

Química  
423  
7-5



---

UNIVERSITAT DE VALENCIA

FACULTAT DE QUÍMICA

Departament de Química Inorgànica

**MAGNETISMO MOLECULAR: MECANISMOS DE  
INTERACCION Y CORRELACIONES  
MAGNETO-ESTRUCTURALES**

*Memoria presentada en la Facultat de Química de  
la Universitat de València para optar al grado de  
Doctor en Química por Joan Cano Boquera*

UMI Number: U607194

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 U607194

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 10061

DATA 24-3-97

SIGNATURA QUÍMICAS

Nº LIBRE 1863462

**Francesc Lloret Pastor**, Profesor Titular del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de València,

CERTIFICA:

Que el trabajo que presenta Joan Cano Boquera en esta memoria, bajo el título "*Magnetismo Molecular: Mecanismos de Interacción y Correlaciones Magneto-Estructurales*", ha sido realizado bajo mi dirección en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de València para optar al título de Doctor en Química.

Y, para que así conste, firmo el presente certificado en València, a 14 de Enero de 1997.



"Yo, he visto cosas que vosotros no creeríais. Atacar naves en llamas más allá de Orion. He visto rayos D brillar en la oscuridad, cerca de la puerta de Tanhäuser. Todos esos momentos se perderán en el tiempo, como lágrimas en la lluvia. Es hora de morir."

**Blade Runner**, basada en la novela "Sueñan los androides con ovejas eléctricas" de Phillip K. Dick.



(\*) Para los hombres de CIENCIA.

"Yo soy Ubik. Antes de que el universo existiera, yo existía. Yo hice los soles y los mundos. Yo creé las vidas y los espacios en que habitan. Yo soy el verbo, y mi nombre no puede ser pronunciado. Es el nombre que nadie conoce. Me llaman Ubik, pero Ubik no es mi nombre. Yo soy. Yo seré siempre."

Ubik, Philip K. Dick

"Adso, resolver un misterio no es como deducir a partir de primeros principios. Y tampoco es como recoger un montón de datos particulares para inferir después una ley general. Equivale más bien a encontrarse con uno, dos o tres datos particulares que al parecer no tienen nada en común, y tratar de imaginar si pueden ser otros tantos casos de una ley general que todavía no se conoce, y que quizá nunca ha sido enunciada... Si te he mencionado esta cuestión, era para mostrarte que la búsqueda de las leyes explicativas, en los hechos naturales, procede por vías muy tortuosas. Cuando te enfrentas con unos hechos inexplicables, debes tratar de imaginar una serie de leyes generales, que aún no sabes cómo se relacionan con los hechos en cuestión. Hasta que de pronto, al descubrir determinada relación, uno de aquellos razonamientos te parece más convincente que los otros. Entonces tratas de aplicarlo a todos y descubres que habías acertado. pero hasta el final no podrás saber qué predicados debes introducir en tu razonamiento, y qué otros debes descartar."

El nombre de la Rosa, Umberto Eco

(\*) Para Paco, mi director de tesis.

"Todo fue un caos desde el principio, como ya he dicho. Pero algunas veces he llegado a estar tan cerca del centro, del corazón mismo de la confusión, que me parece un milagro que no haya estallado a mi alrededor."

Trópico de capricornio, H. Miller.

(\*) Para mí.

"Hay un cierto placer en la locura, que sólo el loco conoce"

El fraile español, Dryden

(\*) Para el resto.

"Niño refranero, niño puñetero"

El refranero español

"Tots els personatges i esdeveniments d'aquest llibre són ficticis, i no és intencionada cap semblança en els noms de persona o els fets que ocorren, amb cap persona viva o morta."





A Rosa



**A la meva família**



Quiero mostrar mis agradecimientos a:

A mi familia al completo (iaios, hermanos, padres, mujer, hijos, ...). En especial, a Rosa, porque ha tenido que soportarme durante mucho tiempo, me ha ayudado y animado a continuar. A mis padres y a los de Rosa por haber confiado en mí. A mi hermana que se ha preocupado demasiado por mí (es una madre). A mis cuatro iaios. A mi iaia Mercedes por el excelente sustento alimenticio, sin el cual no hubiese podido llevar a buen fin ni la carrera, ni la tesina, ni, ahora, la tesis.

A todos los miembros del departamento de Química Inorgánica y a los que estuvieron en él en otro tiempo (Pedro, Juanjo, Carlos, Eduardo, Jesús, los participantes en las confrontaciones de basquet, ...).

A la secretaría del departamento, en especial, aquellas personas que más tuvieron que sufrir con mis embrollos burocráticos: Maribel y Delfi. No sin olvidar a la fantástica, maravillosa y divertida pareja "A punto Pe punto" y "A punto Pe punto" (Amparo y Amparo), a la cual también se incluye a, en ocasiones, "A punto Pe Punto" (Alicia) (sin su trabajo ninguna de las reacciones de esta tesis se hubiesen realizado, por falta de reactivos). Por supuesto también agradecemos a Mari Carmen su ayuda en el papeleo final de la tesis.

Al ex-jefe de departamento, Pepe Moratal, que tantas veces me ha sugerido modificaciones en mis nefastos escritos de burocracia.

A cada uno de los miembros del grupo en el cual me he formado (por orden de edad: Juan, Miguel, José Miguel, José Antonio, Paco, Mari Carmen, Isabel, Guillaume, María Luisa, Nico, Rafa, José Luis, Bea, Cuco, María José, Gema, Ana, etc.). A Juan por aceptarme en el grupo. Espero que no se haya arrepentido. A Miguel por la ayuda prestada, que no ha sido poca. Por cierto, muy buen recuerdo del viaje a Italia y de los "viejos bárbaros". A Rafa y José Luis, por el trabajo realizado juntos, y, especialmente, por las juergas que nos hemos corrido juntos, con arriesgados baños nocturnos incluidos. A Cuco por lo que no nos hemos corrido juntos y por la noche que pasamos solos (trabajando en la tesis, claro está). A Rafa por la gran ayuda prestada en la tesis, a pesar del mal servicio como amigo, que por culpa de una boda aún le tuve que pagar con mil pelas.

A Paco, por haber tenido que aguantar a un doctorando rebelde, por haberme enseñado gran parte de los conocimientos que poseo y por las historias divertidas y, a veces, inverosímiles, que cuenta. Esto último os aseguro que es lo mejor. Por cierto, no me llaman Isa, que el subconsciente a veces te delata.

A mi paciencia por haber aguantado a Paco tanto como él a mí.

A los miembros del grupo de Química Inorgánica de la Universidad Politécnica de Valencia, y, en especial, a sus responsables, Juan y Ramón, con cierto grado de responsabilidad sobre una parte del capítulo de perspectivas.

A Manoli, porque ella es, en parte, culpable de mi afición a la Química Cuántica, y por sus enseñanzas, que me han servido de mucho.

A Luis (Química Orgánica), porque desinteresadamente me ayudó en una parte de los cálculos *ab initio* de la tesis.

A Tonnino, porque me ha tratado como un amigo, aparte de ser responsable de la mayoría de las estructuras que aparecen en la tesis. Estupendos los "spaguettis a la bologna", o algo así. Recuerdos al equipo femenino de trabajo que acompaña a Tonnino.

Al profesor Santiago Alvarez por acogerme en su grupo de investigación durante casi un año, por sus enseñanzas en el campo teórico y por "El cant de la Sibilla". Es responsable de que los capítulos 6 y 10 hayan llegado a buen puerto. Sobre este último, yo soy el único responsable de los posibles errores. A los miembros de su grupo de investigación, tanto los del departamento de Química Inorgánica (Eliseo, Ana, Anna, Gabriel y Liu), como los del de Química Física (Pere, Miquel, Antonio, Juan, etc.). A Eliseo y Pere, por todo lo que he conseguido aprender trabajando con ellos. Al resto del grupo por las bromas y tertulias, a veces monólogos, que nos han hecho pasar unos buenos ratos (¿verdad, Anas?).

A otras gentes que he conocido relacionadas con el tema de investigación (Yves, Ally, Michel, Tallal, etc.).

A la sección de amigos de Física (Paqui, Paco, Amparo, Javi, Anã, Julio, José María, Mari Creueta, Juan Ba, Tere, ...) y al amigo invisible.

A mis otros amigos, los que están y los que ya no están, (Paco, Quique, Emilio, Frechi, Victor, aquel que no me dijo su nombre, a la amiga anónima,...).

A mis otras amigas.

Gracias

## Guía del lector

En este prólogo intentaré contar, de forma escueta, cuál es la estructuración de la tesis. Para ello, no seguiremos el orden de ésta, sino el recomendado para su lectura.

La existencia de dos volúmenes es debido a que el primero contiene la "esencia" del trabajo, y, el segundo, toda aquella información que el lector pueda necesitar durante la lectura, para consultar o trabajar. De este modo se facilita la lectura y consulta y, al mismo tiempo, no se rompe el hilo conductor de la novela. En este segundo volumen se encuentran los apéndices dedicados a la síntesis, análisis y datos cristalográficos de los compuestos, y las publicaciones que se han realizado durante el período de realización de la tesis. En el apéndice de datos cristalográficos sólo se suministran aquellos que no se pueden encontrar en el apéndice de publicaciones.

La tesis está dividida en 5 apartados: "Introducción", "Correlaciones magneto-estructurales", "Mecanismo de polarización de espín", "Conclusiones y perspectivas" y "Apéndices".

Es conveniente que se inicie la lectura de la tesis con la introducción y continuarla con los apéndices 1, 2 y 3.

La introducción consiste en una declaración de intenciones. En ella se evita totalmente la mera acumulación de conceptos, de información y resultados ya expuestos, infinidad de veces, por otros autores. Por ello, la introducción resulta bastante breve. Parte de la información general se puede encontrar en los apéndices, aunque, también de forma breve, para que el lector tome sólo unos conceptos básicos, útiles para la comprensión de la tesis, y no se vea desbordado por una enorme cantidad de información que se puede encontrar en la bibliografía que proporcionamos. Así, evitamos que el lector especialista en el tema se aburra.

En la sección "Correlaciones magneto-estructurales" se pueden encontrar nueve capítulos dedicados a este tema, y, en el de "Mecanismo de polarización de espín", cuatro más. Cada capítulo está constituido por una muy breve introducción para situar al lector en el problema que se vaya a estudiar. Luego, aparecen una serie de subapartados que siguen siempre un mismo orden, o similar, en todos los capítulos. Las estructuras cristalinas son descritas aportando, únicamente, la información que nos pueda ser útil para la comprensión de las propiedades magnéticas, puesto que el trabajo fundamental, a mi forma de ver, no es el estructural, sino el relacionado con las propiedades magnéticas. En el análisis de las propiedades magnéticas se comentan de palabra las leyes utilizadas para los ajustes de los datos experimentales, ya que la restante información aparece en la bibliografía.

Todo esto lleva a que no divagemos mucho y a que nos centremos rápidamente en el tema de estudio. Esto nos lleva a que no sea necesaria la elaboración de extensas conclusiones.

El capítulo "Conclusiones y Perspectivas" es escueto en conclusiones, puesto que no consiste en una mera aburrida enumeración de resultados, sino en la exposición breve de dos o tres "ideas conceptuales fundamentales". En cambio, la parte de perspectivas es bastante extensa, puesto que la idea es mostrar algunos resultados





interesantes que forman parte de nuevas líneas de trabajo. De este modo, pensamos que este apartado deja de ser un puro trámite.

Finalmente, después del duro trabajo que ha supuesto la escritura de esta tesis, me he permitido, como broma final, y sin ninguna mala intención, dedicar dos páginas a citas, ya que: "Niño refranero, niño puñetero". com

No se admiten suscripciones a esta revista, puesto que en breve se dejará de publicar.



## Abreviaturas

A, B y C, parámetros de Racah  
AIM, anticomplementariedad magnética  
AO, anticomplementariedad orbital  
 $\beta$ , magnetón de Bohr  
CI, interacción de configuraciones  
CIM, complementariedad magnética  
CO, complementariedad orbital  
DFT, teoría del funcional de la densidad  
 $\delta_{ij}$ , delta de Kronecker  
d.s., densidad de espín  
FC, "field cool"  
 $\hat{f}$ , operador de fock  
 $\Gamma$ , representación irreducible  
 $\mathbf{g}$ , tensor  $\mathbf{g}$   
 $g$ , factor  $g$  o constante giromagnética  
H, campo magnético  
 $\hat{H}$ , operador hamiltoniano  
HE, método de Hückel extendido  
HOMO, orbital molecular ocupado más alto en energía  
LUMO, orbital molecular no ocupado más bajo en energía  
SOMO, orbital molecular ocupado únicamente por un electrón  
HTH, modelo de Hay, Thibeault y Hoffmann  
 $J_{ij}$ , integral bielectrónica de repulsión  
 $K_{ij}$ , integral bielectrónica de intercambio  
 $k$ , constante de Boltzman  
 $\kappa$ , factor de reducción orbital  
M, magnetización molar  
 $M_S$ , número cuántico de espín asociado con  $S_z$   
mds, mecanismo de deslocalización de espín  
mps, mecanismo de polarización de espín  
N, número de Avogadro  
 $\Theta$ , constante de Weiss o temperatura de Weiss  
 $\rho$ , tanto por uno de impurezas paramagnéticas  
 $\rho_i$ , densidad de espín del átomo  $i$   
ROHF, "restricted openshell hartree-fock"  
 $S_{ij}$ , solapamiento  
T, temperatura

TIP, paramagnetismo independiente de la temperatura  
 UHF, "unrestricted hartree-fock"  
 $\chi_M$ , susceptibilidad magnética molar  
 $\Psi, \phi, \varphi$ , funciones de onda de orbitales moleculares o atómicos  
 ZFC, "zero field cool"  
 $\zeta$ , constante de acoplamiento espín-órbita y coeficientes de Slater

### Constantes útiles

Número de Avogadro	N	$6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$0.69503877 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Magnetón de Bohr	$\beta$	$4.66864374 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\text{G}^{-1}$
Constante ley de Curie	$N\beta^2/3k$	$0.125048612 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

### Tabla de unidades de energía

	a.u.	eV	cm <sup>-1</sup>	K
1 a.u.	1	2.72113957D+1	2.19474625D+5	3.15773213D+5
1 eV	3.67493090D-2	1	8.06554093D+3	1.16044475D+4
1 cm <sup>-1</sup>	4.55633538D-6	1.23984245D-4	1	1.43876866D+0
1 K	3.16682974D-4	8.61738569D-5	6.95038770D-1	1

## INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	1
Bibliografía.	8
<b>PARTE I. Mecanismo de supercanje. Correlaciones magneto-estructurales.</b>	11
<b>Capítulo 1. Hidroxocomplejos de cobre(II) y la naturaleza de su interacción magnética.</b>	13
1.1. Introducción.	15
1.2. Parámetros estructurales $\alpha$ , $\beta$ y $\theta$ . Su influencia en las interacciones magnéticas. Modelo de orbitales moleculares.	18
1.3. Estructura de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (1) y $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (2).	33
1.4. Propiedades magnéticas de <b>1</b> y <b>2</b> .	34
1.5. Discusión.	35
Bibliografía.	38
<b>Capítulo 2. La dependencia de la interacción magnética con la temperatura.</b>	39
2.1. Introducción.	41
2.2. Complejos dinucleares $\mu$ -1,1-azido $\mu$ -1,2-diazina de cobre(II).	42
2.3. Dependencia esperada entre parámetros estructurales, magnitud de la interacción y temperatura.	47
2.3.1. Dependencia de $\theta$ con la temperatura.	47
2.3.2. Dependencia de $J$ con $\theta$ .	49
2.3.3. Dependencia de $J$ con la temperatura.	50
2.4. Ajustes de los datos de susceptibilidad con una dependencia de la constante $J$ con la temperatura.	50
2.5. Discusión.	54
2.5.1. Magnitud de la dependencia de los parámetros estructurales y la constante $J$ con la temperatura.	54
2.6. Transición en la naturaleza de la interacción magnética con la variación de la temperatura.	57
Bibliografía.	59

<b>Capítulo 3.</b> Efectos magneto estructurales de la distorsión Jahn-Teller en un complejo dinuclear de cobre(II) con la 2,2'-bipirimidina como ligando puente.	61
3.1. Introducción.	63
3.2. Estructura de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) y $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).	64
3.3. Propiedades magnéticas.	67
3.4. Discusión.	68
3.4.1. Estudio del acoplamiento magnético mediante orbitales moleculares.	69
3.4.2. Evaluación de la contribución ferromagnética mediante el modelo del solapamiento angular.	74
3.5. Conclusiones.	76
Bibliografía.	78
<b>Capítulo 4.</b> Efectos de distorsiones estructurales en la interacción magnética de compuestos binucleares de bipirimidina de cobre(II).	81
4.1. Introducción.	83
4.2. Estructura de $[\text{Cu}(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) y $[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (6).	83
4.3. Propiedades magnéticas.	85
4.4. Discusión.	85
4.4.1. Descripción mediante orbitales moleculares de la interacción magnética.	67
Bibliografía.	94
<b>Capítulo 5.</b> La 2,2'-bipirimidina. Ligando de la familia $\text{C}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ que proporciona una interacción magnética excesivamente débil.	95
Bibliografía.	1104
<b>Capítulo 6.</b> Influencia del ligando terminal en la interacción magnética.	1105
6.1. Introducción.	1107
6.2. Estructuras de los compuestos $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (7), $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2$ (8) y $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\text{Cl}_2$ (9).	1111
6.3. Propiedades magnéticas.	1114
6.4. Un modelo de orbitales moleculares para el papel jugado por el ligando periférico en las interacciones magnéticas.	1120
6.5. Conclusiones.	1128
Bibliografía.	1130

<b>Capítulo 7. Problemática en la descripción de la interacción magnética mediante la metodología HE: Importancia de la repulsión bielectrónica.</b>	133
7.1. Introducción. Correcciones del modelo Hay, Thiebault y Hoffmann (HTH).	135
7.2. Ejemplos en que no existe concordancia entre los datos experimentales y los cálculos HE.	136
7.2.1. Cálculos HE en el sistema $Z_2Cu(X_2Y_2C_2)CuZ_2$ .	137
7.2.2. Análisis de los orbitales moleculares.	138
7.2.3. El solapamiento entre FMO's como seguimiento de las interacciones magnéticas.	142
7.3. Importancia de las integrales bielectrónicas en el modelo HTH cuando las interacciones son débiles.	143
7.4. Estudio comparativo de los resultados de cálculos HE y <i>ab initio</i> ROHF sobre la influencia del ligando periférico.	
7.5. Conclusiones.	
Bibliografía.	
<b>Capítulo 8. Propiedades magnéticas de compuestos dinucleares de cobre(II) con derivados oxamido como ligandos puente.</b>	165
8.1. Introducción.	167
8.2. Estructura de los compuestos $[Cu_2(\text{pietox})(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (10) y $[Cu_2(\text{pietox})(NCO)_2]$ (11).	168
8.3. Propiedades magnéticas de los compuestos 10 y 11.	169
8.4. Relación magneto-estructural.	173
8.5. Estudio mediante orbitales moleculares (HE).	176
8.6. Conclusiones.	182
Bibliografía.	183
<b>Capítulo 9. Complementariedad y anticomplementariedad en el magnetismo molecular.</b>	185
9.1. Complementariedad y anticomplementariedad orbital, CO y AO.	187
9.1.1. Introducción.	187
9.1.2. Estructura del compuesto $[(\mu(1,1)-N_3)_2(\mu-NO_3)_2(MeNCH_2CO_2)_2Cu_2]_n$ (12).	189
9.1.3. Propiedades magnéticas de $[(\mu(1,1)-N_3)_2(\mu-NO_3)_2(MeNCH_2CO_2)_2Cu_2]_n$ (12).	191
9.1.4. Discusión.	196
9.1.4.1. Topología de espines en 12.	196



9.1.4.2. Interacción intramolecular ferromagnética. Cálculos HE.	199
9.1.4.3. Cálculos ROHF.	204
9.1.5. Correlación magneto-estructural y conclusiones.	206
9.2. Complementariedad y anticomplementariedad de la interacción magnética, CM y AM.	208
9.2.1. Introducción.	208
9.2.2. Compuesto $[Ni_3(1,2-\mu\text{-piridazina})_4(1,1-\mu\text{-tiocianato})_2$ $(SCN)_4(\text{piridazina})_2]$ (13).	208
9.2.2.1. Estructura molecular.	208
9.2.2.2. Propiedades magnéticas.	211
9.2.3. Compuestos de fórmula $[M(II)(pdz)Cl_2]_n$ , $M=Cu, Ni, Co, Fe$ y $Mn$ (14-18).	212
9.2.3.1. Estructuras moleculares.	212
9.2.3.2. Propiedades magnéticas.	214
9.2.4. Discusión.	217
Bibliografía.	221
<b>PARTE II. Mecanismo de polarización de espín.</b>	<b>223</b>
<b>Capítulo 10. Introducción a la polarización de espín como mecanismo de interacción magnética. Aproximación DFT con funciones "broken-symmetry".</b>	<b>225</b>
10.1. Introducción.	227
10.2. Mecanismo de polarización de espín. Ejemplos.	227
10.2.1. Regla y ecuación de McConell.	228
10.2.2. La teoría de orbitales moleculares en la predicción del estado fundamental.	229
10.2.3. Limitaciones del modelo. Orbitales moleculares e interacción de configuraciones.	233
10.2.4. Densidades atómicas de espín. Su uso como aproximación para predecir el estado fundamental.	236
10.2.4.1. Deslocalización y polarización de espín.	236
10.2.4.2. Funciones "broken-symmetry". Aproximación DFT.	237
Bibliografía.	260
<b>Capítulo 11. Estudio de la interacción magnética entre iones metálicos a través de ligandos fenildicarboxilato.</b>	<b>263</b>
11.1. Interacción de canje a gran distancia.	265
11.2. Estructura de los compuestos $[M_2(\text{ta})L_2]X_2 \cdot nH_2O$ , $M=Cu$ (19-21), $Ni$ (22), $Co$ (23), $Mn$ (24-26).	269
11.3. Propiedades magnéticas de los compuestos 19 a 26.	274

11.4. Discusión de los resultados.	276
11.5. Estructura de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{isofalato})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27). y $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{ftalato})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28).	283
11.6. Propiedades magnéticas de 27 y 28.	285
11.7. Estructura y propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{trta})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (29).	287
11.8. Estructura de los compuestos $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{FcCO}_2)_2]$ (30) y $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{FcCO}_2)] \cdot \text{MeOH}$ (31).	288
11.9. Propiedades magnéticas de los compuestos 31 a 33.	291
11.10. Consideración final.	292
Bibliografía.	294

**Capítulo 12. Efectividad del mecanismo de polarización de espín en compuestos homodinucleares con ligandos derivados de meta-fenildiiminas.** 297

12.1. Introducción.	299
12.2. Estructura molecular de $[\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ (34).	300
12.3. Propiedades magnéticas de 34 a 41.	301
12.4. Discusión de las propiedades magnéticas.	303
Bibliografía.	309

**Capítulo 13. Mecanismo de polarización de espín en sistemas mono- y bidimensionales.** 311

13.1. Introducción. Elección de ligandos óptimos.	313
13.1.1. Predicción de las propiedades magnéticas mediante cálculos HE.	314
13.2. Compuestos monodimensionales.	316
13.2.1. Diseño y síntesis. Estructuras propuestas.	316
13.2.2. Propiedades magnéticas.	317
13.2.3. Discusión.	319
13.3. Compuestos bidimensionales.	320
13.3.1. Introducción. Diseño de los compuestos.	320
13.3.2. Estudio estructural.	321
13.3.3. Estructura del complejo monómero $\text{Co}(\text{pdz})_4(\text{SCN})_2$ .	325
13.3.4. Propiedades magnéticas de los compuestos bidimensionales de $\text{Cu(II)}$ , $\text{Ni(II)}$ , $\text{Fe(II)}$ y $\text{Mn(II)}$ con $\text{Pyz}$ y $\text{Pym}$ .	325
13.3.5. Propiedades magnéticas de los complejos de $\text{Co(II)}$ con $\text{Pyz}$ , $\text{Pym}$ y $\text{Pyd}$ .	329
13.3.4. Discusión.	336

Bibliografía.	340
<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	
<b>APENDICES</b>	345
<b>Apéndice 1. Conceptos fundamentales en magnetismo. Interacción de intercambio magnético. Conceptos básicos.</b>	363
A.1.1. Sistemas mononucleares.	365
A.1.2. Acoplamiento espín-órbita de primer orden.	369
A.1.3. Interacciones intermoleculares. Ley de Curie-Weis.	372
A.1.4. Interacción de canje magnético.	375
A.1.5. Comportamiento magnético de un compuesto trinuclear.	377
A.1.6. Ferrimagnetismo.	380
<b>Apéndice 2. Modelos de interacción de canje magnético.</b>	383
A.2.1. Introducción.	385
A.2.2. Modelo de Hay, Thiebault, Hoffmann (HTH).	385
A.2.3. Modelo de Kahn o de orbitales magnéticos naturales.	390
A.2.4. Nuevas direcciones en el campo teórico.	394
Bibliografía.	397
<b>Apéndice 3. Método de Hückel extendido.</b>	401
A.3.1. Introducción.	403
A.3.2. Método de Hückel extendido.	404
A.3.2.1. <i>El conjunto base de funciones.</i>	404
A.3.2.2. <i>La matriz de solapamiento.</i>	404
A.3.2.3. <i>La matriz del hamiltoniano o matriz de Hückel.</i>	405
A.3.2.4. <i>Los valores y vectores propios de las funciones de onda.</i>	406
A.3.2.5. <i>La energía total.</i>	407
A.3.2.6. <i>Análisis de Mulliken.</i>	408
Bibliografía.	410

## VOLUMEN II

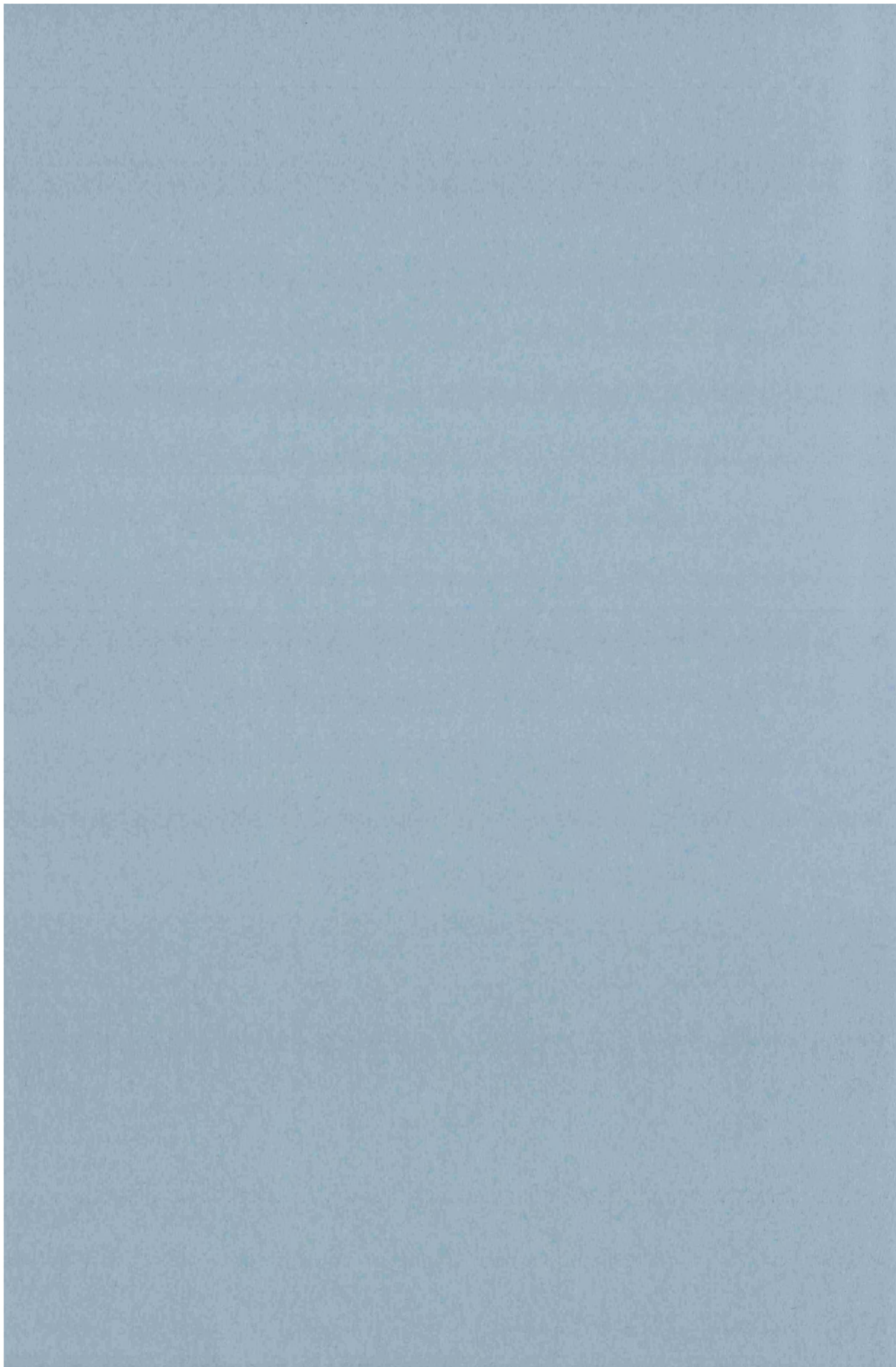
<b>Apéndice 4. Síntesis de los compuestos.</b>	
--	--

**Apéndice 5.** Datos cristalográficos.

**Apéndice 6.** Publicaciones.



# Introducción



## Introducción

El enorme interés despertado a lo largo de la última década<sup>1-10</sup> en torno al estudio de los complejos polinucleares de los metales de transición tiene que ver con una gran variedad de razones. El conocimiento a nivel básico acerca de los factores que gobiernan la interacción magnética entre los centros metálicos a través de un ligando orgánico puente (i.e. interacción de supercanje) en el marco más general de la teoría de enlace químico<sup>11-17</sup>, la relevancia biológica de los sistemas polimetálicos como modelos estructurales y de funcionamiento de determinados centros activos implicados en multitud de procesos biológicos,<sup>18-21</sup> así como la obtención de nuevos materiales magnéticos con aplicaciones tecnológicas potenciales en el campo de la electrónica molecular,<sup>22-27</sup> se encuentran entre las principales causas que explican este creciente interés entre disciplinas tan dispares como la Química Inorgánica, la Biología, la Física o la Ciencia de Materiales.

Los complejos polinucleares poseen propiedades físicas y químicas nuevas en relación con los correspondientes complejos mononucleares, donde los iones metálicos de transición permanecen aislados unos de otros. Así, las propiedades magnéticas de un complejo polinuclear de sus centros metálicos constituyentes. A partir de una serie de conceptos básicos, basados en la mecánica cuántica, es posible interpretar las propiedades magnéticas de los complejos polinucleares y viceversa, i.e. diseñar nuevos compuestos con propiedades magnéticas previsibles. Este último aspecto constituye lo que en la actualidad se conoce como "ingeniería molecular" de los sistemas polimetálicos.

En este sentido, debido a su reactividad especial la naturaleza utiliza los sistemas polimetálicos con el fin de realizar determinados procesos biológicos para los cuales los sistemas con un único metal no resultan eficaces. Ejemplos de esta clase son el centro activo hierro(II)-hierro(II) en la hemeritina, la proteína encargada del transporte de dioxígeno en seres inferiores, o el centro activo cobre(II)-hierro(III) en la citocromo c oxidasa, una de las proteínas de la cadena de transporte electrónico implicada en el proceso respiratorio en la mayoría de los seres vivos.

En esta tesis, como se podrá observar en el resto del presente capítulo, se va a intentar dar una explicación coherente de algunos de aquellos fenómenos que no se entienden o que son extraños dentro del magnetismo molecular. Debido a la creciente importancia que está teniendo últimamente la interpretación teórica de comportamientos magnéticos de compuestos, que en muchos casos resultan ser comportamientos inusuales, como también la tiene el diseño y síntesis de compuestos que presenten dichas propiedades magnéticas inesperadas, vamos a abordar diversos



## Introducción

"puntos críticos" del magnetismo molecular tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

En una pequeña visión histórica podremos explicar que es lo que entendemos por "puntos críticos", que, como veremos, pueden ser desde aspectos ya entendidos dentro del magnetismo molecular pero poco estudiados, hasta aquellos que, o bien, suponen introducir ideas nuevas dentro de un campo, o aquellos que, en esencia, podemos llamar extraños.

Desde las primeras correlaciones magneto-estructurales llevadas a cabo por Hatfield *et al.*<sup>28</sup> y Hay *et al.*<sup>17</sup> ha habido un gran interés en encontrar más correlaciones y en comprender los factores que las gobiernan para así poder diseñar compuestos que posean las propiedades que nosotros hayamos elegido de antemano.

En 1957 Anderson<sup>13, 14</sup> proporciona el primer modelo para dar un significado al comportamiento magnético de la materia. Desde ese momento aparecen diversos modelos que, en esencia, no implican nada nuevo, excepto sencillez. Kahn *et al.*<sup>1, 16</sup> crean un modelo molecular de interacciones magnéticas, que, más bien, es útil para el experimentalista, pero no lo es para el teórico. Hay *et al.*<sup>17</sup>, basándose en las ideas de Jorgensen<sup>29, 30</sup>, de 1962, nos proporcionan otro modelo de carácter semicuantitativo, y que, si bien, ha sido muy útil en numerosas ocasiones también existen otros casos que no puede tratar, bien por la excesiva sencillez del modelo, bien por el tipo de cálculos que para él propusieron los autores (aunque se puede seguir utilizando con cálculos de mejor calidad). Pero, en cualquier caso todos estos son de carácter cualitativo, o, en el mejor de los casos, semicuantitativo. Algunos de estos aparecen explicados en el apéndice 2.

La primera correlación magneto-estructural<sup>28</sup> estudiada fue la de los bis-hidroxocomplejos de cobre, que dice que, para ángulos CuOCu menores de 97.5°, las interacciones entre los centros paramagnéticos serán ferromagnéticas, y, por encima de este ángulo, serán antiferromagnéticas. Una explicación de este fenómeno mediante el uso de la teoría de orbitales moleculares apareció en 1975<sup>17</sup>. Aunque esta correlación sea de las más claras, existen unos pocos compuestos con ángulos superiores al ángulo especificado cuyo estado fundamental es un triplete. Hasta el momento se desconoce la causa de ello.

En 1984 Julve *et al.*<sup>31</sup> publicaron una nueva correlación que mostraba la dependencia de la constante J con la disposición de los orbitales magnéticos en compuestos dinucleares de cobre, en concreto, en compuestos de oxalato, si bien los

## Introducción

resultados eran extensibles a ligandos similares. Se observó que determinadas disposiciones podían llevar a interacciones ferromagnéticas entre los átomos de cobre, pero estas eran muy débiles. Experimentalmente se ha encontrado compuestos que por su asimetría disminuyen enormemente el carácter antiferromagnético de la interacción, aportando nuevos caminos para la síntesis de compuestos ferromagnéticos<sup>32</sup>.

En los años 80 se estudió con cierto ahinco la influencia que tenía el ligando puente<sup>33</sup>, y, más concretamente, el tipo de átomos dadores que presenta este, en la intensidad del acoplamiento magnético. Para ello se utilizaron los ligandos de la familia de los oxalatos donde se sustituían los oxígenos por átomos más electronegativos como nitrógenos o azufres para tener oxamatos, oxamidatos, ditioalatos, ditioamidatos, etc. En este sentido se consiguió aumentar el carácter antiferromagnético de la interacción. En la serie comentada existe un ligando, la bupirimidina, que no sigue la tendencia observada. De nuevo nos encontramos ante un comportamiento sin justificar.

Existen homodinucleares de fácil caracterización y síntesis que presentan unas curvas de susceptibilidad molar,  $X_M$ , vs temperatura que aparentemente no siguen la ley correspondiente que relaciona  $X_M$  con la temperatura y la constante  $J$ . Este fenómeno se suele dar en compuestos donde hidroxos o azidas están actuando de ligando puentes, debido a que existe una fuerte dependencia entre  $J$  y el ángulo  $CuXCu$ , de modo que pequeños cambios estructurales inducidos por un cambio de la temperatura van a afectar enormemente al valor de  $J$ .

Alvarez *et al.*<sup>34</sup> llevaron a cabo una correlación magneto-estructural para dinucleares de cobre y oxalato actuando como ligando puente, que explica, de forma sencilla y clara, como afectan simples distorsiones de la estructura molecular al valor de la constante  $J$ . Similares compuestos con bupirimidina presentan las mismas distorsiones y alguna más. Lo cual deja una vía abierta para estimar el efecto de las nuevas distorsiones y comparar la importancia de cada una de ellas.

Desde hace unos años han proliferado este tipo de correlaciones, al menos desde un punto de vista experimental. Así encontramos, en los complejos oxamidatos de cobre(II), una que relaciona  $J$  con el sustituyente alquilo del átomo de nitrógeno del ligando<sup>35</sup>; otra, en complejos carboxilatos de cobre(II), donde la naturaleza de la interacción varía según la geometría de la molécula, etc. Como vemos nos encontramos ante un campo, que si bien ha sido bastante estudiado, aún está prácticamente inexplorado, al menos desde el punto de vista teórico.

## Introducción

Entre todas estas correlaciones puede destacar la de la influencia del ligando periférico en el valor de  $J$ . Este punto prácticamente no ha sido tratado hasta el momento, y, en algunos casos, inadecuadamente. Es por esto que este tema nos ha reportado una especial ilusión tratar, tanto de forma experimental como teórica<sup>36</sup>, intentando buscar una explicación al fenómeno que se encuentra experimentalmente.

Existen compuestos en los que tenemos dos ligandos diferentes actuando de puente entre los centros metálicos. En principio, debería esperarse que estos compuestos presentasen una fuerte interacción de carácter antiferromagnético puesto que cada uno de los ligandos transmite, de manera importante, la interacción antiferromagnética; en cambio, nos encontramos que las interacciones en algunos de estos compuestos es ferromagnética o muy débil. Este fenómeno puede ser explicado por el efecto de anticomplementaridad, que ya fue sugerido por Nishida y McKee<sup>37-39</sup>. Existen algunos compuestos en los que no se ha justificado su comportamiento magnético y que podrían englobarse dentro de este concepto.

Dentro de los complejos homodinucleares es muy conocido que el utilizar ligandos puentes muy extensos conduce a que la interacción magnética disminuya bruscamente, pudiéndose, incluso, anular. El compuesto  $[(\text{LCu}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{tereftalato})]^{40}$ , donde L es 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, resulta de gran interés porque presenta un fuerte acoplamiento magnético entre dos iones cobre(II) que se encuentran a una distancia superior a los 11 Å. La síntesis de diversos compuestos semejantes junto con diferentes tipos de estudios nos proporcionará evidencias suficientes para dar nueva luz al tema<sup>41, 42</sup>.

Pero no sólo existen interacciones magnéticas en compuestos de cobre. Existe un extenso estudio de propiedades magnéticas en compuestos homonucleares de diferentes iones metálicos paramagnéticos<sup>43</sup>. Este ha llevado a obtener relaciones entre los valores de  $n^2J$ , donde  $n$  representa el número de electrones desapareados por ion metálico y diferentes iones metálicos divalentes. Este hecho, que resulta interesante para controlar la magnitud de la interacción, posee una simple justificación<sup>44</sup>.

Existe un gran interés en el diseño de compuestos heterodinucleares<sup>1, 45</sup>, primero por la física y conceptos que pueden aportar; segundo, porque nos puede proporcionar interacciones ferromagnéticas de una forma sencilla<sup>1, 45</sup> y obtener fenómenos no vistos con homodinucleares: ferrimagnetismo<sup>46-49</sup>. Pero este campo también abre otro tipo de incógnitas como que la interacción entre Cr y Mn es de

## Introducción

esperar que sea de naturaleza antiferromagnética, como así ocurre cuando la interacción ocurre a través de oximas o cianuro<sup>50-52</sup>. Pero el mismo caso a través de oxalato nos lleva a una interacción ferromagnética<sup>53-56</sup>.

Por último, y para no hacerlo excesivamente extenso, podemos hablar de la importancia de poner en funcionamiento nuevos mecanismos de intercambio. Por ejemplo, desde finales de los 80, el campo del magnetismo ha sido cautivado por ciertos sistemas orgánicos (n-radicales)<sup>57-60</sup> y por el mecanismo que gobierna las propiedades magnéticas en dichos compuestos. Este mecanismo es el llamado de polarización de espín<sup>61, 62</sup>. Pero resulta que todos los n-radicales orgánicos no pueden ser explicados mediante este mecanismo<sup>57-60</sup>, aunque ya existen estudios teóricos que dan una explicación plausible del fenómeno<sup>63, 64</sup>. El hecho interesante es llegar a conocer si este mecanismo es aplicable a sistemas inorgánicos<sup>65-69</sup>. En este camino existe muy poco trabajo hecho y parte de él aún está en una etapa muy prematura en la que no se puede concluir nada claro, y la otra parte, o en él no se han tenido en cuenta las ideas ya establecidas en los sistemas orgánicos o, por desconocimiento del verdadero significado del mecanismo, no se han diseñado los compuestos adecuados. Nosotros intentaremos dar un fuerte empujón a este proyecto, tanto desde el punto de vista experimental como del teórico.

Evidentemente, en el magnetismo molecular, aún existe más historia que la que hemos contado aquí, como también existen más ideas y proyectos por desarrollar y puntos oscuros de los que su misterio no ha sido esclarecido todavía. Pero dejemos que otra gente nos lo cuente en otra ocasión.

## Introducción

### Bibliografía

- 1 O. Kahn, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834.
- 2 O. Kahn, *Struct. Bonding*, 1987, **68**, 89.
- 3 G. Blondin and J. J. Girerd, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 1359.
- 4 'Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems', ed. R. D. G. Willet, D.; Kahn, O., Reider, 1985.
- 5 'Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials', ed. P. D. Delhaes, M., Plenum, 1987.
- 6 'Magnetic Molecular Materials', ed. D. K. Gatteschi, O.; Miller, J. S.; Palacio, F., Kluwer, 1991.
- 7 R. L. Karlin, 'Magnetochemistry', 1986.
- 8 A. Bencini and D. Gatteschi, 'Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems', Springer Verlag, 1990.
- 9 O. Kahn, 'Molecular Magnetism', VCH Publishers, 1993.
- 10 *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **212 y 213**.
- 11 J. H. Van Vleck, 'The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities', Oxford Univ. Press, 1932.
- 12 L. Pauling, 'The Nature of the Chemical Bond', Cornell Univ. Press, 1960.
- 13 P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1959, **115**, 2.
- 14 P. W. Anderson, 'Magnetism', Academic Press, 1963.
- 15 J. B. Goodenough, 'Magnetism and the Chemical Bond', Wiley, 1963.
- 16 O. Kahn and B. Briat, *J. Chem. Soc. Trans. II*, 1976, **72**, 268.
- 17 P. J. Hay, J. C. Thiebault, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- 18 L. J. Que, 'Metal Clusters in Proteins', American Chemical Society, 1988.
- 19 S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 344.
- 20 J. M. Berg and R. H. Holm, 'Metal Ions in Biology', Interscience, 1982.
- 21 R. H. Holm and J. A. Ibers, *Science*, 1980, **209**, 223.
- 22 P. Day, *Science*, 1993, **261**, 431.
- 23 Dekker, 'Molecular Electronic Devices', 1982.
- 24 J. S. Miller, *Adv. Mater*, 1990, **2**, 378.
- 25 J. S. Miller, *Adv. Mater*, 1990, **2**, 495.
- 26 J. S. Miller, *Adv. Mater*, 1990, **2**, 601.
- 27 J. Zarembovitch and O. Kahn, *New. J. Chem.*, 1991, **15**, 181.
- 28 D. Lewis, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2216.
- 29 C. K. Jørgensen, 'Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes', Pergamon Press, 1962..
- 30 C. K. Jørgensen, 'Modern Aspects of Ligand Field Theory', North Holland Publishing Co., 1971.

## Introducción

- 31 M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.
- 32 G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, and A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2048.
- 33 R. Vicente, J. Ribas, S. Alvarez, A. Segui, X. Solans, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4004.
- 34 S. Alvarez, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1990, **22**, 4500.
- 35 R. Ruiz, 'Química, estructura y propiedades magnéticas de oxamidato y oximatocomplejos.', Universitat de València, València, 1995.
- 36 P. Román, C. Guzmán-Mirallas, A. Luque, J. L. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1996.
- 37 Y. Nishida and S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2633.
- 38 V. McKee, M. Zwagulis, and C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2914.
- 39 V. McKee, M. Zwagulis, J. V. Dagdigan, M. G. Patch, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4765.
- 40 P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, and J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3657.
- 41 J. Cano, G. De Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3465.
- 42 J. Cano, G. De Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, and M. Julve, *Europ. J. Chem.*, 1996, enviado.
- 43 J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, and K. Michelsen, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6255.
- 44 R. Ruiz, 'Química, estructura y propiedades magnéticas de oxamidato y oximatocomplejos.', Universitat de València, València, 1995.
- 45 J. J. Girerd, Y. Journaux, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, 534.
- 46 M. Verdaguer, M. Julve, A. Michalowicz, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2624.
- 47 M. Drillon, E. Coronado, D. Beltrán, J. Curely, and R. Georges, *Chem. Phys.*, 1983, **79**, 449.
- 48 A. Gleizes and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3727.
- 49 M. Verdaguer, A. Gleizes, J. P. Renard, and J. Seiden, *Phys. Rev.*, 1984, **B29**, 5144.
- 50 W. D. Griebler and D. Babel, *Z. Z. Naturforsch.. B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, 1982, **37**, 832.
- 51 D. Babel, *Comments Inorg. Chem.*, 1986, **5**, 285.
- 52 A. Scuiller, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozhkin, J. L. Tholerance, and P. Veillet, *New. J. Chem.*, 1996, **20**, 1.
- 53 H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Hoikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, and H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6974.

