametil-tetratiofulvaleno (TMTTF)



Bis-etilenditio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF o ET)

Figura 48.- Estructura de los dadores y aceptores orgánicos más comunes y sus principales derivados.

BREVE RESEÑA HISTORICA

Desde que en 1972 se descubriera¹¹ el primer conductor eléctrico formado por las moléculas orgánicas tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ) (ver figura 48) y TTF, se han desarrollado un gran número de investigaciones basadas en las propiedades conductoras del TTF y sus derivados. Así, en el año 1980 se descubría el primer compuesto orgánico con propiedades superconductoras, concretamente en la sal $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (TMTSF = tetrametil-tetraselenofulvaleno, derivado del TMTTF con Se en lugar de S)¹².

11.- (a) Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F. J.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125. (b) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V. Jr.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.

12.- (a) Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. J.; Throrup, N.

Posteriormente, en 1983 se describió¹³ el primer superconductor orgánico derivado del ET: $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$. Desde entonces, las investigaciones con estos compuestos han vivido un gran auge, así, han sido descritos más de una treintena de compuestos orgánicos con propiedades superconductoras, a presión ambiente o bajo presión¹⁴. En la actualidad el récord de T_C lo ostenta la sal κ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ($T_C = 12.5 \text{ K}$)¹⁵. Recientemente Williams¹⁶ ha resumido de manera muy precisa la apasionante historia de estas investigaciones y los principales avances ocurridos sobre este tema desde los primeros años de la década de los setenta hasta nuestros días.

PROPIEDADES DE LOS CONDUCTORES ORGANICOS

La elección de la familia del TTF se basa en las propiedades, tanto estructurales como electrónicas, que han sido observadas en un gran número de sales de estas moléculas y que configuran a estas moléculas orgánicas como las más prometedoras en la búsqueda de nuevas propiedades magnéticas y conductoras. Concretamente, se ha observado que estas moléculas, dadas su planaridad, muestran gran facilidad para formar apilamientos en columnas donde se observan inusuales interacciones débiles, aunque con un marcado carácter direccional, entre átomos de S, responsables de la conductividad eléctrica¹⁷. Esta propiedad se observa principalmente en los complejos de transferencia de carga que forman estas moléculas dadoras de electrones con otros aceptores electrónicos, tales como el TCNQ. Sin embargo, cuando se intenta romper el carácter monodimensional de estos conductores mediante la sustitución de los apilamientos de aceptores por aniones inorgánicos comunes, al observar detenidamente la estructuras de

Solid State Commun. **1980**, *22*, 1119. (b) Jerome, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L195.

13.- Parkin, S. S. P.; Engler, E. M.; Schumaker, R. R.; Lagier, R.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Green, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 270.

14.- Inokuchi, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1747-1751.

15.- Williams, J. M.; Kini, A. M.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Montgomery, L. K.; Pyrka, G. J.; Watkins, D. M.; Kommers, J. M.; Boryschuk, S. J.; Crouch, A. V. S.; Kwok, W. K.; Schirber, J. E.; Overmyer, D. L.; Jung, D.; Whangbo, M. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3272-3274.

16.- Williams, J. M.; Wang, H. H.; Emge, T. J.; Geiser, U.; Beno, M. A.; Leung, P. C. W.; Carlson, K. D.; Thorn, R. J.; Schultz, A. J.; Whangbo, M. H. *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 51.

17.- Cowan, D. O.; Le Vanda, C.; Park, J.; Kaufman, F. *Accounts of Chem. Res.* **1973**, *6*, 1.

estas nuevas sales superconductoras se puede apreciar una distribución de las moléculas orgánicas en planos infinitos gracias a la capacidad de conexión que proporcionan los átomos de S (Se o Te) de los dadores orgánicos.

Estos compuestos exhiben las tres características propias de todos los superconductores:

1.) La resistencia eléctrica desciende a cero por debajo de la temperatura de transición a la fase superconductoras (T_C).

2.) Los campos magnéticos son repelidos del interior de las muestras cuando éstas son sometidas a pequeños campos por debajo de T_C .

3.) El calor específico aumenta exponencialmente cuando se enfría la muestra por debajo de T_C (efecto Meissner).

Recientemente Williams¹⁸ ha revisado detenidamente las propiedades estructurales de algunos superconductores que exhiben esta distribución en planos infinitos (fase κ).

Estas características, unidas a la posibilidad de formación de estados de valencia mixta en los dadores orgánicos, hacen de estos sistemas buenos candidatos como bloques de partida en nuestro propósito de obtención de nuevos materiales moleculares con propiedades inusuales.