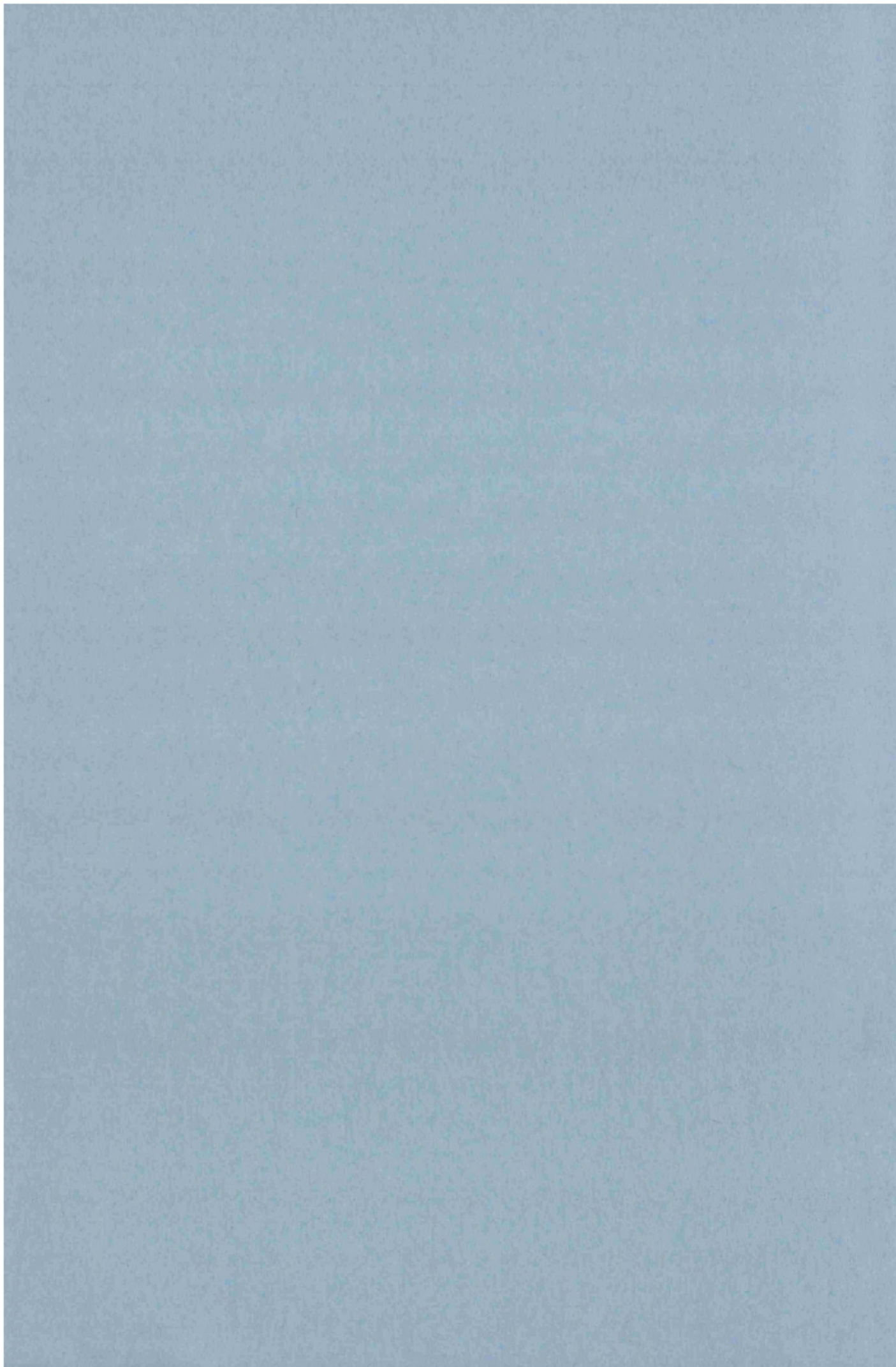
## Introducción

- 54 M. Ohba, H. Tamaki, N. Matsumoto, and H. Okawa, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5385.
- 55 H. Okawa, N. Matsumoto, H. Tamaku, and M. Ohba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **233**, 257.
- 56 S. Decurtins, H. W. Schmalke, H. R. Oswald, A. Linden, J. Enslin, P. Gülich, and A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **216**, 65.
- 57 A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev.*, 1990, **59**, 529.
- 58 D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 88.
- 59 W. T. Borden, H. Iwamura, and J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**, 109.
- 60 A. Rajca, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 871.
- 61 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1188.
- 62 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1910.
- 63 D. J. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3098.
- 64 D. J. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3101.
- 65 D. R. Corbin, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3069.
- 66 H. Oshio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 240.
- 67 T. Ishida, S. Mitsubori, T. Nogami, and H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **233**, 345.
- 68 M. Kitano, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 447.
- 69 A. M. W. C. Thompson, D. Gatteschi, M. J. A., J. A. Navas, E. Rentschler, and M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2701.

# Parte 1

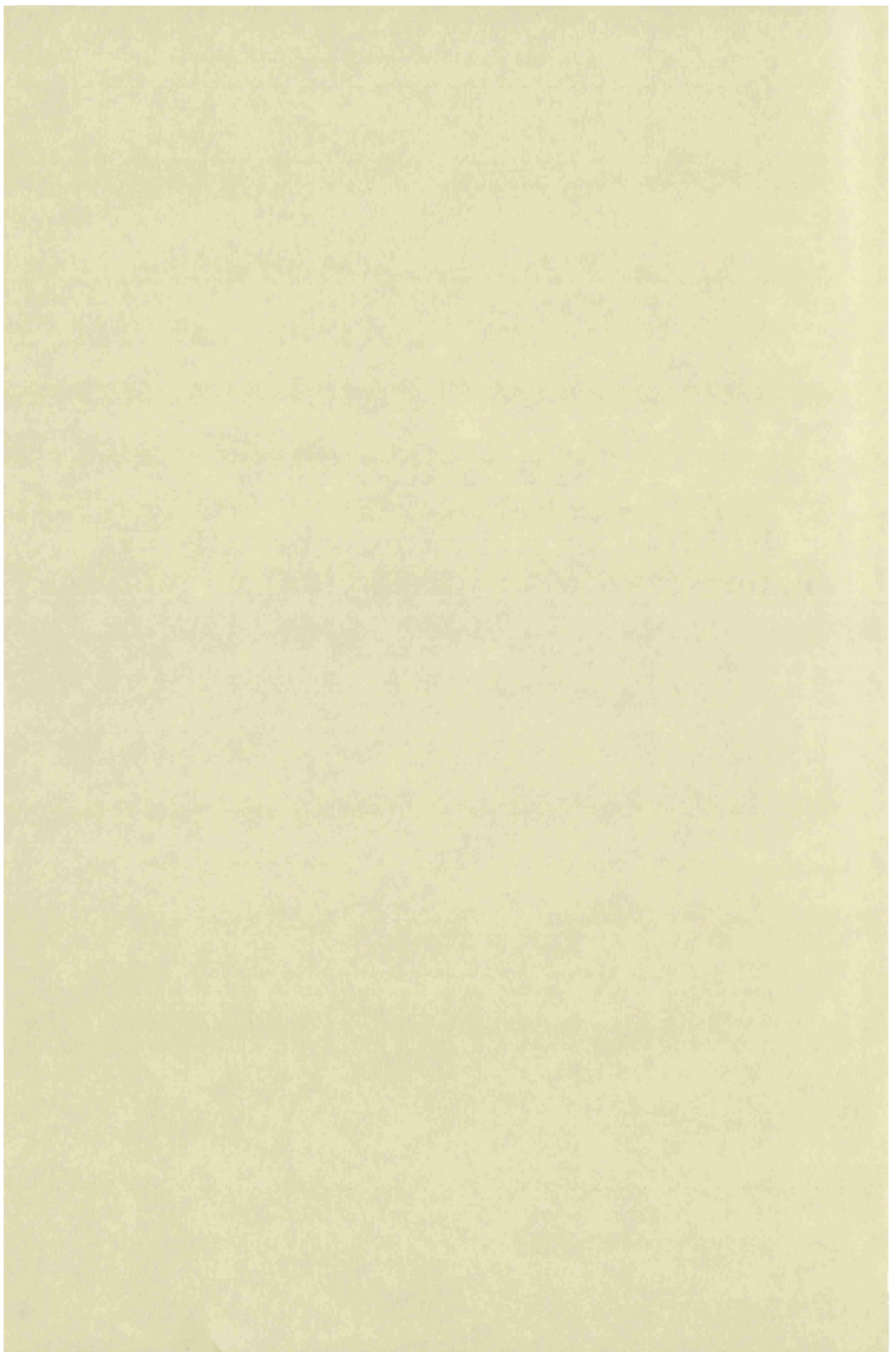
**Mecanismo de supercanje.  
Correlaciones magneto-  
estructurales.**





# Capítulo 1

Hidroxocomplejos de cobre(II) y la naturaleza de su interacción magnética.

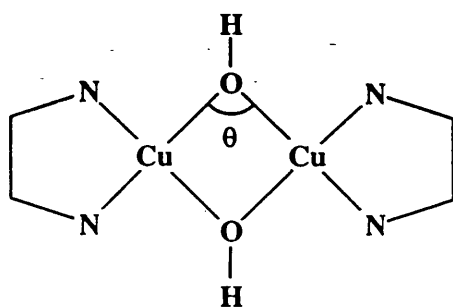


## Capítulo 1

### 1.1. Introducción.

Parece ser que, desde hace mucho tiempo, las propiedades magnéticas de los complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II) son bien comprendidas. Recordemos que con esta clase de complejos se llevó a cabo la primera correlación magneto-estructural.

Hatfield *et al*<sup>1</sup> establecieron que la separación energética entre los estados singulete y triplete es una función del ángulo CuOCu,  $\theta$  (ver esquema 1.I y figura 1.1). La correlación existente entre estas variables se llevó a cabo en compuestos que tenían diaminas o diiminas como ligandos terminales (ver esquema 1.1)<sup>1,2</sup>. Todos estos compuestos presentaban distancias Cu-O y Cu-N similares, de forma que sus pequeñas variaciones poco iban a afectar a la interacción magnética, y, por tanto, nos encontramos ante un caso ideal para relacionar un parámetro que muestre la intensidad y naturaleza de la interacción magnética con otro de carácter estructural.



Esquema 1.I

La ecuación (1.1) muestra la relación experimental existente entre los parámetros mencionados. Esta función predice que los estados triplete y singulete serán isoenergéticos cuando  $\theta$  tome un valor de  $97.5^\circ$ ,  $\theta_m$ ; lo cual no supone que a este ángulo la interacción magnética entre los dos iones cobre(II) sea nula, sino que las contribuciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas son iguales y se compensan. Imaginemos que tenemos dos iones cobre(II) que los alejamos uno de otro lo suficiente para considerar que estos están aislados magnéticamente, en este caso tendremos que existe una constante de acoplamiento magnético,  $J$ , nula y que este valor será debido a la inexistencia de interacción magnética entre los iones metálicos, pero no en el caso anterior. Esta ecuación también pone de manifiesto que cuando  $\theta$  sea mayor de  $97.5^\circ$  el estado singulete será el fundamental y

tendremos una interacción antiferromagnética entre los iones cobre(II); mientras que, si dicho ángulo es inferior a  $97.5^\circ$  el estado fundamental será el triplete y la interacción ferromagnética.

$$J = 7662.1 - 78.405\theta \quad (1.1)$$

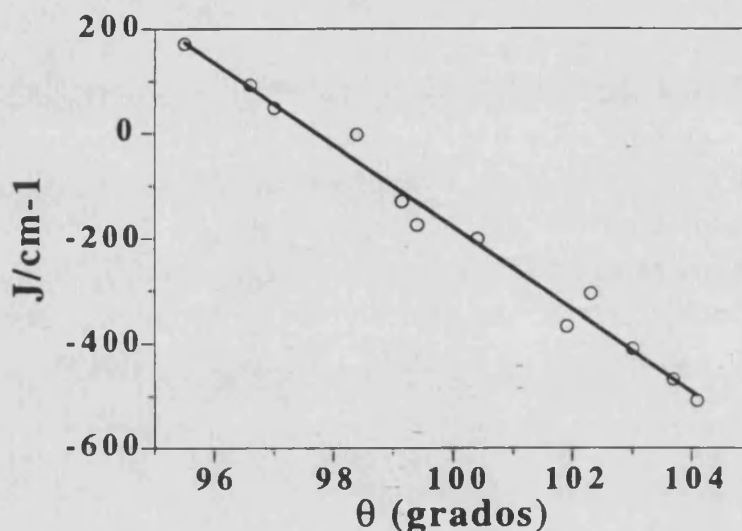


Figura 1.1. Correlación magneto-estructural encontrada experimentalmente para los complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II).

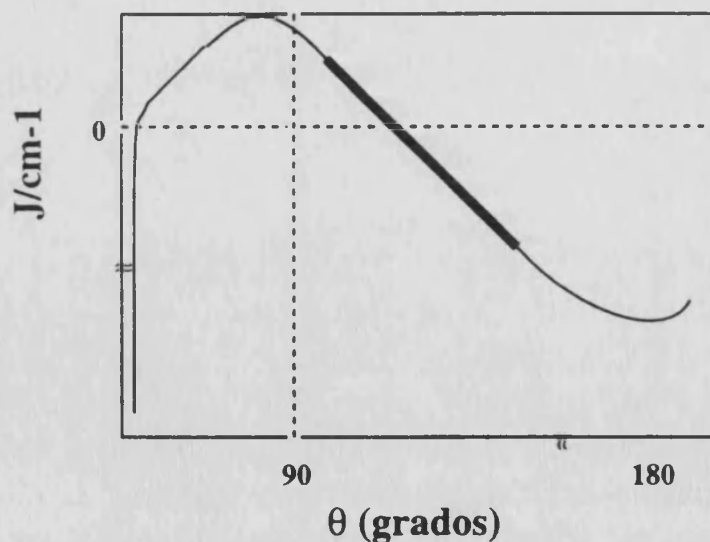


Figura 1.2. Representación esquemática de la dependencia del desdoblamiento singulete-triplete con el ángulo  $\theta$  en complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II). En trazo grueso marca la zona en que se tienen datos experimentales.

Existe una cantidad importante tanto de datos estructurales como de propiedades magnéticas de compuestos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II). La

## Capítulo 1

mayoría de estos compuestos poseen valores de  $\theta$  comprendidos entre  $95^\circ$  y  $105^\circ$ . Pero se ha observado que en este pequeño intervalo de  $\theta$  se pueden encontrar variaciones importantes en la interacción magnética, tanto en la intensidad como en la naturaleza de ésta. Hatfield *et al*<sup>1, 2</sup> observaron que, en este intervalo, existía una dependencia lineal de  $J$  con el ángulo  $\theta$  (ver figura 1.1); aunque también comentan que fuera de este intervalo la linealidad se pierde (ver figura 1.2), presentando el valor de  $J$  un máximo a un ángulo inferior a  $90^\circ$  y existiendo, a ángulos inferiores (sobre  $70^\circ$ ), un aumento brusco del carácter antiferromagnético de la interacción, debido a la existencia de interacciones directas metal-metal<sup>2</sup>.

El hecho es que Hatfield había conseguido la primera correlación magneto-estructural clara, pero se desconocía el porqué de la relación entre los parámetros estructurales y magnéticos. Es entonces cuando Hay *et al*<sup>3</sup> plantean un modelo sencillo en el que se pueden relacionar los valores de  $J$  con un parámetro  $\Delta$ , que representa la diferencia energética que existe entre los dos orbitales moleculares que sólo están ocupados por un electrón cada uno, SOMO's. Este parámetro  $\Delta$  varía con los cambios estructurales. Esta variación se puede prever en función de las tendencias tomadas por el solapamiento de los orbitales  $d$  de los iones metálicos que poseen electrones desapareados (orbitales magnéticos) con los correspondientes, por simetría, del ligando puente (ver apéndice 2). Con este modelo sencillo facilitaron la comprensión de éstos y otros sistemas. Hay *et al*<sup>3</sup> concluyen que la constante de acoplamiento magnético viene dada por las contribuciones ferromagnética (primer término) y antiferromagnética (segundo término de la ecuación (2.2)).

$$J = 2K_{ab} + \frac{\Delta^2}{J_{aa} - J_{ab}} \quad (1.2)$$

Para el análisis molecular Hay *et al* tomaron un modelo semejante al del esquema 1.1, en el que se toma el  $D_{2h}$  como grupo de simetría de la molécula. De esta forma, los SOMO's fueron notados por sus especies irreducibles,  $b_{1g}$  y  $b_{2u}$ .

La variación de energía de estos orbitales moleculares, cuando  $\theta$  varía, es esencialmente gobernada por el solapamiento  $3d_{x^2-y^2}(\text{Cu})-2p(\text{O})$ . Para valores cercano a  $90^\circ$  los solapamientos  $\langle d_{x^2-y^2}/p_x \rangle$  en el orbital  $b_{1g}$  y  $\langle d_{x^2-y^2}/p_y \rangle$  en el  $b_{2u}$  son iguales y negativos, debido a que los SOMO's son de carácter antienlazante, y, por tanto, los dos SOMO's deben de tener la misma energía. El valor del ángulo para el que los SOMO's son degenerados,  $\theta_0$ , es ligeramente superior a  $90^\circ$  porque existe una mezcla entre los orbitales  $2s$  y  $2p$  del oxígeno. El cálculo de Hückel

extendido realizado por Hay *et al.* indicaba que  $\theta_0$  tomaba el valor de  $96.5^\circ$ . Pero los autores sugieren que este valor puede cambiar con sólo modificar los parámetros (difusividad y potencial de ionización) de los orbitales 2s del átomo de oxígeno del hidroxilo utilizados en el cálculo. Tendremos que apoyarnos en este hecho, de momento, puesto que experimentalmente se ha encontrado que hasta  $95^\circ$  la constante  $J$  aumenta al disminuir  $\theta$  (ver figura 1.1).

Que el ángulo  $\theta_0$  (máxima interacción ferromagnética) y, como consecuencia el ángulo mágico,  $\theta_m$  ( $J=0$ , por ser  $J_F=J_{AF}$ ), se encuentren por encima de  $90^\circ$  lo pueden justificar fácilmente los autores sin más que mostrar los SOMO's que aparecen en la figura 1.3. Estos vienen de la mezcla de las dos combinaciones (simétrica y antisimétrica) de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los átomos de cobre con los correspondientes del hidroxilo. Evidentemente, el orbital simétrico va a ser más estable que el antisimétrico para ángulos superiores a  $\theta_0$  y, al contrario para ángulos inferiores.

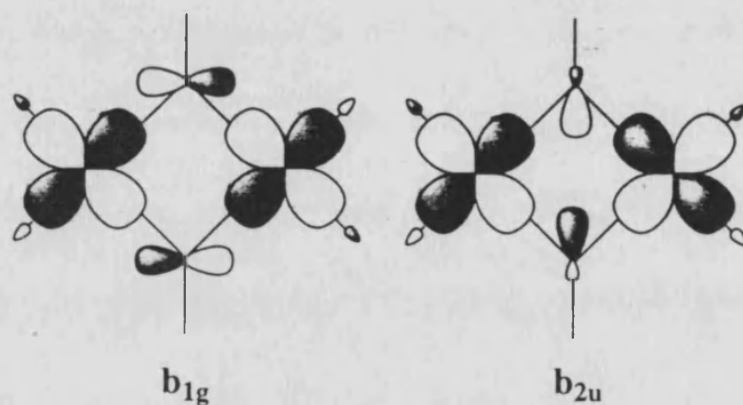
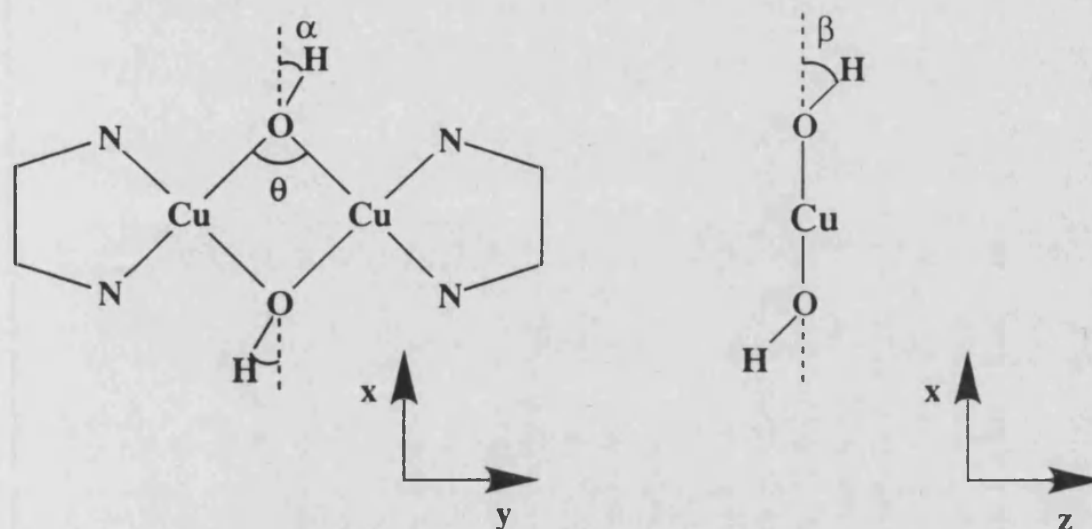


Figura 1.3. Somo's para complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxilo) de cobre(II).

## 1.2. Parámetros estructurales $\alpha, \beta$ y $\theta$ . Su influencia en las interacciones magnéticas. Modelo de orbitales moleculares.

Hasta el momento hemos comentado los estudios que han realizado otros autores, y que, aparentemente, son más que suficientes para comprender perfectamente esta correlación magneto-estructural. Pero esto no es así, ya que hemos observado que la posición relativa del átomo de hidrógeno del ligando hidroxilo con respecto a los átomos que conforman el ciclo central de la molécula,  $\text{CuOCuO}$ , es bastante diferente de un compuesto a otro, pudiendo jugar un papel importante en la magnitud de la interacción magnética. Al final del capítulo presentaremos una serie de complejos de esta familia que presentan un comportamiento magnético que no puede ser entendido atendiendo únicamente al

ángulo  $\theta$ . En la figura 1.4 se muestran dos nuevos parámetros estructurales que debemos tener en cuenta en las correlaciones magneto-estructurales de los bis( $\mu$ -hidroxo) complejos dinucleares de cobre(II): los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  indicados en figura 1.4.



**Figura 1.4.** Parámetros estructurales que varían en complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II).

En la tabla 1.I se muestran los valores de  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $J$  para una serie de compuestos bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II). En dicha tabla podemos observar que existe una relación directa entre  $J$  y  $\beta$ , aparte de la ya conocida con  $\theta$ . Por lo que se puede esperar que  $\beta$  afecte a la intensidad de interacción magnética e incluso a la naturaleza de ésta.

Para estudiar la influencia del ángulo  $\beta$  en la interacción magnética hemos hecho uso del modelo HTH, apoyándonos en cálculos basados en la metodología Hückel. Durante este proceso hemos encontrado factores que no se tuvieron en cuenta en estudios precedentes y que ahora pueden dar una nueva luz a este tema. Uno de ellos es el hecho que en los cálculos realizados hasta el momento no se estaba analizando la interacción de superintercambio o supercanje, sino una mezcla entre ésta y la interacción directa. Esto es debido a que existe una interacción entre los centros paramagnéticos (sin mediar el ligando puente) como consecuencia de que el método HE sólo evalúa interacciones que dependen directamente del solapamiento y, por ello, se suelen utilizar orbitales que son excesivamente difusos. Por ello, hemos basado nuestros cálculos en un sistema en que no existe interacción directa entre los dos iones metálicos ni entre los dos oxígenos hidroxilo.

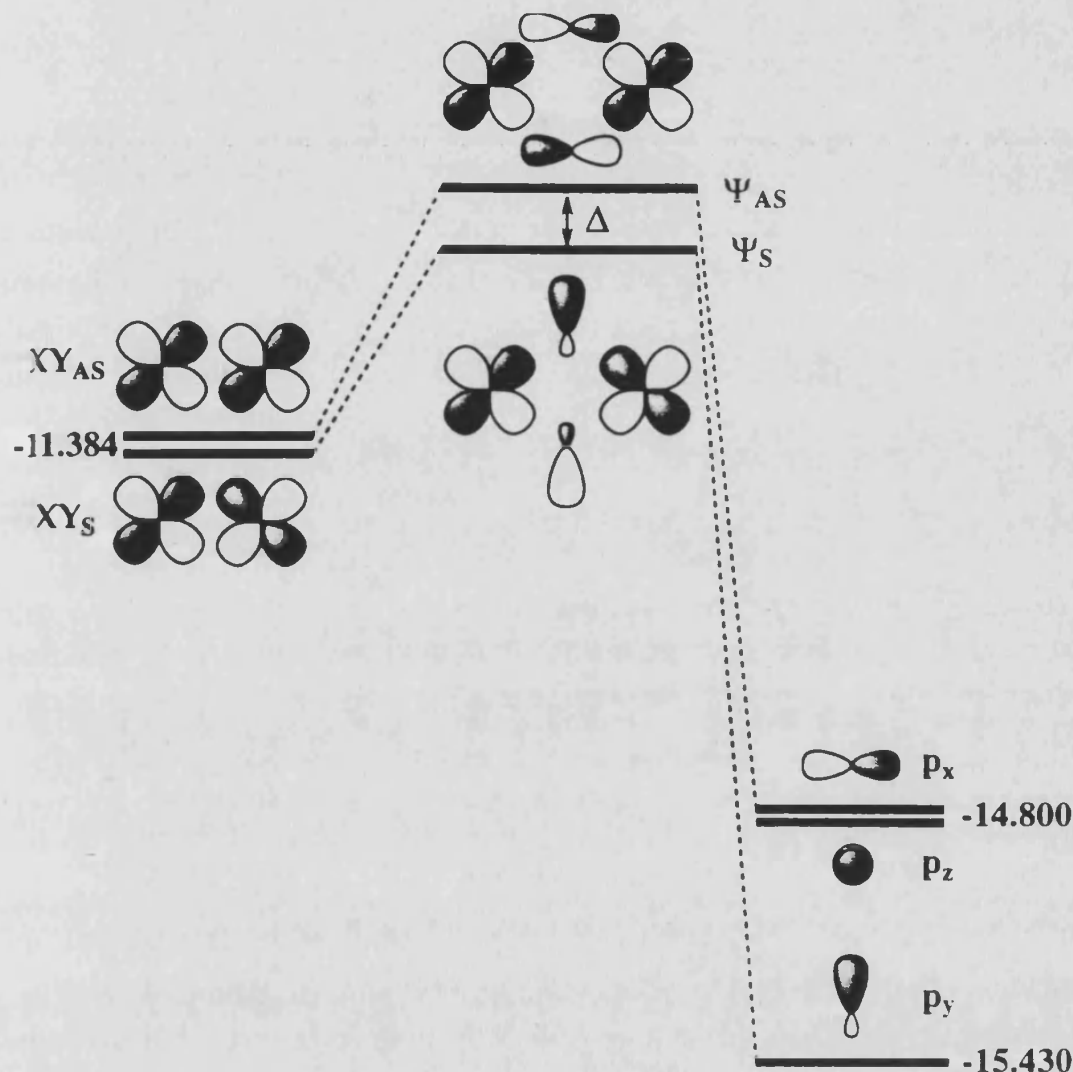


## Capítulo 1

**Tabla 1.1.** Valores de los ángulos  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y la constante de interacción magnética  $J$  para una serie de compuestos bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II)<sup>1, 4-20</sup>.

Comp	$\alpha$	$\beta$	$\theta$	$J$	$J_{teo}$	Ref
A	0	0	104.1	-509	-500	
B	--	14	103.7	-469	-468	
C	--	26	103.0	-410	-414	
D	4.1	41	100.4	-201	-210	
E	3.9	24	100.1	-90	-186	
F	--	--	99.7	$\approx 0$	-155	
G	0	56	99.4	-175	-131	
H	--	--	99.3	68	-124	
I	2.8	44	98.5	17	-61	
J	3.3	58	98.4	$\approx 0$	-53	
K	--	63	98.4	$\approx 0$	-53	
L	18.5	77	97.5	145	18	
M	2.6	53	97.3	158	33	
N	0	58	96.9	93	65	
O	2.3	72	96.5	12	96	
P	5.1	48	96.2	105	120	
Q	--	60	95.9	48	143	
R	1.1	60	95.9	97.5	143	
S	1.5	62	95.6	114	167	
T	0.3	54	95.6	172	167	
U	17.7	57	95.0	147	214	
V	10.01	60	95.0	160	214	

Las unidades de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$  son grados y las de  $J$  y  $J_{teo}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ .  $J_{teo}$  representa el valor esperado para  $J$  según el ángulo  $\theta$  del compuesto y la ecuación lineal experimental que relaciona  $q$  con  $J$  (ecuación 1.1). Los compuestos de la tabla son: (A)  $[\text{Cu}(\text{tmeen})\text{OH}]_2\text{Br}_2$ ; (B)  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{teen})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (C)  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{teen})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (D)  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{dmaep})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (E)  $[\text{Cu}(\text{tmetaz})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (F)  $[\text{Cu}(\text{bipyam})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (G)  $[\text{Cu}(\text{MeIM})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (H)  $[\text{Cu}(\text{bipyam})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (I)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ; (J)  $[\text{Cu}(\text{dmaep})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (K)  $[\text{Cu}(\text{EAEP})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (L)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{sq}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (M)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ; (N)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ; (O)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{PF}_6)_2$ ; (P)  $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (Q)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{SO}_4)_2$ ; (R)  $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ; (S)  $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (T)  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{OH}]_2(\text{NO}_3)_2$ ; (U)  $[\text{Cu}(\text{bpm})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (V)  $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 1.5.** Diagrama de orbitales moleculares de complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II). Las energías son dadas en eV.

Para la evaluación de la energía de los SOMO's y, en extensión, de  $\Delta_{xy}$ , hemos utilizado las energías de un único ion cobre(II) con sus ligandos periféricos y la de un único grupo hidroxilo, ambas calculadas por HE. Estas energías, si no existe interacción directa entre los iones metálicos, ni entre los grupos hidroxilo (ver modelo del esquema 1.I), serán las energías de los orbitales del fragmento metálico, FMO's, y las de los HOMO's del fragmento formado por los dos ligandos hidroxilo, respectivamente (figura 1.5). A continuación, se han evaluado las integrales de solapamiento entre los correspondientes FMO's (considerando sólo un ión metálico) y los HOMO's de un grupo hidroxilo para el modelo en que  $\theta=90^\circ$ ,  $S'_{90}$ . Estos solapamientos se pueden relacionar con los solapamientos de fragmentos sin más que considerar las siguientes ecuaciones:

## Capítulo 1

$$\phi_M = c_1 \phi_1^M \pm c_2 \phi_2^M \quad (1.3)$$

$$\phi_L = c_1 \phi_1^L \pm c_2 \phi_2^L \quad (1.4)$$

siendo  $\phi_M$  la función de onda de un FMO;  $\phi_L$ , la de un HOMO del fragmento de dos ligandos hidroxilo,  $\phi_i^{M\phi L}$ , la de un FMO del ion metálico  $i$  con sus ligandos periféricos, o un grupo hidroxilo;  $c_i$ , los coeficientes de las funciones de onda  $\phi_M$  y  $\phi_L$ , que en este caso son todos iguales a  $1/\sqrt{2}$ . De este modo, el solapamiento entre fragmentos,  $S_{90}$ , es:

$$S_{90} = \langle \phi_M / \phi_L \rangle = 4c_1^2 \langle \phi_1^M / \phi_1^L \rangle = 2S'_{90} \quad (1.5)$$

Teniendo la energía de los orbitales de fragmento y el solapamiento entre ellos, podemos calcular la energía de los SOMO's del modelo molecular aplicando la teoría de perturbaciones<sup>21, 22</sup>:

$$E_i = E_i^{(0)} + \frac{H_{ij}H_{ji}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (1.6)$$

donde  $E_i^{(0)}$  y  $E_j^{(0)}$  son las energías de los orbitales de fragmentos que interaccionan, o los elementos de la diagonal de la matriz hamiltoniano  $H$ ,  $H_{ii}$ , y  $H_{ij}$ , los elementos de fuera de la diagonal de la anterior matriz. Estos últimos elementos se calculan, en la metodología HE (ver apéndice 3), mediante la ecuación de Wolfsberg-Helmholtz<sup>23</sup>:

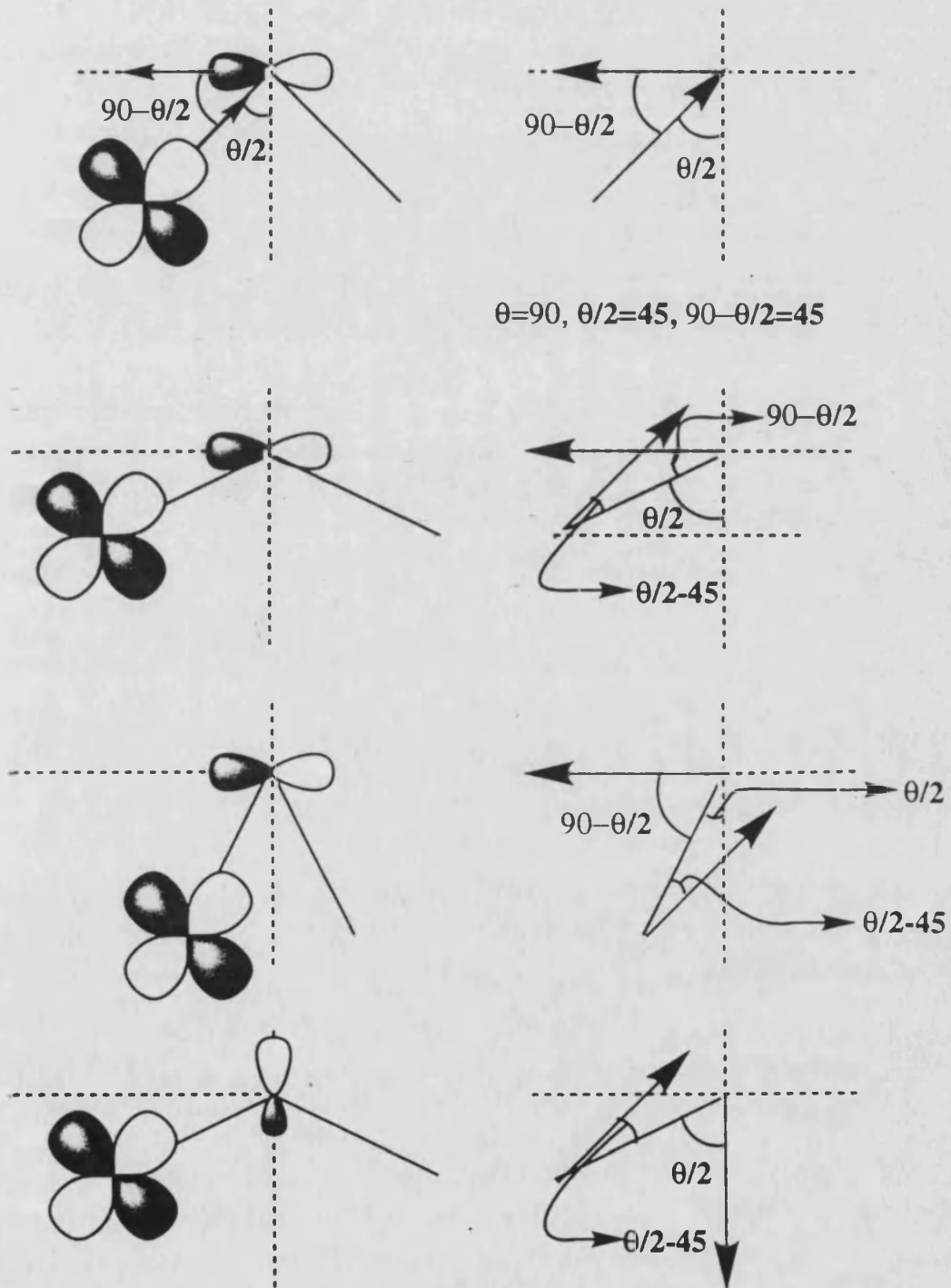
$$H_{ij} = \frac{k}{2} S_{ij} (E_i^{(0)} + E_j^{(0)}) \quad (1.7)$$

donde  $S_{ij}$  es el solapamiento entre los orbitales  $i$  y  $j$ , correspondientes cada uno a un fragmento molecular diferente.

De este modo, tendremos una ecuación para la energía de cada uno de los SOMO's. En estas ecuaciones, todos los parámetros energéticos que aparecen no dependen de la geometría de la molécula (o modelo), a excepción del solapamiento  $S_{ij}$ . Es por ello, que tendremos que encontrar una relación entre  $S_{ij}$  y los parámetros estructurales modificados al cambiar la geometría molecular (figura 1.4) junto con el solapamiento calculado  $S_{90}$ . Para ello, consideraremos a los orbitales como vectores de forma que el producto escalar de dos vectores nos

## Capítulo 1

proporcione el valor del solapamiento. Para comprender mejor esta forma de trabajar, veamos como obtener la dependencia de  $S_{ij}$  con los diferentes ángulos que nos proponemos estudiar. Empecemos con el ángulo  $\theta$ , que es el más complejo de tratar.



**Figura 1.6.** Esquema para relacionar el solapamiento  $S_{ij}$  con el ángulo  $\theta$ .

## Capítulo 1

Cuando  $\theta$  es  $90^\circ$  tenemos que el orbital  $p_x$  del ligando ( figura 1.5), o su vector representativo (con una flecha en figura 1.6), forma un ángulo con el vector representativo del orbital  $d_{x^2-y^2}$ , el cual tiene la misma dirección que el vector de enlace Cu-O, de  $90-\theta/2$ , que es  $45^\circ$  en este caso.

El producto escalar de los dos vectores nos indica que el solapamiento varía en función del coseno del ángulo que forman los dos vectores:

$$\vec{u} \cdot \vec{v} = |\vec{u}| |\vec{v}| \cos \alpha \quad (1.8)$$

donde  $|\vec{u}|$  y  $|\vec{v}|$  son los módulos de los vectores  $\vec{u}$  y  $\vec{v}$  y  $\alpha$  es el ángulo que forman estos vectores.

En la experiencia,  $\theta$  toma valores diferentes de  $90^\circ$ , por lo que la dependencia de  $S_{ij}$  con  $\theta$  es más compleja, ya que la dirección de mayor solapamiento sería la de enlace y ninguno de los dos vectores de orbitales es paralelo a esta dirección. Por ello,  $S_{ij}$  dependerá de los dos productos escalares de los vectores  $p_x$  y  $d_{x^2-y^2}$  con el vector de enlace (figura 1.6). Así, obtendremos la siguiente expresión para el solapamiento:

$$S_{ij}(p_x) = \frac{S_{90}(p_x)}{\cos 45} \cos(90 - \theta/2) \cos(\theta/2 - 45) \quad (1.10)$$

El término  $\cos(45)$  únicamente cumple la misión de normalización.

De manera equivalente (figura 1.6) llegamos a la expresión (1.11) cuando el orbital del ligando es el  $p_y$ . Con el orbital  $p_z$  no existe interacción, y por tanto no depende de  $\theta$ , siempre que  $\beta$  sea nulo.

$$S_{ij}(p_y) = \frac{S_{90}(p_y)}{\cos 45} \sin(90 - \theta/2) \cos(\theta/2 - 45) \quad (1.11)$$

De igual forma podemos estudiar la dependencia de  $S_{ij}$  con el ángulo  $\beta$ . Este caso es más sencillo. Cuando el orbital del ligando es el  $p_x$ , no existe ningún cambio de dirección de los vectores implicados al variar  $\beta$ , por lo tanto, no existe dependencia de  $S_{ij}(j=p_x)$  con el ángulo  $\beta$  (ver figura 1.7). No ocurre lo mismo cuando el orbital implicado del ligando es el  $p_y$  (figura 1.7). En este caso el valor de  $S_{ij}$  también se puede obtener mediante el producto escalar de dos vectores, el que

describe al plano molecular  $\text{CuOCuO}$  y al del orbital  $p_y$  del ligando hidroxilo (figura 1.7).

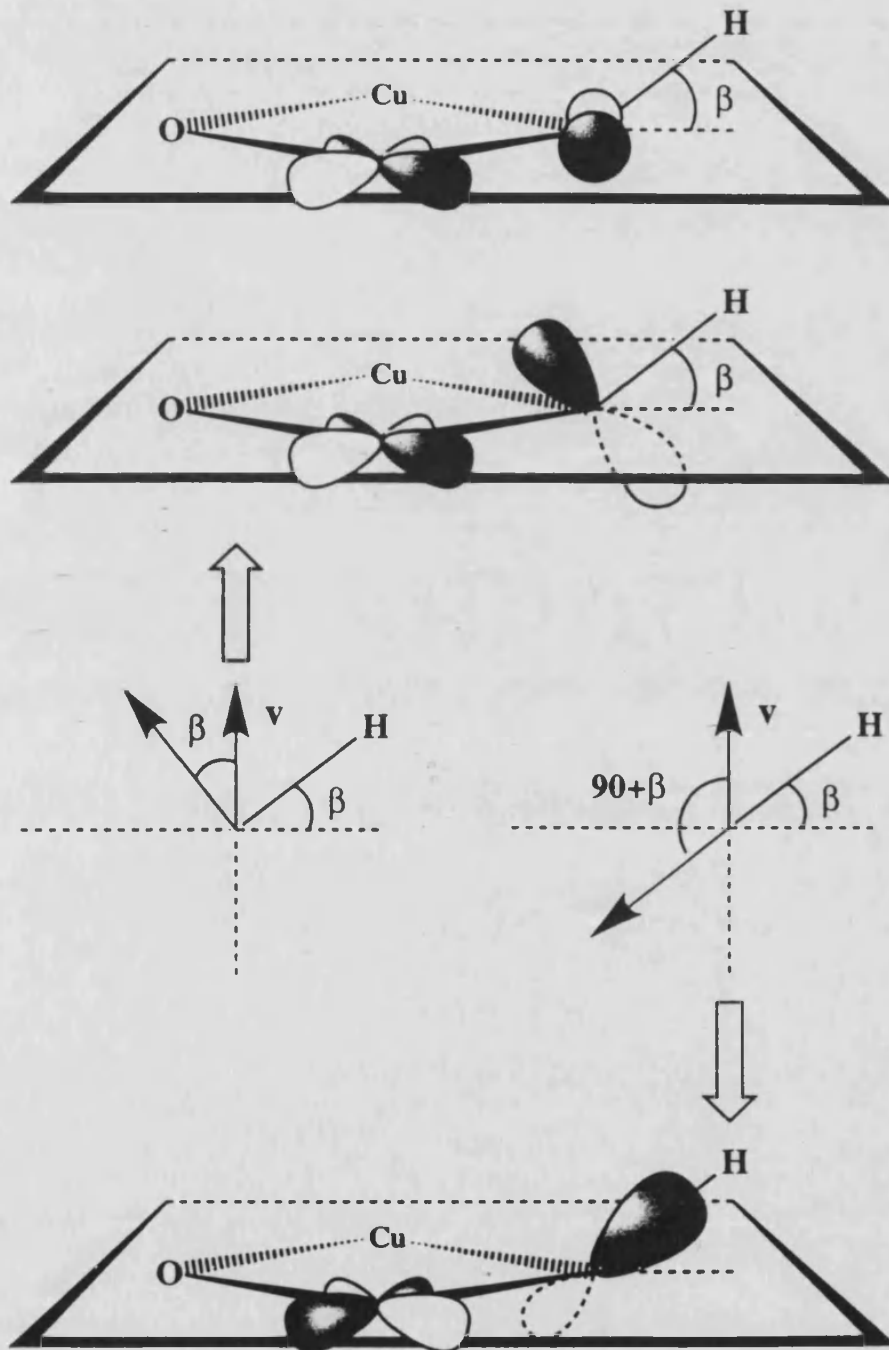


Figura 1.7. Esquema para relacionar el solapamiento  $S_{ij}$  con el ángulo  $\beta$ .

Al aumentar  $\beta$  estamos intercambiando los papeles de los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  (ver figura 1.7) (salvando que presentan diferente  $S_{90}$ , puesto que sus formas no son iguales (ver figura 1.5)). Esto viene reflejado en la ecuación, ya que en un caso

## Capítulo 1

existe una dependencia en  $\cos\beta$  y, en otro, en  $\sin\beta$ , de modo que, como  $\cos(0)=\sin(90)$ , cuando  $\beta=90^\circ$ , el orbital  $p_y$  no interaccionará con los FMO's y sí lo hará el orbital  $p_z$ , y al revés cuando  $\beta=0^\circ$ .

$$S_{ij}(p_y) = S_{90}(p_y) \cos\beta \quad (1.12)$$

$$S_{ij}(p_x) = S_{90}(p_x) \quad (1.13)$$

$$S_{ij}(p_z) = S_{90}(p_z) \sin\beta \quad (1.14)$$

De igual forma podemos estudiar la implicación del ángulo  $\alpha$  en el solapamiento  $S_{ij}$ . Al tratar todos los ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$ ) obtenemos que  $S_{ij}$  toma las siguientes expresiones:

$$S_{ij}(p_x) = \frac{S_{90}(p_x)}{\cos 45} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2 - 45) [\sin(2\alpha) + \cos(2\alpha)] \quad (1.15)$$

$$S_{ij}(p_y) = \frac{S_{90}(p_y)}{\cos 45} \cos(\theta/2) \cos(\theta/2 - 45) \cos\beta [\sin(2\alpha) + \cos(2\alpha)] \quad (1.16)$$

$$S_{ij}(p_z) = \frac{S_{90}(p_z)}{\cos 45} \cos(\theta/2) \cos(\theta/2 - 45) \sin\beta [\sin(2\alpha) + \cos(2\alpha)] \quad (1.17)$$

Así, teniendo en cuenta que:

$$E_{XY}^{(0)} = -11.384\text{eV} \quad E_{p_x}^{(0)} = E_{p_z}^{(0)} = -14.800\text{eV} \quad E_{p_y}^{(0)} = -15.430\text{eV}$$

$$S_{90}(p_x) = 0.1388$$

$$S_{90}(p_y) = 0.1250$$

aplicando la teoría de perturbacio<sup>21, 22</sup>nes y la ecuación de Wolfsberg-Helmholtz<sup>23</sup>, tenemos que las energías de los SOMO's son:

$$E_{AS} = E^{(0)} + [\sin(2\alpha) + \cos(2\alpha)]^2 5.9208 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) \quad (1.18)$$

$$E_S = E^{(0)} + [\sin(2\alpha) + \cos(2\alpha)]^2 * \left[ 5.9208 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) - 1.6691 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) \cos^2(\beta) \right] \quad (1.19)$$

y, por tanto, la diferencia energética entre los SOMO's es:

$$\Delta_{xy} = [\text{sen}(2\alpha) + \cos(2\alpha)]^2 * \left[ 5.9208 \left[ \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) + 1.6691 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) \cos^2(\beta) \right] \quad (1.20)$$

Como vemos esta ecuación resulta algo complicada, siendo por ello conveniente el hacer un análisis de ella por pasos. Veamos diferentes casos que podemos tener.

a)  $\alpha$  y  $\beta$  nulos.

Este es el caso más sencillo, que equivale al estudiado por Hatfield<sup>1, 2</sup> y por Hay *et al*<sup>3</sup>. En la figura 1.8 mostramos la variación de la energía de los SOMO's con el ángulo  $\theta$ .

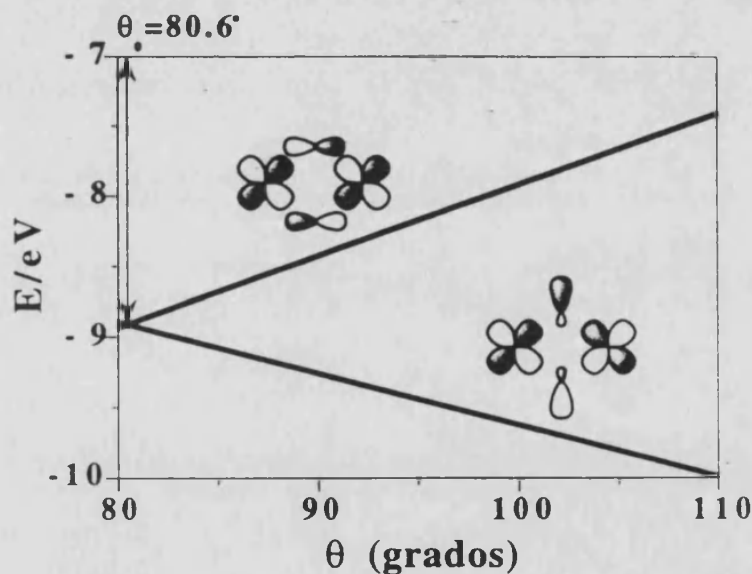


Figura 1.8. Variación de la energía de los somo's con el ángulo  $\theta$  en complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II).

Existen un punto interesante que debemos tratar con más detenimiento. Encontramos que el ángulo donde los dos SOMO's alcanzan el mismo valor para la energía,  $\theta_0$ , se encuentra por debajo de los  $90^\circ$ . Esto estaría de acuerdo con los datos experimentales que hasta el momento se tienen, puesto que no se ha encontrado ningún ángulo ( $95^\circ$  límite experimental) a partir del cual la interacción



## Capítulo 1

ferromagnética disminuya. El ángulo  $\theta_0$  puede variar dependiendo de los parámetros de difusividad y potenciales de ionización de los átomos utilizados, pero, en cualquier caso, éste siempre se encontraría por debajo de  $90^\circ$  debido a la forma de los SOMO's. Si bien los resultados que hemos obtenido son equivalentes, en parte, a los que consiguen Hay *et al*<sup>3</sup>, existe una importante divergencia al elegir los SOMO's del ligando. Así, como característica fundamental de nuestro cálculo, hemos escogido a la combinación enlazante  $p_y(\text{O})$ - $s(\text{H})$  como orbital  $p_y$ , y no a la combinación antienlazante, que se encuentra muy alejada energéticamente de los FMO's  $XY_i$ . Esto implica que este orbital facilite menor densidad electrónica en dirección hacia los iones metálicos, lo cual es coherente porque se debilitan las interacciones antienlazantes, y, en consecuencia,  $S_{90}(p_y) < S_{90}(p_x)$ , con lo que el ángulo  $\theta_0$  se sitúa por debajo de  $90^\circ$  (ver figura 1.5).

b)  $\theta$  y  $\beta$  constantes y  $\alpha$  variable.

En la figura 1.9 mostramos como varía  $\Delta_{xy}$ , y en extensión  $J$ , con el ángulo  $\alpha$ . La contribución antiferromagnética aumenta con este ángulo, y, por tanto, en compuestos que tienen un comportamiento ferromagnético la interacción disminuirá, pero en cambio, en los que se comportan antiferromagnéticamente aumentarán la interacción.

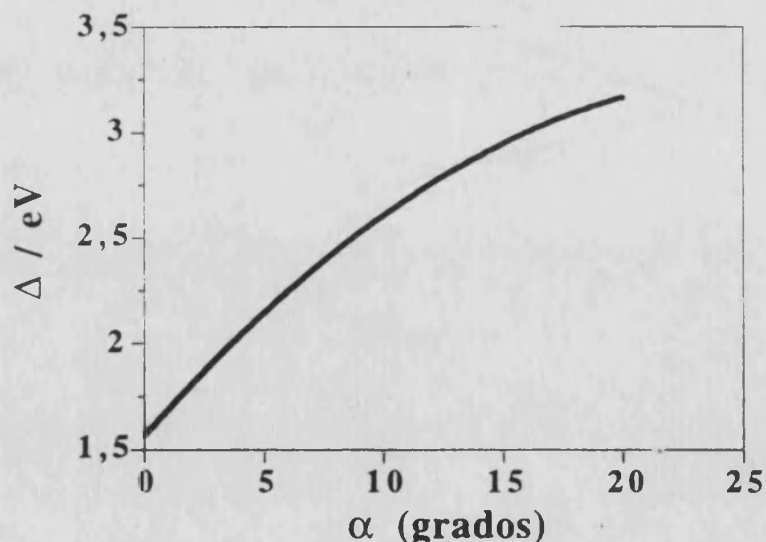


Figura 1.9. Variación de  $\Delta$  con  $\alpha$  en complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II) para  $\theta=97.5$  y  $\beta=0$ .

Si bien este parámetro va a influir notablemente en la intensidad de la interacción magnética, por el tipo de ecuación resultante (1.20), no va a afectar al

## Capítulo 1

valor del ángulo  $\theta^0$ , puesto que  $\Delta_{xy}$  sólo puede ser anulada por el término donde entra en juego  $\theta$  y  $\beta$ , aunque si puede cambiar el valor de  $\theta_m$ . De cualquier modo este ángulo,  $\alpha$ , debido a impedimentos estéricos, tiene un intervalo de juego bastante pequeño. Esto se observa experimentalmente, donde el ángulo  $\alpha$  toma un valor cercano a cero en la mayoría de los casos (ver tabla 1.I). Es por esto que no insistiremos más en la influencia de este ángulo en la magnitud de la interacción magnética.

c)  $\alpha=0$  y  $\theta$  y  $\beta$  variables.

Este caso ya fue estudiado por Rakitin *et al*<sup>24</sup>, utilizando una metodología de trabajo, en parte, semejante a la nuestra, llegan a una relación entre  $\Delta_{xy}$  y los ángulos  $\theta$  y  $\beta$  que difiere bastante de la ecuación (1.23), obtenida por nosotros. Comencemos con una simplificación del caso.

Tomando  $\alpha=0$  las ecuaciones (1.18), (1.19) y (1.20) quedan como sigue:

$$E_{AS} = E^{(0)} + 5.9208 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) \quad (1.21)$$

$$E_S = E^{(0)} + 5.9208 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) - 1.6691 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) \cos^2(\beta) \quad (1.22)$$

$$\Delta_{xy} = 5.9208 \left[ \left( \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) + 1.6691 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\theta}{2} - 45\right) \cos^2(\beta) \right] \quad (1.23)$$

Si fijamos el ángulo  $\theta$  y vamos aumentando  $\beta$ , lo que es equivalente a sacar al átomo de hidrógeno del plano formado por CuOCuO. La ecuación (1.21) nos dice que la energía del orbital combinación antisimétrica permanecerá invariante con las variaciones del ángulo  $\beta$ ; en cambio, la combinación simétrica se irá desestabilizando al aumentar el valor de  $\beta$  (ver figura 1.10). Como consecuencia,  $\Delta_{xy}$  disminuirá, y con ella, la contribución antiferromagnética, tal como muestra la ecuación (1.23), ya que todos los términos permanecerán constantes excepto uno que disminuye al aumentar  $\beta$  (ver figura 1.11). Por tanto, un aumento del ángulo  $\beta$  tiende a intensificar la interacción en los compuestos que presentan un comportamiento ferromagnético y a disminuirla en los que lo presentan antiferromagnético.

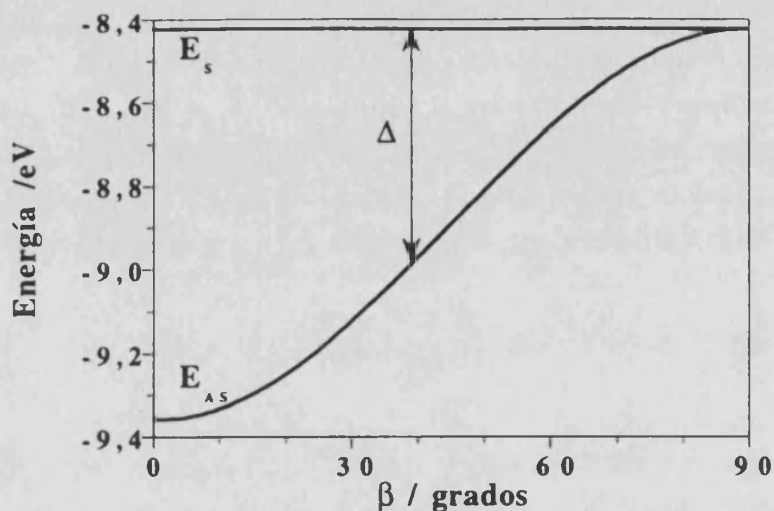


Figura 1.10. Variación de la energía de los SOMO's con el ángulo  $\beta$  cuando  $\alpha=0$  y  $\theta=90$ .

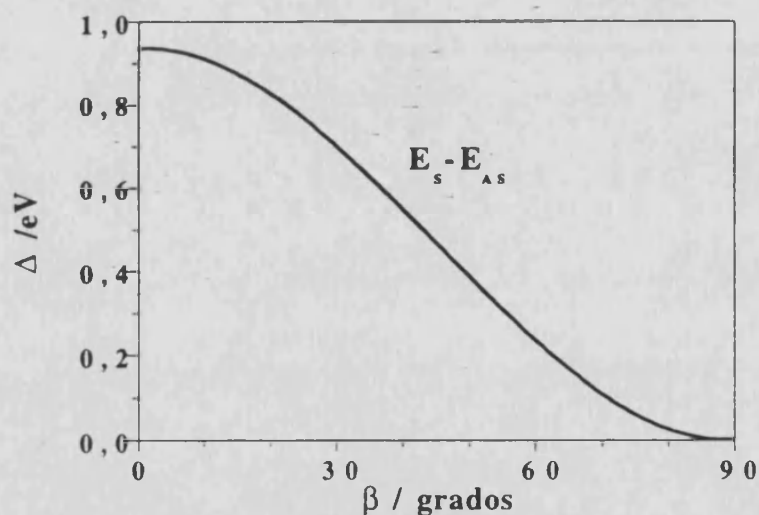


Figura 1.11. Variación de  $\Delta$  con el ángulo  $\beta$  cuando  $\alpha=0$  y  $\theta=90$ .

Recientemente, hemos llevado a cabo un estudio sobre estos sistemas de complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II). Con el fin de evaluar las constantes de acoplamiento  $J$ , hemos realizado cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad<sup>25</sup>, tanto para el triplete como para el singulete, utilizando en este último caso funciones "broken-symmetry"<sup>26-29</sup>. Los resultados obtenidos han sido muy satisfactorios y, agradablemente para nosotros, con la misma correspondencia entre la constante  $J$  y el ángulo  $\beta$  que la que hemos mostrado en este apartado<sup>30, 31</sup>. Además, se observa que la energía del SOMO simétrico aumenta con  $\beta$ , y la del SOMO antisimétrico permanece constante, aunque sólo hasta valores de  $\beta$  de  $60^\circ$ . Para ángulo superiores a  $60^\circ$  es de esperar, debido a que la distorsión geométrica ya es muy importante, las integrales bielectrónicas que

hemos considerado constantes (ver apéndice 2) dejen de serlo. En cualquier caso, existe una buena concordancia con los resultados obtenidos mediante cálculos más sofisticados y con los datos experimentales. Resultados similares también hemos encontrado en compuestos equivalentes con ligandos alcoxo.

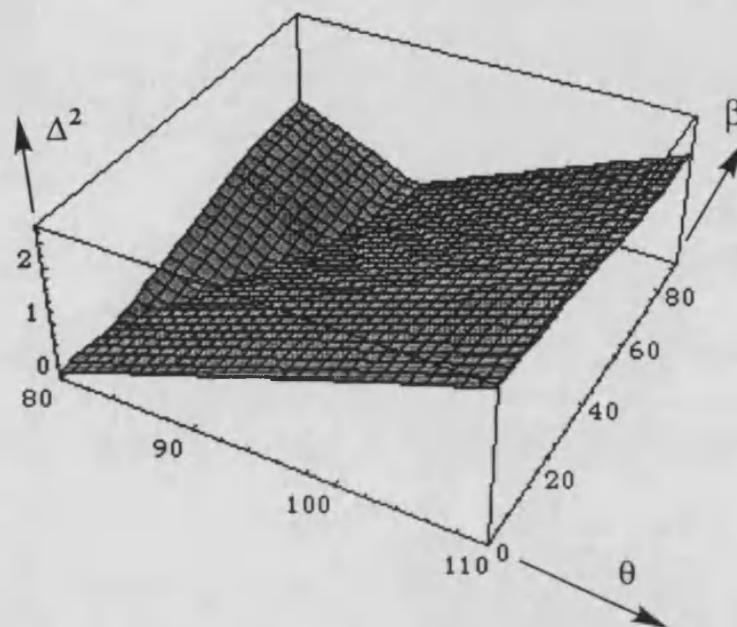


Figura 1.12. Superficie que muestra la variación de  $\Delta_{xy}^2$  con los ángulos  $\theta$  y  $\beta$ .

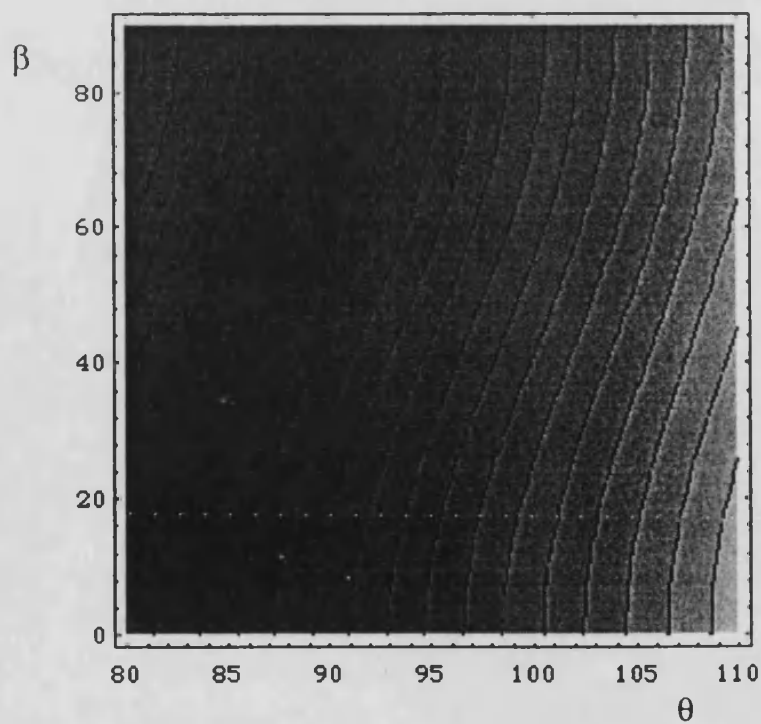


Figura 1.13. Mapa de contorno que muestra la variación de  $\Delta_{xy}^2$  con los ángulos  $\theta$  y  $\beta$ .

En las figuras 1.12 y 1.13 se pueden ver superficies y mapas de contorno de  $\Delta_{xy}^2$  con respecto a  $\theta$  y  $\beta$ , respectivamente. Estas gráficas dan una muestra clara de la variación de  $\Delta_{xy}^2$  con los ángulos  $\theta$  y  $\beta$ , estando de acuerdo con lo comentado hasta el momento.

Con el fin de estudiar cual es la dependencia del ángulo mágico,  $\theta_m$ , con el ángulo  $\beta$ , hemos realizado la representación gráfica de la figura 1.14. Para su realización hemos considerado que todas las integrales bielectrónicas que aparecen en la ecuación (1.2) permanecen constantes y, por tanto, que para un valor concreto de  $\Delta_{xy}$ , en estos compuestos, la constante J siempre se anula. El valor de  $\Delta_{xy}$  tomado para ello es el correspondiente a  $\beta=0^\circ$ , aunque experimentalmente no es así. La información más importante que podemos extraer de esta gráfica es que se puede tener compuestos con comportamientos ferromagnéticos y un ángulo  $\theta$  superior a  $97.5^\circ$ , sin más que presentar un ángulo  $\beta$  superior al de sus homónimos.

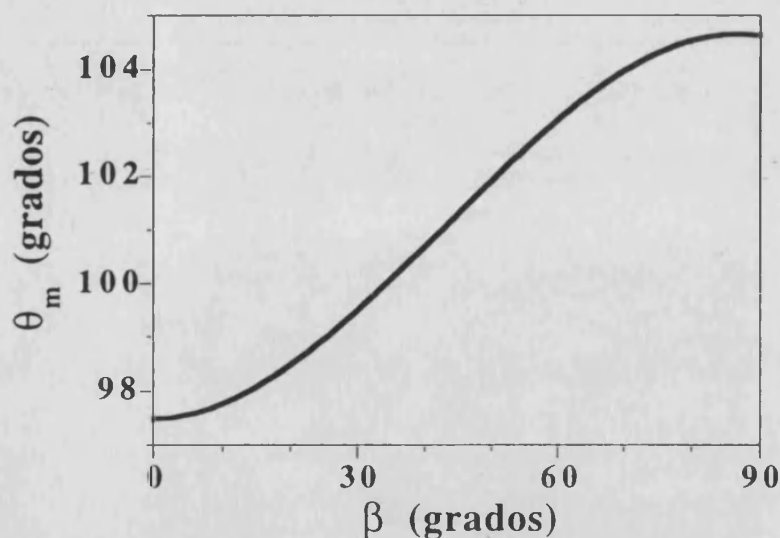


Figura 1.14. Dependencia de  $\theta_m$  con respecto a  $\beta$ . Se ha considerado que  $\theta_m$  es  $97.5$  para  $\beta=0$ .

En realidad, el ángulo  $\theta_m$  no va a sufrir cambios de  $8^\circ$ , como muestra la figura 1.14, sino que, en el mejor de los casos, oscilará un par de grados. Esto es debido a que, como demuestran un estudio posterior que hemos realizado, los parámetros  $\theta$  y  $\beta$  están íntimamente correlacionados. La correlación estructural existe tanto experimental como teórica. Evidentemente, a nivel estructural existen un gran número de factores que pueden gobernar los ángulos  $\beta$  y  $\theta$ . En este último trabajo concluimos que el contraión juega un papel importante, puesto que participa en la formación de puentes de hidrógeno con el átomo de hidrógeno del grupo

hidroxo y, en consecuencia, gobierna la disposición de este átomo respecto al plano de la molécula. Teóricamente, mediante la metodología DFT encontramos una perfecta correlación entre los dos ángulos  $\theta$  y  $\beta$ . Esta correlación se traduce únicamente en una tendencia cuando pasamos a un nivel experimental, de forma que se reconoce que el aumento de  $\beta$  provoca una disminución en  $\theta$ , aunque existen compuestos que no siguen exactamente esta correlación, ya que en estos tenemos ligandos terminales quelantes muy rígidos que impiden cualquier modificación geométrica del entorno de coordinación del ion metálico.

En todo este estudio, si en vez de utilizar la teoría de perturbaciones hubiésemos llevado a cabo la diagonalización de la matriz  $\mathbf{H}$ , hubiésemos llegado a resultados similares y más correctos, a costa de perder la posibilidad de tener una ecuación, más o menos sencilla, que relacione el valor de  $\Delta_{xy}$  con los parámetros estructurales que se toman como causantes de cambios en la interacción magnética.

### 1.3. Estructura de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ .

En este sentido estamos trabajando en nuestro grupo. Hemos elegido un ligando bidentado y quelante como el 2,2'-amino-bipirimidina, bipyam, que, por formar anillos quelados de 6 miembros, es de esperar que nos proporcione ángulos  $\beta$  superiores a  $97.5^\circ$ . Con este ligando Lázaro<sup>10</sup> ha sintetizado los complejos  $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ , (1), y  $[\text{Cu}_2(\text{bipyam})_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ , (2), como parte de su tesis doctoral. Las estructuras moleculares de estos compuestos se muestran en las figuras 1.15 y 1.16.

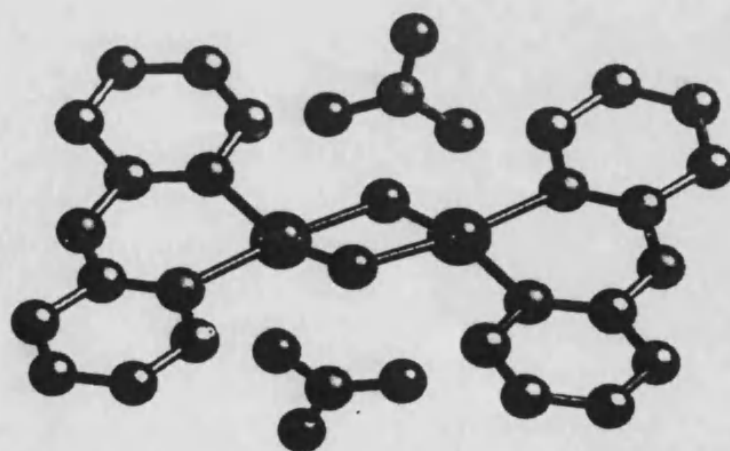


Figura 1.15. Estructura molecular del compuesto 1.

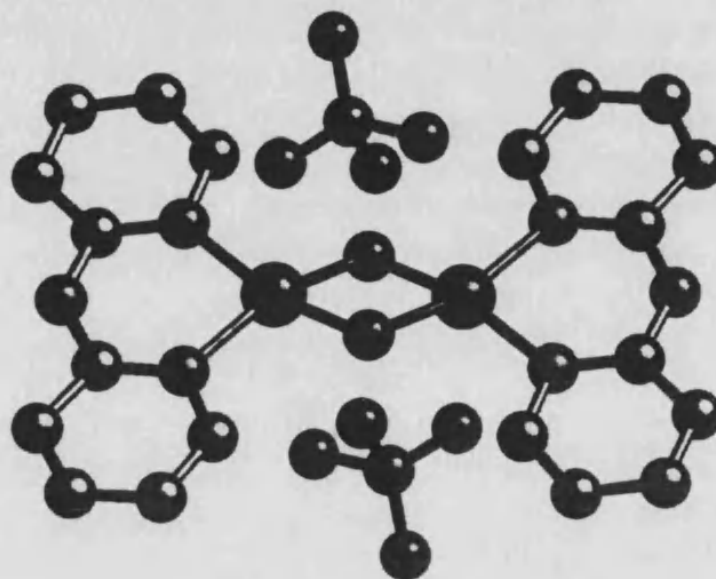


Figura 1.16. Estructura molecular del compuesto 2.

Ambos compuestos presentan un ángulo  $\theta$  superior a  $97.5^\circ$  ( $99.4^\circ$  y  $99.7^\circ$ , respectivamente), por lo tanto, es de esperar que el comportamiento magnético de estos compuestos sea el correspondiente al de dos iones cobre(II) acoplados antiferromagnéticamente ( $J \sim -131$  y  $-155 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, según la ecuación 1.1). Para los ángulos de  $\theta$  que presentan estos compuestos, cabría esperar unos valores de  $\beta$  de aproximadamente  $40^\circ$ , respectivamente. Desgraciadamente, en estos compuestos, la resolución de las estructuras moleculares de los compuestos 1 y 2, mediante la técnica de rayos X sobre monocristal, no ha sido lo suficientemente buena para poder determinar la posición de los átomos de hidrógeno de los grupo hidroxilo.

#### 1.4. Propiedades magnéticas de 1 y 2.

El compuesto 2 presenta, en el intervalo de temperatura entre 4.2 y 300K, un comportamiento típico de un ion cobre(II) aislado magnéticamente ( $J=0$ ). En cambio, el compuesto 1 presenta, al disminuir la temperatura, un aumento en el valor del producto  $\chi_M T$  (figura 1.17). Este comportamiento es típico de compuestos que presentan interacciones ferromagnéticas entre sus centros paramagnéticos.

Los datos de  $\chi_M T$  vs T se han ajustado a la ley de Bleaney y Bowers<sup>32</sup> para un dinuclear de cobre(II). Los resultados obtenidos del ajuste son:  $g=2.114$ ,  $J=67.9 \text{ cm}^{-1}$  y  $R=4,5 \cdot 10^{-5}$ .

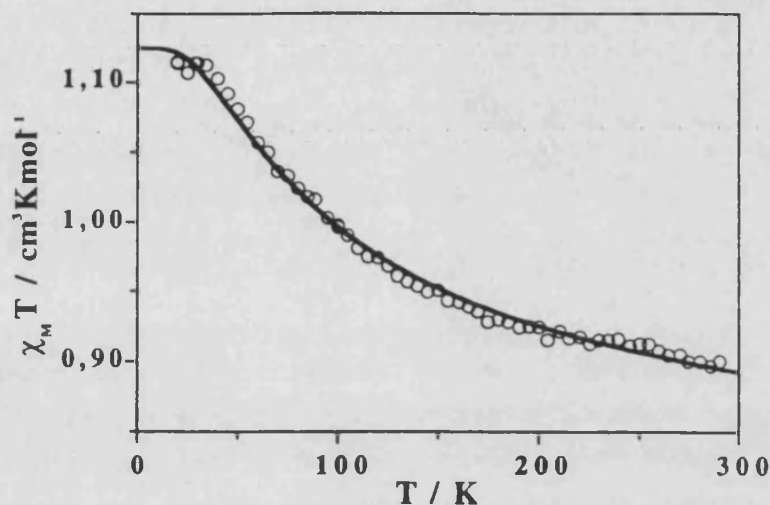


Figura 1.17. Curva de  $\chi_M T$  del compuesto 1.

### 1.5. Discusión.

En la tabla 1.I se muestran los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$  como las constantes experimentales  $J$  como las esperadas según la ecuación (1.1). En ella se observa que, en general existe una correlación entre los ángulos  $\beta$  y  $\theta$ , de modo que cuanto mayor sea  $\theta$  menor es  $\beta$ . Sin embargo, esta correlación no se cumple siempre y provoca que algunos compuestos presenten valores de  $J$  que se desvían sensiblemente del valor que caldría esperar para un ángulo  $\theta$  concreto.

Los valores de la constante  $J$  para los compuestos **1** y **2** es inusual y muestra la existencia de un desplazamiento del ángulo mágico,  $\theta_m$ . Este desplazamiento puede ser debido, seguramente, a que los ángulos  $\beta$  de estos compuestos es de un valor superior al que se espera, según la correlación estructural  $\beta$ - $\theta$  antes estudiada. Desgraciadamente no podemos verificar esta suposición puesto por difracción de rayos X no hemos podido determinar la posición de los átomos de hidrógeno. Verdaderamente, existen muchas restricciones estructurales (puentes de hidrógeno, rigidez de los ligandos, etc.) que impiden que dicha correlación se cumpla perfectamente y siempre en todos los compuestos.

Los compuestos **I** y **M**, en realidad, son dos unidades dinucleares, una centrosimétrica y otra no, que se encuentran en proporción 1:2 en el mismo sólido cristalino. Los valores de  $J$  de estas unidades dinucleares son inusuales para los ángulos  $\theta$  mostrados. Con la idea de estudiar la posible variación del ángulo  $\theta$  (disminución) con la temperatura, que pudiese explicar la interacción ferromagnética existente en la unidad dinuclear **I** ( $\theta=98.5^\circ$ ), hemos llevado a cabo



## Capítulo 1

un estudio de la estructura cristalina en función de la temperatura. Resultados previos indican que al disminuir la temperatura existe un cambio de fase importante por una reorganización molecular, que provoca que unidades dinucleares se unan para dar especies que comúnmente llamamos cubanos. Por ello, debemos descartar los valores de las constantes  $J$  de las especies **I** y **M**, al menos en la discusión global de la tabla 1.I.

Los compuestos **J**, **K** y **L** presentan una importante disminución de la contribución antiferromagnética a la interacción, según cabría esperar para los valores de  $\theta$  presentados. En estos compuestos los valores de  $\beta$  ( $58$ ,  $63$  y  $77^\circ$ ) son muy superiores a los que cabría esperar según la correlación existente con  $\theta$ . Como hemos dicho anteriormente, existen numerosos factores que impiden que, en ocasiones, se cumpla esta correlación estructural. Hemos visto que al aumentar el ángulo  $\beta$  ( $\theta$  fijo) la interacción pierde gana en carácter ferromagnético. Por tanto, en estos compuestos en que  $\beta$  es muy superior al esperado debemos encontrar interacciones antiferromagnéticas débiles ( $-2,4$  y  $0 \text{ cm}^{-1}$ ) y ferromagnéticas ( $145 \text{ cm}^{-1}$ ). El valor de  $J$  más divergente de la ecuación (1.1) lo presenta el compuesto **L**, cuyo ángulo  $\beta$  es el mayor conocido. Algo similar ocurre en el compuesto **M**, aunque de forma más suave.

Por contra, el compuesto **O** presenta el comportamiento contrario: existe una disminución de la contribución ferromagnética respecto de la antiferromagnética. El ángulo  $\beta$  es muy superior al que cabría esperar según la correlación  $\beta$ - $\theta$  ( $50^\circ$ ). Esto conduce a que la interacción tenga una naturaleza ferromagnética más acusada, es decir, que la constante  $J$  sea mayor, lo contrario de lo observado experimentalmente. Verdaderamente, este compuesto consiste, estructuralmente, en una unidad tetranuclear por asociación de dos unidades dinucleares, de modo que el oxígeno(hidroxo) de una unidad ocupa la posición axial del entorno de coordinación de un ion cobre(II) de la otra unidad dinuclear. Al coordinar el grupo hidroxo a un tercer ion cobre(II) (posición axial), para disminuir las repulsiones electrónicas, obliga a desplazar al hidrógeno fuera del plano  $\text{CuOCuO}$  de una entidad dinuclear, aumentando el valor de  $\beta$  ( $72^\circ$ ). La formación de esta unidad tetranuclear conlleva distorsiones de mariposa o nave vislumbradas a través del ángulo dihedro  $\gamma$ . Este ángulo toma los valores de  $16.5$  y  $6.1^\circ$  para el compuesto **O** y el equivalente con sulfato como contraiones (**Q**), en contra de la alta planaridad mostrada por el resto de los compuestos. En ambos casos se ha observado que el valor de  $J$  es bastante menor que el esperado ( $15$  y  $48 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Es de esperar que la interacción ferromagnética, al igual que ocurre con la antiferromagnética, disminuya al existir una distorsión de nave. En este sentido,

## Capítulo 1

recientemente hemos llevado a cabo un estudio sobre este tipo de distorsión en los bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II) mediante cálculos *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad y funciones "broken-symmetry". Los resultados muestran claramente que este tipo de distorsiones causa importantes disminuciones en la interacción magnética, independientemente de la naturaleza de ésta<sup>31</sup>.

Podemos concluir que, hasta en los sistemas más sencillos, o probablemente en estos aún más, existen muchas variables estructurales, que pueden estar o no correlacionadas entre ellas, y que pueden gobernar el tipo y magnitud de la interacción magnética, siendo más compleja la comprensión teórica de determinadas correlaciones magneto-estructurales.

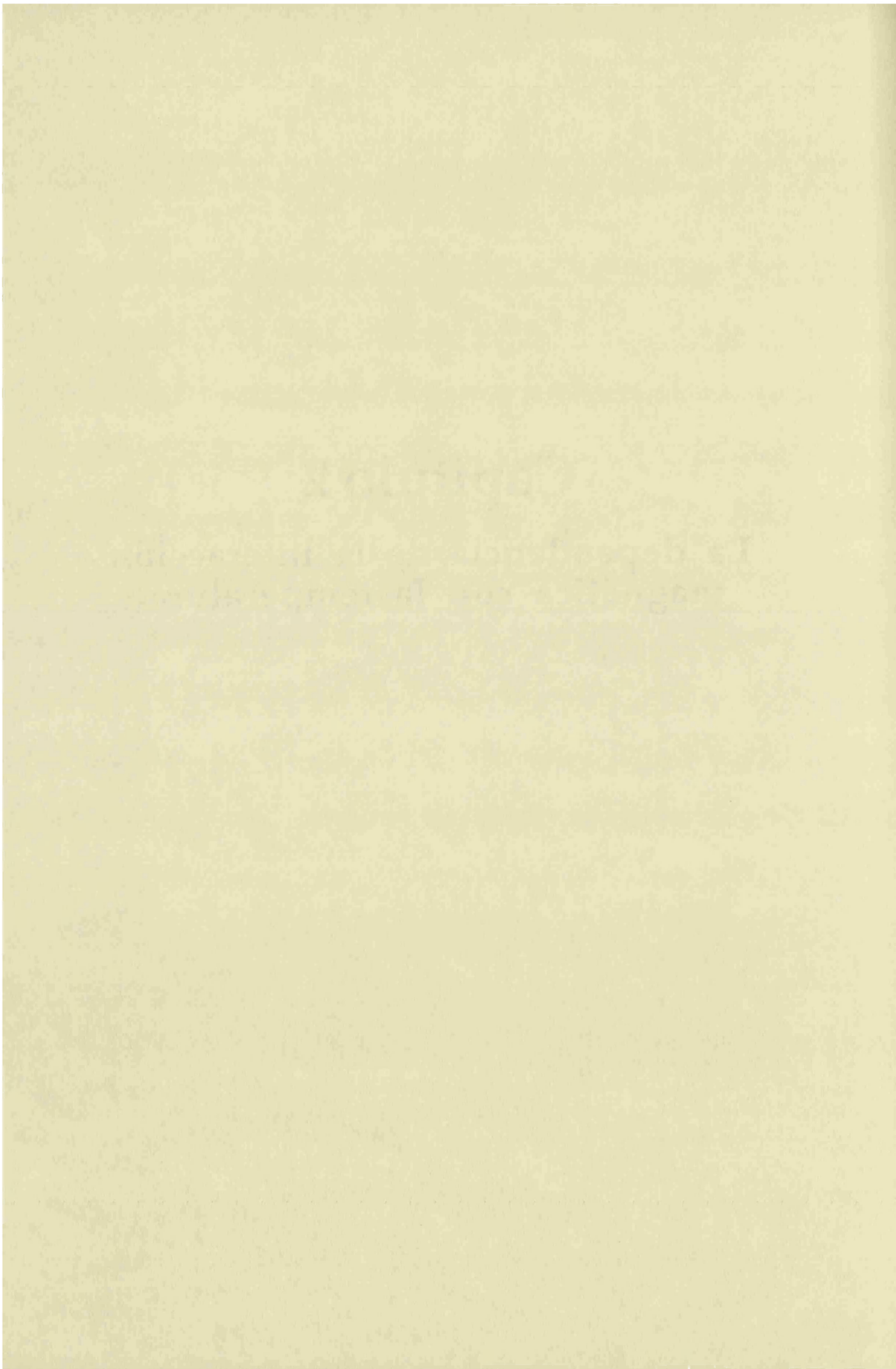
## Capítulo 1

### Bibliografía

- 1 D. H. Lewis, W. E.; Hodgson, D. J., *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 2216.
- 2 W. E. Hatfield, in 'Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems', ed. R. D. G. Willet, D.; Kahn, O., Dordrecht, 1985.
- 3 P. J. T. Hay, J. C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4884.
- 4 T. P. Mitchell, W. H. Bernard, and J. R. Wasson, *Acta Cryst.*, 1970, B26, 2096.
- 5 M. Näsäkhäla, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A2*, 1977, 181.
- 6 E. D. Estes, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1974, 7, 1654.
- 7 W. E. Hatfield, T. S. Piper, and U. Klabunde, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 629.
- 8 D. L. Lewis, K. T. McGregor, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 1013.
- 9 P. Chaudhuri, D. Ventur, K. Wieghardt, E. M. Peters, K. Peters, and A. Simon, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 1985, 24, 57.
- 10 J. M. Lázaro, , Tesina de licenciatura, Valencia, 1997.
- 11 G. J. M. Ivarsson, *Acta Chem. Scand. A*, 1979, 33, 323.
- 12 I. Castro, J. faus, M. Julve, J. A. Real, F. Lloret, and C. Bois, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 47.
- 13 D. L. Lewis; W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 147.
- 14 I. Castro, J. Faus, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 170, 251.
- 15 M. Toofan, A. Boushehri, and M. U. Haque, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 217.
- 16 J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, and Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 5054.
- 17 G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer, and A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 157.
- 18 B. F. Hoskins and F. D. Whilliams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 1267.
- 19 R. J. Majeste and E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 3497.
- 20 I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, and J. Faus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1739.
- 21 I. Shavit, 'Methods of Electronic Structure Theory', ed. S. I. H. F., Plenum, 1977.
- 22 A. Szabo and N. S. Ostlund, 'Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advancedm Electronic Structure Theory', Collier Macmillan Publishers, 1988.
- 23 M. H. Wolfsberg, L., *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 837.
- 24 Y. V. Rakitin and V. V. Volkov, *Koord. Khim.*, 1986, 12, 1325.
- 25 R. G. y. Parr, W., 'Density Functional Theory of Atoms and Molecules', Oxford University Press, 1989.
- 26 L. Noodelman, *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 5737.
- 27 L. Noodleman and E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, 1986, 109, 131.
- 28 L. Noodleman and D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.*, 1992, 38, 423.
- 29 L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, and J. M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, 144, 199.
- 30 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, aceptado.
- 31 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *Inorg. Chem.*, 1996, enviado.
- 32 B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (london) Ser. A*, 1952, 214, 451.

# Capítulo 2

La dependencia de la interacción  
magnética con la temperatura.



## Capítulo 2

### 2.1. Introducción.

Aparentemente este título parece indicar un fenómeno mucho más extraño de lo que en realidad es. Evidentemente, la temperatura no puede afectar de forma directa a la interacción magnética, entendiendo esto como un cambio en el valor de la constante  $J$ . Si fuese de esta forma no podríamos evaluar la constante  $J$  ni interpretar las propiedades magnéticas de un compuesto. Pero el factor temperatura sí puede jugar un papel indirecto en las correlaciones magneto-estructurales. En realidad, es bastante conocido el hecho de que los parámetros estructurales de un determinado compuesto varían con la temperatura, en general de forma suave y progresiva<sup>1</sup>, y, más en concreto y menos habitual, en las transiciones de fase inducidas por un cambio brusco con la temperatura<sup>1-5</sup>. De este último caso caben destacar los sistemas de transición de espín, donde se han estudiado los cambios tanto de los parámetros de celda como de las distancias metal-ligando y los ángulos de distorsión trigonal del entorno de coordinación del ion metálico. En estos sistemas se ha observado que, en la primera etapa de enfriamiento de la muestra, existe una variación suave y continua, que parece ser lineal, de cada uno de los parámetros mencionados. Luego existe una etapa que comprende la transición de fase y que provoca una brusca variación de los parámetros estructurales en un pequeño intervalo de temperatura.

Según a la temperatura a que se encuentre el compuesto, éste tiene una población diferente de estados energéticos que pueden presentar estructuras más estables, a parte de la existencia de cambios en la red cristalina provocados por la compresibilidad del sólido con la temperatura. Pero como sabemos sólo variaciones estructurales relativamente importantes pueden provocar cambios en el comportamiento magnético apreciables. En este capítulo nos interesaremos en los casos en que existen cambios progresivos puesto que son los que podemos encontrar habitualmente. En la mayoría de los compuestos polinucleares la interacción entre centros paramagnéticos se da a través de ligandos extensos y, en general, bastante rígidos por lo que no se observa una dependencia de la interacción magnética con la temperatura. Pero no ocurre lo mismo en los sistemas en que el camino de interacción es monoatómico, como es el caso de los  $\mu$ -azido y  $\mu$ -hidroxo complejos. Es bien conocida la relación magneto-estructural establecida por Hatfield<sup>6</sup> para los compuestos de la familia  $\mu$ -hidroxo, en donde una variación de un grado en el ángulo  $\theta$  puede provocar una variación de  $78.4 \text{ cm}^{-1}$  en el parámetro de canje  $J$ . En este sentido, no sería sorprendente que una contracción paulatina de la red cristalina al disminuir la temperatura provocase ligeras contracciones en el ángulo de enlace  $\text{CuOCu}(\theta)$ , con la consiguiente variación de  $J$ . Este fenómeno podría llegar a

## Capítulo 2

provocar dramáticos cambios en la interacción magnética de aquellos compuestos donde  $\theta$  presenta un valor cercano al ángulo crítico,  $\theta_m$ , en donde se produce un cambio de la naturaleza de la interacción (antiferromagnética-ferromagnética). En este caso, estos compuestos presentarían curvas de  $\chi_M$  o  $\chi_M T$  vs  $T$  difíciles de reproducir teóricamente mediante las ecuaciones convencionales. De hecho, es bastante general la observación de la dificultad de ajustar teóricamente, mediante la ecuación de Bleaney-Bowers<sup>7</sup>, los datos experimentales de susceptibilidad de los bis( $\mu$ -hidroxo)complejos dinucleares de cobre(II) que presentan débiles interacciones ferromagnéticas (ángulos cercanos al crítico). Nosotros creemos que la dificultad de reproducción teórica de estas curvas se debe, especialmente, a la variación del ángulo  $\theta$  con la temperatura y, por tanto, de la variación del parámetro  $J$  con la temperatura.

En este capítulo mostraremos la existencia de este fenómeno en una familia de compuestos dinucleares de cobre(II) con ligando puente  $\mu$ -1,1-azido, los cuales han sido sintetizados y caracterizados por el profesor L. Thompson<sup>8-10</sup> (Memorial University, St John's, Canada).

### 2.2. Complejos dinucleares $\mu$ -1,1-azido $\mu$ -1,2-diazina de cobre(II).

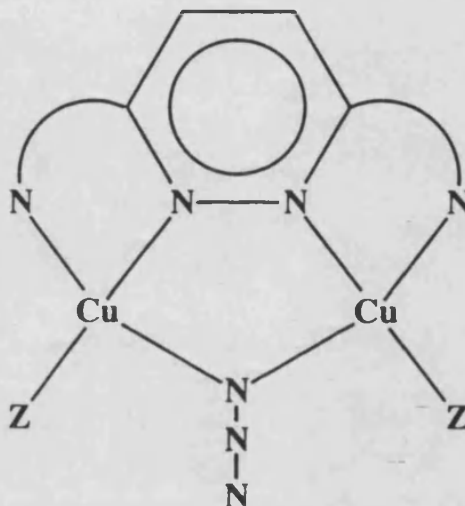
El grupo del profesor Thompson ha sintetizado y caracterizado estructuralmente una gran variedad de complejos polinucleares de cobre(II) que presentan dos tipos de puente diferentes,  $\mu$ -1,1-azido y  $\mu$ -1,2-diazinas sustituidas (esquema 2.1)<sup>8-10</sup>. Recientemente, este grupo de investigación se encontró con varios problemas a la hora de reproducir teóricamente el comportamiento magnético de una serie de compuestos dinucleares de esta familia que presentaban ángulos ( $\theta$ ) no mucho mayores de  $106^\circ$  ( $\theta=108-112^\circ$ ), en contraste con la buena reproducción teórica que permitían los compuestos con ángulos  $\theta$  superiores a  $113^\circ$ . De hecho, para poder reproducir teóricamente los datos experimentales, los autores utilizaron la ecuación de Bleaney-Bowers<sup>7</sup> modificada (ecuación 2.1) para tener en cuenta la existencia de interacciones intermoleculares ( $\Theta$ ), así como la existencia de impurezas paramagnéticas ( $\rho$ ) y la posibilidad de tener valores de TIP diferentes a los encontrados normalmente ( $N\alpha$ ).