CLASIFICACION DE LOS CONDUCTORES ORGANICOS

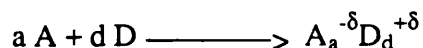
Los conductores orgánicos sintetizados hasta la fecha pueden clasificarse en dos grandes grupos de acuerdo a su estructura electrónica:

A- COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Son aquellos en los cuales un dador electrónico (D) cede (total o parcialmente)

18.- Jung, D.; Evain, M.; Novoa, J. J.; Whangbo, M. H.; Beno, M. A.; Kini, A. M.; Schultz, A. J.; Williams J. M.; Nigrey, P. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4516-4522.

sus electrones a un aceptor electrónico (A):



donde δ es la carga transferida. Esta carga δ puede ser entera o fraccionaria.

En el primer caso tendremos un compuesto iónico aislante habitual, mientras que en el segundo caso nos hallaremos ante un estado de valencia mixta. Este es el caso de los complejos de transferencia de carga conductores tales como el (TCNQ)(TTF)¹⁹.

B- SALES DE IONES RADICALES

En este grupo se encuadran todos aquellos sólidos formados por un radical aniónico o catiónico procedente de la oxidación/reducción de una molécula orgánica y un contraión adecuado. La oxidación/reducción de la molécula puede provocarse de diferentes maneras: por vía química directa, mediante el uso de un agente oxidante/reductor, o bien por vía fotoquímica o electroquímica. Esta última es la más utilizada actualmente ya que permite mejorar la calidad de los compuestos y controlar mejor las condiciones de síntesis de los mismos.

A la vista de los dos tipos de radicales que se pueden formar, este grupo de sales puede dividirse en:

B.1- Sales de cationes radicales:

De formulación general D^+X^- , donde D representa al dador orgánico del tipo TTF y derivados, que es susceptible de sufrir una oxidación por uno o más electrones (e incluso por fracciones), y X representa al anión inorgánico. Se han utilizado un gran número y variedad de aniones²⁰, desde monoaniones inorgánicos simples como Cl, Br, I, CN, SCN, I₃, IBr₂, ICl₂, AuI₂, etc. hasta clusters metálicos²¹ tales como Nb₆Cl₁₈⁻³,

¹⁹- Coleman, L. B.; Cohen, M. J.; Sandman, D. J.; Yamagishi, F. J.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.

²⁰- Williams, J. M.; Wang, H. H.; Emge, T. J.; Geiser, U.; Beno, M. A.; leung, P. C. W.; Carlson, K. D.; Thorn, R. J.; Schultz, A. J.; Whangbo, M. H. *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 51.

²¹- Penicaud, A.; Batail, P.; Davidson, P.; Levelut, A. M.; Coulon, C.; Perrin, C. *Chem. Materials*, **1990**, *2*, 117-123.

o algunos heteropolianiones diamagnéticos²² con las estructuras de Keggin y Lindqvist.

B.2- Sales de aniones radicales:

Este grupo lo constituyen las sales donde el anión es una molécula orgánica que se reduce parcial o totalmente formando radicales que precipitan en presencia de distintos cationes. Entre los radicales aniónicos destaca el tetraciano-quino-dimetano (TCNQ), que fue el que primero se utilizó en la síntesis de los metales orgánicos. Como cationes se han utilizado los de los metales alcalinos y derivados de amonio cuaternario (R_4N^+).

Dentro de este grupo se deben incluir las sales magnéticas del tipo radical aniónico-metaloceno descritas por J. S. Miller et al. y que tienen importancia como materiales magnéticos moleculares²³.

Esta clasificación puede verse esquemáticamente en la tabla XXIV.

G. Maceno²⁴ propone, aparte de esta clasificación basada en la naturaleza de las moléculas que forman estas sales, una clasificación basada en la distribución espacial de las moléculas radicales. Esta clasificación permite distinguir tres clases de sales de iones radicales:

CLASE-I

Está formada por las sales donde los iones radicales muestran apilamientos regulares infinitos monodimensionales. En esta clase cabe distinguir, según el grado de ionicidad (ρ) de estos radicales, los compuestos iónicos habituales ($\rho = 1$), aislantes eléctricos y los de valencia mixta ($\rho < 1$), que es el caso de los conductores eléctricos.

22.- (a) Ouahab, L.; Bencharif, M.; Grandjean, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II* **1988**, 307, 749. (b) Mhanni, A.; Ouahab, L.; Pena, O.; Grandjean, D.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P. *Synt. Met.* (en prensa). (c) Triki, S.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; Fabre, J. M. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 645. (d) Triki, S.; Ouahab, L.; Pandiou, J.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068. (e) Bellito, C.; Attanasio, D.; Bonamico, M.; Fares, V.; Imperatori, P.; Patrizio, S. *Mat. Res. Soc. Proc.* **1990**, 173, 143. (f) Davidson, A.; Boubekour, K.; Pénicaud, A.; Auban, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Hervé, G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.