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{\kappa(T - \Theta)} \left[ \frac{1}{3 + \exp(-2J/\kappa T)} \right] (1 - \rho) + \frac{N\beta^2 g^2}{4\kappa T} \rho + N\alpha \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) era capaz de reproducir los datos experimentales sólo cuando  $\Theta$  tomaba valores de varias decenas de grados K (o en algunos casos de

## Capítulo 2

centenares), es decir, que las interacciones intermoleculares eran tan importantes como las intramoleculares<sup>8-10</sup>. Esto es totalmente inconsistente con las estructuras cristalinas de los compuestos, en donde las entidades dinucleares se encuentran muy bien aisladas unas de otras. En caso de que fijará  $\Theta=0$  en la ecuación (2.1), el ajuste de los datos experimentales sólo era posible para valores de  $g$  mucho más pequeños de 2.



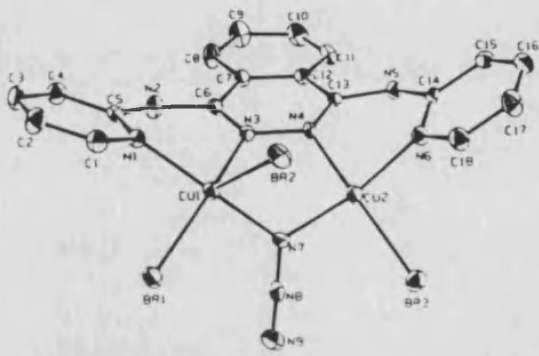
Esquema 2.1

Nosotros nos interesamos por este curioso fenómeno, por lo que realizamos una colaboración con el profesor Thompson con el objeto de estudiar la posibilidad de que el ángulo  $\theta$  variase con la temperatura e implicase variaciones graduales del parámetro  $J$ , lo cual podría ser la causa de las sensibles desviaciones de los datos experimentales de susceptibilidad respecto a la teoría.

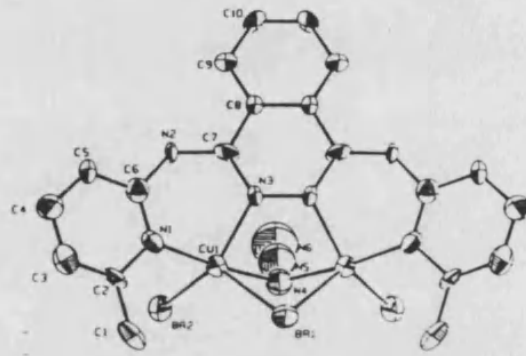
En la figura 2.1 se indican las estructuras moleculares y las fórmulas de los compuestos que presentan dicho fenómeno. En la figura 2.2 se muestran las curvas experimentales de  $\chi_M$  en función de la temperatura, así como los mejores ajustes obtenidos con el factor  $g$  variable y con un valor constante de 2. En todos ellos hemos tomado  $\Theta=0K$ . Podemos observar en todos los ajustes la necesidad de imponer un valor del factor  $g$  extremadamente pequeño para poder reproducir teóricamente los datos experimentales mediante la ecuación (2.1).



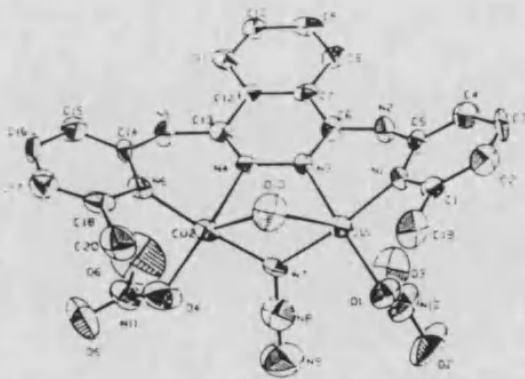
Capítulo 2



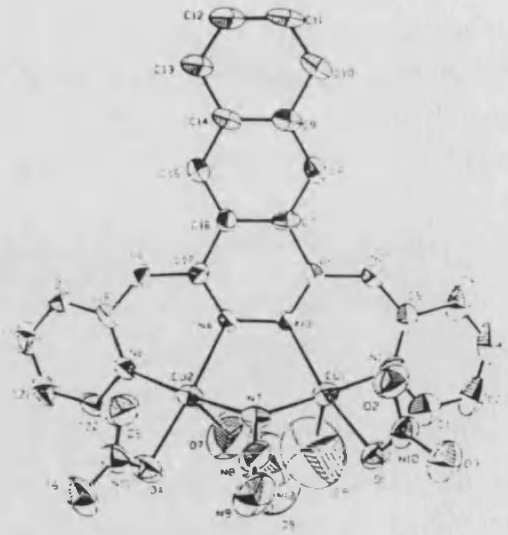
(A)



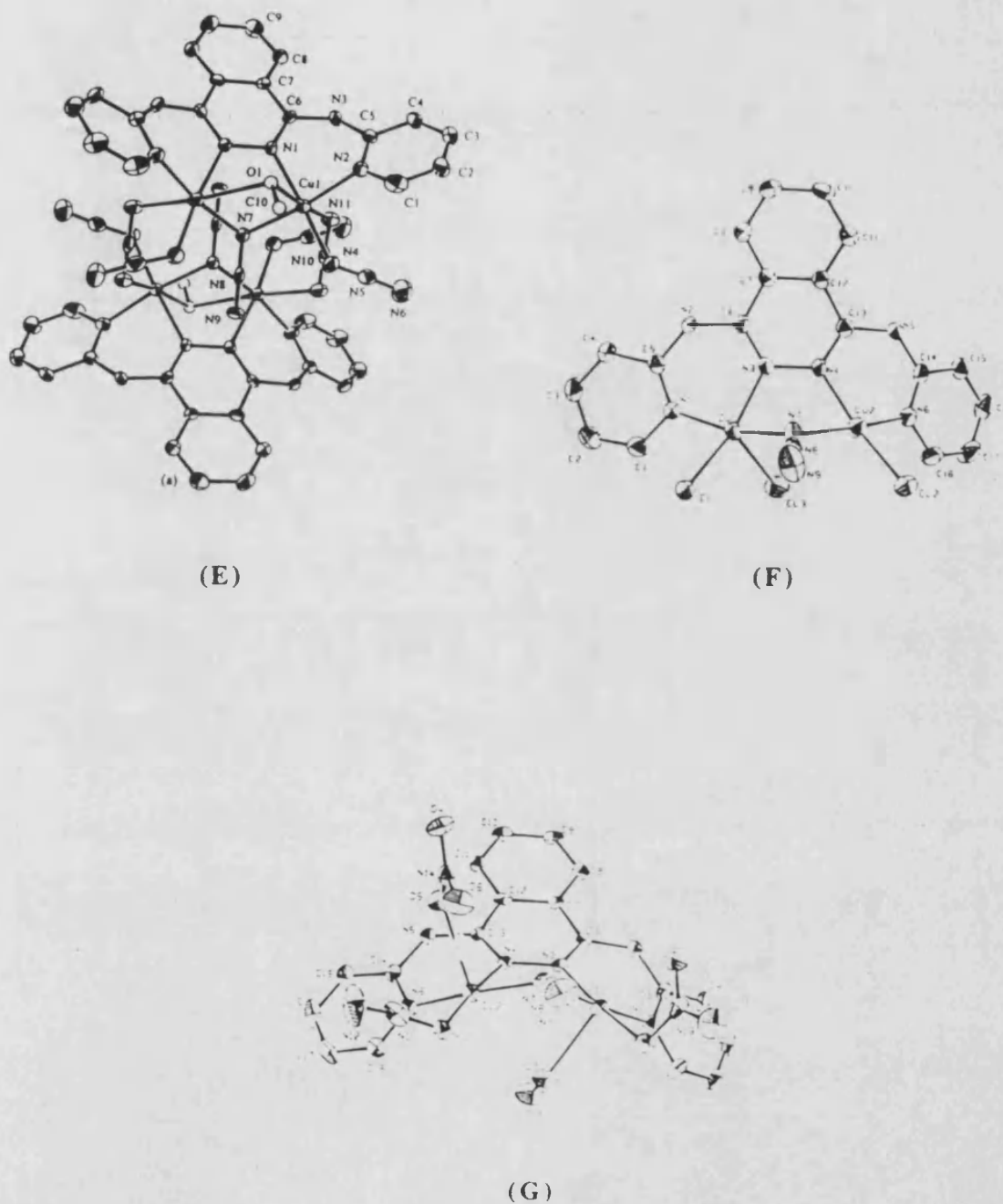
(B)



(C)

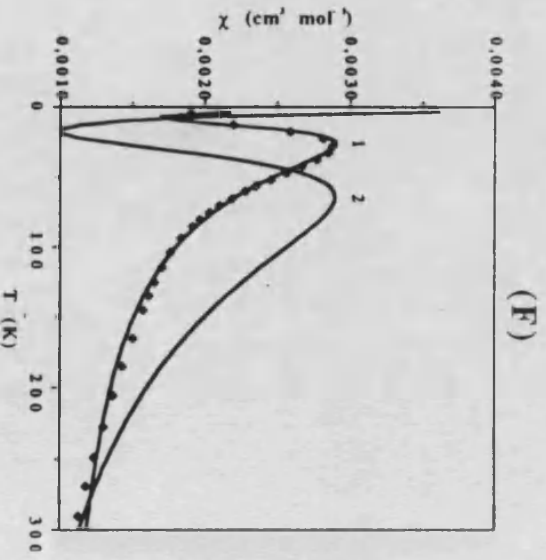
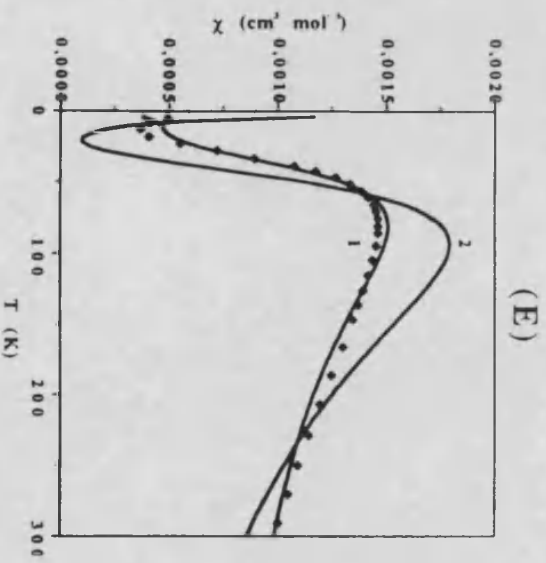
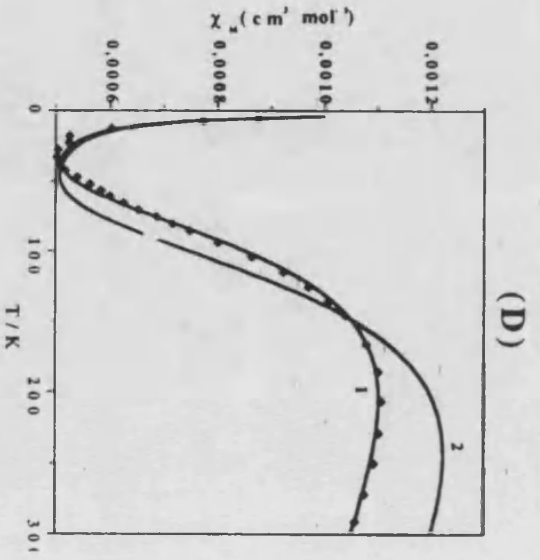
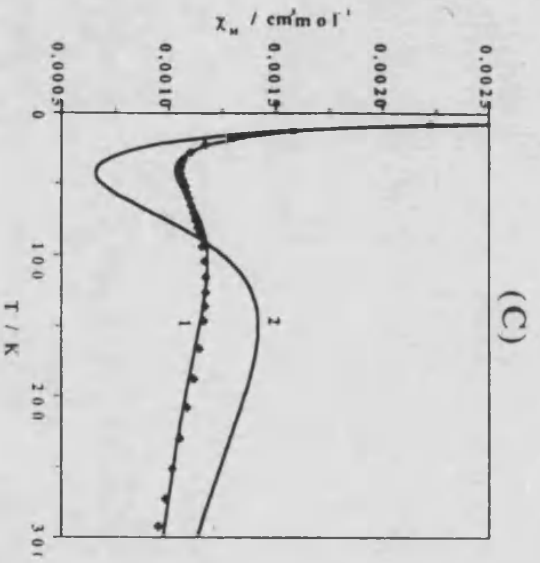
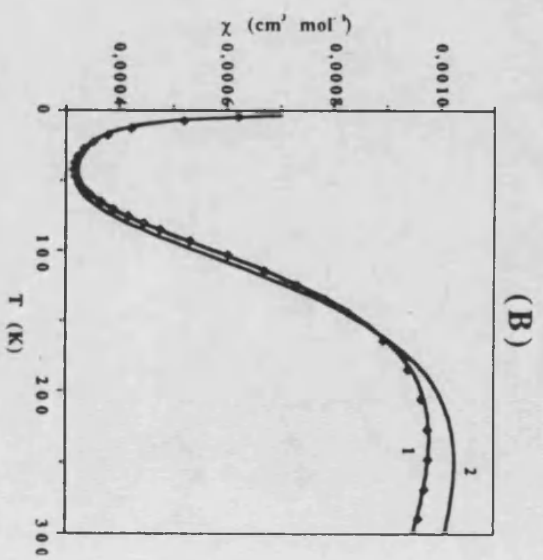
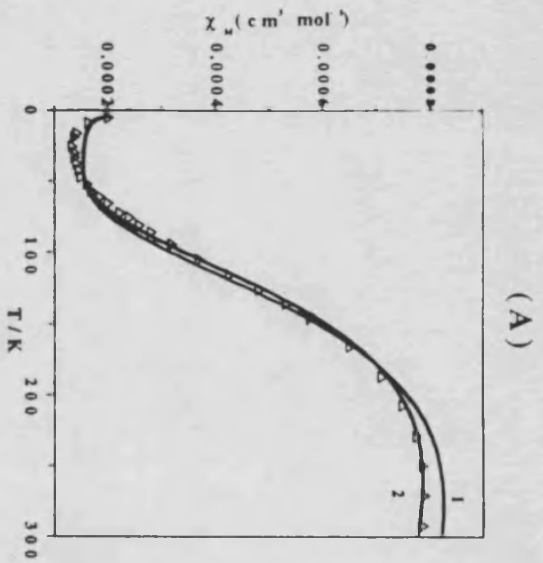


(D)



**Figura 2.1.** Estructura molecular de los compuestos A-G<sup>8-10</sup>. (A)  $[\text{Cu}_2(\text{PAP})(\mu_2\text{-N}_3)\text{Br}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (B)  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\mu_2\text{-N}_3)(\mu_2\text{-Br})\text{Br}_2]\cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}$ ; (C)  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\mu_2\text{-N}_3)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$ ; (D)  $[\text{Cu}_2(\text{PAN})(\mu_2\text{-N}_3)(\mu_2\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ; (E)  $[\text{Cu}_4(\text{PAP})_2(\mu_2\text{-1,1-N}_3)_2(\mu_2\text{-1,3-N}_3)_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{OH})_2(\text{N}_3)_4]$ ; (F)  $[\text{Cu}_2(\text{PAP})(\mu_2\text{-N}_3)\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (G)  $[\text{Cu}_2(\text{PAP})(\mu_2\text{-N}_3)(\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})](\text{NO}_3)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ; siendo PAP=1,4-bis(2'pyridilamino)phtalazina; PAP6Me= 1,4-bis((6'-methyl-2'-pyridil)amino)phtalazina; PAN=1,4-bis(2-pyridilamino)naphtalazina.

Capítulo 2



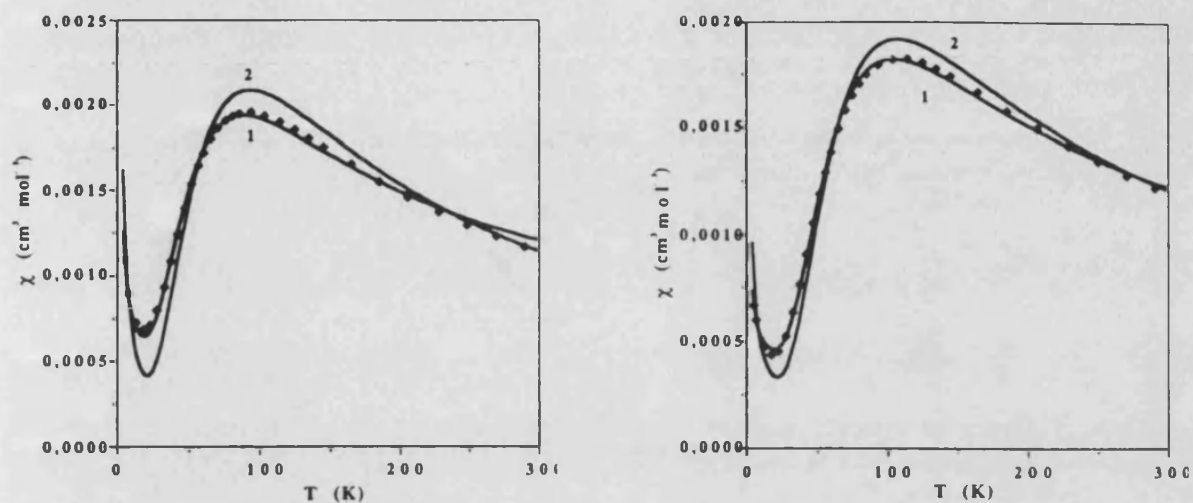


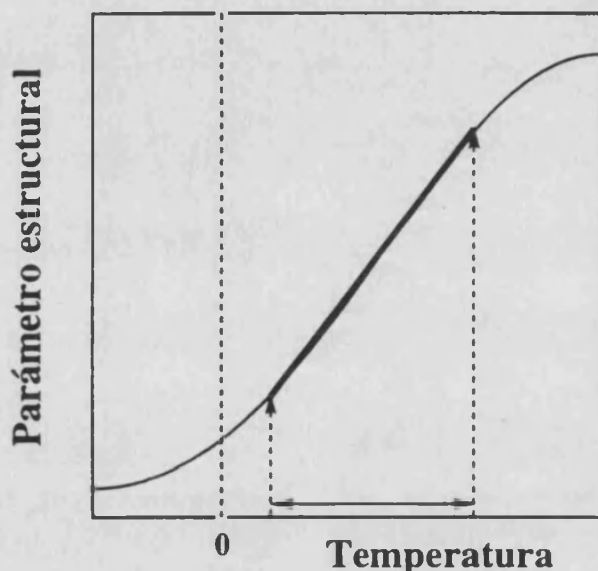
Figura 2.2. Curvas de  $\chi_M$  vs T de los compuestos A-H. Los puntos experimentales se muestran con rombos. El ajuste con el factor g variable se muestra con trazo continuo y el de  $g=2.0$  en trazo discontinuo. El compuesto (H)<sup>9</sup> es  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\mu_2\text{-N}_3)\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

### 2.3. Dependencia esperada entre parámetros estructurales, magnitud de la interacción y temperatura.

#### 2.3.1. Dependencia de $\theta$ con la temperatura.

Es claro que para un conocimiento exacto sobre la variación del ángulo  $\theta$  de estos compuestos polinucleares con la temperatura se requiere resolver la estructura cristalina de estos compuestos a diferentes temperaturas. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado tal estudio. No obstante, existen estudios de cómo varían los parámetros de celda en óxidos metálicos y cristales iónicos<sup>1</sup>, lo que es lo mismo que la distancia entre los átomos metálicos. Estos estudios muestran que los parámetros estructurales varían tal como se indica en la figura 2.3. Como vemos existe una zona intermedia amplia donde los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la celda son función lineal de la temperatura. Las zonas extremas (alta y baja temperatura) presentan una curvatura que nos lleva a dos asíntotas diferentes donde los parámetros estructurales toman valores constantes para cualquier temperatura de estas zonas. Si nos encontramos en los inicios de la curvatura esta se puede simular mediante una dependencia de  $a$ ,  $b$  y  $c$  respecto a la temperatura con un polinomio de segundo grado. Es habitual que la curvatura a temperaturas bajas no se observe experimentalmente porque, extrapolando, esta podría darse por debajo de 0K. La existencia de estas asíntotas no es sorprendente, ya que es de esperar que aumentando o disminuyendo en gran medida la temperatura deberemos encontrarnos con unos valores límites constantes puesto que en caso contrario

llegaríamos a perder la naturaleza y sentido de nuestro sólido o compuesto molecular.



**Figura 2.3.** Dependencia habitual de parámetros estructurales con la temperatura en sólidos iónicos. En negrita y con flechas se indica la zona en que existe una dependencia lineal.

Dado que existen estudios sobre la variación de los parámetros de celda  $a$ ,  $b$  y  $c$  con la temperatura en sistemas de transición de espín<sup>2-5</sup>, hemos revisado estos artículos centrándonos, especialmente, en la variación de los parámetros estructurales con la temperatura en las zonas donde no se da la transición, es decir, aquellas en las que sólo actúa y se responsabiliza de los cambios estructurales la compresibilidad del sólido. En estas zonas, hemos encontrado que existe una dependencia cuasilineal entre estos parámetros estructurales y la temperatura. Debemos suponer que las distancias metal-ligando y algunos ángulos deben seguir tal dependencia.

Estas son las razones que nos ha llevado a escoger una dependencia lineal del ángulo  $\theta$  (CuN(azido)Cu) con la temperatura de la forma

$$\theta = \theta_0 + a_1 \Delta T \quad (2.2)$$

en donde  $\theta_0$  es el ángulo determinado experimentalmente mediante difracción de rayos X sobre monocristal de un compuesto dado a la temperatura de 299K;  $\Delta T = 299 - T$ , viniendo dada la temperatura en kelvins; y  $a_1$  es un parámetro a determinar. Cabe esperar que este último parámetro sea negativo, dado que una compresión en la red cristalina al disminuir la temperatura, en general, debe

provocar una disminución del ángulo  $\theta$ . A efectos de comparación, utilizaremos una dependencia cuadrática del tipo

$$\theta = \theta_0 + a_1\Delta T + a_2(\Delta T)^2 \quad (2.3)$$

### 2.3.2. Dependencia de $J$ con $\theta$ .

Elegida la dependencia de  $\theta$  con la temperatura y con objeto de relacionar esta variación con el parámetro  $J$ , hemos representado en la figura 2.4 los valores del ángulo  $\theta$  determinado por difracción de rayos X y de la constante  $J$  determinada por Thompson para una serie de compuestos en donde no se observó desviación alguna respecto a la ley de Bleaney-Bowers.

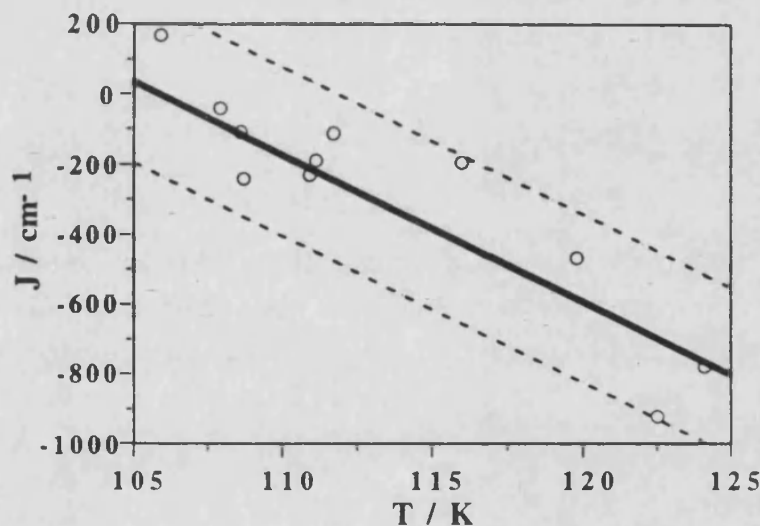


Figura 2.4. Correlación entre  $J$  y  $\theta$  en la serie de compuestos estudiados. Las líneas de trazo discontinuo marcan los límites de los pares de valores  $J$ - $\theta$ .

La ecuación<sup>9</sup> a la que mejor se ajustan estos datos es

$$J = -41.94\theta + 4440 \quad (2.4)$$

en donde  $J$  es la separación singulete-triplete.

En la gráfica hemos representado en línea discontinua dos rectas paralelas a la representada por la ecuación (2.4). Estas líneas tienen la función de mostrar los límites de los valores que pueden tomar la ordenada en el origen de la recta (2.4), siendo estos 4690 y 4210.

## Capítulo 2

Es interesante remarcar la buena correlación existente entre  $\theta$  y  $J$ , indicando con ello que el puente diazina debe transmitir una interacción magnética similar en todos los compuestos de esta familia, por lo que tan sólo  $\theta$  juega un papel relevante.

### 2.3.3. Dependencia de $J$ con la temperatura.

Las ecuaciones (2.2) y (2.3) las podemos abreviar como

$$\theta = \theta_0 + \sum_{i=1}^n a_i (\Delta T)^i \quad (2.5)$$

con  $n=1$ , cuando la dependencia entre  $\theta$  y  $T$  es lineal, y  $n=2$ , cuando es cuadrática.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.4) y (2.5) tenemos que

$$J = -41.94 \sum_{i=1}^n a_i (\Delta T)^i - 41.94\theta_0 + \eta \quad (2.6)$$

en donde  $\eta$  es la ordenada en el origen de la ecuación (2.4), que nosotros dejaremos variar entre los límites encontrados en la figura 2.4 ( $4210 < \eta < 4690$ ), debido a la naturaleza experimental de la ecuación (2.4). Esto implica que suponemos que la pareja de datos  $J$ - $\theta$  de cualquier compuesto de la familia ( $\mu_1$ -1,2-diazina) ( $\mu_2$ -1,1-azido) dinucleares de cobre(II) se encuentra entre las líneas de trazo discontinuo de la figura 2.4.

### 2.4. Ajustes de los datos de susceptibilidad con una dependencia de la constante $J$ con la temperatura.

Evidentemente, nosotros podríamos ajustar los datos experimentales a la ecuación de Bleaney-Bowers incluyendo una dependencia lineal o cuadrática de la constante  $J$  con la temperatura, por esto nos daría unos coeficientes que tendrían poco sentido para nosotros. Por ello nosotros nos basaremos en la ecuación (2.4) para poder conocer como varía el ángulo  $\theta$  con la temperatura para un determinado compuesto. De los dos parámetros de la ecuación (2.4) sólo precisamos de uno para conseguir este propósito. Debido a que el valor en la pendiente de dicha ecuación lleva consigo una menor incertidumbre con respecto a la ordenada en el origen, tomaremos al primero como constante en nuestro ajuste. El valor de la ordenada en el origen lo recalcularemos para cada caso y tendremos la ocasión de comprobar que este es prácticamente invariante y oscila dentro de los límites indicados anteriormente. Así pues, para la realización de los ajustes se hace uso de la ley de

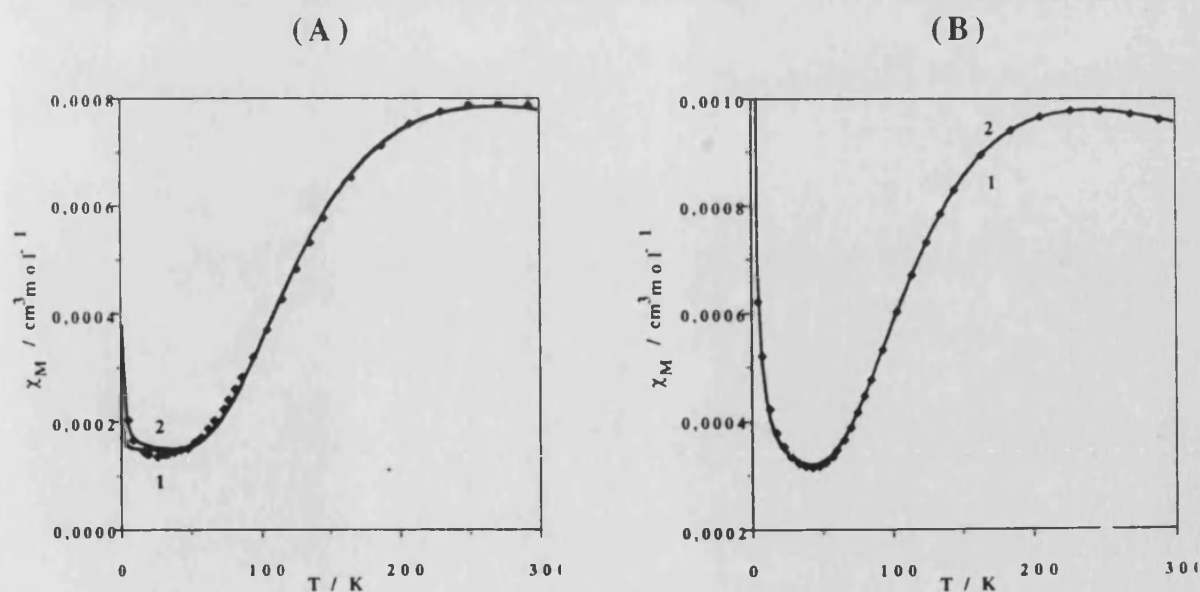
## Capítulo 2

Bleaney-Bowers (ecuación (2.1) con  $\theta=0$ ) y el parámetro  $J$  es sustituido por la ecuación (2.6). Tenemos, así, los siguientes parámetros a determinar:  $g$ ,  $\rho$ ,  $\eta$  y  $a_1$  (también  $a_2$  si utilizamos la dependencia cuadrática).

En el caso del compuesto **H** de fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\mu_2\text{-N}_3)\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , no se conoce la estructura molecular, por lo que  $\theta_0$  se dejó como variable en el proceso de ajuste.

En la figura 2.5 se dan las curvas de  $\chi_M=f(T)$  y en línea continua la ley teórica determinada indicando el valor de  $n$  del polinomio de dependencia  $\theta$ - $T$  para cada curva.

En la tabla 2.I se resume todo el proceso de los diferentes ajustes: (a) sin dependencia con  $T$  ( $g$  variable y  $g=2(\text{cte})$ ), (b) con dependencia lineal con  $T$  y (c) con dependencia cuadrática.





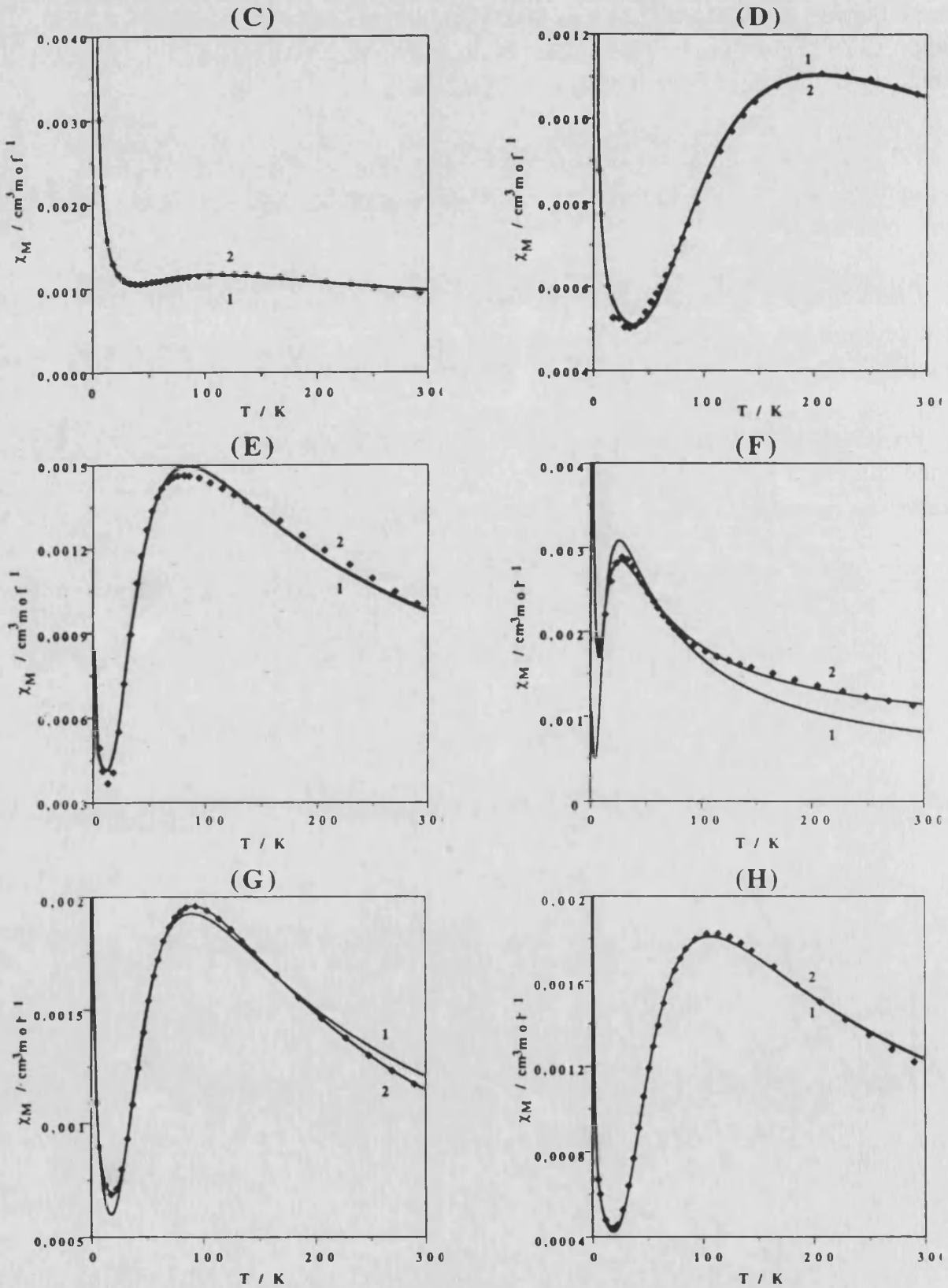


Figura 2.5. Curvas experimentales de  $\chi_M$  vs  $T$ . En línea continua se muestran las curvas de ajuste. Los números 1 y 2 indican el grado de dependencia de  $\theta$  y  $T$ , lineal y cuadrática.

Capítulo 2

Tabla 2.I. Valores obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación de Bleaney-Bowers (a) sin introducir una correlación entre la constante J y la temperatura, (b).introduciendo una correlación lineal y (c) una cuadrática.

(a)

Comp	Bleaney-Bowers					Bleaney-Bowers (g=2)			
	-J	g	$\rho$	N $\alpha$	R'	-J	$\rho$	N $\alpha$	R'
A	145	1.88	0.06	147	7	155	0.06	149	26
B	131	1.86	0.50	280	1	140	0.45	274	20
C	89	1.11	10.4	650	2	89	4.47	181	413
D	111	1.65	0.79	458	5	137	0.58	453	94
E	45	1.31	0.00	513	13	53	1.50	215	520
F	16	1.08	4.90	835	5	37	3.90	0	1300
G	50	1.68	1.23	446	7	53	1.65	67	90
H	59	1.79	0.47	379	2	60	0.85	162	41

(b)

Comp	$\theta_0$	B.B ( dependencia lineal)					
		g	$a'_1$	$\eta$	$\rho$	N $\alpha$	R'
A	108.7	2.05	-2.80	4386	0.01	144	4.8
B	112.7	2.04	-2.84	4567	0.43	275	0.8
C	111.7	1.94	-15.43	4440	3.47	606	1.7
D	111.1	2.01	-5.88	4487	0.58	439	2.3
E	107.9	2.03	-11.28	4348	0.12	369	4.9
F	107.9	2.05	-14.80	4328	1.52	275	84
G	108.6	2.03	-5.68	4440	1.00	347	7.0
H	(108.4)	2.13	(-5.33)	(4428)	0.45	304	1.8

(c)

Com.	$\theta_0$	B.B. (dependencia cuadrática)						
		g	$a'_1$	$a'_2$	$\eta$	$\rho$	N $\alpha$	R'
A	108.7	2.03	-1.86	-3.51	4389	0.06	145	4.1
B	112.7	2.03	-2.73	-2.20	4567	0.43	276	0.8
C	111.7	2.04	-16.73	0.48	4430	3.12	603	1.7
D	111.1	2.01	-5.52	-2.76	4485	0.56	442	2.1
E	107.9	2.06	-13.06	2.55	4335	0.06	397	4.9
F	107.9	2.00	4.06	-34.16	4437	2.10	197	5.5
G	108.6	2.01	16.87	24.62	4383	0.70	527	0.04
H	108.2	2.03	-4.48	1.30	4432	0.45	333	1.3

donde R' es  $R \cdot 10^4$ , J viene en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\rho$  en tanto por cien y  $\tau$  en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ,  $\theta_0$  viene dado en grados,  $a'_1$  en  $a_1 \cdot 10^3$  (grados/K) y  $a'_2$  en  $a_2 \cdot 10^6$  (grados/K)<sup>2</sup>. Los valores entre paréntesis indican que

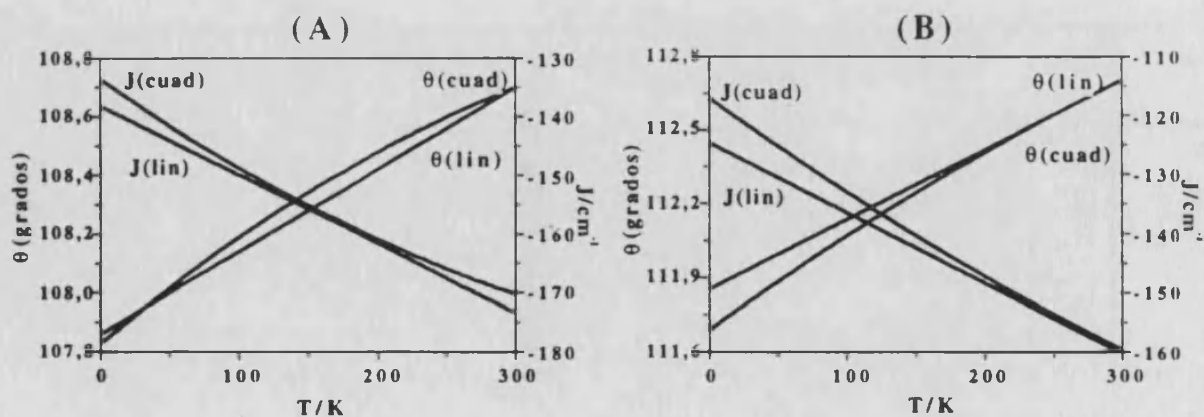
## Capítulo 2

como no existían datos estructurales se ha utilizado el valor promedio de  $\eta$  del resto de los compuestos para poder obtener  $\theta_0$  y  $a_1$ .

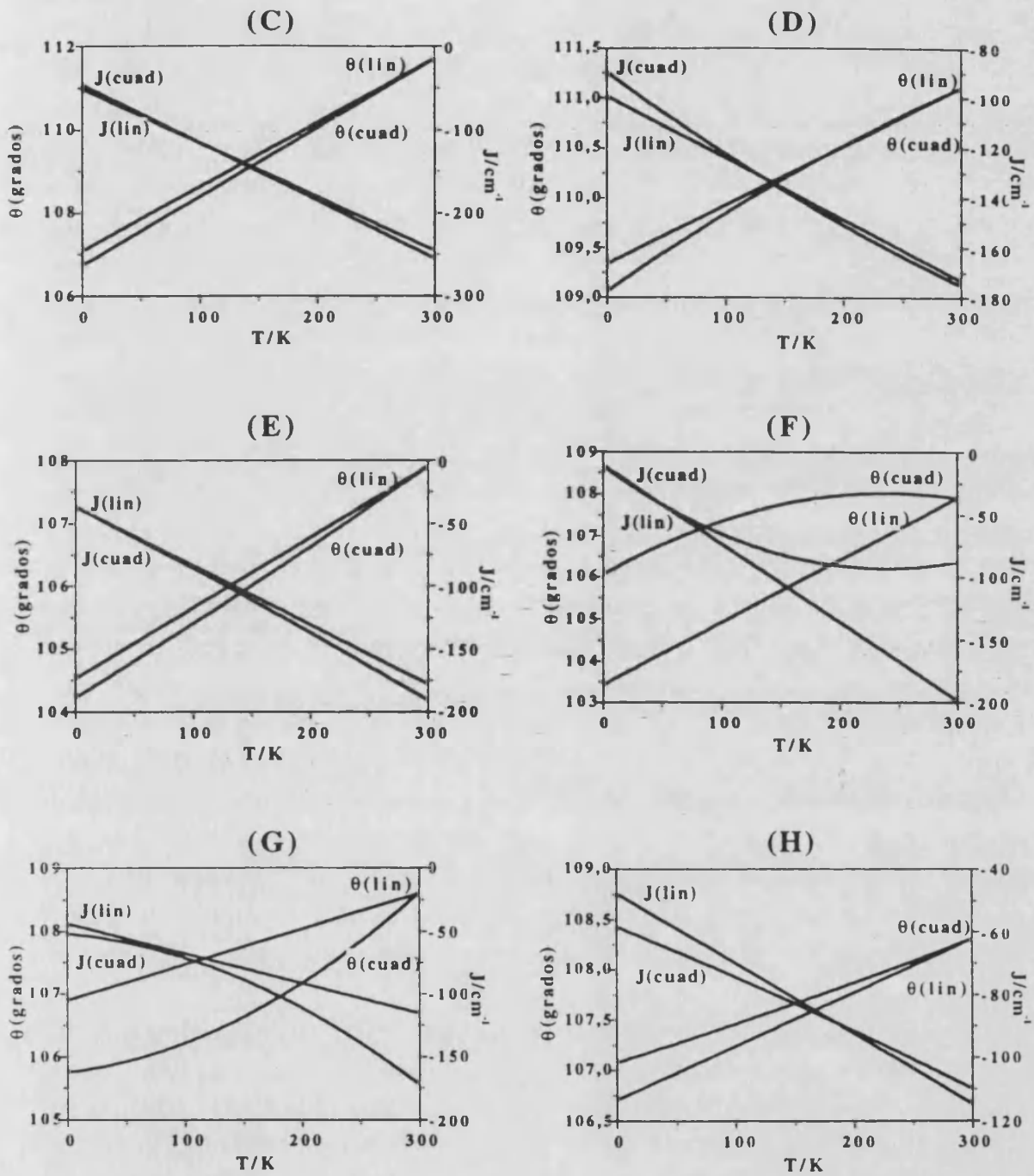
### 2.5. Discusión.

#### 2.5.1. Magnitud de la dependencia de los parámetros estructurales y la constante $J$ con la temperatura.

Los resultados obtenidos por los ajustes muestran la dependencia existente entre el ángulo  $\theta$  y, en consecuencia, la constante  $J$ , con la temperatura. Generalmente, no hay una gran mejora al añadir un término cuadrático a la ecuación de ajuste, excepto en algunos casos (F y G) que conllevaban ciertos problemas al realizar el ajuste con una dependencia lineal. El uso de una dependencia cuadrática ha mejorado los valores de  $g$  para el complejo C. El que hayamos mejorado los valores del factor de acuerdo  $R$  es lógico puesto que estamos aumentando el número de variables de ajuste, pero que los valores obtenidos sean lógicos y se mejoren los del factor  $g$  nos motiva a pensar que si existe una relación entre  $J$  y la temperatura y en algunos casos de tipo cuadrático. También resulta interesante observar que el valor promedio de  $\eta$  es similar en los casos de dependencia lineal y cuadrática y se engloban en los límites que habíamos previsto experimentalmente. De cualquier modo, para comprobar que este tipo de ajustes no son meros artificios matemáticos y con la idea de obtener información tanto de la validez del fenómeno estudiado como de las propiedades de los compuestos en la siguiente figura representamos la dependencia de  $\theta$  y  $J$  respecto a la temperatura.



## Capítulo 2



**Figura 2.6.** Dependencia lineal y cuadrática de  $\theta$  y  $J$  con la temperatura en el rango de temperatura de 300-0 K para los compuesto A-H. Los índices indican: ( $\theta$ ) dependencia lineal de  $\theta$  con  $T$ ; ( $J$ ) dependencia cuadrática de  $J$  con  $T$ ; (lin) dependencia lineal; y (cuad) dependencia cuadrática.

De estas gráficas podemos concluir que la mayoría de los compuestos (A a E) presentan una dependencia lineal (o cuadrática con una muy pequeña curvatura)

## Capítulo 2

del ángulo  $\theta$  con la temperatura. Esto es extensible a la dependencia de  $J$  con  $T$ . Existen unos pocos casos (**F** a **H**) donde se hace imprescindible el uso de polinomios de grado 2 para dar cuenta de la relación existente entre  $\theta$  y la temperatura. De cualquier forma en todos los casos se obtiene resultados coherentes. Las variaciones sufridas por  $\theta$ ,  $\Delta\theta$ , en el rango de temperatura de 300 a 0K suelen ser muy pequeñas, menores de  $2^\circ$ , excepto para determinados casos que pueden llegar a tomar valores de aproximadamente  $4.5^\circ$ . No obstante, los datos más relevantes en el ajuste se encuentran comprendidos entre 300 y 100K (por debajo de 100K los valores de  $\chi_M$  son muy pequeños), donde la  $\Delta\theta$  es de 1 ó 2 grados. Estas variaciones son razonables. No implican estructuras moleculares imposibles. Son valores muy razonables puesto que ponen de manifiesto que en sistemas con ligandos puentes extensos no van a afectar a las propiedades magnéticas de forma apreciable. En cambio, son valores lo suficientemente grandes para que se manifiesten en las propiedades magnéticas de compuestos con caminos de intercambio monoatómicos y ángulos cercanos al crítico,  $\theta_m$ . Así, en algunos de los sistemas que hemos tratado, **C**, en el rango de 0 a 300K, se prevén unos cambios en los valores de la constante  $J$  de unos  $200 \text{ cm}^{-1}$ , aunque habitualmente suelen ser menores de  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Como representan las figuras anteriores, los casos en que existe una dependencia cuadrática de  $J$  y  $T$  se sitúan tanto en la parte alta de la figura 2.3 como en la parte baja; es decir, en la zona en que la curvatura de  $\theta$  con  $T$  busca la asíntota de temperaturas elevadas (**B** y **F**) y en la zona en que busca la curvatura a temperaturas bajas (**G**). Además, existen casos que si trabajamos con la función de orden 2, que puede suponer como mucho un aumento en la variación en  $\theta$  de  $0.1$  ó  $0.5^\circ$  en el rango de temperaturas de trabajo, conseguimos obtener valores correctos de  $g$  con respecto al uso de la función de orden la unidad (**C** y **H**).

Con este trabajo hemos podido comprobar que existe una relación directa entre algunos parámetros estructurales y, en extensión, entre las propiedades magnéticas de algunos determinados compuestos, y la temperatura. Esta relación en los compuestos analizados presenta una forma como la esperada según la figura 2.3, que es la que presentan los compuestos analizados. Tal dependencia lleva a cambios importantes en las propiedades magnéticas, que en algunos casos, bis-hidroxos de cobre(II), se puede traducir en un cambio en la naturaleza de la interacción magnética.

De cualquier forma, también buscamos una prueba directa de que existe esta variación de un parámetro estructural con la temperatura. Para ello, hemos empezado a realizar un estudio cristalográfico con la temperatura de algunos de los compuestos que hemos tratado a lo largo del capítulo.

## Capítulo 2

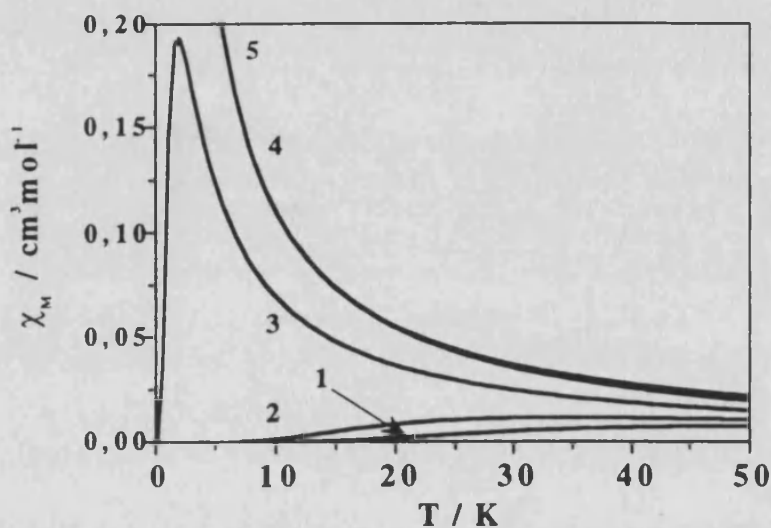
### 2.6. Transición en la naturaleza de la interacción magnética con la variación de la temperatura.

Hemos comentado que estos cambios de las propiedades magnéticas pueden conllevar que también los existan en la naturaleza de la interacción magnética, de modo que un compuesto que presenta una interacción antiferromagnética acabe mostrando una ferromagnética al enfriar la muestra. La pregunta es: ¿si este caso se da se manifestará de una forma clara en la curva  $\chi_M$  vs T o  $\chi_{MT}$  vs T? ¿Existirá un cambio brusco o importante en la pendiente o signo de esta en una de estas curvas? ¿Por el tipo de estas curvas podremos reconocer que nos encontramos en uno de estos casos? La respuesta a estas preguntas es no como veremos a continuación.

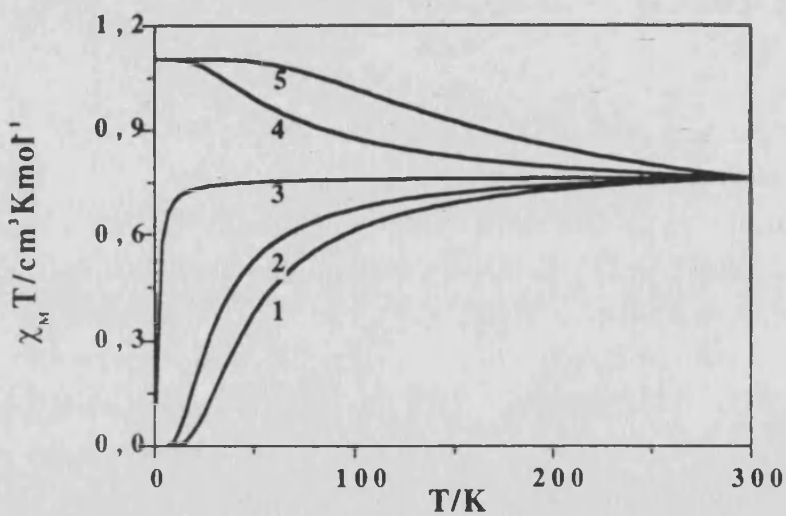
Hemos creado las curvas teóricas de  $\chi_M$  vs T y  $\chi_{MT}$  vs T para un modelo de complejos dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II) (ver figuras 2.7 y 2.8, respectivamente), en los cuales sus propiedades magnéticas se rigen por la ecuación (1.1)<sup>6</sup> del capítulo 1. Hemos elegido valores de  $\theta_0$  cercanos al del ángulo mágico  $97.5^\circ$ , el factor g igual a 2.1 y una dependencia lineal con la temperatura que será más o menos acusada.

Cuando tenemos  $\theta_0=98.5^\circ$  tenemos una interacción antiferromagnética que provocará que tengamos un máximo en la curva  $\chi_M$  vs T. Si utilizamos una disminución de  $\theta$  con la temperatura de forma lineal no conseguimos cambiar el tipo de curva, es decir, la curva sigue presentando un máximo, aunque éste se desplace a temperaturas más bajas, ya que disminuimos la interacción antiferromagnética, convirtiéndola en algunos casos en ferromagnética (figura 2.7). Algo similar tenemos en las curvas de  $\chi_{MT}$  vs T (figura 2.8), donde la disminución de  $\chi_{MT}$  al enfriar es más suave, y en los casos donde la variación del ángulo  $\theta$  con la temperatura es importante sufre un aumento desde temperatura ambiente, aunque, también, muy suave. Si es de esperar que, por una transición en la naturaleza de la interacción de antiferromagnética a ferromagnética, aparezca un mínimo en  $\chi_M$  y en  $\chi_{MT}$  al disminuir la temperatura, esto no aparece en ningún caso.

Por lo tanto, a priori desconocemos, a partir de una curva de  $\chi_M=f(T)$  o de una de  $\chi_{MT}=f(T)$ , si tenemos un compuesto en que existe una dependencia entre la constante J y la temperatura. Sólo podremos averiguarlo al intentar ajustar los datos experimentales a la ecuación (2.1) y obtener unos resultados incoherentes, viéndonos obligados a utilizar en la anterior ecuación una dependencia de la constante J con la temperatura.



**Figura 2.7.** Comportamiento de  $\chi_M$  con la temperatura para un compuesto dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II) con  $\theta_0=98.5^\circ$  y una dependencia lineal de  $\theta$  con la temperatura de pendiente: (1) 0; (2) -0.001; (3) -0.0025; (4) -0.005 y (5) -0.01.



**Figura 2.8.** Comportamiento de  $\chi_M T$  con la temperatura para un compuesto dinucleares bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II) con  $\theta_0=98.5^\circ$  y una dependencia lineal de  $\theta$  con la temperatura de pendiente: (1) 0; (2) -0.001; (3) -0.0025; (4) -0.005 y (5) -0.01.

## Capítulo 2

### Bibliografía

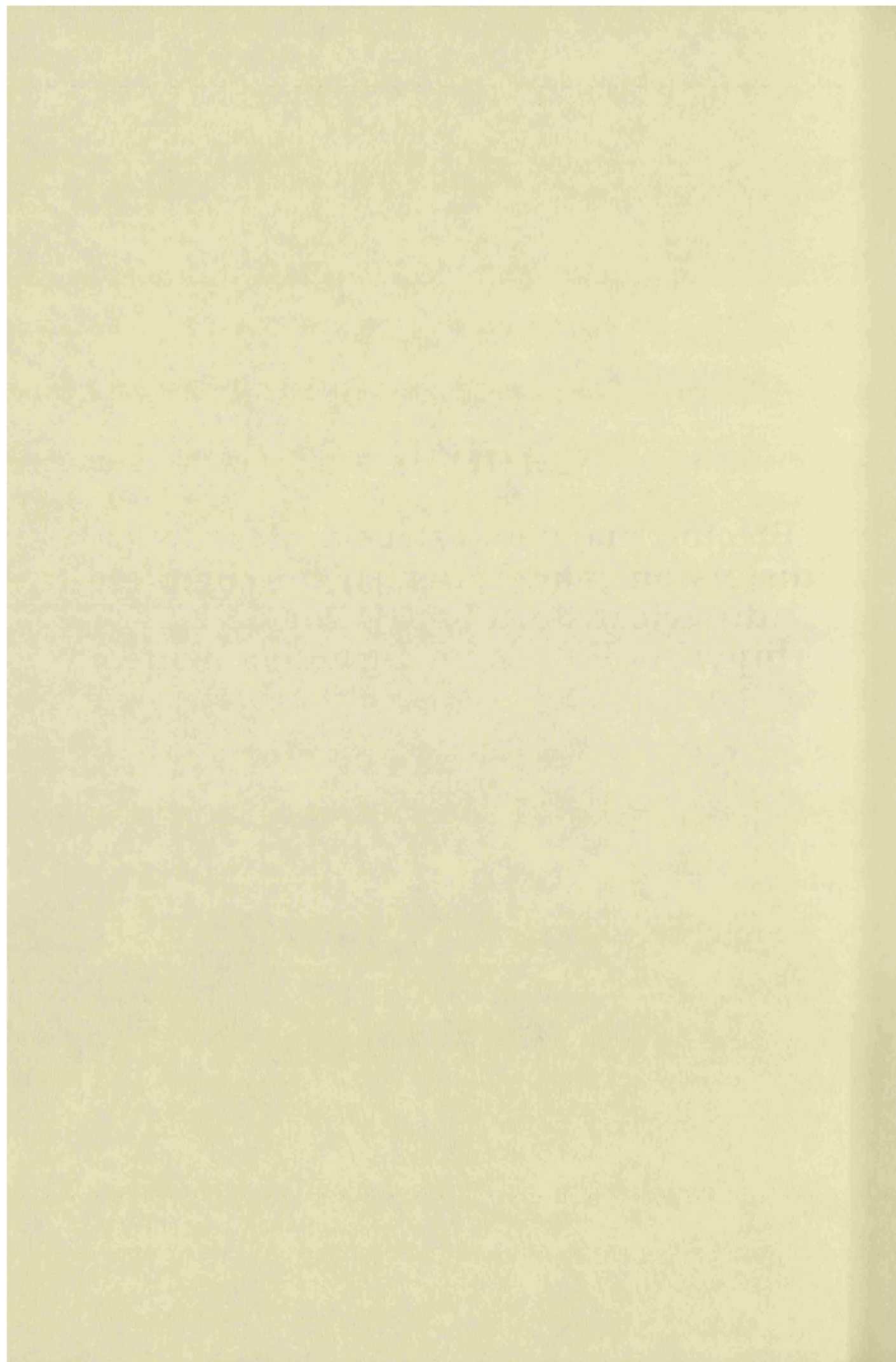
- 1 R. M. Hazen and L. W. Finger, 'Comparative Crystal Chemistry. Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure.', ed. J. W. S. Ltd., 1982.
- 2 E. König, G. Ritter, and S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 219.
- 3 E. König, *Prog. Inorg. Chem.*, 1987, **35**, 527.
- 4 B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1152.
- 5 J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panamá, and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4972.
- 6 D. H. Lewis, W. E.; Hodgson, D. J., *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2216.
- 7 B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 1952, **214**, 451.
- 8 S. S. Tandon, L. K. Thompson, M. E. Manuel, and J. N. Bridson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5555.
- 9 L. K. Thompson, S. S. Tandon, and M. E. Manuel, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2356.
- 10 C. L. Sheppard, S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, D. O. Miller, M. Handa, and F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **250**, 227.





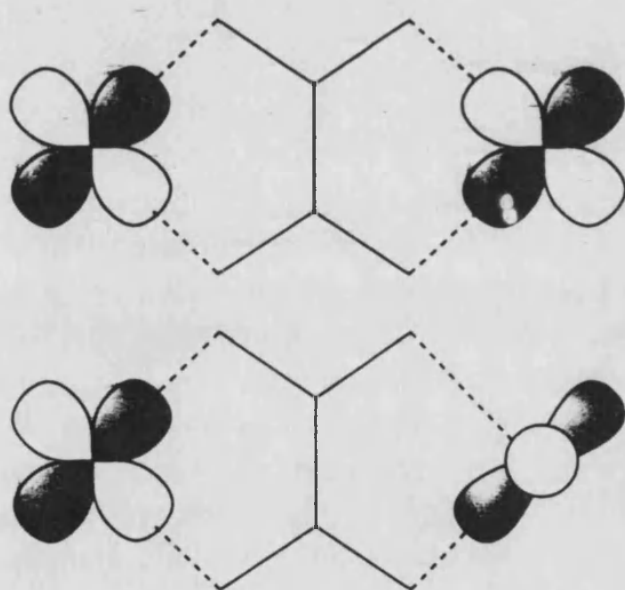
## Capítulo 3

Efectos magneto-estructurales de la distorsión Jahn-Teller en un complejo dinuclear de cobre(II) con la 2,2'-bipyrimidina como ligando puente.



### 3.1. Introducción.

Diversos modos tiene el químico experimentalista para modificar la magnitud de la interacción. Estos han sido estudiados ampliamente en complejos de cobre(II), generalmente, con oxalato, bipyrimidina y oxamidato como ligandos puente<sup>1-38</sup>. Varios trabajos se pueden encontrar en los que se utiliza la naturaleza del ligando terminal<sup>1,2,11</sup> y la electronegatividad de los átomos de los puentes<sup>10,29</sup> como una útil herramienta para controlar la magnitud del acoplamiento magnético. Con respecto al ligando terminal, la gran plasticidad de la esfera de coordinación del cobre(II) lleva a una fácil modificación de la simetría de su orbital magnético como un modo de control, el basculamiento del orbital<sup>36,39</sup> viene como consecuencia directa de este hecho. En este último caso se han podido obtener interacciones ferromagnéticas débiles en dinucleares de cobre(II)-oxalato cuando un ion metálico presenta el orbital magnético en el mismo plano del ligando oxalato y, el otro, perpendicular a este (ver esquema 3.I).



#### Interacción

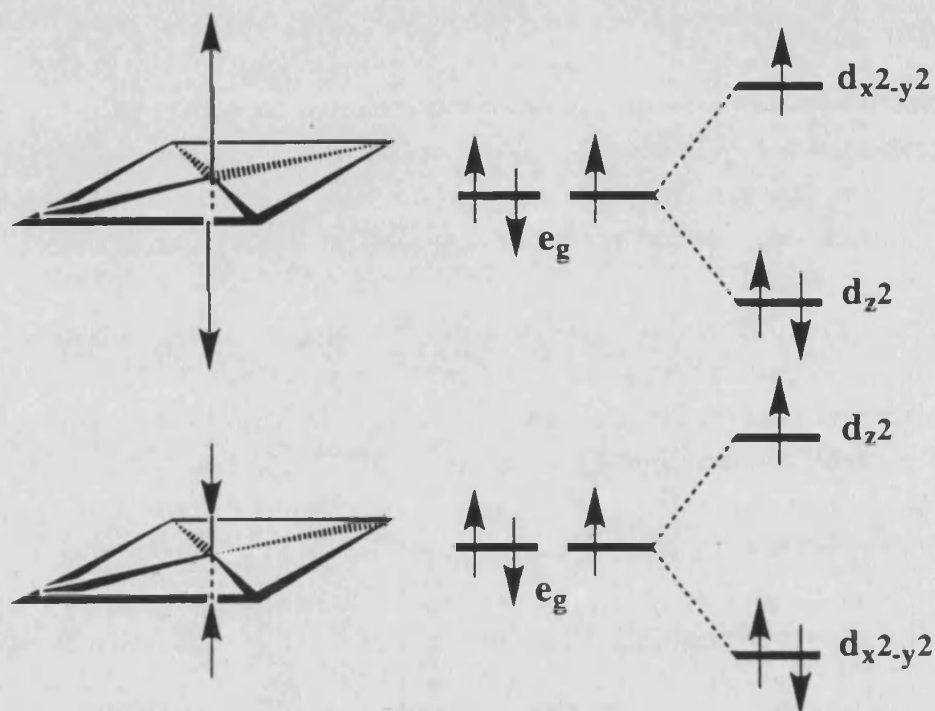
**Antiferromagnética**

**Débil antiferro- o  
Ferromagnética**

**Esquema 3.I**

Otra forma de gobernar la magnitud de la interacción a través del ligando terminal la facilita la electronegatividad de los átomos dadores de este ligando. Como mostraremos en el capítulo 6, podemos aumentar dicha interacción utilizando ligandos periféricos con átomos dadores poco electronegativos.

Con este afán de controlar la interacción magnética en toda su extensión, magnitud y, sobretodo, naturaleza, hemos abordado el capítulo que a lo largo de este capítulo tratamos.



Esquema 3.II

El efecto Jahn-Teller es habitual en los iones cobre(II). Este, generalmente, conduce a una elongación axial del entorno octaédrico o a una pirámide de base cuadrada del ion metálico y, como consecuencia, a que el orbital magnético sea el orbital  $d_{x^2-y^2}$  (ver esquema 3.II). En pocos casos el efecto Jahn-Teller provoca una compresión axial del entorno de coordinación que conduzca a que el orbital  $d_{z^2}$  sea el magnético (ver esquema 3.II). El hecho de que en cada caso el orbital magnético sea el  $d_{x^2-y^2}$  o bien el  $d_{z^2}$  implicará que el comportamiento magnético de los correspondientes compuestos dinucleares sea diferente. Controlando el tipo de distorsión Jahn-Teller (compresión o elongación) podríamos, en principio, controlar la interacción magnética, incluso hasta el punto de tener compuestos dinucleares con dos iones cobre(II) con distorsión opuesta una del otro, y, en consecuencia, por ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , una interacción ferromagnética importante.

### 3.2. Estructura de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) y $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).

En nuestro laboratorio se han llevado a cabo la síntesis de dos dímeros de cobre(II) con bupirimidina puente de fórmulas  $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3), el cual se obtiene por evaporación de la disolución acuosa obtenida en la correspondiente reacción, y  $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4), obtenido por

### Capítulo 3

recristalización del primero<sup>41</sup> (En el volumen II: síntesis en la página 5 (apéndice 4), información estructural en el artículo 8 del apéndice 6).

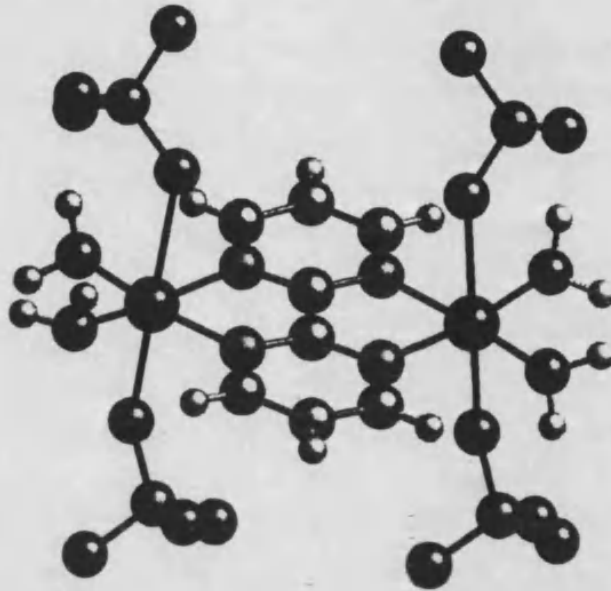


Figura 3.1. Estructura cristalina del compuesto 3.

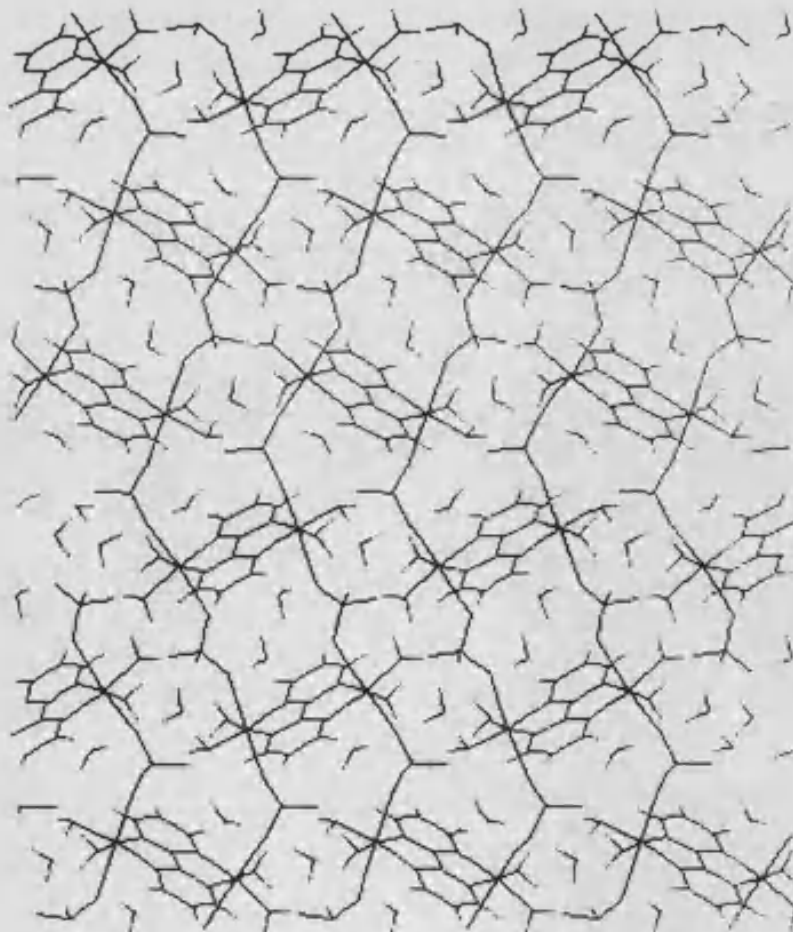


Figura 3.2. Vista de una lámina que se extiende a lo largo del plano xy de 3.

### Capítulo 3

La estructura molecular<sup>41</sup> del compuesto **3** se muestra en la figura 3.1. Podemos observar que existen aguas de cristalización y que el ión sulfato actúa como un ligando bis-monodentado, siendo una vía para la construcción de un polímero en donde las cadenas formadas por iones cobre(II) unidos por grupos sulfato puentes son conectadas por la bipyrimidina puente. Así, los puentes de hidrógeno que implican a los grupos sulfato y a las moléculas de agua coordinadas llevan a una red bidimensional que es mostrada en la figura 3.2. La propagación de estas láminas en las tres direcciones del espacio es facilitada por la presencia de puentes de hidrógeno que implican a las moléculas de agua de cristalización.

La estructura molecular<sup>41</sup> del compuesto **4** se muestra en la figura 3.3. En este caso nos encontramos con un compuesto dinuclear de cobre(II) en donde existen moléculas de agua de coordinación y de cristalización, y los aniones sulfatos no están coordinados al ión metálico como en el caso anterior. Estos aniones sulfato contribuyen al empaquetamiento mediante la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua de coordinación y las de cristalización.

En estos compuestos, como es habitual, el ligando bipyrimidina es prácticamente plano con alguna pequeña distorsión. No ocurre así para los ángulos dihedros entre el plano de la bipyrimidina y los planos ecuatoriales de los átomos de cobre (ver capítulo 4), si bien en los compuestos **3** y **4** son similares (alrededor de 5°).

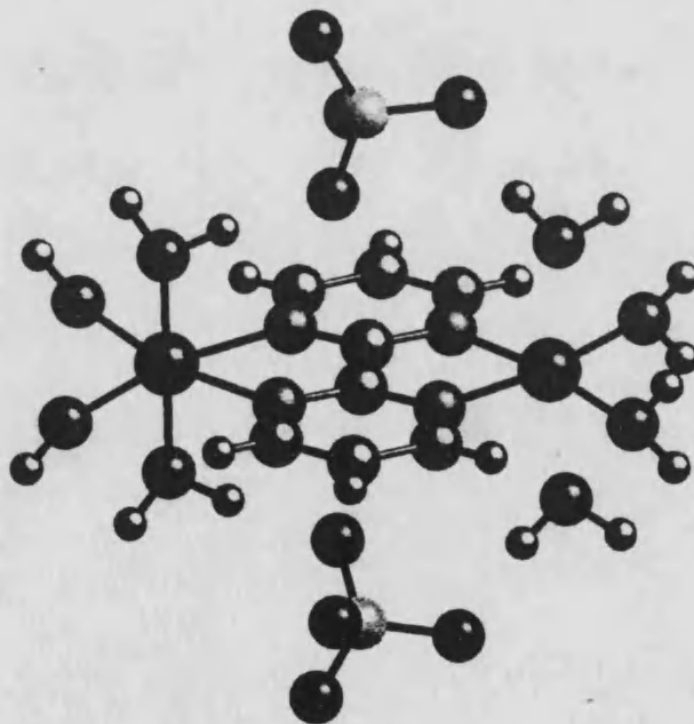


Figura 3.3. Estructura cristalina del compuesto **4**.

### Capítulo 3

El compuesto **3** aunque no presenta un centro de inversión en el centro del ligando bupirimidina (entre los dos anillos), los entornos de coordinación de los iones metálicos son equivalentes. En cambio, el compuesto **4**, que tampoco presenta un centro de inversión, contiene a dos iones metálicos con unos entornos de coordinación bastante diferentes. De tal forma que, en el compuesto **4**, mientras el Cu(2) muestra un efecto Jahn-Teller normal, con una elongación de los enlaces de las posiciones axiales con respecto a las correspondientes de las posiciones ecuatoriales, la deformación del entorno octaédrico de Cu(1) es más bien una compresión en la que los enlaces de las posiciones axiales se acortan y los de las axiales se alargan. Como consecuencia, el ángulo de coordinación de la bupirimidina es diferente en los dos centros de este compuesto.

El entorno de coordinación de los iones cobre(II) en el complejo **3** corresponde a un octaedro distorsionado, donde dos nitrógenos de la bupirimidina y dos oxígenos de moléculas de agua definen el plano ecuatorial del ión cobre(II), mientras que dos oxígenos de los grupos sulfato ocupan las posiciones axiales del octaedro, a diferencia del complejo **4** en que estos son ocupadas por dos moléculas de agua. La distancia media Cu-N (2.037 Å para Cu(1) y 2.031 Å para Cu(2) del complejo **3**, y 2.033 Å para Cu(1) del complejo **4**) es similar<sup>34,35,42</sup> a la encontrada en otros complejos de cobre(II)-bupirimidina y a las encontradas para el Cu(1) del complejo **4** (2.033 Å). La distancia ecuatorial Cu-O es 1.965 Å para Cu(1) y 1.967 Å para Cu(2) del complejo **3**, y 1.983 Å para Cu(1) del complejo **4**. Las distancias axiales Cu-O son bastante más largas, pero de valores habituales en este tipo de distorsión (2.499 y 2.231 Å para Cu(1) y 2.452 y 2.306 Å para Cu(2) del complejo **3**, y 2.358 Å para Cu(1) del complejo **4**). En cambio, estas distancias para el Cu(2) del complejo **4** son muy diferentes (Cu-N: 2.211 Å; Cu-O<sub>eq</sub>: 2.128; Cu-O<sub>ax</sub>: 1.968 Å). Las distancias ecuatoriales aumentan, mientras que las axiales disminuyen, constituyendo un entorno de coordinación de geometría de un octaedro comprimido. Esta es la principal diferencia estructural entre los compuestos **3** y **4**. En ambos compuestos, los cuatro átomos ecuatoriales de alrededor de los iones metálicos se encuentran prácticamente en el mismo plano, mientras que los átomos de cobre se encuentran desplazados de estos planos en dirección hacia la posición axial más cercana en 0.080 y 0.062 Å en el compuesto **3**, y 0.125 Å en el **4**. Así, podemos decir que el complejo **4** es el primer caso en que se presenta un geometría de coordinación octaédrica en un ion cobre(II) distorsionada por compresión axial.

#### 3.3. Propiedades magnéticas.

Las curvas de  $\chi_M$  vs T para los complejos **3** y **4** se muestran en la figura 3.4. Ambas curvas exhiben un comportamiento característico de dos iones cobre(II)



acoplados antiferromagnéticamente, presentando máximos en la susceptibilidad magnética molar a 140 K y a 20 K para los complejos 3 y 4, respectivamente. Los datos para ambos complejos fueron ajustados a la expresión de Bleaney- Bowers. Los valores obtenidos en el ajuste se muestran en la Tabla 3.I.

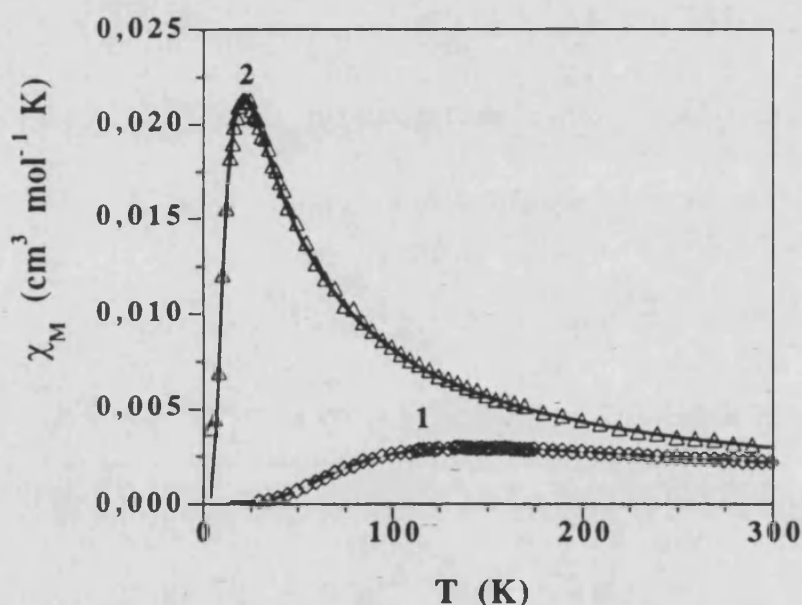


Figura 3.4. Representación gráfica de  $\chi_M$  vs T para los complejos 3 y 4.

Tabla 3.I. Valores de las constantes obtenidas del ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Bleaney-Bowers.

Compuesto	g	-J / $\text{cm}^{-1}$	R * $10^5$
3	2.07	159	3.3
4	2.18	24	9.8

### 3.4. Discusión.

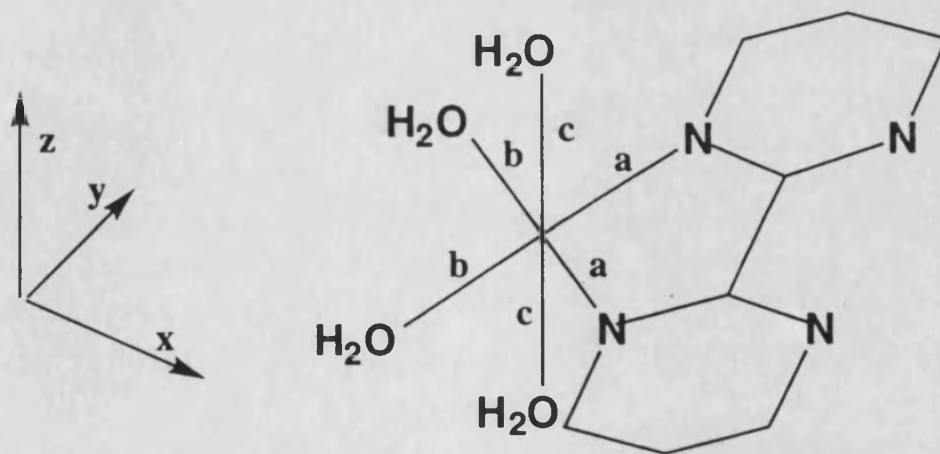
Hasta el momento se había encontrado que los valores alcanzados para la constante de acoplamiento antiferromagnético en dinucleares de cobre(II)-bipirimidina<sup>34,35,42</sup> se encuentran comprendidos entre -139 y -230  $\text{cm}^{-1}$ , cuando el camino de canje  $\sigma$  es efectivo (ver capítulo 4), lo cual está de acuerdo con lo que se observa para el compuesto 3. Por lo tanto, podemos decir que el compuesto 4 es el que, en un principio, presenta un comportamiento magnético anómalo.

Las discretas variaciones existentes en el valor de J del compuesto 3 y los encontrados en la bibliografía se pueden atribuir a cambios en el solapamiento entre

el orbital  $d_{x^2-y^2}$  del átomo de cobre y el orbital del ligando puente de simetría adecuada, que son debidos, en muchos casos, a distorsiones de los compuestos (ver capítulo 4). En el compuesto **4**, ya que las distancias Cu-N se hacen mayores en uno de los átomos de cobre (octaedro comprimido), podríamos pensar que existe una disminución de dicho solapamiento. Pero no es esta la única causa de que  $J$  tome un valor anómalo en el compuesto **4**. Como hemos mencionado en la introducción, existe un ion metálico con un orbital magnético  $d_{x^2-y^2}$ , y otro posee, en principio, debido a una compresión del octaedro a lo largo del eje  $z$ , un orbital magnético  $d_{z^2}$ . Esto, por ortogonalidad estricta debe conducir a una interacción ferromagnética ( $J > 0$ ), o cualquier situación intermedia, dependiendo de la intensidad de la distorsión de compresión. Un caso intermedio implica que el ion cobre(II) que sufre la compresión presente un estado fundamental o un orbital magnético formado por una participación tanto del orbital  $d_{x^2-y^2}$  como del  $d_{z^2}$ , que es lo que puede ocurrir en el compuesto **4**.

### 3.4.1. Estudio del acoplamiento magnético mediante orbitales moleculares.

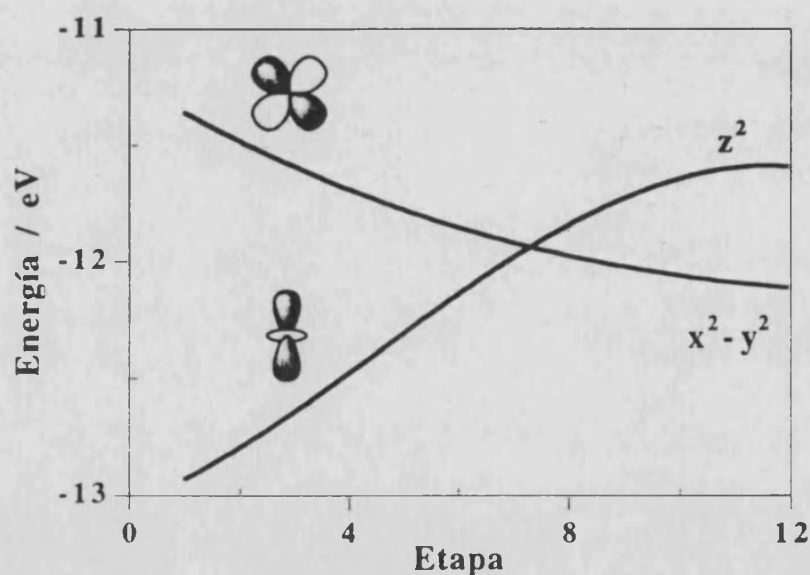
Para evaluar la contribución de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  al orbital magnético del Cu(2) en el compuesto **4**, hemos realizado cálculos a nivel Hückel extendido<sup>43-45</sup> para el monómero modelizado  $[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Las distancias empleadas en este modelo, que son denominadas  $a$ ,  $b$  y  $c$  en el esquema 3.III, son modificadas con etapas que representan cambios estructurales equivalentes. La etapa 1 corresponde a la situación más semejante a la de los átomos de cobre en el complejo **3**, como a la del Cu(1) en **4**. Las siguientes etapas son generadas adicionando incrementos fijos de  $\Delta a = 0.030$ ,  $\Delta b = 0.024$  y  $\Delta c = -0.065$ , de tal forma que la etapa 7 corresponde a la situación real del Cu(2) del compuesto **4**. La compresión del octaedro se lleva a condiciones extremas en la etapa 12.



Esquema 3.III

### Capítulo 3

Las energías de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  obtenidas para el fragmento mononuclear con estos cálculos son representadas en la figura 3.5. En la etapa 1 se observa que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  es más profundo energéticamente que el  $d_{z^2}$ . La diferencia energética entre ambos orbitales magnéticos disminuye a medida que la compresión del octaedro aumenta, llegando, incluso, a encontrarse el electrón desapareado en el orbital  $d_{z^2}$  del átomo metálico bajo una compresión extrema (etapa 12). Para tales casos, la integral de solapamiento sería nula debido a la ortogonalidad estricta entre los dos orbitales magnéticos:  $d_{x^2-y^2}$  en Cu(1) y  $d_{z^2}$  en Cu(2), por lo que una interacción ferromagnética débil es de esperar<sup>46</sup>. El punto de cruce de las dos curvas en la figura 3.4 corresponde, aproximadamente, a la etapa 7, o al modelo del compuesto 4. En este caso, el orbital magnético es, prácticamente, una mezcla a partes iguales de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ . La disminución de la densidad de espín en el orbital  $d_{x^2-y^2}$  de uno de los átomos de cobre junto con la aparición del término ferromagnético  $J(d_{x^2-y^2}-d_{z^2})$  lleva a que la interacción antiferromagnética sea más débil en 4 que en 3.



**Figura 3.5.** Energías calculadas de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  para diferentes geometrías del modelo mononuclear  $[\text{Cu}(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

Esto último se comprende mejor dentro de la aproximación de orbitales magnéticos naturales<sup>48-51</sup>, que consiste en tomar los orbitales magnéticos que hemos considerado anteriormente, aquellos que se encuentran centrados en uno de los centros paramagnéticos y el ligando que facilita la vía de superintercambio magnético. De esta forma, se llega a que la constante  $J$  se rige según la siguiente ecuación

$$J = 2K_{ab} - (\Delta^2 - \rho^2)^{1/2} S_{ab} \delta_{ab} \quad (3.1)$$

donde  $K_{ab}$  es la integral bielectrónica de intercambio entre los orbitales magnéticos  $a$  y  $b$ , responsable de la contribución ferromagnética a  $J$ ,  $S_{ab}$  la integral de solapamiento entre los orbitales magnéticos,  $\Delta$  la separación energética entre los dos SOMO's ( $a\pm b$ ) que poseen un sólo electrón cada uno,  $\rho$  la diferencia energética existente entre los dos orbitales magnéticos, y  $\delta_{ab}$  la delta de Kronecker, que se encarga de que no haya contribución antiferromagnética cuando se están considerando orbitales magnéticos de diferente simetría, es decir, orbitales magnéticos que no contribuyen al mismo orbital molecular. De cualquier forma, este último término debería de ser innecesario puesto que ya se incluye en  $S_{ab}$ , generalizando así la ecuación

Así, cuando el solapamiento es nulo, de acuerdo con la regla de Hund, la situación con los espines paralelos será favorecida.

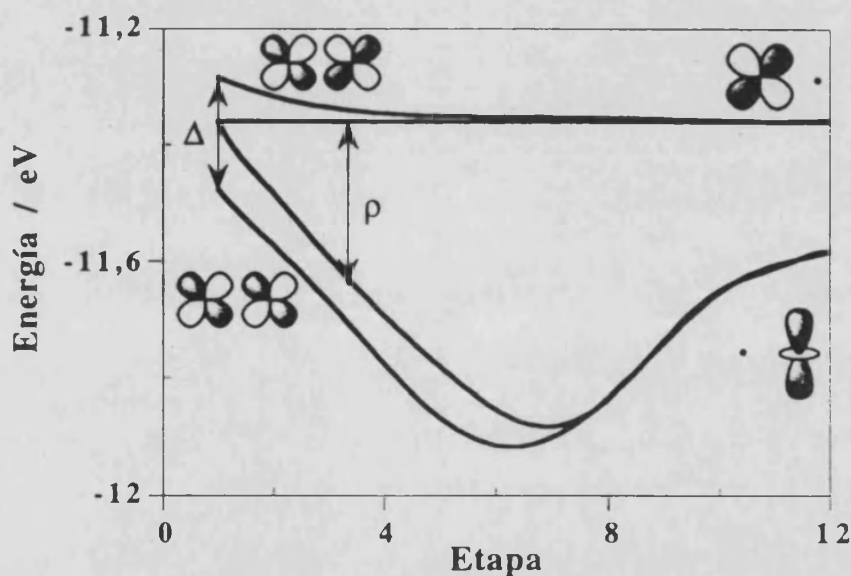


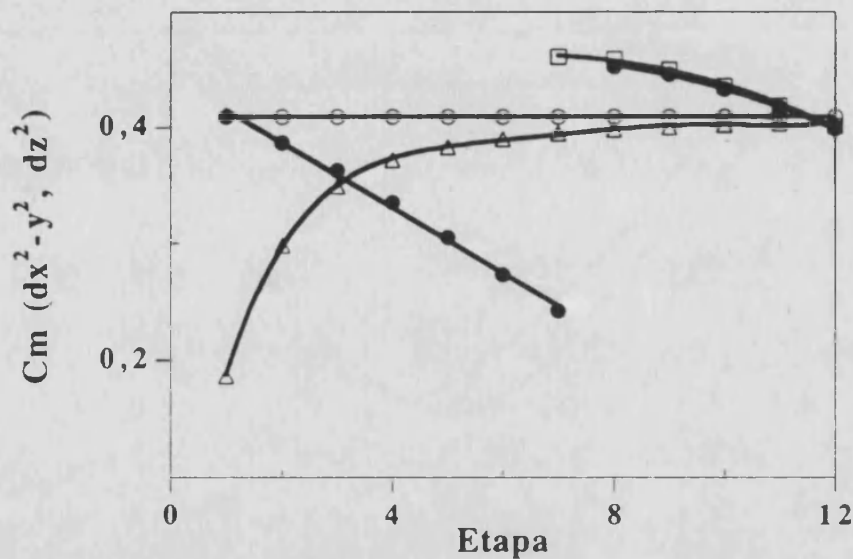
Figura 3.6. Energía de los SOMO's de los modelos dinuclear y mononuclear (orbitales magnéticos).

Para comprender más fácilmente el significado de los términos que aparecen en las últimas ecuaciones podemos hacer uso del siguiente esquema.

En la figura 3.6 mostramos la energía de cada uno de los orbitales magnéticos existentes y la de los dos SOMO's para cada una de las etapas que nos llevan del dímero simétrico a aquel en que uno de los átomos de cobre ha sufrido una distorsión de Jahn-Teller que concluye en una compresión a lo largo del eje  $z$ . Así mostramos al mismo tiempo los valores de  $\Delta$  y  $\rho$ . En la primera etapa tenemos que existe un valor no nulo de  $\Delta$ , que será responsable de la contribución

### Capítulo 3

antiferromagnética, ya que los dos orbitales magnéticos son idénticos, con lo cual  $\rho$  es nula. A medida que progresamos en la distorsión de compresión el valor de  $\Delta$  aumenta, por lo que cabría pensar que la interacción antiferromagnética se intensificase. En este mismo sentido, y teniendo en cuenta que los orbitales que nos son de interés son de naturaleza antienlazante, uno de los orbitales magnéticos se estabiliza energéticamente ya que la interacción del orbital  $d_{x^2-y^2}$  del átomo de cobre y los ligandos del plano ecuatorial coordinados a este se debilita. La energía del otro orbital magnético permanece invariante a lo largo de toda las etapas de la distorsión. Así, excepto en la geometría inicial, no existirá un valor nulo para  $\rho$ . De la figura 3.6 se puede inferir que, si bien  $\Delta$  aumenta con la distorsión, la diferencia entre  $\Delta$  y  $\rho$  disminuye y, como consecuencia, la contribución antiferromagnética. Por tanto, esperamos que la interacción magnética y, con ella, el valor absoluto de  $J$  vaya disminuyendo, pudiendo incluso llegar a presentarse una interacción de naturaleza ferromagnética para etapas superiores a la 8.



**Figura 3.7.** Coeficientes de la matriz de carga para los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  en los SOMO's de los modelos mononucleares y dinucleares.

Sin embargo, en todo este razonamiento hemos dejado de lado al solapamiento entre los orbitales magnéticos,  $S_{ab}$  ( $a \equiv b$ ,  $\delta_{ab} = 1$ ), del cual sabemos que influye de forma directa en la contribución antiferromagnética, pero no conocemos como varía con la distorsión. Una forma intuitiva de conocer dicha variación es analizando la similitud existente entre la composición de los orbitales magnéticos y los SOMO's. para ello se representan los valores de la matriz de carga de las componentes más importantes de los orbitales, los  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , como se muestra en la figura 3.7. Los círculos huecos corresponden al orbital magnético 1, aquel que

permanece invariante durante todas las etapas de la distorsión; los círculos en negro al segundo orbital magnético (el que sufre la distorsión); los triángulos al orbital molecular de simetría "gerade", m.o(g); y los cuadrados al orbital molecular de simetría "ungerade", m.o(u).