23.- Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201.

24.- Maceno, G. Tesis Doctoral. Univ. de Burdeos (Francia). **1988**.

CLASE-II

Cuando los apilamientos existen pero no formando cadenas infinitas, sino pequeños grupos de radicales (dímeros, trímeros, tetrámeros,...) que, a su vez, se disponen formando columnas alineadas o en zig-zag.

CLASE-III

En esta clase se encuentran aquellas sales en las que los iones radicales no tienen una dirección preferente de apilamiento, dando lugar a distribuciones espaciales irregulares de los mismos. También podemos encontrar en esta clase a las sales donde la inserción de iones, generalmente voluminosos, provocan que los radicales orgánicos se sitúen rodeando a dichos iones. A pesar de ser distribuciones irregulares, generalmente se conserva el carácter de dímeros o trímeros que suelen presentar estos radicales, así como grados de ionicidad menores que uno, por lo que la conductividad eléctrica puede darse también en estos compuestos.

A la vista de los aniones utilizados en este trabajo, es este tipo de compuestos el que se espera obtener con los cationes radicales del tipo TTF y derivados.

TABLA XXIV. Clasificación de las sales radicales y complejos de transferencia de carga.

	ANIONES INORGANICOS (Cl, Br, CN, SCN,...)	ACEPTORES ELECTRONICOS (TCNQ,...)
DADORES ELECTRONICOS (TTF Y DERIVADOS)	SALES DE CATIONES RADICALES	COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA
METALES ALCALINOS, AMONIO CUATERNARIO Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺ , R ₄ N ⁺ ,...	SALES IONICAS COMUNES	SALES DE ANIONES RADICALES

ANEXO 4

DESCRIPCION DEL METODO GENERAL DE SINTESIS ELECTROQUIMICA

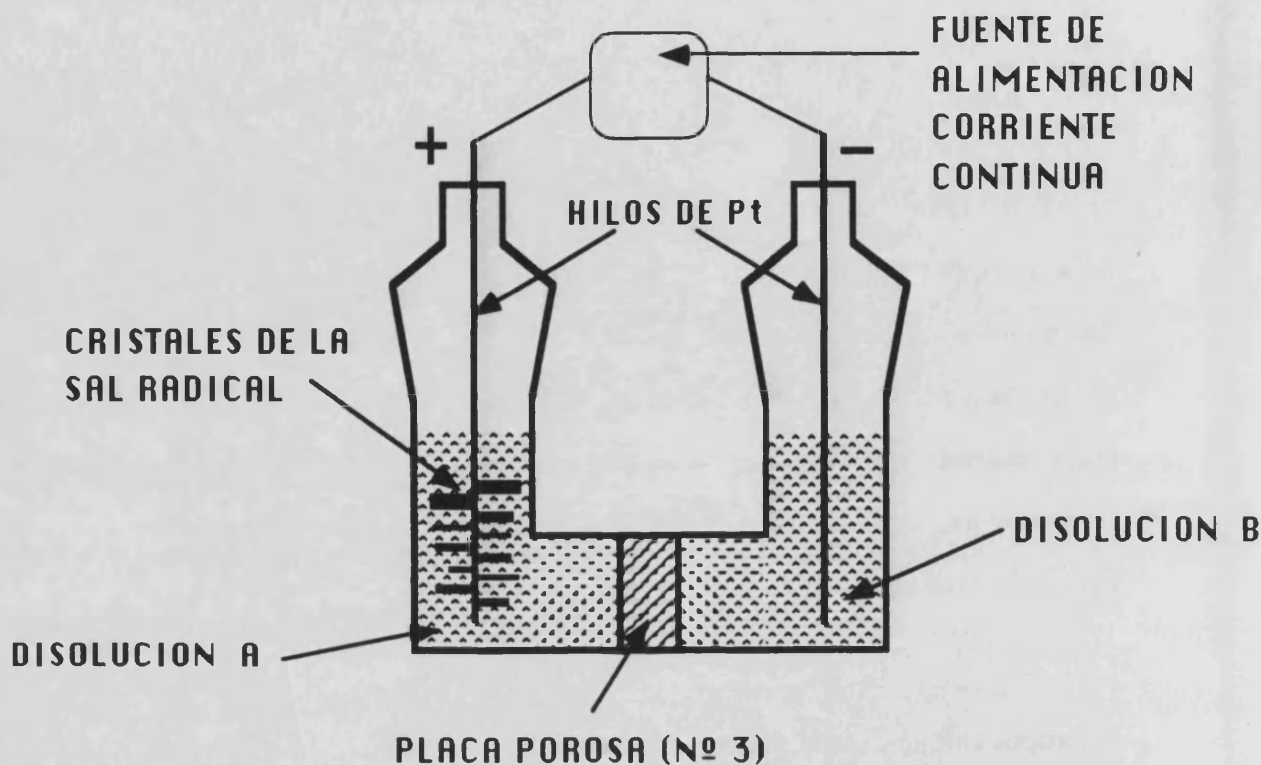
El método de síntesis se basa en la oxidación electroquímica del dador orgánico²⁵ (TTF y derivados) mediante una corriente constante muy estable del orden de 0.1 a 5 μ A. El empleo de corrientes tan pequeñas permite una velocidad de oxidación del dador muy lenta, por lo que la cristalización se produce muy lentamente y se favorece la calidad de los cristales. Esta velocidad de cristalización es aún menor si se utilizan celdas donde el ánodo y el cátodo se encuentran separados por una placa de vidrio porosa para favorecer una lenta difusión del anión hacia el ánodo, que es donde tiene lugar la oxidación del dador orgánico.