Es conveniente indicar que a partir de la etapa 8 la composición del orbital magnético 2 es mayoritariamente de tipo  $d_{z^2}$ . Es por eso que en la representación de la figura 3.7 encontramos discontinuidades en ese punto. El hecho más significativo que podemos obtener de esta representación gráfica es que a medida que avanzamos en la compresión axial de uno de los iones cobre(II) los orbitales magnéticos son más semejantes a los SOMO's obtenidos, lo cual es una muestra clara de que los dos orbitales magnéticos interaccionan menos entre ellos porque el solapamiento de las dos funciones de onda respectivas es menor. Por lo que podemos concluir que tanto el término  $(\Delta^2 - \rho^2)$  como  $S_{ab}$  varían en el mismo sentido y, como consecuencia, que ya no cabe duda alguna en que J pierde carácter antiferromagnético con la distorsión realizada. El resultado de que los orbitales magnéticos y los SOMO's sean más semejantes implicará que los últimos sean más localizados, como veremos a continuación.

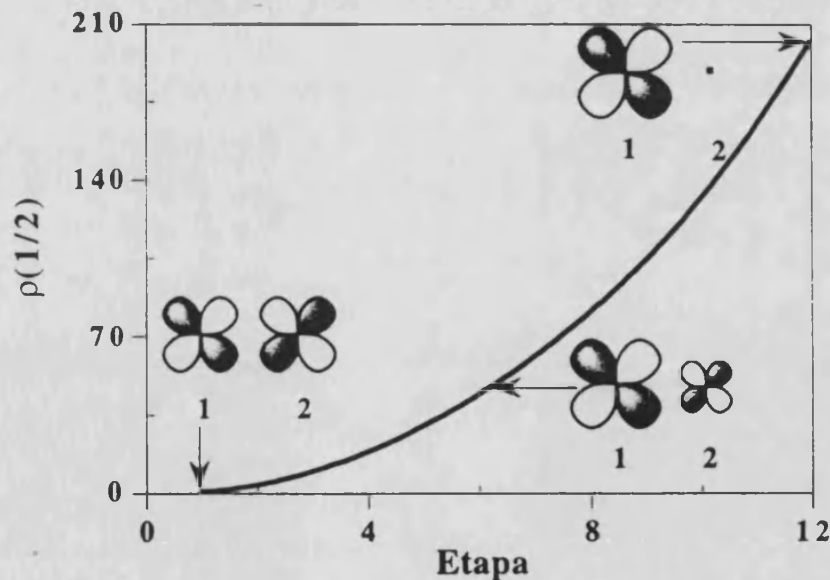


Figura 3.8. Análisis de la localización de los SOMO's.

El hecho de que al disminuir la interacción sean más localizados los SOMO's se puede entender basándonos en que estos serán más semejantes a los orbitales magnéticos y, todo esto debido a que los orbitales magnéticos interaccionan menos entre ellos. Claro está que una disminución en la interacción entre los orbitales magnéticos lleva a una disminución en la interacción magnética. Para analizar esto

### Capítulo 3

hemos estimado el cociente entre los coeficientes de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $\rho(1/2)$ , de cada uno de los átomos de cobre en el SOMO "m.o(g)". Los resultados, representados en la figura 3.8, ponen de manifiesto las conclusiones a las que habíamos llegado. En la primera etapa, donde existe una simetría que hace iguales a los dos centros paramagnéticos y a su entorno, es de esperar que la relación  $\rho(1/2)$  sea igual a la unidad. En cambio, a medida que cambiamos la geometría del entorno de coordinación de uno de ellos esta relación deberá divergir del valor anterior, indicando que existe una localización de la densidad electrónica en el SOMO analizado.

#### 3.4.2. Evaluación de la contribución ferromagnética mediante el modelo del solapamiento angular.

Para realizar esta evaluación usaremos el modelo de interacción de orbitales magnéticos propuesto por Kahn y Briat<sup>48</sup>. En este contexto, el valor de la constante  $J$  de una unidad dinuclear viene dada por la ecuación siguiente (ver apéndice 2)<sup>49</sup>:

$$J = 2j + 4\beta S_{ab} \quad (3.2)$$

donde  $S_{ab}$  es la integral de solapamiento definida anteriormente,  $\beta$  y  $j$ , las integrales monoeléctronica de resonancia ( $<0$ ) y bielectrónica de intercambio, respectivamente. En ciertas ocasiones, especialmente en puentes extensos,  $j$  es suficientemente pequeña para poder ser despreciada con respecto a  $\beta S_{ab}$ , con lo que tenemos:

$$|J| \approx 4\beta S_{ab} \propto S_{ab}^2 \quad (3.3)$$

De esta forma, cuanto mayor sea el valor de  $S_{ab}$ , más importante será la interacción antiferromagnética.

Si los iones metálicos poseen más de un electrón desapareado, los parámetros  $J$  experimentales se descomponen en suma de contribuciones individuales,  $J_{\mu\nu}$ , implicando cada par de orbitales magnéticos causantes del fenómeno de intercambio magnético<sup>50,52-54</sup>.

$$J = (1/n_A n_B) \sum_{\mu=1}^{n_A} \sum_{\nu=1}^{n_B} J_{\mu\nu} \quad (3.4)$$

donde  $n_A$  y  $n_B$  son el número de electrones desapareados asociados con los iones metálicos A y B, respectivamente. Esta ecuación muestra que la interacción

### Capítulo 3

antiferromagnética no está descrita apropiadamente por  $J$ , sí, en cambio, por  $n_A n_B J$ . Así, en compuestos dinucleares de níquel(II) y bupirimidina como ligando puente<sup>55</sup> tenemos interacciones donde  $J$  toma valores del orden de  $-13 \text{ cm}^{-1}$ . De este modo tendríamos que este valor vendría como suma de diferentes contribuciones:

$$n_A n_B J(\text{Ni}^{\text{II}} - \text{Ni}^{\text{II}}) = J_{x^2-y^2/x^2-y^2} + J_{z^2/z^2} + 2J_{x^2-y^2/z^2} = -52 \text{ cm}^{-1} \quad (3.5)$$

Teniendo en cuenta la forma de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ , y la densidad electrónica que muestran en el plano de interacción tendremos que, según la relación existente entre  $J$  y el solapamiento (ecuación (3.3)), que:

$$J_{z^2/z^2} = \frac{1}{3} J_{x^2-y^2/x^2-y^2} \quad (3.6)$$

$$\frac{4}{3} J_{x^2-y^2/x^2-y^2} + 2J_{x^2-y^2/z^2} = -52 \text{ cm}^{-1} \quad (3.7)$$

Por otra parte en el respectivo dinuclear de cobre(II) (compuesto 3) tendremos que:

$$J(\text{Cu}^{\text{II}} - \text{Cu}^{\text{II}}) = J_{x^2-y^2/x^2-y^2} = -159 \text{ cm}^{-1} \quad (3.8)$$

Por lo que podemos llegar a la conclusión de que  $J_{x^2-y^2/z^2}$ , que por ser un término que engloba a diferentes orbitales magnéticos, es de carácter ferromagnético. Así, el valor estimado para el término  $J_{x^2-y^2/z^2}$  es de  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor, no será exactamente el real, puesto que los valores  $J_{ij}$  no son iguales para compuestos de níquel(II) y para los de cobre(II), debido a la diferente energía y difusividad de los orbitales de estos iones metálicos. A pesar de ello, si que tenemos una buena estimación del orden de magnitud del término  $J_{x^2-y^2/z^2}$ , que nos indicará la interacción ferromagnética (unos  $80 \text{ cm}^{-1}$ ) que presentará un compuesto dinuclear bupirimidina-cobre(II) en que uno de los iones cobre(II) sufra una distorsión Jahn-Teller de compresión tal que su orbital magnético únicamente sea el  $d_{z^2}$ . Es de esperar que en este caso el valor de  $J$  sea algo inferior puesto que en esta distorsión aumentan las distancias Cu-O(oxalato).

Del mismo modo podemos comparar dos compuestos heterodinucleares, uno de cobre(II) y manganeso(III), y otro de cobre(II) y cromo(III). En ambos compuestos sólo existen contribuciones ferromagnéticas a la constante  $J$ . Así, en compuestos con derivados oxima como ligandos puentes se han encontrado



### Capítulo 3

interacciones ferromagnéticas<sup>56-58</sup>, tomando la constante  $J$  los valores de 52 y 25  $\text{cm}^{-1}$ . Según la ecuación (3.4) tendremos que:

$$J(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}) = 1/4 \left( J_{x^2-y^2/xy} + J_{x^2-y^2/xz} + J_{x^2-y^2/yz} + J_{x^2-y^2/z^2} \right) = 52\text{cm}^{-1}$$

$$J(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}) = 1/3 \left( J_{x^2-y^2/xy} + J_{x^2-y^2/xz} + J_{x^2-y^2/yz} \right) = 25\text{cm}^{-1}$$

De estas dos ecuaciones llegamos a que  $J_{x^2-y^2/z^2}$  toma un valor de 130  $\text{cm}^{-1}$ . Este valor es superior al encontrado anteriormente en los compuestos de bupirimidina, ello es debido a que los ligandos oxima presentan un camino de intercambio menor. Pero, en cualquier caso, lo interesante es observar que, al igual que con los compuestos con bupirimidina, el término ferromagnético puede ser relativamente importante, llevando, en aquellos casos en que sólo existen contribuciones ferromagnéticas, a fuertes interacciones de la mencionada naturaleza.

### 3.5. Conclusiones.

A la luz de estos resultados, dos cuestiones cabría comentar:

- Un control del efecto Jahn-Teller podría ser una buena estrategia para lograr interacciones ferromagnéticas entre iones cobre(II), aunque, desafortunadamente, esto no resulta un trabajo fácil.
- La identificación del factor estructural responsable de que los dos compuestos estudiados presenten diferentes estructuras resulta ser bastante importante. El comparar ambas estructuras sugiere que el diferente papel desempeñado por el grupo sulfato sería la causa de este fenómeno. De hecho, en el compuesto 4, el estructuralmente anómalo, el grupo sulfato, mediante la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua que ocupan las posiciones axiales de los entornos de coordinación de los iones cobre(II), actúa de puente entre los dos metálicos de la entidad molecular. Podemos decir que, por equivalencia visual, el grupo sulfato es como el asa de una cesta (molécula). Esta formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua de diferentes iones metálicos obliga a que el grupo sulfato tome una posición espacial específica, que, muy probablemente, se traduce en una modificación de la posición espacial de las moléculas de agua apicales de uno de los iones metálicos, provocándose una distorsión Jahn-Teller de compresión.

### Capítulo 3

- El factor que puede jugar el contraión en la estrategia para diseñar diferentes isómeros de un compuesto<sup>47</sup> y, como consecuencia, obtener diferentes comportamientos magnéticos.

### Capítulo 3

## Bibliografía

- 1 Felthouse, T. R.; Laskowski, E. J.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1077.
- 2 Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 368.
- 3 Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M., *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.
- 4 Verdaguer, M.; Julve, M.; Michalowicz, A.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2624.
- 5 Pei, Y.; Journaux, Y.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 100.
- 6 Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4500.
- 7 Gleizes, A.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Real, J. A.; Faus, J.; Solans, X., *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1992, 3209.
- 8 Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiva, N.; Hashimoto, Y.; Okawa, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6974.
- 9 Ohba, M.; Tamaki, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5385.
- 10 Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A., *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 325.
- 11 Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 325.
- 12 Bencini, A.; Benelli, C.; Fabretti, A. C.; Franchini, G.; Gatteschi, D., *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1063.
- 13 Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 439.
- 14 Pei, Y.; Journaux, Y.; Kahn, O.; Dei, A.; Gatteschi, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1300.
- 15 Lloret, F.; Journaux, Y.; Julve, M., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3967.
- 16 Zhang, Z. Y.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Hao, S. Q.; Yao, X. K.; Wang, G. L., *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **173**, 201.
- 17 Ribas, J.; Diaz, C.; Costa, R.; Journaux, Y.; Mathonière, C.; Kahn, O.; Gleizes, A., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 2042.
- 18 Fabretti, A. C.; Giusti, A.; Albano, V. G.; Castellari, C.; Gatteschi, D.; Sessoli, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 2133.
- 19 Ribas, J.; García, A.; Costa, R.; Monfort, M.; Alvarez, S.; Zanchini, C.; Solans, X.; Domenech, M. V., *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 841.
- 20 Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Costa, R.; Solans, X., *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2627.
- 21 Benelli, C.; Fabretti, A. C.; Giusti, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 409.
- 22 Costa, R.; Garcia, R.; Ribas, J.; Mallah, T.; Journaux, Y.; Sletten, J.; Solans, X.; Rodríguez, V., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3733.
- 23 Real, J. A.; Mollar, M.; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Philoche-Levisalles, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1483.
- 24 Girerd, J.J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3034.

### Capítulo 3

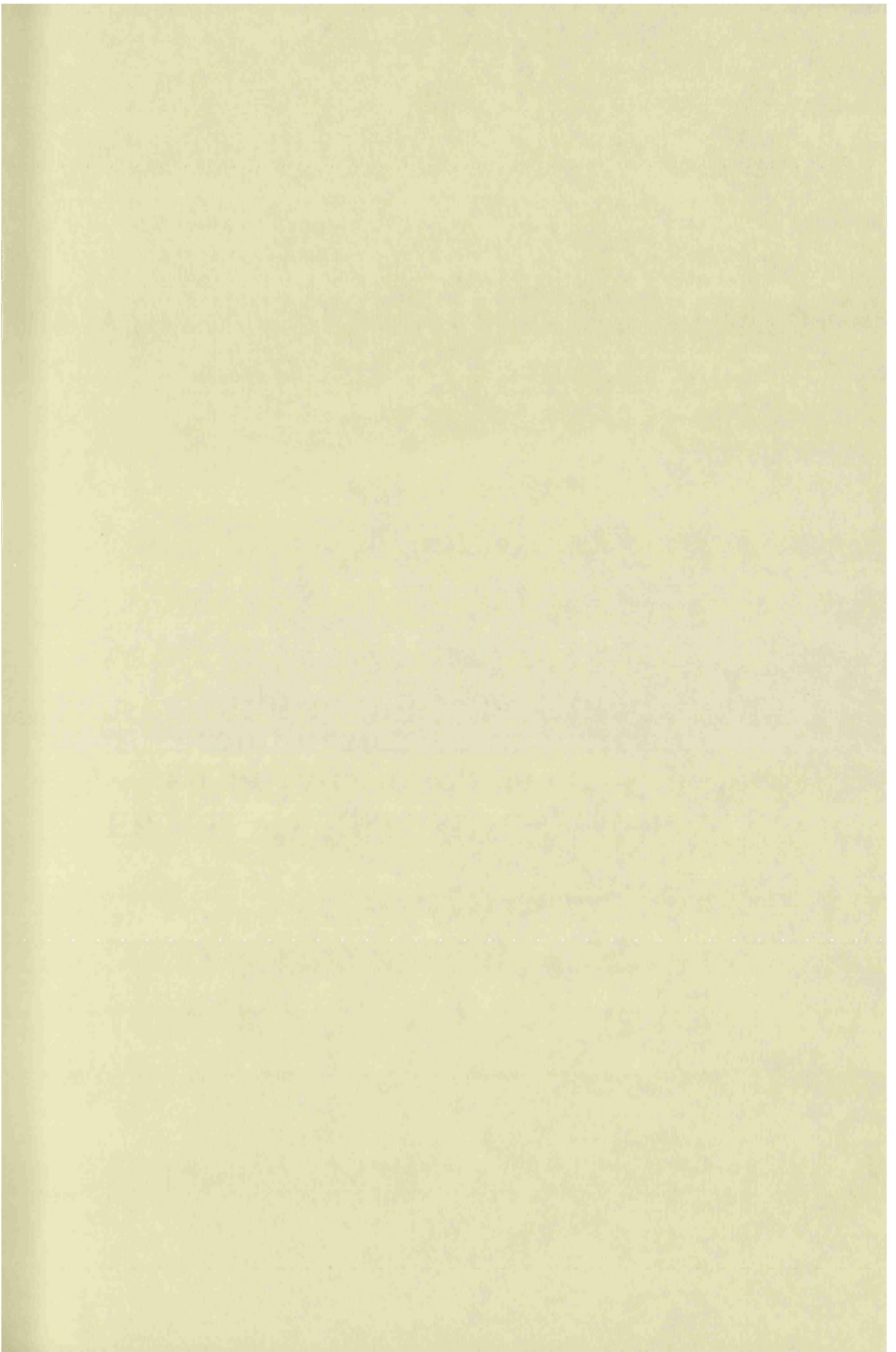
- 25 Chauvel, C.; Girerd, J. J.; Jeannin, Y.; Kahn, O.; Lavigne, G., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3015.
- 26 Veit, R.; Girerd, J.J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y.; El Murr, N., *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4448.
- 27 Gleizes, A.; Verdaguer, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3727.
- 28 Veit, R.; Girerd, J.J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y., *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 4175.
- 29 Vicente, R.; Ribas, J.; Alvarez, S.; Seguí, A.; Solans, X.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4004.
- 30 Okawa, H.; Matsumoto, N.; Koikawa, M.; Takeda, K.; Kida, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1383.
- 31 Journaux, Y.; Lloret, F.; Kahn, O.; Kahn, O., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3048.
- 32 Mitsumi, M.; Wakita, H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2991.
- 33 Brewer, G.; Sinn, E., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4580.
- 34 Julve, M.; De Munno, G.; Bruno, G.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3160.
- 35 Julve, M.; Verdaguer, M.; De Munno, M.; Real, J.A.; Bruno, G., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 795.
- 36 De Munno, G.; Julve, M.; Verdaguer, M.; Bruno, G., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2215.
- 37 De Munno, G.; Julve, M.; Nicoló, F.; Lloret, F.; Faus, J.; Ruíz, R.; Sinn, E., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 613.
- 38 De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J.; caneschi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1175 y sus referencias.
- 39 Girerd, J.J.; Kahn, O.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 274.
- 40 Kahn, O.; Pei, Y.; Journaux, Y., In *Molecular Inorganic Magnetic Materials*, Bruce, D. W., O'Hare, D., Eds.; Wiley: New York, 1992; p. 59.
- 41 De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J., Caneschi, A., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2048.
- 42 Castro, I.; Sletten, J.; Glærum, L.K.; Cano, J.; Lloret, F.; Faus, J.; Julve, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 3207 y sus referencias
- 43 Mealli, C.; Proserpio, D.M., *Computer Aided Composition of Atomic Orbitals (CACAO Program)*, PC version, July 1992; kindly supplied by C. Meally. Ver también: *J. Chem. Educ.*, 1990, **67**, 399.
- 44 Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397.
- 45 Ammeter, J.H.; Bürgi, H.B.; Thiebault, J.C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3686.
- 46 Julve, M.; Verdaguer, M.; Charlot, M.F.; Kahn, O.; Claude, R., *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 5.
- 47 Gütlich, P.; Goodwin, H.A.; Hendrickson, D.N.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 425 y sus referencias.
- 48 Kahn, O.; Briat, B., *J. Chem. Soc. Trans. II*, 1976, **72**, 268.

### Capítulo 3

- 49 Girerd, J.J.; Charlot, M.F.; Kahn, O., *Mol. Phys.*, 1977, **34**, 1063.
- 50 Tola, P.; Kahn, O.; Chauvel, C.; Coudanne, H., *Nouv. J. Chim*, 1977, **1**, 467.
- 51 Tesis Y. Journaux, *Symétrie Orbitale et Magnétisme Moléculaire*, 1985, p.27.; Kahn, O., *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., 1993, p.190.
- 52 Kahn, O., *Struct. Bonding (Berlin)*, 1987, **68**, 89.
- 53 Kahn, O.; Tola, P.; Coudanne, H., *Chem. Phys.*, 1979, **42**, 355.
- 54 Lambert, S. L.; Clifford, L. S.; Gagné, R. R.; Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 68.
- 55 De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Derory, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1179.
- 56 Ruiz, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Muñoz, M. C.; Bois, C., *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **19**, 179.
- 57 Lloret, F.; Ruiz, R.; Julve, M.; Faus, J.; Journaux, Y.; Castro, I.; Verdager, M., *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 1150.
- 58 Zhong, Z. J.; Okawa, H.; Matsumoto, N.; Sakiyama, H.; Kyda, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 497.

# Capítulo 4

Efectos de distorsiones estructurales  
en la interacción magnética de  
compuestos binucleares de  
bipirimidina de cobre(II).



#### 4.1. Introducción.

En el capítulo 3 hemos indicado que ha existido un gran interés en la interacción magnética a través del ligando 2,2'-bipirimidina, bpm o bipym, por lo que existe una bibliografía sobre compuestos donde la bipirimidina actúa de puente entre dos centros metálicos paramagnéticos<sup>1-9</sup>. Para estudiar ciertos matices, ya sean de carácter electrónico o estructural, que pueden afectar a la interacción entre centros paramagnéticos, escogeremos los sistemas más sencillos que existen: dinucleares de cobre, con la ventaja que proporciona la respetable cantidad de información estructural y magnética existente.

#### 4.2. Estructura de $[\text{Cu}(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) y $[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (6).

En nuestro laboratorio se ha llevado a cabo la síntesis de diferentes compuestos homodinucleares con bipirimidina puente. En esta tesis hemos sintetizado un monómero con bipirimidina y escuarato como ligandos<sup>8</sup>,  $[\text{Cu}(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (5), cuya estructura se muestra en la figura 4.1. Modificando las condiciones de la síntesis se consiguió obtener el correspondiente dinuclear<sup>8</sup>,  $[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ , (6), donde el escuarato actúa de ligando periférico y la bipirimidina de ligando puente. Su estructura se muestra en la figura 4.2. En el volumen II podemos encontrar las síntesis de estos compuestos (apéndice 4, página 5), más información estructural (Artículo 7, apéndice 6).

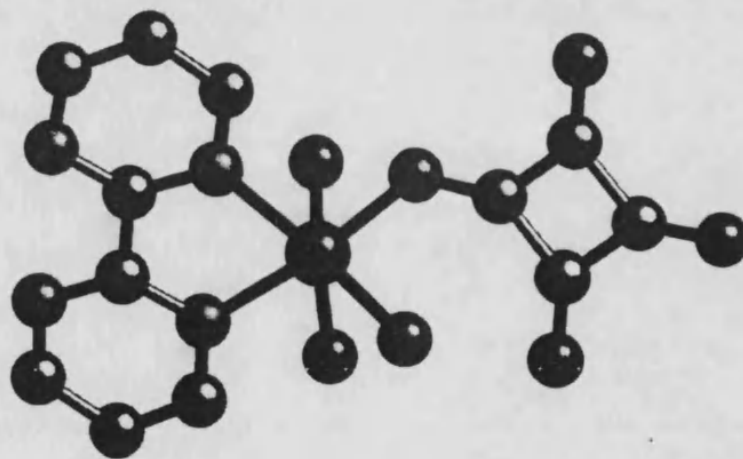


Figura 4.1. Estructura molecular del complejo 5.

Los compuestos 5 y 6 presentan estructuras similares a la de otros compuestos de cobre(II) y bipirimidina<sup>1, 2, 5, 6, 9</sup>. El ion metálico se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado, con la distancia metal-ligando(axial) (Cu-O:



2.372 y 2.442 Å para 5, y, 2.257 y 2.428 Å para 6) es mayor que la metal-ligando(ecuatorial) (Cu-N: 2.019 y 2.036 Å para 5, y, 2.052 y 2.088 Å para 6; Cu-O: 1.953 y 1.961 Å para 5, y, 1.922 y 1.999 Å para 6), como es habitual en este tipo de coordinación, debido a un efecto Jahn-Teller. El plano ecuatorial es casi coplanar con el plano del ligando bupirimidina (11.4°); las distancias del átomo de cobre a los nitrógenos de la bupirimidina presentan valores similares a los que presentan otros compuestos de la bibliografía.

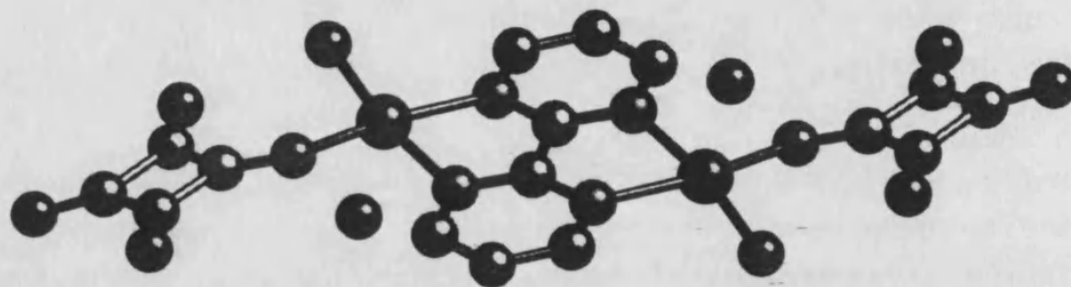


Figura 4.2. Estructura molecular del complejo 6.

El entorno de coordinación del ion cobre(II) en los compuestos dinucleares con bupirimidina puente<sup>1-9</sup> presenta algunas diferencias estructurales que se resumen en: las distancias entre el ion metálico y los átomos de nitrógeno de la bupirimidina,  $d_{Cu-N}$  (2.01 a 2.07 Å); la distancia que separa al ion metálico de su plano basal,  $h_M$  (0 a 0.187 Å); la distancia entre el ion metálico y el átomo que ocupa la posición axial del entorno de coordinación metálico,  $d_{Cu-L_{ax}}$ ; la distancia intermetálica,  $d_{Cu-Cu}$  (5.371 a 5.545 Å); y, el ángulo que forman el plano del ligando bupirimidina y el plano basal del átomo de cobre (deformación de silla),  $\gamma$  (0.6 a 14.4°). Una descripción gráfica de alguna de estas variables se muestran en la figura 4.4.

Más información y una mejor descripción estructural la podemos encontrar en el artículo 7 del apéndice 6 (volumen II).

### 4.3. Propiedades magnéticas.

La susceptibilidad magnética molar del compuesto **6** en función de la temperatura fue medida y el ajuste teórico con la ley de Bleaney-Bowers se muestran en la figura 4.3. La curva de  $\chi_M$  vs T presenta un máximo a unos 115 K, indicando una interacción antiferromagnética entre los iones cobre(II). El resultado obtenido para el desdoblamiento energético singulete-triplete fue el menor conocido para el tipo de estructura presentada por el compuesto **6**<sup>8</sup> ( $g=2.07$ ,  $J=-139\text{ cm}^{-1}$ ).

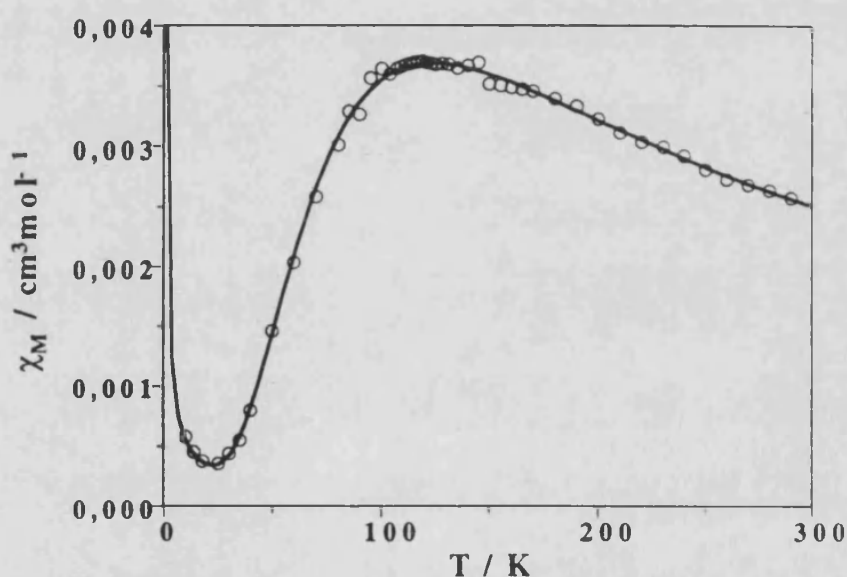


Figura 4.3. Representación gráfica de la susceptibilidad magnética molar del complejo **6** en función de la temperatura. La línea representa a la ecuación que mejor se ajustaban los datos.

### 4.4. Discusión.

Como veremos en un capítulo posterior los ligandos periféricos pueden jugar un papel muy importante en la intensidad del acoplamiento magnético<sup>10</sup>. Para evitar posibles enmascaramientos por la influencia del ligando periférico, nos centraremos únicamente en compuestos que posean ligandos periféricos con el mismo tipo de átomo dador. Una selección de estos compuestos, de sus parámetros estructurales que puedan tener una relación con la interacción magnética y de la constante  $J$ , que gobierna su comportamiento magnético, se muestra en la tabla 4.I.

El valor de  $J$  para los compuestos de la tabla 4.I muestra que existe un acoplamiento antiferromagnético fuerte entre los centros metálicos. Esto es debido al solapamiento existente entre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los átomos de cobre y los

orbitales del ligando bupirimidina, dando muestra de la eficiencia de la vía de canje  $\sigma$  en el plano a través del ligando bupirimidina. Hemos hablado de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de cada uno de los iones metálicos porque son estos los que están presentes en los SOMO's del estado fundamental, ya que las distancias axiales en el átomo de cobre son mayores que las ecuatoriales. Esto se puede observar mediante simples cálculos de Hückel extendido.

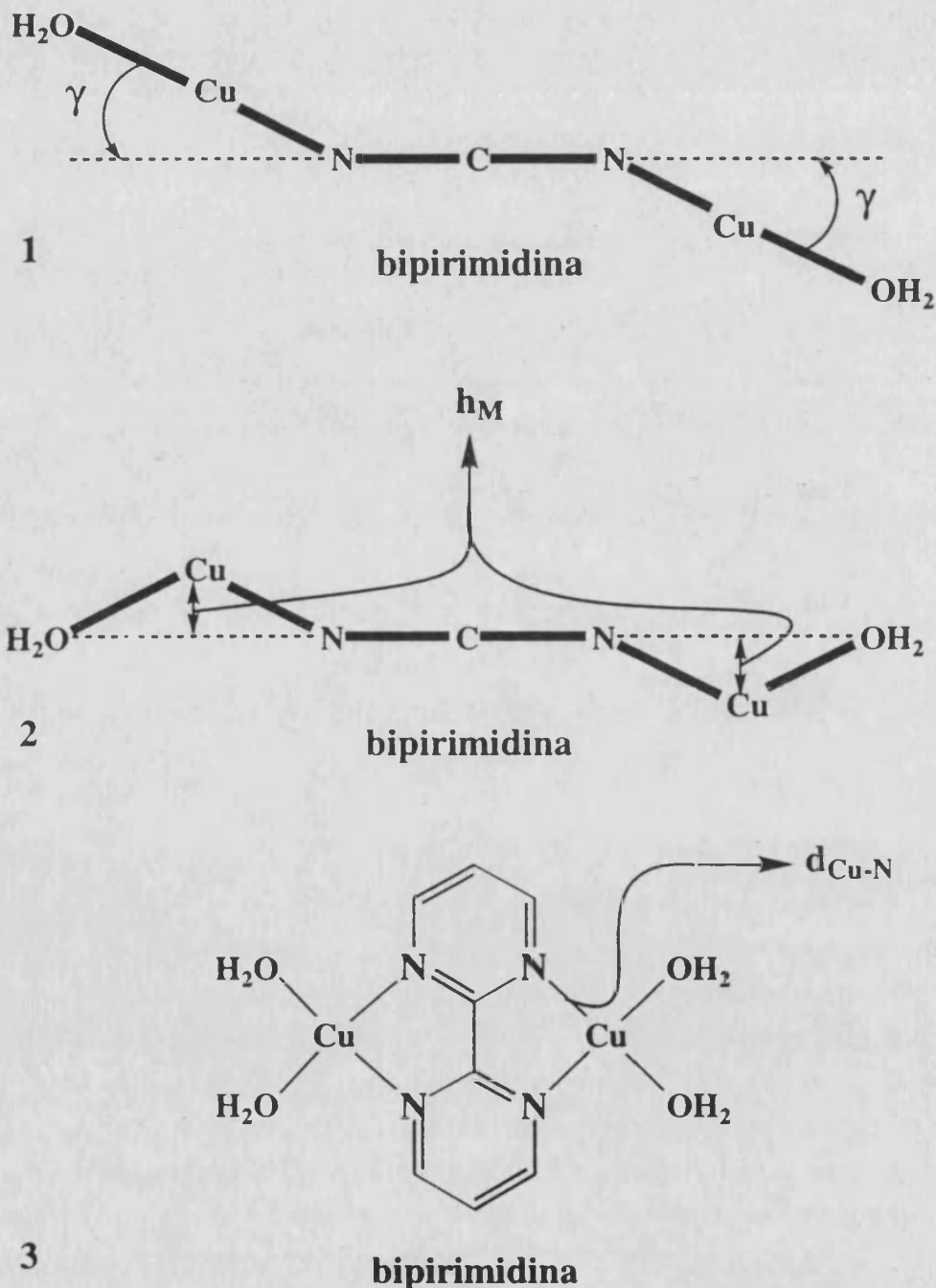


Figura 4.4. Distorsiones estructurales de compuestos dinucleares de cobre(II) con bupirimidina como ligando puente. En 3 se muestra el modelo utilizado para los cálculos HE.

## Capítulo 4

El que exista una relación entre la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , y la distancia intermetálica puede ser más una coincidencia del sistema que una realidad extensible a cualquier sistema. Esta relación tiene sentido sólo cuando un aumento en la distancia implique un mayor número de átomos conformando el camino de intercambio magnético. Habitualmente, son la simetría de la molécula y de los orbitales del ligando, así como las distancias entre el ion metálico y el átomo dador del ligando puente, quienes gobiernan las propiedades magnéticas de un compuesto. Lo anterior es cierto cuando el responsable de la interacción magnética es el mecanismo de superintercambio y no la interacción directa entre los centros paramagnéticos.

**Tabla 4.I.** Selección de datos magneto-estructurales para la familia de compuestos dinucleares de cobre(II) con biperimidina como ligando puente.

Comp.	$d_{\text{Cu-N}}$	$d_{\text{Cu-O}}$	$\gamma$	$h_M$	$d_{\text{Cu-Cu}}$	$-J$	Ref.
6	2.07	1.96	11.4	0.096	5.542	139	8,13
A	2.04	1.97	5.1	0.075	5.456	159	9
B	2.02	1.97	14.4	0.187	5.384	160	6
C	2.01	1.96	3.5	0.021	5.371	191	1,2

Distancias en Å, ángulos en grados y la constante  $J$  en  $\text{cm}^{-1}$ . 6 es el dinuclear presentado en este capítulo, A,  $[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , B,  $[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y C,  $[\text{Cu}_2(\text{bipym})(\text{NO}_3)_4]$ .

Los datos de la tabla 4.I nos muestran que la distancia entre el átomo de cobre y el átomo dador del ligando periférico,  $d_{\text{Cu-O}}$ , es prácticamente invariante en este tipo de compuesto. En cambio, existe una variación significativa en los valores de  $d_{\text{Cu-N}}$ , y, al mismo tiempo, que esta tiene una tendencia con respecto al valor de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ . También se observan cambios importantes en los parámetros estructurales  $h_M$  y  $\gamma$ , pero no se encuentra una relación clara con  $J$ .

Un trabajo similar al que hemos llevado a cabo ya fue realizado por Alvarez *et al.*<sup>11</sup> para una familia de dinucleares de cobre y oxalato.

### 4.4.1. Estudio de la interacción magnética mediante orbitales moleculares.

Para analizar la influencia de los parámetros estructurales antes mencionados no hemos apoyado en los resultados de cálculos de Hückel extendido para el modelo  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{bipym})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , en el cual la estructura central se ha

modelizado a un promedio de las encontradas experimentalmente, los ligandos periféricos se han sustituido por aguas y el entorno de coordinación del átomo de cobre está formado por 4 átomos con una disposición de plano cuadrado o pseudo-plano cuadrado, según el caso.

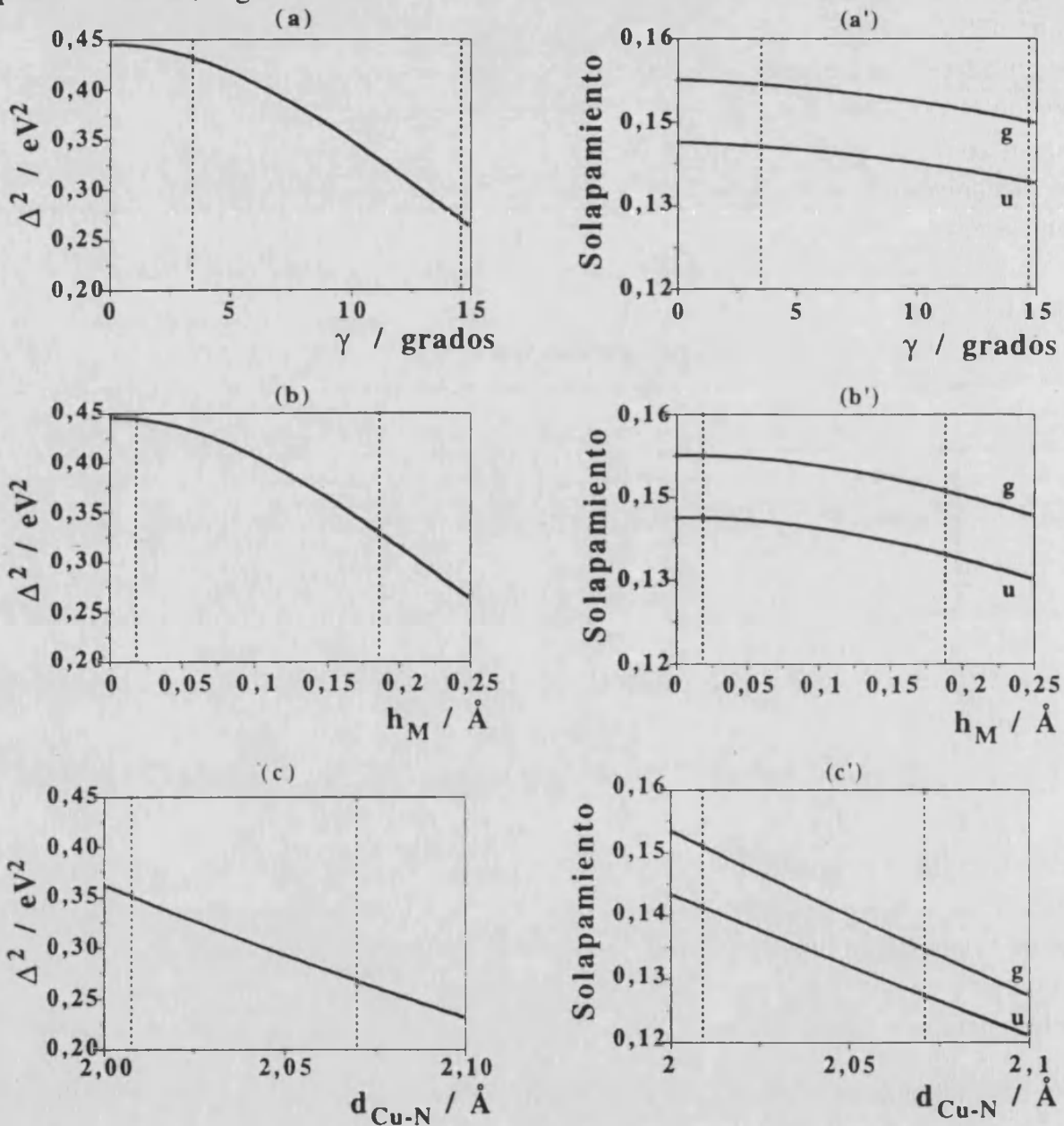
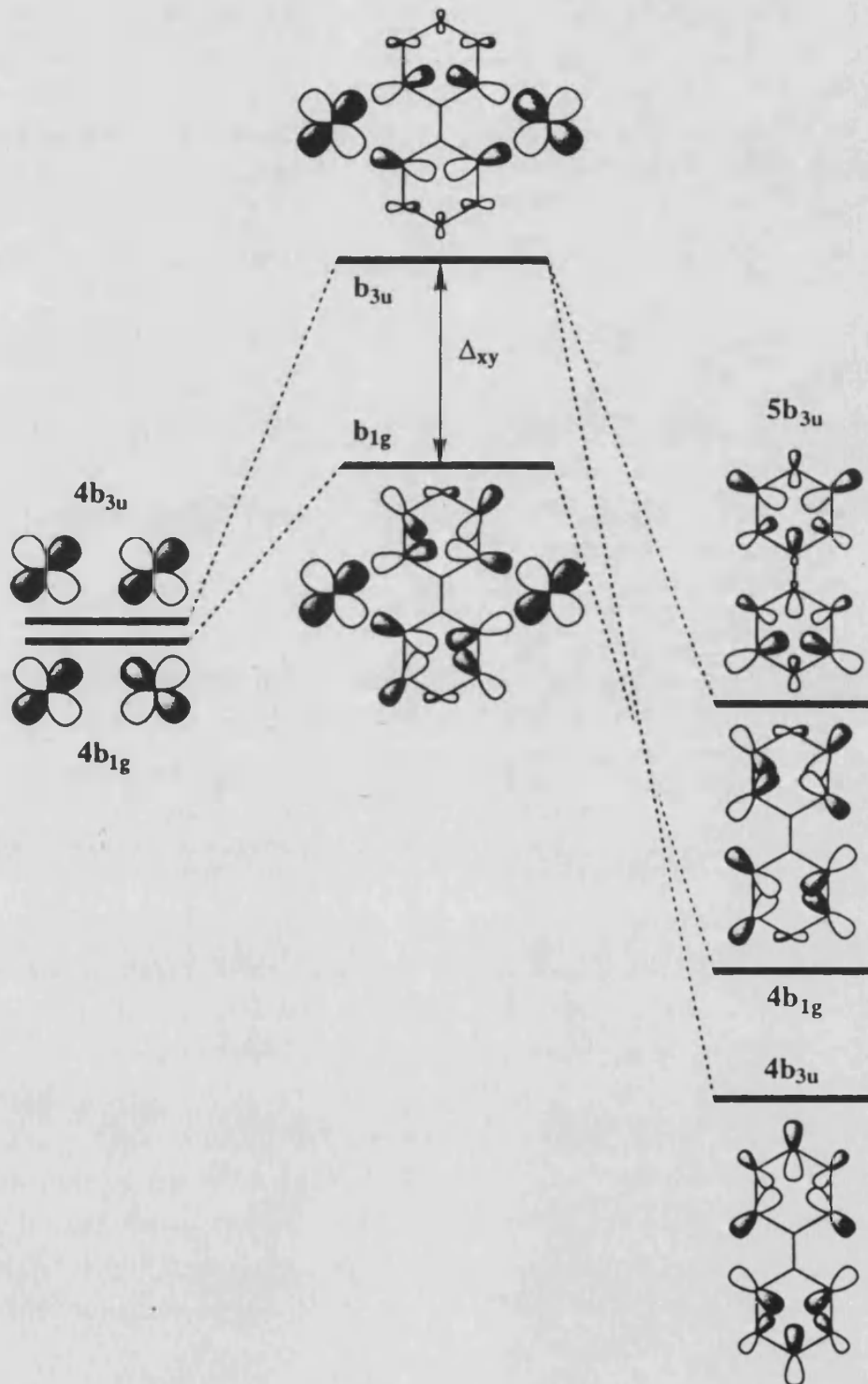


Figura 4.5. Variación de  $\Delta^2_{xy}$  en función de (a)  $\gamma$  ( $d_{\text{Cu-N}} = 2.0$  y  $h_M = 0$ ), (b)  $h_M$  ( $d_{\text{Cu-N}} = 2.0$  y  $\gamma = 0$ ) y (c)  $d_{\text{Cu-N}}$  ( $\gamma = 0$  y  $h_M = 0$ ). Las gráficas (a'), (b') y (c') muestran la variación del solapamiento de orbitales del fragmento metálico que constituyen los SOMO's con los del ligando puente en función de los mismos parámetros estructurales. Las letras g y u indican los solapamientos  $\langle 4b_{1g}/4b_{1g} \rangle$  y  $\langle 4b_{3u}/5b_{3u} \rangle$ . Las líneas discontinuas muestran el intervalo experimental de los parámetros estructurales de la tabla 4.I.



**Figura 4.6.** Diagrama de interacción para la formación de los SOMO's de la molécula.

Evidentemente los cálculos obtenidos se tienen que analizar bajo un modelo de interacción magnética, que en este caso será el propuesto por Hay *et al.* Como ya conocemos (ver apéndice 2), este modelo se basa en que la diferencia energética

## Capítulo 4

entre SOMO's,  $\Delta^2$ , es responsable directa de la contribución antiferromagnética a la interacción. Por ello, nuestros cálculos se basarán en evaluar  $\Delta^2_{xy}$  (xy puesto que nuestros SOMO's son orbitales mayoritariamente  $d_{x^2-y^2}$  para cada una de las etapas de una distorsión, evaluando que efecto tienen estas en  $\Delta^2_{xy}$ , y su origen.

En la figura 4.5 se muestra la variación de  $\Delta^2_{xy}$  para cada uno de los parámetros,  $d_{Cu-N}$ ,  $h_M$  y  $\gamma$ , dentro del intervalo de los valores experimentales encontrados.

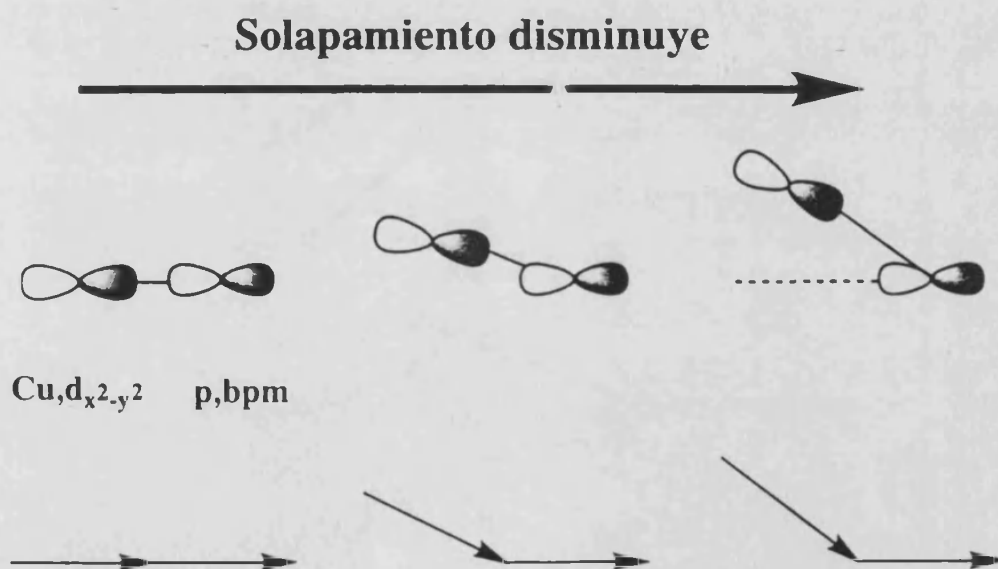
De esta figura se puede concluir que todas las distorsiones actúan sobre el valor de  $J$  de la misma forma, es decir, que todas las distorsiones (al aumentar  $d_{Cu-N}$ ,  $h_M$  o  $\gamma$ ) disminuyen la interacción, de carácter antiferromagnético, en estos compuestos; y que todos estos parámetros afectan en intensidad semejante, aunque probablemente de una forma un poco más importante lo hace  $d_{Cu-N}$ .

De cualquier forma, para asegurarnos de que esto es así, y, al mismo tiempo, entender el porqué de ello, pasaremos a estudiar el tipo de SOMO's que presenta este sistema para su estado fundamental. En la figura 4.6 mostramos un diagrama de interacción con los SOMO's del fragmento formado por los metales y sus ligandos periféricos, los orbitales del ligando puente de simetría adecuada para interactuar con los primeros, y los SOMO's de la molécula completa, que se obtiene de los anteriores.

El diagrama nos muestra que el orbital  $4b_{1g}$  del ligando bupirimidina solapa más con el fragmento metálico correspondiente que el  $5b_{3u}$  (ver figuras a', b' y c'), sin embargo, el orbital  $5b_{3u}$  es energéticamente más próximo al del fragmento que incluye a los iones metálicos que el  $4b_{1g}$ . Este efecto compensaría el anterior y a grosso modo la interacción que proporcionan estos dos ligandos con los  $d_{x^2-y^2}$  de los iones cobre(II) no sería diferente. Pero existe otro orbital del ligando puente que provoca una interacción con la combinación *ungerade* de los orbitales d de los iones cobre(II). Esta ayuda a que la interacción sea mayor en los orbitales de simetría *ungerade* y, por tanto, el SOMO de esta molécula se encuentre más alto energéticamente que el de simetría *gerade*.

Evidentemente, cuando aumentamos la distancia, el solapamiento entre los orbitales combinación de los  $d_{x^2-y^2}$  de los iones metálicos con los del ligando puente debe disminuir, de igual modo que el enlace Cu-N se debilita. Las dos restantes distorsiones actúan de forma distinta. Si nos fijamos en el diagrama de interacción de la figura 4.6 observamos que los orbitales del ligando que

contribuyen a la formación de los SOMO's son de tipo  $\sigma$ , lo cual indica que la densidad electrónica se encontrará mayoritariamente en el plano de la molécula de bupirimidina. Así, debemos esperar que la mayor interacción, mayor solapamiento y, por tanto, mayor  $\Delta_{xy}$  se dé cuando el fragmento metálico (ion metálico y ligandos periféricos) se encuentren en el mismo plano de la bupirimidina, puesto que en este caso su mayor densidad electrónica también estará situada en este plano. Si sacamos el ion metálico del plano de la molécula la densidad electrónica deja de estar bien direccionada hacia la densidad electrónica del nitrógeno, y, en consecuencia, el solapamiento disminuye (ver figura 4.7). Es de esperar que valores pequeños de  $\gamma$  y  $h_M$  afecten poco al solapamiento y a  $\Delta_{xy}$ , pero cuando estos aumentan su influencia se hace más notoria. Debemos pensar que el solapamiento se puede entender como el producto escalar de dos vectores, donde cada uno representa el signo y dirección que toma la densidad electrónica. De este modo, debemos de encontrar una variación con el coseno del ángulo en que se desvía el plano en que se encuentra el ion metálico respecto al del plano del ligando bupirimidina. Este tipo de variación justifica el tipo de curvas observadas para el solapamiento con las distorsiones  $\gamma$  y  $h_M$ .



**Figura 4.7.** Esquema que muestra la disminución del solapamiento entre el orbital  $d_{x^2-y^2}$  del átomo de cobre y los orbitales p( $\sigma$ ) de los átomos de nitrógeno del ligando bupirimidina. Vista paralela al plano de la molécula de bupirimidina.

Los resultados obtenidos indican que cualitativamente se puede dar una explicación factible para los datos magneto-estructurales de la tabla 4.I. Además, de este estudio simple parece inferirse que, dentro de los intervalos experimentales, los tres tipos de distorsiones influyen aproximadamente con la misma intensidad<sup>8</sup>.



Debemos de tener en cuenta que la última afirmación no es concluyente puesto que trabajamos con un método de cálculo muy aproximado. Los valores experimentales parecen mostrar que la distancia  $d_{\text{Cu-N}}$  predomina en su influencia sobre la constante  $J$  y que las otras dos distorsiones afinan el valor de la constante magnética. Así, los compuesto **6** y **C** presentan los mayores y menores valores de  $d_{\text{Cu-N}}$ ,  $\gamma$  y  $h_M$ , respectivamente, por lo que la interacción magnética es más débil en el primero que en el último. La magnitud de acoplamiento magnético en los compuestos **A** y **B** es semejante, a pesar de que el primero presenta un valor de  $d_{\text{Cu-N}}$  mayor que el otro; pero, en realidad es compensado porque las distorsiones  $\gamma$  y  $h_M$  son mucho menores en el compuesto **A** que en el **B**. Digamos que cada parámetro ha jugado su papel en sentido opuesto al resto equilibrándose entre ellos la influencia que ejercen sobre el acoplamiento magnético.

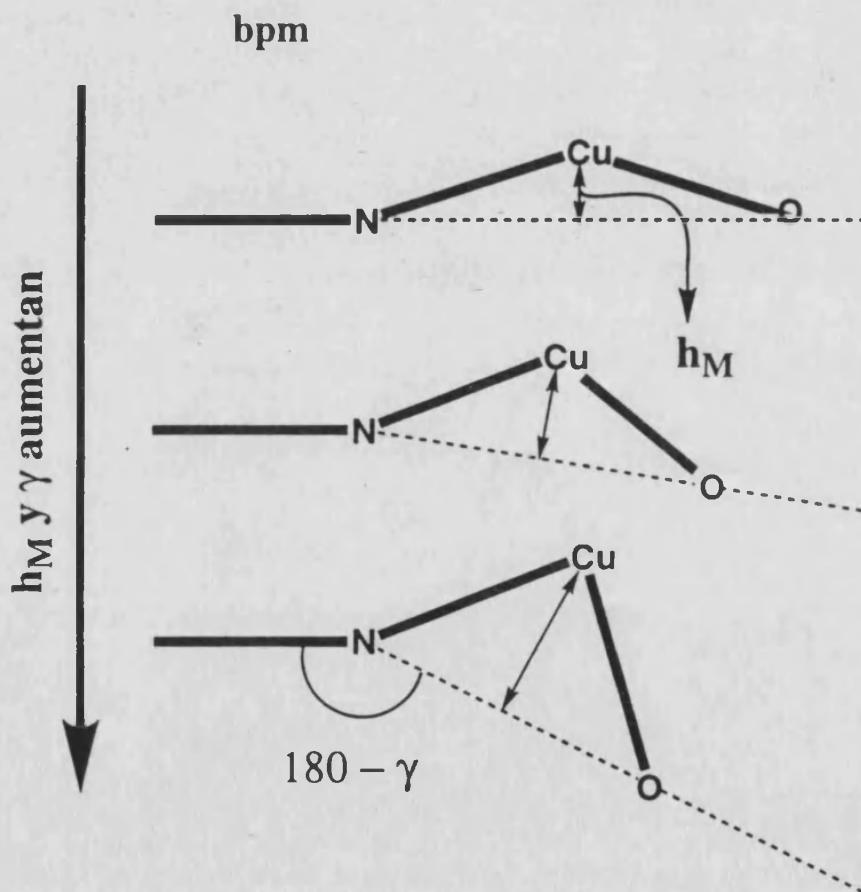


Figura 4.8. Correlación entre  $h_M$  y  $\gamma$ .

Es interesante anotar que en un estudio paralelo sobre dinucleares de cobre(II)-oxalato y apoyándonos tanto en datos experimentales como en cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad, concluimos que existe una correlación entre los parámetros de distorsión  $\gamma$  y  $h_M$ <sup>12</sup>. En los complejos con

#### Capítulo 4

bipirimidina se encuentra la misma correlación (ver tabla 4.I). Esta relaciona ambos parámetros de forma que cuando uno aumenta el otro también. Atendiendo a la figura 4.4 una distorsión se opone a la otra de modo que se intenta mantener al ion metálico cerca del plano de la molécula (ver figura 4.8). De tal forma, que un correcto estudio de la correlación magneto-estructural se debe de llevar a cabo con los dos parámetros estructurales a la par, y no por separado.

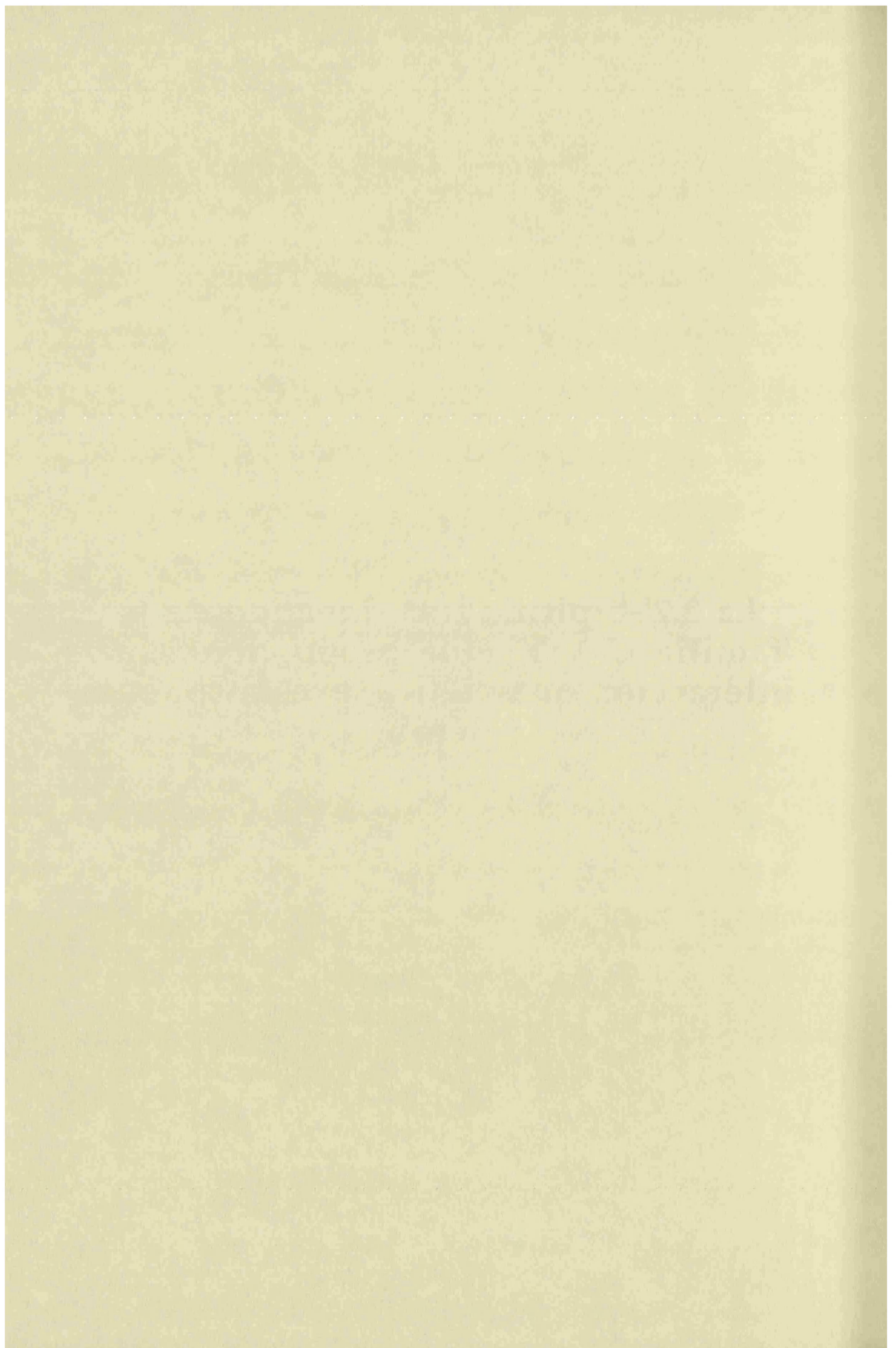
## Capítulo 4

### Bibliografía

- 1 M Julve, G. De Munno, and G. Bruno, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3160.
- 2 G. De Munno and G. Bruno, *Acta Crystallogr.*, 1984, **C40**, 2030.
- 3 E. Andrés, G. De Munno, M. Julve, J. A. Real, and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2169.
- 4 J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, and X. Solans, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2939.
- 5 M. Julve, M. Verdaguer, G. De Munno, J. A. Real, and G. Bruno, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 795.
- 6 I. Castro, J. Sletten, L. K. Glærum, F. Lloret, J. Faus, and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2777.
- 7 G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, and A. Canneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1175.
- 8 I. Castro, J. Sletten, L. K. Glærum, J. Cano, F. Lloret, J. Faus, and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 3207.
- 9 G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, and A. Canneschi, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2048.
- 10 P. Román, C. Guzmán-Miralles, A. Luque, J. I. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3741.
- 11 S. Alvarez, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1990, **22**, 4500.
- 12 J. Cano, E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, enviado.
- 13 Capítulo 3 de esta tesis.

## Capítulo 5

La 2.2'-bipirimidina. Ligando de la familia  $C_2X_2Y_2$  que proporciona una interacción magnética excesivamente débil.



## Capítulo 5

Los compuestos dinucleares de cobre(II) y níquel(II) en los que el ligando puente es uno de los de la familia  $C_2X_2Y_2$  (pudiendo ser X e Y átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre) han sido bastante estudiados desde el punto de vista magnético<sup>1-18</sup>. Esta familia de compuestos ha sido de gran interés para poder entender y delimitar cual es el efecto del ligando puente, y más concretamente los átomos de estos por los que el ion metálico coordina al ligando concreto, en la magnitud del intercambio magnético. Así, Vicente *et al.*<sup>18</sup> intentaron justificar el fuerte acoplamiento magnético existente entre iones metálicos que proporciona el ligando tetratioxalato ( $X=Y=S$ ). Para ello se llevaron a cabo cálculos HE con modelos binucleares de cobre(II) con diferentes ligandos de la familia  $C_2X_2Y_2$  (figura 5.1) actuando de puentes. Los resultados, basados en el modelo de Hay *et al.*<sup>19</sup>, mostraron que el desdoblamiento energético de los SOMO's, y en consecuencia la interacción magnética, aumentaba a medida que sustituíamos los átomos dadores oxígeno del ligando oxalato por nitrógenos (oxamatos, oxamidatos y tetraoxamato) y, luego, por átomos de azufre (ditióxalato, ditióxamidato y tetratioxalato). Esto se entendía en virtud de un mayor solapamiento entre orbitales magnéticos o entre orbitales  $d_{x^2-y^2}$  del ion cobre(II) y el ligando  $C_2X_2Y_2$ . Pero experimentalmente no es esto lo que ocurre exactamente. Los compuestos donde el ligando puente es la 2,2'-bipirimidina (con  $X=Y=N$ ) la interacción magnética es más débil que cualquiera de los casos donde el ligando puente es cualquier otro de la misma familia. Hemos estado hablando del ligando tetraoxamato. Esto indica que no se ha mantenido la aromaticidad del ligando, ya que se han utilizado hidrógenos como sustituyentes en los átomos de nitrógeno. Es presumible que verdaderamente exista un solapamiento mayor entre los orbitales  $\sigma$  de este ligando y los  $d_{x^2-y^2}$  del átomo de cobre y, por consiguiente, que la aromaticidad del anillo debe de jugar un papel primordial en la magnitud del acoplamiento magnético.

Este fenómeno se ha intentado justificar aduciendo que las energías de los orbitales del ligando 2, 2'-bipirimidina que contribuyen a la formación de los SOMO's son más profundos energéticamente que los correspondientes orbitales de los otros ligandos. Si realizamos un cálculo de Hückel vemos que los orbitales mencionados poseen una energía intermedia para el ligando 2,2'-bipirimidina con respecto al del resto de los ligandos.

Nuestra intención va a ser dar sentido al fenómeno que hemos comentado, pero como veremos es una árdua tarea. Por ello, sólo mostraremos los primeros resultados que parecen apuntar hacia la posible comprensión del fenómeno, pero como veremos, nos indican que debemos seguir profundizando en el tema.

## Capítulo 5

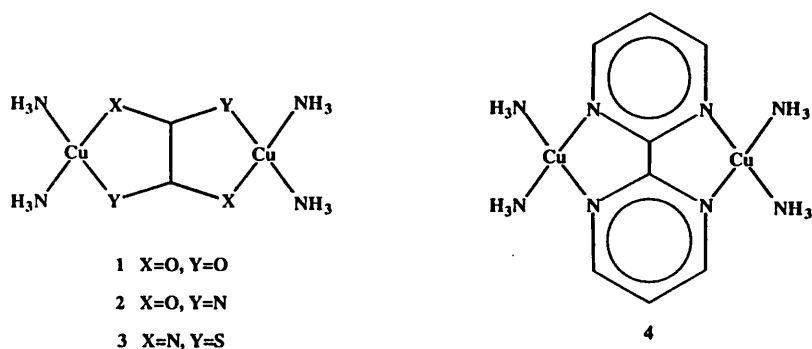


Figura 5.1. Modelos utilizados para los cálculos.

Con el fin de intentar comprender la tendencia en las interacciones magnéticas encontrada en esta serie de compuestos hemos llevado a cabo cálculos ab initio ROHF y UHF sobre los modelos de la figura 5.1. Los modelos se han construido utilizando promedios de los parámetros estructurales encontrados en las estructuras de los correspondientes compuestos de los cuales derivan. Hemos realizado el estudio sobre los sistemas: (1) donde X=Y=O (oxalato), (2) X=O e Y=N (trans-oxamidato), (3) X=N e Y=S (ditioxamidato) y (4) X=Y=N (2,2'-bipirimidina). En los casos en que algún átomo dador es nitrógeno el sustituyente que le acompaña es un hidrógeno en el modelo de cálculo, y en el sistema 4 se ha tomado el ligando puente completo modelizado, de forma que no se pierda la aromaticidad del ligando. Los ligandos terminales han sido simulados con amoníacos.

Los resultados de los cálculos se analizarán en función de la diferencia energética de los SOMO's para cada modelo. Como veremos más adelante con más detalle en el capítulo 7 y el apéndice 3, los cálculos ROHF pueden ser de gran utilidad en el uso del modelo de Hay *et al.* para la comprensión de la magnitud de la interacción magnética. Estos cálculos también nos proporcionarán las densidades de espín que acompañan a cada átomo de la molécula. Estas densidades, por la naturaleza del cálculo, en realidad, nos proporciona la deslocalización electrónica de los SOMO's y no las correctas densidades de espín.

Con la idea de intentar encontrar una posible relación entre las densidades de espín atómicas con la magnitud de la interacción magnética realizamos cálculos UHF, que permiten que existan densidades tanto positivas como negativas, ya que considera el efecto de la polarización de espín, aunque es verdad que de forma

## Capítulo 5

excesiva. De cualquier modo, si que nos darán idea de si existe una relación entre los parámetros anteriormente mencionados.

En la tabla 5.I se muestran las energías encontradas de los SOMO's y la diferencia energética entre estos,  $\Delta_{xy}$ , encontradas para cada uno de los modelos. Los resultados muestran una disminución de  $\Delta_{xy}$  a lo largo de la serie 3, 2, 1, 4, al igual que ocurre con los valores de la constante magnética experimental encontrados para los compuestos mencionados. Parece que existe un buen acuerdo entre los datos experimentales y los de ROHF.

Tabla 5.I.  $\Delta_{xy}$  obtenidos mediante cálculos ROHF.

Modelo	E(simétrico)	E(antisimétrico)	$\Delta_{xy}$
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 1	0.10014	0.09320	6.94
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2	0.11620	0.10870	7.50
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , 3	0.10294	0.09498	7.96
bipym, 4	-0.07385	-0.07860	4.75

Energías en hartrees y  $\Delta_{xy}$  en mhartrees.

Analicemos estos datos a partir de las densidades de espín atómicas, que corresponden a la diferencia entre electrones  $\alpha$  y  $\beta$  que pertenecen a un átomo concreto. En la tabla 5.II. se muestran las densidades de espín atómicas, así como la relación  $\rho_{\text{espín}}$ , que representa al cociente  $\rho_{\text{Cu}}/\rho_{\text{L}}$ , donde  $\rho_{\text{L}}$  representa la densidad de espín en el camino de canje, es decir, equivale al doble de la suma de  $\rho_{\text{X}}$ ,  $\rho_{\text{Y}}$  y  $\rho_{\text{C}}$ . Se observa que existe una deslocalización mayor al pasar de oxalato a oxamidato y a ditioamidato, con lo cual podríamos pensar que la interacción magnética debería aumentar en este sentido, como así ocurre en la realidad. Pero el modelo 4 (bipym), según los datos de la tabla 5.II, correspondería a una situación intermedia. Esto estaría de acuerdo con el solapamiento encontrado entre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  del ión metálico y los orbitales del ligando que ayudan a formar los SOMO's obtenidos mediante cálculos HE, que dicen que el solapamiento es mayor dependiendo de la electronegatividad de los átomos dadores del ligando puente. Así, este debería aumentar al sustituir dos átomos de oxígeno por dos de nitrógeno y, luego, dos más por nitrógenos, y finalmente dos por dos de azufre, es decir, oxalato, oxamidato, bipirimidina, ditioamidato. Es comprensible puesto que los orbitales de un átomo de azufre son más difusos que los de nitrógeno, y a su vez, que los de oxígeno. En realidad las densidades de espín obtenidas mediante un cálculo ROHF nos está mostrando lo mismo puesto que solapamiento entre orbitales y deslocalización de espín están íntimamente ligadas, por lo tanto es



## Capítulo 5

lógico el resultado mostrado. Verdaderamente lo que ocurre es que no podemos comparar los resultados puesto que la deslocalización de espín es mayor de lo que esperabamos por la interacción magnética ya que la primera viene gobernada exclusivamente por la naturaleza de los átomos dadores de los ligandos y la predisposición de estos a deslocalizar la densidad electrónica, mientras que la interacción magnética viene gobernada por este y otros factores, que cuando no son de gran importancia es únicamente el primero el que gobierna la interacción magnética. Así, ocurre que, cuando estudiamos la influencia en el acoplamiento magnético de las distorsiones estructurales, efecto del ligando terminal y efecto del ligando puente en aquellos que son extremadamente semejantes, oxalato, oxamidato, ditionamidato (aunque en este hay que tomar ya más cuidado) este tipo de análisis es efectivo.

Tabla 5.II. Densidades atómicas calculadas mediante el método *ab initio* ROHF.

Modelo	$\rho_{Cu}$	$\rho_X$	$\rho_Y$	$\rho_C$	$\rho_{espín}$
1	0.9657	0.0074	0.0074	0.0031	53.95
2	0.9622	0.0075	0.0091	0.0044	45.82
3	0.9509	0.0100	0.0135	0.0047	33.72
4	0.9475	0.0096	0.0096	0.0057	38.05

Si estudiamos con detenimiento las densidades de espín atómicas de los modelos 1, 2, 3 y 4 calculadas con cálculos UHF y mostradas en la tabla 5.III podemos concluir que existe una deslocalización de espín de acuerdo con lo que es esperable por el tipo de átomos dadores de los ligandos puentes, a excepción del modelo 4 donde la deslocalización es la mayor encontrada. Esto es debido a que al bupirimidina a parte de poseer cuatro átomos de nitrógeno como dadores la aromaticidad que posee se encarga de favorecer la deslocalización. Del mismo modo que la aromaticidad de este ligando se encarga de favorecer la deslocalización electrónica y de espín, también debe de jugar un papel importante en el acoplamiento magnético entre los iones cobre(II).

Con el cálculo UHF nos encontramos, de nuevo, que existe una concordancia buena en los valores de densidad de espín atómica de los átomos oxígeno, nitrógeno y azufre para los modelos de esta familia, excepto para el modelo 4. En este caso, debido a la aromaticidad de la molécula de bupirimidina existe un importante efecto de polarización de espín que provocará una alternancia de las densidades de espín, lo cual se puede entender mejor mediante la figura 5.2 en la que se muestran las densidades de espín calculadas y el signo de estas. Debido a este mecanismo los

## Capítulo 5

átomos directamente unidos al nitrógeno tienen densidades de signo contrario a este y, en cambio, este posee un valor mayor de la densidad puesto que se refuerza, es por ello que tenemos un valor mayor de la densidad sobre el nitrógeno en el modelo 4 que en el 2 o el 3. El que el átomo directamente coordinado al ion cobre(II) tenga una densidad del mismo sentido que el del propio ion es debido a un efecto importante de deslocalización de espín.

Tabla 5.III. Densidades atómicas calculadas mediante el método *ab initio* UHF.

Modelo	$\rho_{Cu}$	$\rho_X$	$\rho_Y$	$\rho_C$	$\rho_{C/Cu}$
1	0.9717	0.0103	0.0103	-0.0002	-0.0002
2	0.9601	0.0121	0.0073	0.0013	0.0013
3	0.9298	0.0611	0.0080	0.0393	0.0423
4	0.9157	0.0987	0.0987	-0.0885	-0.0966

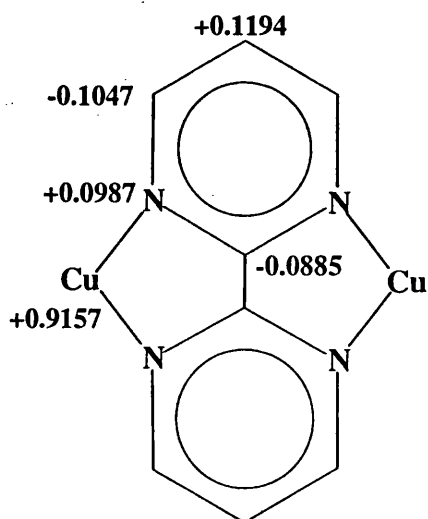
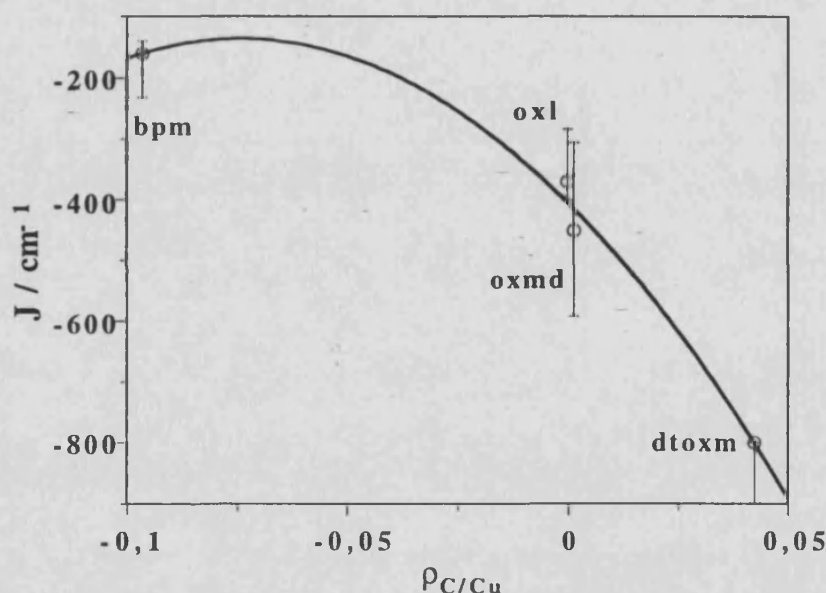


Figura 5.2. Signo de las densidades en el modelo 4.

Las densidades de espín que soportan los átomos de carbono que forman la estructura central de los ligandos puente puede ser tanto positiva como negativa, en función de la competitividad entre la deslocalización y la polarización de espín, debido a que en este átomo juegan un papel importante tanto la deslocalización como la polarización de espín. La deslocalización de espín será más importante cuanto menos electronegativos sean los átomos dadores del ligando puente, tal y como se puso de manifiesto con los cálculos ROHF. Es de esperar que en el oxalato los dos mecanismos pugnen con semejante fuerza o incluso que sea más importante

## Capítulo 5

el mecanismo de polarización de espín. De hecho, los átomos de carbono del oxalato (1) presentan un valor negativo en su densidad de espín, mientras que los átomos de carbono de los modelos oxamidato (2) y ditióxamidato (3) presentan densidades positivas y en orden creciente en consonancia con la disminución de la electronegatividad de los átomos dadores del ligando. En el modelo de bupirimidina (4), la densidad de espín de los átomos de carbono centrales es de signo negativo, debido a la fuerte polarización de espín creada en el anillo aromático, que lleva a una alternancia de signo en las densidades de espín de todos los átomos que conforman el anillo aromático. La conclusión que se puede obtener es que existe una correlación entre las densidades de espín de los átomos de carbono centrales y la interacción magnética, como se indica en la figura 5.3, en donde se representan los valores de  $J$  para los complejos conocidos de oxalato, oxamidato, ditióxamidato y bupirimidina.



**Figura 5.3.** Relación existente entre la constante  $J$  y la relación entre las densidades de espín del carbono central y el ion cobre(II). Los puntos indican el valor promedio experimental y el intervalo de error engloba a los datos experimentales conocidos (oxalato (oxl) (-284 y  $-402 \text{ cm}^{-1}$ ), oxamidato (oxmd) (-295 y  $-592 \text{ cm}^{-1}$ ), ditióxamidato (dtoxm) ( $> 800 \text{ cm}^{-1}$ ) y bupirimidina (bpm) (-232 y  $-139 \text{ cm}^{-1}$ ).

Este resultado parece apuntar que la topología de las densidades de espín atómicas en las moléculas puede ayudar a definir la naturaleza y la magnitud de la interacción magnética. De forma que la alternancia de densidades de espín estabilizarían el estado triplete, disminuyendo así la separación energética entre el singulete y el triplete.

## Capítulo 5

El trabajo es de gran interés y, por ello, continuamos profundizando en ello. El trabajo realizado recientemente con el profesor Alvarez está siendo de gran ayuda para la comprensión de cómo actúan los mecanismos de deslocalización y polarización en sistemas metal-ligando, que luego serán de gran utilidad para intentar encontrar una dependencia entre la topología molecular de espín y el intercambio magnético.

## Capítulo 5

### Bibliografía

<sup>1</sup> 'Referencias de los capítulos 3, 4, 7 y 8.'

<sup>2</sup> A. Bencini, D. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, A. C. Fabretti, and G. C. Franchini, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **86**, 169.

<sup>3</sup> A. Bencini, M. Di Vaira, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, and C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1620.

<sup>4</sup> C. Chauvel, G. J. J., Y. Jeannin, S. Jeannin, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1978, **18**, 3034.

<sup>5</sup> N. F. Curtis, R. N. McCormick, and N. J. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1537.

<sup>6</sup> T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1077.

<sup>7</sup> J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1977, **17**, 3034.

<sup>8</sup> A. Gleizes and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 7373.

<sup>9</sup> J. J. Girerd, O. Kahn, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 274.

<sup>10</sup> A. Gleizes and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3727.

<sup>11</sup> M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, and M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.

<sup>12</sup> M. Julve and O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **76**, L39.

<sup>13</sup> A. Michalowicz, J. J. Girerd, and J. Goulon, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3004.

<sup>14</sup> R. Veit, J. J. Girerd, O. Kahn, F. Robert, Y. Jeannin, and N. El Murr, *Inorg. Chem.*, 1983, **23**, 4484.

<sup>15</sup> M. Verdaguer, M. Julve, A. Michaelowicz, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2624.

<sup>16</sup> M. Verdaguer, A. Gleizes, J. P. Renard, and J. Seiden, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1984, **29**, 5144.

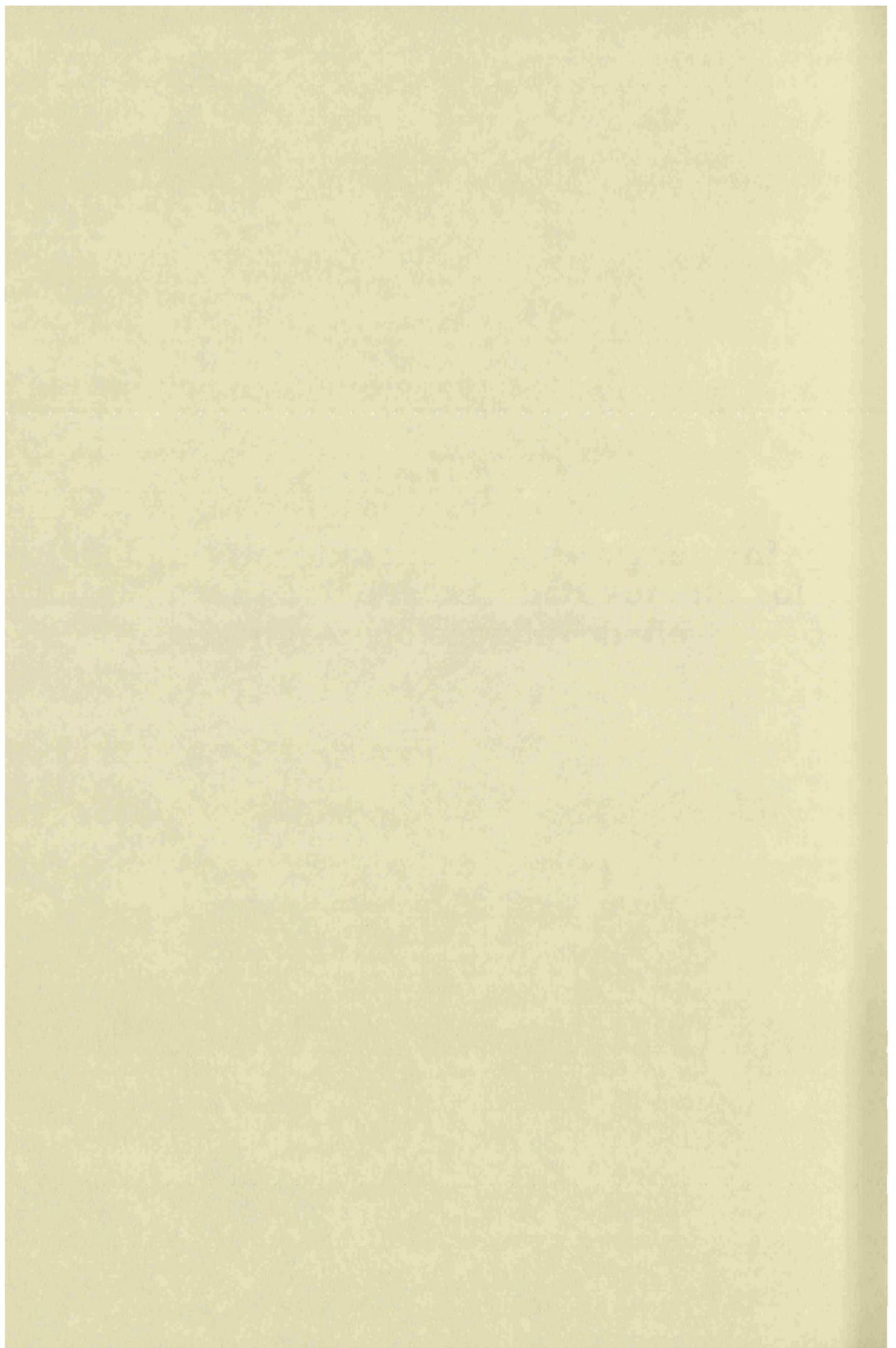
<sup>17</sup> M. Verdaguer, O. Kahn, M. Julve, and A. Gleizes, *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 325.

<sup>18</sup> R. Vicente, J. Ribas, S. Alvarez, A. Segui, X. Solans, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1987, **24**, 4004.

<sup>19</sup> P. J. Hay, J. C. Thiebault, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.

## Capítulo 6

Influencia de la electronegatividad de los átomos dadores del ligando terminal en la interacción magnética.



### 6.1. Introducción.

Durante las últimas dos décadas se han estudiado numerosas correlaciones magneto-estructurales de una forma más o menos profunda. El resultado ha sido que han surgido nuevas ideas para el diseño de compuestos con determinadas propiedades magnéticas. Algunas de estas correlaciones han tenido un doble interés, porque además de dar una clara interpretación de un fenómeno concreto, han contribuido, en parte, al desarrollo de modelos e ideas que dan sentido al magnetismo molecular. De entre estas correlaciones se pueden destacar algunas. Probablemente, la más importante de ellas ha sido la de los bis-hidroxocomplejos de cobre(II)<sup>1</sup>, porque fue la primera que relacionó experimentalmente el valor de la constante de acoplamiento magnético con un parámetro estructural. Poco tiempo después se le dio un sentido a esta correlación mediante el uso de ideas básicas de la teoría de orbitales moleculares<sup>2-5</sup>. Una década después y apoyada en la gran plasticidad que presenta el ion cobre(II) aparece una nueva correlación que relaciona las diferentes disposiciones geométricas adoptadas por los orbitales magnéticos respecto al plano molecular en compuestos dinucleares  $\mu$ -oxalato de cobre(II)<sup>6</sup>. Por la misma causa que en el caso anterior existen una variedad de compuestos  $\mu$ -oxalato de cobre(II) que presentan pequeñas distorsiones, pero que, a pesar de su magnitud, afectan notablemente en el valor de la constante  $J$ <sup>7</sup>. Por último, comentar que existe una correlación en donde no son los cambios estructurales los responsables de diferencias en la magnitud de la interacción magnética. Nos referimos a aquella en que el valor de la constante  $J$  se ve afectada por la naturaleza de los átomos dadores presentes en el ligando puente<sup>8</sup>. Este estudio se llevó a cabo en compuestos dinucleares de cobre(II) con ligandos puentes de la familia del ligando oxalato. Este hecho también lo estudiaron Hodgson *et al*<sup>9</sup> en dinucleares de cobre(II) con dos ligandos metoxo actuando de puente entre los iones metálicos. Estos autores sustituyen progresivamente los hidrógenos del grupo metilo por átomos de cloro, con lo que la densidad electrónica sobre el átomo de oxígeno disminuye. La interacción magnética, experimentalmente, disminuye en este sentido. Hay *et al.*<sup>4</sup> explican este hecho mediante consideraciones energéticas sencillas. Según los autores, aplicando la teoría de perturbaciones, la diferencia energética entre los SOMO's puede expresarse como

$$\epsilon_{AS} - \epsilon_S = \frac{(H_{ld}^{AS})^2}{\epsilon_d^{AS} - \epsilon_l^{AS}} - \frac{(H_{ld}^S)^2}{\epsilon_d^S - \epsilon_l^S} \quad (6.1)$$

donde  $\epsilon_i$  representan la energía de los SOMO's simétrico y antisimétrico del estado triplete,  $H_{ld}^i$  los valores de los elementos de fuera de la diagonal de la matriz del operador hamiltoniano para las dos combinaciones (ecuación (6.2)),  $\epsilon_l^i$ , las energías



## Capítulo 6

de los orbitales de los ligandos puente que forman parte de los SOMO's. En la anterior ecuación se ha supuesto que sólo existe un único orbital de ligando contribuyendo en la formación de los orbitales moleculares simétrico y antisimétrico.

$$H_{ld}^i = \langle \phi_d^i | \hat{H} | \phi_l^i \rangle \quad (6.2)$$

Los autores consideran el caso en que los ligandos sean más electronegativos o, lo que es lo mismo, los orbitales del ligando puente son energéticamente más profundos. Podemos considerar que, en este caso, existe un incremento energético de  $\Delta$  en tales orbitales, de modo que los orbitales del ligando poseen una energía de  $\epsilon_l^S - \Delta$  y  $\epsilon_l^{AS} - \Delta$  ( $\Delta > 0$ ). Así, la ecuación quedaría como

$$\epsilon_{AS} - \epsilon_S = \frac{(H_{AS}')^2}{\epsilon_d^{AS} - \epsilon_l^{AS} + \Delta} - \frac{(H_S')^2}{\epsilon_d^S - \epsilon_l^S + \Delta} \approx \epsilon_{AS} - \epsilon_S - \Delta \left[ \frac{(H_{AS}')^2 - (H_S')^2}{(\epsilon_d^{AS} - \epsilon_l^{AS})(\epsilon_d^S - \epsilon_l^S)} \right] \quad (6.3)$$

ecuación ligeramente diferentes a la que dan los autores, pero idéntica cuando suponemos que  $\epsilon_d^{AS} - \epsilon_l^{AS} \approx \epsilon_d^S - \epsilon_l^S$ . De cualquier forma, esta pequeña divergencia no afecta al razonamiento siguiente. La cantidad entre corchetes es siempre positiva, por lo que  $\epsilon_{AS} - \epsilon_S < \epsilon_{AS} - \epsilon_S$  y "la interacción antiferromagnética disminuye al eliminar densidad electrónica desde los ligandos puentes", es decir, al aumentar la electronegatividad del ligando puente la interacción disminuye.

Si operamos del mismo modo con el ligando terminal, tendremos que, cuando el ligando terminal es más electronegativo, los orbitales del fragmento metálico serán energéticamente más profundos, con lo que la energía de estos será  $\epsilon_d^S - \Delta$  y  $\epsilon_d^{AS} - \Delta$  ( $\Delta > 0$ ). Ahora, la expresión de la diferencia energética entre los orbitales moleculares simétrico y antisimétrico es

$$\epsilon_{AS} - \epsilon_S = \frac{(H_{AS}')^2}{\epsilon_d^{AS} - \epsilon_l^{AS} - \Delta} - \frac{(H_S')^2}{\epsilon_d^S - \epsilon_l^S - \Delta} \approx \epsilon_{AS} - \epsilon_S + \Delta \left[ \frac{(H_{AS}')^2 - (H_S')^2}{(\epsilon_d^{AS} - \epsilon_l^{AS})(\epsilon_d^S - \epsilon_l^S)} \right] \quad (6.4)$$

En este caso,  $\epsilon_{AS} - \epsilon_S > \epsilon_{AS} - \epsilon_S$ , lo que implica que con ligandos terminales más electronegativos la interacción magnética será más importante. Este tipo de razonamiento se ha utilizado bastante por diversos autores llegando a la misma

## Capítulo 6

conclusión. Como podremos ver a lo largo de este capítulo este resultado no se va a corresponder con la realidad, tal como vieron y pusieron de manifiesto Escuer *et al*<sup>10</sup>, por lo que va a ser necesario la realización de un profundo análisis teórico.

Existen ciertos autores<sup>311</sup> que se han interesado en el tema desde un punto de vista teórico, pero, desgraciadamente, no han profundizado en sus investigaciones. Nosotros, interesados en este tipo de fenómenos, recopilamos los datos que se pueden encontrar en la literatura. Una muestra de los datos encontrados aparece en la tabla 6.I6, 12-22.

Como se puede observar en la tabla 6.I, existe una clara relación entre los valores de la constante J y el tipo de átomos dadores de los ligandos periféricos. En todos estos tipos de complejos, si cambiamos los átomos dadores del ligando terminal en la secuencia O, N, Cl, Br aumenta la interacción de carácter antiferromagnético.

Hemos considerado más interesante realizar el estudio sobre la familia de los compuestos dinucleares  $\mu$ -oxalato de Ni(II) en los que el ion metálico es hexacoordinado. La elección del sistema Ni(II)-oxalato para realizar este estudio se debe a varias razones:

a) Las interacciones de canje a través del anión oxalato son bien conocidas y estudiadas. Además, éste es un ligando rígido y, por tanto, mantiene prácticamente inalterado el motivo estructural en la coordinación del ion metálico. En cambio, otros ligandos, como los monoatómicos (X), deben su eficacia en el intercambio magnético al ángulo de enlace  $M\hat{X}M$ , por lo cual es un motivo estructural muy variable y de difícil control.