Para la síntesis de las sales radicales de TTF y derivados con heteropolianiones se ha elegido el método de síntesis electroquímica a intensidad constante, frente a la oxidación química directa del dador orgánico (TTF y derivados) con agentes oxidantes ya que en este último caso se suelen obtener mezclas de productos y normalmente se trata de polvos. Por el contrario, con la síntesis electroquímica se obtienen mejores compuestos en cuanto a pureza y estequiometría, y además en forma cristalina con calidad suficiente para realizar posteriores estudios (determinación de la estructura por difracción de rayos X, medidas de conductividad sobre monocristal, etc.). El método electroquímico presenta, además, la ventaja de permitir cambiar fácilmente las condiciones de cristalización (disolvente, intensidad de corriente, temperatura...), lo cual suele ser determinante, en muchas ocasiones, de la calidad y pureza de los cristales obtenidos²⁶.

25.- (a) Laversanne, R. Tesis Doctora. Universidad de Burdeos, 1987. (b) Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Rasmussen, F. B.; Olsen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440.

26.- Müller, H.; Heidmann, C. P.; Kellner, D.; Biveracher, W.; Andres, K. *Synthetic Metals* **1990**, *39*, 261-267.

Para la electrocristalización se utilizan celdas de vidrio tal y como la representada en la figura:



Las celdas están formadas por dos compartimentos de unos 10 mL de capacidad separados por una placa de vidrio poroso (poro nº 3). Los compartimentos se cierran herméticamente con unos tapones de vidrio esmerilado con el fin de evitar la entrada de humedad dentro de la celda. Como electrodos se utilizan dos hilos de platino de 0.5 mm de diámetro que van soldados a los tapones esmerilados de la celda. Estos hilos de Pt se sumergen unos 2 cm en el seno de la disolución y se conectan mediante hilos de cobre a una fuente de alimentación de corriente continua capaz de producir corrientes muy estables de intensidades en el rango de 0.1 a 5 μA . Dadas las dimensiones de los hilos de platino, esto supone unas densidades de corriente del orden de 2.5 a 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Con estas intensidades el tiempo medio de cristalización suele ser de varias semanas, tras las cuales, se pueden observar los cristales del compuesto creciendo radialmente alrededor del hilo de platino.

En el cátodo se pone una disolución de una sal de tetra-alquil amonio

(tetrabutil o tetraetil amonio) del anión inorgánico que sea soluble en los disolventes orgánicos utilizados habitualmente (CH_2Cl_2 , CH_3CN , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$,...). En el ánodo se pone una disolución con el dador orgánico junto con unos mL de la disolución empleada para llenar el cátodo con el fin de disponer de electrólito conductor también en el ánodo. Los disolventes empleados se secan previamente con tamiz molecular o bien con P_2O_5 (aproximadamente un 5 % en peso) y se destilan, 24 horas después, en atmósfera inerte exenta de humedad (N_2 o Ar pasados a través de una columna de gel de sílice o de P_2O_5).

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

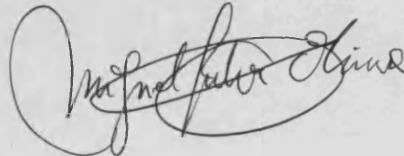
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

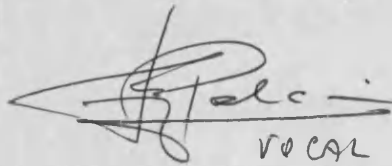
Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. Carlos J. Gómez García
la calificación de "Apto Cum Laude"

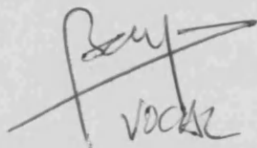
Valencia, a 13 de DICIEMBRE de 1971

El Secretario,






VOCAL


VOCAL


VOCAL