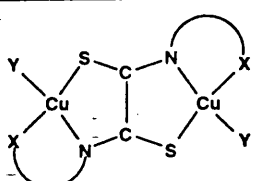
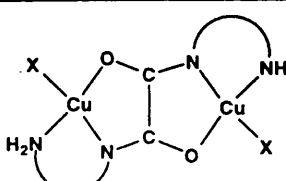
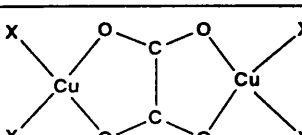
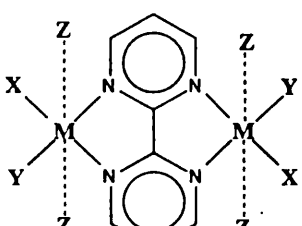
b) El ion níquel(II), en su habitual hexacoordinación, no presenta acoplamiento espín-órbita de primer orden, lo cual permite analizar sus propiedades magnéticas mediante el hamiltoniano de espín, HDVV; además, presenta dos orbitales magnéticos,  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$ , que interactúan con el ligando oxalato mediante la vía de intercambio  $\sigma$ . De este modo, evitamos la existencia de contribuciones de tipo  $\pi$ , las cuales introducen términos antiferro- y ferromagnéticos, no bien conocidos y de difícil evaluación.

c) La hexacoordinación del ion níquel(II) nos permite un mayor juego de sustituciones en su esfera de coordinación de átomos dadores de diferente naturaleza, permitiendo, además, estudiar la influencia en la interacción de los

## Capítulo 6

ligandos axiales y euatoriales. El ion cobre(II), debido a la importante distorsión Jahn-Teller que sufre, sólo permite sustituciones en el plano ecuatorial. Otros iones metálicos hexacoordinados presentan contribución orbital ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) y/o introducen vías de intercambio de tipo  $\pi$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , etc.).

**Tabla 6.I.** Ligando periférico y constante de acoplamiento magnético en una serie de complejos dinucleares con ligandos puente ditióxamidato, oxamidato, oxalato y 2,2'-bipirimidina.

Dimers with different bridging ligand	Peripher. ligand	$-J / \text{cm}^{-1}$	Ref.
	$X=Y=O$ $X=S, Y=Cl$ $X=S, Y=Br$	594 650 750	15 22 22
	$X=O$ $X=N$	432 590	15 20
	$X=O$ $X=N$	240 385	16 17
	$M= \text{Cu}(\text{II}),$ $X=Y=O$ $X=Y=N$  $M= \text{Co}(\text{II}),$ $X=Y=Z=O$ $X=Y=Z=N$  $M= \text{Fe}(\text{II}),$ $X=Y=Z=O$ $X=Y=Z=N$	 191 230  4.7 6.2  3.1 4.1	 13,18 19  14 14  12 21

## Capítulo 6

d) Sin embargo, no todo son ventajas. El ion níquel(II) ( $d^8$ ,  $S=1$ ) presenta, habitualmente, un desdoblamiento energético de los niveles energéticos a campo nulo, lo cual introduce una variable adicional (el parámetro D) en el análisis de las propiedades magnéticas, y, por tanto, genera una fuente de error en la determinación del parámetro J. No obstante, la eficacia del oxalato en la transmisión del intercambio magnético provoca la existencia de máximos de la susceptibilidad magnética a temperaturas superiores a los 20K; temperatura a las que el desdoblamiento a campo nulo es poco importante y, por tanto, un efecto prácticamente despreciable.

Esta decisión la tomamos tanto por la gran cantidad de datos, de tipo estructural y de propiedades magnéticas, de esta familia como por el extenso campo de posibilidades estructurales existentes cuando tenemos ligandos periféricos con átomos dadores diferentes. Por el hecho de tratar el ión Ni(II) podremos jugar con la disposición de los orbitales magnéticos ( $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$ ) con la simetría que adopta el entorno de coordinación del ion metálico con respecto al tipo de átomos dadores que componen dicha esfera de coordinación. Este trabajo nos ha permitido analizar el factor que gobierna el relevante papel que presenta el ligando periférico en la magnitud de la interacción magnética, que estaba prácticamente inexplorado.

Con el fin de disponer de mayor cantidad de información de este tipo de compuestos se han sintetizado<sup>23</sup> los compuestos dinucleares  $(H_3dien)_2[Ni_2(ox)_5] \cdot 12H_2O$  (7),  $[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)]Cl_2$  (8) y  $[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$  (9). Se han resuelto las estructuras de 7 y 8 mediante la técnica de difracción de rayos X sobre monocristal, respectivamente. Se han medido las propiedades magnéticas de los tres compuestos. Más información en el volumen II (Síntesis: páginas 5 y 6, apéndice 4; estructuras: artículo 11, apéndice 6).

### 6.2. Estructuras de los compuestos $(H_3dien)_2[Ni_2(ox)_5] \cdot 12H_2O$ (7) y $[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)]Cl_2$ (8).

En las figuras 6.1 y 6.2 se muestran las estructuras de los compuestos 7 y 8, respectivamente.

El compuesto 7 consiste en una entidad dinuclear donde los iones Ni(II) presentan una primera esfera de coordinación formada por seis átomos de oxígeno del ion oxalato. En cambio, el compuesto 8 consiste en cationes dinucleares (los iones cloruro no están coordinados) con una esfera de coordinación para los iones

metálicos formada por tres átomos de oxígeno (dos de oxalato y uno de H<sub>2</sub>O) y tres de nitrógeno del ligando dien, que adopta una conformación *fac*.

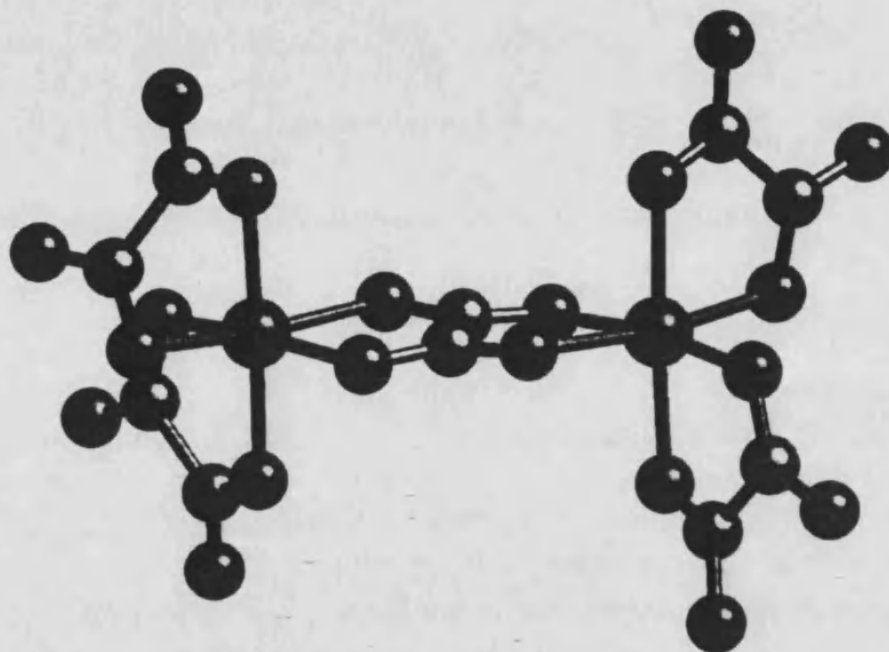


Figura 6.1. Estructura cristalina del compuesto 7.

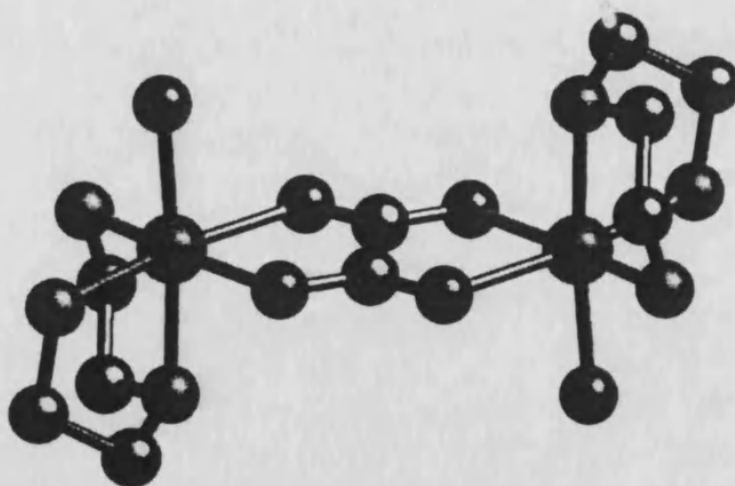
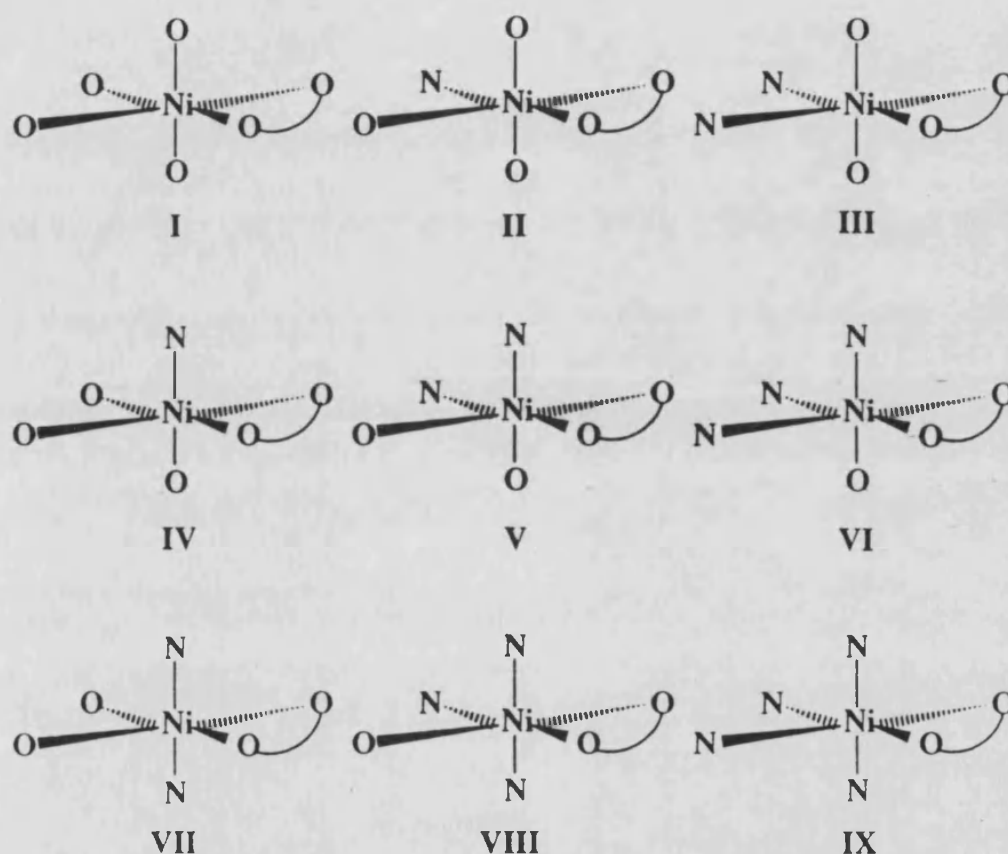


Figura 6.2. Estructura cristalina del compuesto 8.

La esfera de coordinación del ion níquel(II) en el compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})](\text{ClO}_4)_2$ , debido a que no se ha podido resolver su estructura cristalina, se ha averiguado mediante la ayuda proporcionada por diferentes técnicas espectroscópicas (electrónica e infrarroja), indicando que el ligando dien adopta la conformación *mer*, la cual es la más habitual para este ligando con los iones

metálicos de transición. En el **artículo 11** del apéndice 6 se proporciona más información estructural de estos compuestos.

En la figura 6.3 se muestran diferentes entornos de coordinación para el ion níquel(II),  $[\text{NiO}_{6-x}\text{N}_x]$  ( $n=0-4$ ). Los complejos **7**, **8** y **9** corresponderían a las conformaciones I, VI y VIII, respectivamente.



**Figura 6.3.** Diferentes cromóforos posibles para la unidad  $\text{NiN}_x\text{O}_{6-x}$ , estando el valor de  $x$  comprendido entre 0 y 4.

En la tabla 6.II se dan las distancias Ni-O(oxalato), Ni-X(axial), Ni-X(ecuatorial), etc. de los compuestos conocidos de níquel-oxalato. En ésta, los compuestos **Ib**, **IIIa** y **IVb** son los compuestos **7**, **9** y **8**, respectivamente. La tabla se encuentra organizada por grupos, en función de la posición de los átomos sustituyentes N y O (ver esquema 6.I). Los grupos I a V representan los modos estructurales I, II, VIII, VI y IX de la figura 6.3, respectivamente.

Como se puede observar, el exótico compuesto **7** (la esfera de coordinación del ion níquel(II) está formada exclusivamente por ligandos oxalatos) es el único dinuclear de níquel del grupo I, de ahí el enorme interés del mencionado compuesto

## Capítulo 6

en el presente estudio. Del mismo modo, en el grupo IV únicamente se conocía el compuesto IVa, el cual tiene como ligando terminal una amina cíclica rígida, que distorsiona enormemente la esfera de coordinación del ion níquel(II). En el compuesto 8 (IVb), el ion níquel metálico presenta una esfera de coordinación mucho menos distorsionada, lo cual hace que la presencia de este compuesto sea un punto crucial de este compuesto. Estos han sido los intereses que nos han motivado la síntesis de estos dos compuestos.

### 6.3. Propiedades magnéticas.

En la figura 6.4 se muestra la curva de dependencia de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura para cada uno de los tres compuestos en el rango de temperatura de 300 a 4K. Estos presentan un máximo en la curva  $\chi_M=f(T)$  a 33, 42 y 36K, para 7, 8, y 9, respectivamente. Los datos experimentales de susceptibilidad se analizaron mediante el hamiltoniano isotrópico,  $H=JS_A S_B$ , donde  $S_A$  y  $S_B$  representan los momentos cuánticos de espín para cada uno de los centros paramagnéticos, en este caso ambos iguales a la unidad. Los valores obtenidos de los distintos parámetros del análisis se muestran en la tabla 6.III. para la constante de acoplamiento son  $J_1=-22.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2=-28.8 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_3=-24.6 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 6.III. Parámetros g, J y R obtenidos en el mejor ajuste de los datos de susceptibilidad-temperatura.

Compuesto	g	-J / $\text{cm}^{-1}$	R*10 <sup>5</sup>
7	2.15	22.8	5.1
8	2.10	28.8	6.2
9	2.12	24.6	3.2

$$\text{donde } R = \left[ \frac{(\chi_M^{\text{obs}} - \chi_M^{\text{calc}})^2}{\sum (\chi_M^{\text{obs}})^2} \right]$$

Las propiedades magnéticas del compuesto 9 fueron estudiadas hace varios años por Hendrickson *et al*<sup>24</sup>, que obtuvieron un valor de  $J=-24.4 \text{ cm}^{-1}$ , similar al que nosotros tenemos.

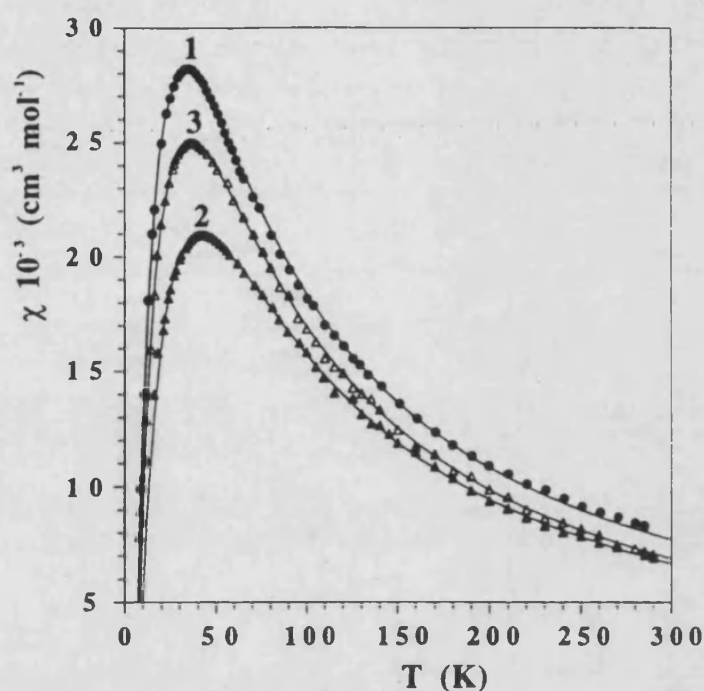
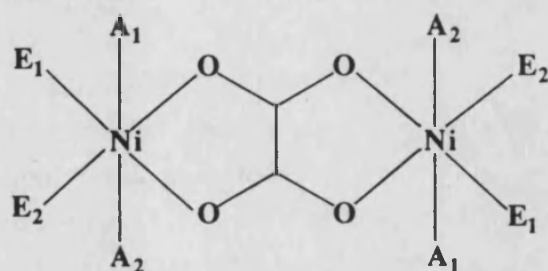


Figura 6.4. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética molar de los compuestos 7 a 9: datos experimentales con símbolos (● (7), ▲ (8), Δ (9)); curvas de ajuste teórico en líneas continuas.

En la Tabla 6.II se muestra una lista de complejos de níquel(II) con oxalato como ligando puente y sus datos magnetoestructurales más relevantes<sup>10, 23-32</sup>. Una comparación detallada de los datos revela que existe una gran discrepancia que no puede ser atribuida a errores experimentales. Los átomos dadores de los ligandos periféricos son nitrógenos de aminas y/u oxígenos de agua, excepto para los compuestos **Ib** y **IIa**, donde los átomos de oxígeno son del ligando oxalato y del acetilacetato, respectivamente.

Según el tipo de átomo dador periférico y su posición hemos podido dividir los complejos  $\mu$ -oxalato de níquel(II) en cinco grupos diferentes. Los modelos estructurales de estos grupos de compuestos se racionalizan según el esquema 6.I. En este las etiquetas  $A_i$  indican diferentes posiciones axiales, mientras que las  $E_i$  diferentes posiciones ecuatoriales.



Esquema 6.I



Capítulo 6

**Tabla 6.II.** Una selección de parámetros estructurales en una serie de compuestos de níquel(II) con entorno de coordinación octaédrico y oxalato como ligando puente. A y E representan los átomos dadores que se sitúan en posiciones axial y ecuatorial, respectivamente (ver esquema 6.I).

Compound	-J	$d_{Ni-O(ox)}$	$d_{Ni-Ai}$	$d_{Ni-Ei}$	$d_{Ni...Ni}^d$	$h_{Ni}(h'Ni)^e$	Ref.
<b>I.- A = E = O</b>							
(a) $[Ni(ox)(H_2O)_2]^d$	22.0	2.07 <sup>f</sup>	2.07 <sup>f</sup>	2.07 <sup>f</sup>	-----	-----	30
(b) $(H_3dien)_3[Ni_2(ox)_5] \cdot 12H_2O$	22.8	2.07	2.04	2.04	5.38	0.00(0.00)	23
<b>II.- A<sub>1</sub> = E<sub>1</sub> = N, A<sub>2</sub> = E<sub>2</sub> = O</b>							
(a) $[Ni_2(acac)_2(tmen)_2(ox)] \cdot 2tce$	28.6	2.07	2.14(N) 2.00(O)	2.12(N) 1.99(O)	5.36	0.01(0.03)	31
<b>III.- A = E<sub>1</sub> = N, E<sub>2</sub> = O</b>							
(a) $[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$	24.4	-----	-----	-----	-----	-----	24
(b) $[Ni_2(Medpt)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$	21.6	2.14	2.08	2.13(N) 2.10(O)	5.44	0.06(0.17)	10
(c) $[Ni_2(ept)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$	25.0	-----	-----	-----	-----	-----	10
(d) $[Ni_2(dpt)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$	24.7	2.11	2.08	2.07(N) 2.13(O)	5.49	0.01(0.06)	10
<b>IV.- E = A<sub>1</sub> = N, A<sub>2</sub> = O</b>							
(a) $[Ni_2(tacn)_2(H_2O)_2(ox)](NO_3)_2$	25.5	2.10	2.08(N) 2.12(O)	2.07	5.44	(0.13)	27
(b) $[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)]Cl_2$	28.8	2.12	2.11(N) 2.10(O)	2.10	5.49	0.06(0.07)	23
<b>V.- A = E = N</b>							
(a) $[Ni_2(nn')_2(ox)](ClO_4)_2$	32.4	-----	-----	-----	-----	-----	29
(b) $[Ni_2(Me_2cyclen)_2(ox)](ClO_4)_2$	34.0	2.10	2.15	2.06	5.47	0.00(0.02)	26
(c) $[Ni_2(cyclen)_2(ox)](NO_3)_2$	35.0	-----	-----	-----	-----	-----	26
(d) $[Ni_2(trien)_2(ox)](ClO_4)_2$	35.2	-----	-----	-----	-----	-----	28
(e) $[Ni_2(tn)_4(ox)](ClO_4)_2$	36.4	2.12	2.09	2.09	5.48	0.02(0.07)	29
(f) $[Ni_2(en)_4(ox)](ClO_4)_2$	36.8	2.10	2.10	2.09	5.41	0.03(0.04)	32
(g) $[Ni_2(cth)_2(ox)](ClO_4)_2$	36.8	-----	-----	-----	-----	-----	28
(h) $[Ni_2(cyclam)_2(ox)](ClO_4)_2$	39.0	2.07	2.10	2.09	5.40	0.01(0.03)	25

donde las abreviaciones usadas son: acac= acetilacetato; tmen= tetrametilendiamina; tce= 1,1,2,2-tetracloroetano; Medpt= 3,3'- diamino-N-metildipropilamina; ept= N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina; dpt= bis(3-aminopropil)amino; tacn= 1,4,7-triazaciclononano; nn'= N,N'-quinolinediyletilendiamina; Me<sub>2</sub>cyclen=1,7-dimetil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano; cyclen= 1,7-dimetil-

## Capítulo 6

1,4,7,10-tetraazaciclododecano; trien= trietilentetramina; tn= 1,3-diaminopropano; en= etilendiamina; cth= 2,4,4,9,9,11-hexametil-1,5,8,12-tetraazaciclotetradecano; cyclam= 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano.  $J$  en  $\text{cm}^{-1}$ .  $d_{\text{Ni-O(ox)}}$ ,  $d_{\text{Ni-Ai}}$ ,  $d_{\text{Ni-Ei}}$  y  $h_{\text{Ni}(h'_{\text{Ni}})}$  en angstroms.  $d_{\text{Ni}\dots\text{Ni}}$  es la separación metal-metal a través del ligando oxalato.  $h_{\text{Ni}(h'_{\text{Ni}})}$  la altura tomada por el metal respecto a su plano ecuatorial.

Analizando detalladamente la Tabla 6.II podemos llegar a las siguientes conclusiones:

(a) Se observa un importante aumento de la interacción de canje magnético ( $\approx 80\%$ ) cuando pasamos de complejos que pertenecen al grupo I ( $J \approx -22 \text{ cm}^{-1}$ ) a los del grupo V ( $J \approx -39 \text{ cm}^{-1}$ ), donde los cromóforos son  $\text{NiO}_4\text{O}_2$  y  $\text{NiN}_4\text{O}_2$ , respectivamente. Las diferencias que se observan en los parámetros estructurales no pueden dar una explicación de la variación de la constante  $J$ . Más bien al contrario, las distancias metal-ligando y la distancia del ion metálico respecto de su plano basal medio son más grandes en los compuestos del grupo V, lo que implicaría que la interacción antiferromagnética fuese más débil en los compuestos de esta familia, en contra de los datos experimentales<sup>7</sup>. Esta variación de  $J$ , que también se observa en el resto de los grupos, debe ser atribuida a la naturaleza de los átomos dadores periféricos implicados; obteniendo como conclusión que remplazar oxígenos por nitrógenos da lugar a un aumento del acoplamiento antiferromagnético. De este modo, las situaciones intermedias (grupos II-IV) en las que sólo existe un cambio parcial de átomos de oxígenos por nitrógenos se tienen valores para la constante  $J$  que varían entre  $-24$  y  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

(b) En la Tabla 6.II se muestra que existen grupos que contienen cromóforos idénticos ( $\text{NiN}_3\text{O}_3$ ) los valores de la constante de interacción magnética es diferente para cada uno de estos grupos. Así, los compuestos del grupo III, que sólo presentan un nitrógeno como átomo dador en posición ecuatorial, presentan una interacción antiferromagnética más débil que los del grupo IV, que poseen dos átomos de nitrógeno en el mismo tipo de posición. Esto parece implicar que la variación en el valor de  $J$  se acentúa cuando las comentadas substituciones se realizan en las posiciones ecuatoriales. A este respecto, podemos comentar los compuestos 8 y 9 (IVb y IIIa), que sólo presentan diferencia en el tipo de contraion utilizado ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , respectivamente), y que presentan unos valores de  $J$  de  $-28.8$  y  $-24.6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para entender este hecho consideramos importante comentar que el ligando dien presenta una conformación de tipo *fac* en el compuesto 8 (dos átomos de nitrógeno ecuatoriales) y, de tipo *mer* en el 9 (un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno en las posiciones ecuatoriales).

## Capítulo 6

El único ejemplo del grupo **II**<sup>31</sup> presenta un valor de la constante *J* similar a la del compuesto **IVb** (-28.6 y -28.8 cm<sup>-1</sup>), cuando cabría esperar que estos valores fuesen más cercanos a los que presentan los complejos del grupo **III**. Esto se puede entender si hacemos hincapié en que el compuesto **IIa** presenta un ligando oxígeno-dador (acetilacetonato) en el que el átomo de oxígeno presenta una mayor basicidad que la presentada en el resto de los compuesto por el oxígeno que proviene de moléculas de agua coordinadas, además, la distancia Ni-O(acetilacetonato) es muy corta con respecto a la distancia Ni-O que presentan el resto de los compuestos (1.99 frente a un valor comprendido entre 2.07 y 2.14 Å).

Es bien conocido que las distorsiones estructurales pueden jugar un papel importante en el control de la interacción de intercambio magnético, pero éstas no pueden ser responsables de las variaciones observadas en los valores de *J* mostrados en la Tabla 6.II; pero sí pueden ser la causa de las variaciones de *J* dentro de un determinado grupo<sup>7</sup> donde el tipo de vecinos que forman la primera esfera de coordinación del ion Ni(II) son los mismos y tienen una distribución concreta. Por ejemplo, el compuesto **IVa** exhibe una valor para *J* de -25.5 cm<sup>-1</sup>, que es bastante más pequeño que el exhibido por el compuesto **IVb** (-28.8 cm<sup>-1</sup>). Este hecho lo podemos atribuir a la mayor rigidez del macrociclo triaza (tacn) con respecto a la triamina de cadena abierta (dien). Las restricciones geométricas que acompañan al ligando tacn provocan una deformación del entorno de coordinación octaédrico del átomo de níquel, llevando a desviaciones significantes del ángulo de enlace de su valor ideal y de una importante distancia del átomo metálico a su plano basal medio.

Obviamente, sin la ordenación en grupos de los compuestos de la tabla 6.II, las diferencias en los valores de *J* para los dinucleares de níquel(II)-oxalato parecerían no estar correlacionados, y estas variaciones, en primera instancia, podrían ser atribuidas a las incertidumbres en las medidas experimentales y a diversos parámetros estructurales. Sin embargo, una cuidadosa inspección de los datos de la tabla 6.II muestra una clara tendencia de los valores de la constante *J*, especialmente cuando comparamos la primera y última familia (grupos **I** y **V**). la variación de parámetros estructurales no proporciona una explicación satisfactoria de la variación de *J*, en cambio, si parece que la naturaleza de los átomos dadores de los ligandos periféricos es el factor responsables de ello. Este fenómeno no está limitado exclusivamente a los complejos dinucleares de níquel(II)-oxalato. Una revisión de las propiedades magnéticas de compuestos polinucleares con oxalato y ligandos bisquelantes de la misma familia nos permiten generalizar el relevante papel del ligando periférico en las propiedades magnéticas (ver tabla 6.I).

## Capítulo 6

A la vista de los datos de la tabla 6.I, uno puede concluir que a medida que disminuimos la electronegatividad del átomo dador periférico, para una familia de compuestos, se produce un aumento en la magnitud de la interacción antiferromagnética; y que, también, el ligando puente juega un papel importante en la interacción de intercambio, aumentando la contribución antiferromagnética según la siguiente tendencia: bupirimidina, oxalato, oxamidato y ditiouxamidato<sup>8, 33</sup>.

Aunque los complejos dinucleares de níquel(II) con oxamidato o ditiouxamidato como ligando puente suelen ser especies plano cuadradas y, por tanto, diamagnéticas debido al fuerte campo de ligandos creado por estos ligandos, el compuesto dinuclear  $[\text{Ni}_2(\text{glyox})(\text{H}_2\text{O})_6]$ , siendo el ligando glyox= oxamido-N,N'-diacetato, es paramagnético<sup>34</sup>. La presencia de ligandos periféricos carboxilato crean un débil campo de ligandos ( $A_1=A_2=E_2= \text{O}(\text{agua})$  y  $E_1=\text{O}(\text{carboxilato})$ ). Esto, junto con la formación de un entorno de coordinación octaédrico muy distorsionado para el ion metálico, hacen posible el carácter paramagnético del compuesto. El valor de  $J$  de este compuesto es de  $-25 \text{ cm}^{-1}$ , que es mucho menor (valor absoluto) que el de los compuestos similares. En su momento, este valor tan bajo fue atribuido a las distorsiones del entorno del metal. Sin embargo, estas distorsiones son similares a las del complejo IVa, que posee un valor de  $J$  similar ( $-25.5 \text{ cm}^{-1}$ ), a pesar de la menor eficiencia del ligando oxalato para transmitir la interacción. Esta situación puede ser comprendida teniendo en cuenta el efecto del ligando periférico. Debido a que los átomos dadores N de un ligando periférico aumenta la interacción antiferromagnética respecto a los átomos dadores de oxígeno, ambos compuestos tienen una constante  $J$  semejante.

En los compuestos relatados en la Tabla 6.II la naturaleza de los átomos dadores periféricos varían muy poco, debido a que la química de coordinación gravita fundamentalmente en ligandos con oxígenos o nitrógenos como átomos dadores. De cualquier forma, una pequeña variación en la electronegatividad de este átomo (pasar de O a N) provoca un cambio importante en el valor de  $J$ . Esto nos lleva a sugerir que podemos modificar notablemente las propiedades de una familia de compuestos con sólo modificar el átomo dador periférico (P, S, halógenos, etc.) y, en parte, podemos utilizar esto como una herramienta de diseño de compuestos con propiedades magnéticas predeterminadas.

## Capítulo 6

### 6.4. Modelo de orbitales moleculares.

En el interés de comprender, analizar y racionalizar la influencia del ligando periférico en la interacción de superintercambio realizamos un estudio basado en el modelo de orbitales moleculares, haciendo uso de las ideas de Hay *et al*<sup>4</sup> (apéndice 2). En nuestro caso, por el hecho de trabajar con compuestos de níquel existirán dos orbitales magnéticos diferentes ( $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$ ) que darán lugar a cuatro SOMO's (ver esquema 6.II), Tendremos dos contribuciones de carácter antiferromagnético al valor de la constante J, una por cada tipo de orbital magnético. La expresión (6.5) muestra la dependencia de la contribución antiferromagnética total con respecto a la energía de los SOMO's,  $\epsilon_i$ . En esta  $K_{ij}$  engloba a los términos bielectrónicos supuestamente constantes.

$$J_{AF} = -\frac{1}{2} \left[ K_{12} (\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 + K_{34} (\epsilon_4 - \epsilon_3)^2 \right] \quad (6.5)$$

Las diferencias energéticas entre SOMO's vendrán representadas por  $\Delta_i$ , donde i sera xy o  $z^2$  dependiendo del orbital magnético del que derivan los dos SOMO's correspondientes.

Los cálculos realizados en este estudio son de tipo Hückel extendido<sup>35</sup>. Como ya hemos visto en otros capítulos, este tipo de cálculos no incluye términos de interacción bielectrónicos, por lo tanto la descripción de los orbitales moleculares será meramente cualitativa, aunque es de esperar que similar a la obtenida mediante cálculos más sofisticados. En la tabla 6.III se muestran los valores de  $\Delta_{xy}$  y  $\Delta_z$  para todas las posibilidades del modelo del esquema 6.II utilizando oxígenos y nitrógenos como átomos dadores del ligando periférico. De estos valores observamos que existe un aumento en los valores de  $\Delta_i$  cuando aumentamos el número de nitrógenos dadores de la esfera de coordinación del ion níquel(II), siendo más acusado en el caso de  $\Delta_{xy}$  que en el de  $\Delta_z$ . Existen casos que se desvían del comportamiento idealizado, estos casos corresponden a aquellos que contienen diferentes átomos dadores y estos se encuentran mezclados en posiciones axiales o ecuatoriales, donde la simetría es más baja y los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$  ya no son independientes. En cualquier caso, queda claro que los resultados obtenidos con la metodología de Hückel extendido, cualitativamente, están en muy buena concordancia con las tendencias que se observan experimentalmente (ver tablas 6.I y 6.II). Una vez que hemos visto que el tipo de cálculo utilizado reproduce bien el fenómeno observado experimentalmente, podemos intentar averiguar como el ligando terminal puede modular el desdoblamiento energético de los SOMO's.

## Capítulo 6

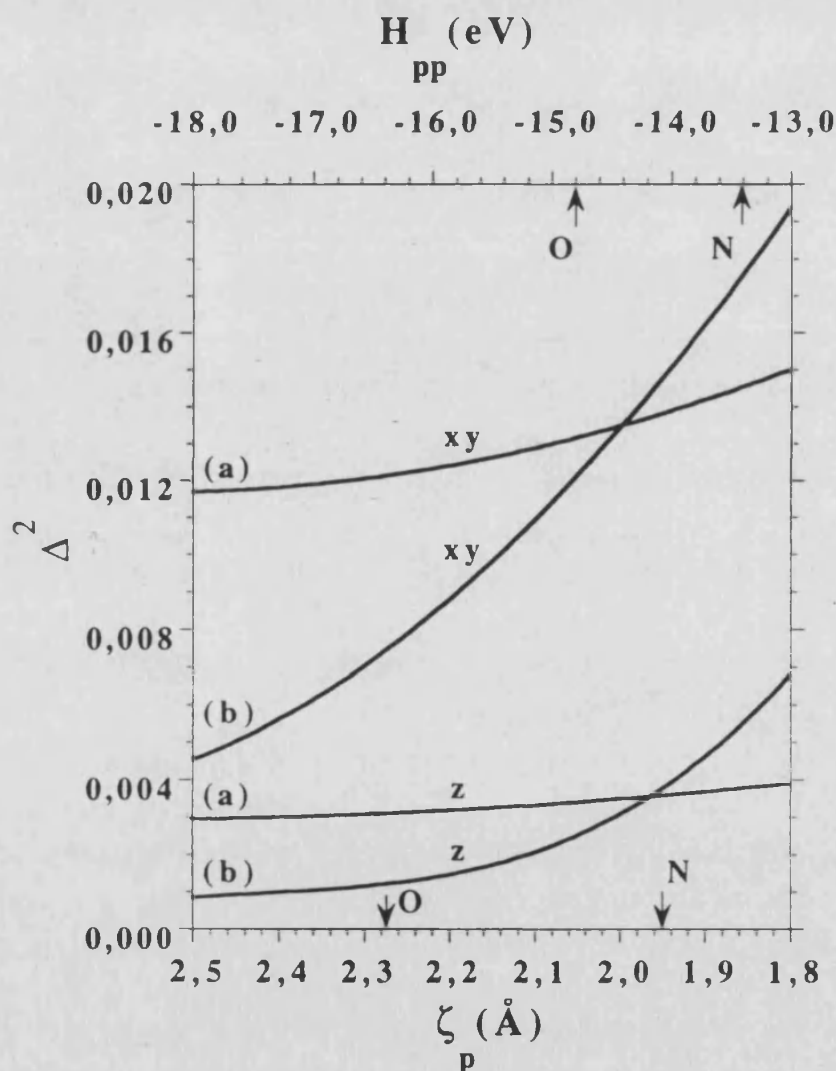
**Tabla 6.III.**  $\Delta_i$  calculados (en meV) para sistemas con diferentes conjuntos de átomos dadores axiales y ecuatoriales (los ligandos periféricos usados han sido  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Equatorial(xy)		Axial(z)		$\Delta_{xy}$	$\Delta_z$
E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>		
O	O	O	O	86	36
N	O	O	O	92	47
N	N	O	O	122	34
O	O	N	O	86	68
N	O	N	O	84	68
N	N	N	O	122	47
O	O	N	N	85	64
N	O	N	N	96	70
N	N	N	N	121	62

Los SOMO's los describimos como los resultantes de la interacción de los orbitales de fragmento (FMO's) del ligando oxalato ( $b_{2u}$ ,  $b_{1g}$ ,  $a_{1g}$  y  $b_{3u}$ ) con los del fragmento formado por los dos átomos metálicos con sus respectivos ligandos periféricos (fragmento metálico) (ver esquema 6.II). La diferente interacción de las combinaciones  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$  del fragmento metálico y los orbitales del ligandos correspondientes por simetría producen la existencia de  $\Delta_{xy}$  y  $\Delta_z$  no nulos. De tal forma, que si la interacción es más fuerte  $\Delta_i$  aumentará en su valor y, como consecuencia, deberemos de tener una interacción antiferromagnética más importante.

Si reemplazamos en el modelo utilizado los átomos de oxígeno dadores por un átomo de nitrógeno que es menos electronegativo o por un átomo de azufre estamos llevando a cabo dos cambios a la vez desde un punto de vista del cálculo de orbitales moleculares. En este cambio estaríamos aumentando la energía de los orbitales

atómicos de los átomos dadores (la cual viene representada por el potencial de ionización  $H_{ij}$ ) y la difusividad o carácter difuso de los orbitales atómicos de los mencionados átomos, que viene controlada por el coeficiente de Slater  $\zeta$ . Nuestro afán de comprender nos ha llevado a analizar la influencia de estos dos factores por separados en los valores de  $\Delta_{xy}$  y  $\Delta_z$  por separados. Para ello hemos utilizado el modelo del esquema 6.I con amoníacos como ligandos terminales en todas las posiciones vacantes de los átomos de níquel que deja el oxalato.



**Figura 6.5.** Representación gráfica de  $\Delta_i^2$  frente a  $H_{pp}$  y  $\zeta_p$  cuando (a)  $H_{pp}$  es variable y  $z=1,95$  y (b)  $\zeta_p$  es variable y  $H_{pp}=-13,4$  eV. A efectos comparativos se han señalado los valores típicos de  $H_{pp}$  y  $\zeta_p$  para los átomos de O y N.

Para tratar los factores por separado, primero se varió el potencial de ionización correspondiente a la pérdida de un electrón de un orbital p del átomo de nitrógeno ( $H_{pp}$ ), mientras el exponente de Slater de este orbital ( $\zeta_p$ ) se mantuvo

constante. Luego, se hizo el proceso contrario, mantuvimos  $H_{pp}$  constante y variabamos  $\zeta_p$ . En la figura 6.5 se representa los valores de  $\Delta_i$  obtenidos respecto a los valores de  $H_{pp}$  y  $\zeta_p$  para cada serie de cálculos. En esta figura se indican con flechas los valores típicos de  $H_{pp}$  y  $\zeta_p$  de los átomos de nitrógeno y oxígeno, que son los que en más frecuencia aparecen como átomos dadores de los ligandos terminales. Hay que tener en cuenta que los resultados del cálculo de la dependencia de  $\Delta_i$  con la difusividad de los orbitales atómicos pueden estar exagerados porque en todos los casos hemos mantenido constante la distancia Ni-N. Por ello, hemos calculado como varía  $\Delta_i$  con dicha distancia para los parámetros atómicos normales del átomo de nitrógeno (ver figura 6.6).

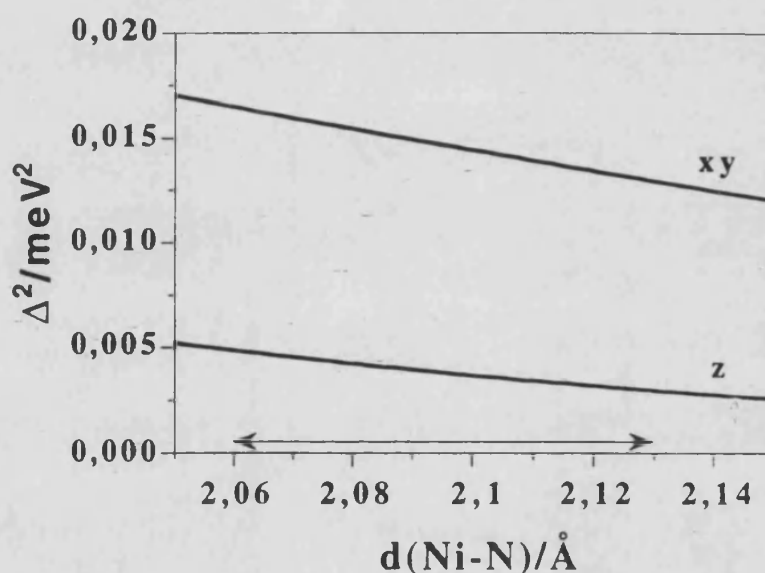
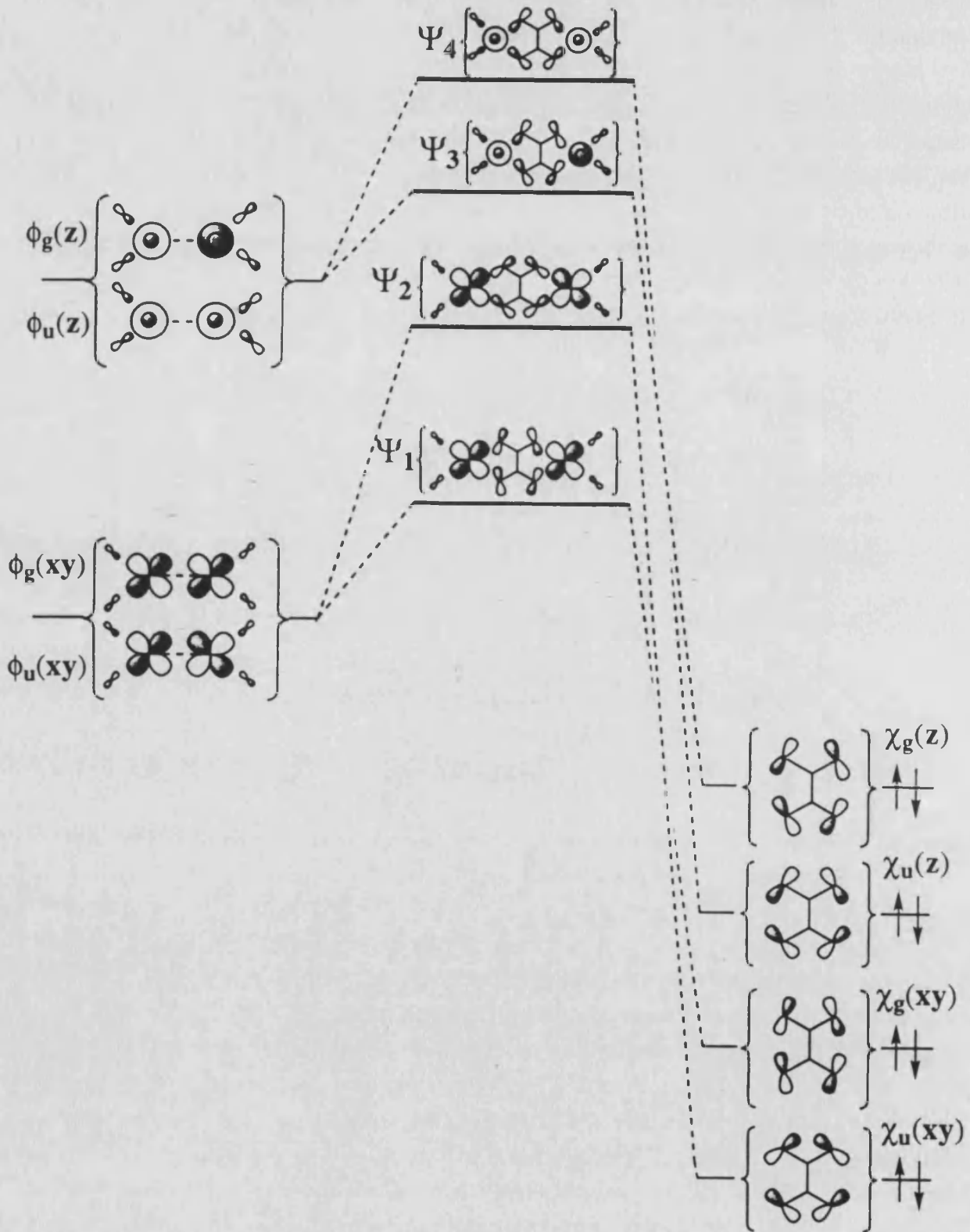


Figura 6.6. Representación gráfica de  $\Delta_i^2$  frente a la distancia entre los átomos de Ni y N. La doble flecha marca el intervalo de valores típicos para dicha distancia.

Para el pequeño cambio en la distancia que se encuentra experimentalmente, los valores de  $\Delta_i$  varían muy poco, luego, podemos desestimar este efecto. También podemos modificar la difusividad de un orbital de un átomo y, por tanto, el efecto de ésta sobre  $\Delta_i$ , aumentando el número cuántico  $n$  del orbital en concreto. De forma que si reemplazamos las aguas como ligandos terminales por moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$  el valor de  $\Delta_{xy}$  aumenta de 86 a 252 meV. De todo esto, podemos sacar dos conclusiones: (a)  $\Delta_{xy}$  es el término más importante en todos los casos, y (b) la difusividad y la energía de un orbital influyen en  $\Delta_i$  en el mismo sentido, si bien la difusividad lo hace de forma más marcada. En conclusión, el aumento de la electronegatividad de los átomos dadores de los ligandos terminales provocan menores diferencias energéticas entre SOMO's y, en consecuencia, menores contribuciones antiferromagnéticas a la interacción.





Esquema 6.II

## Capítulo 6

Llegados a este punto, queda plantearnos cómo estos factores pueden afectar a la interacción entre los orbitales del fragmento metálico y los del ligando puente. Según las reglas de interacción de orbitales<sup>36</sup>, la importancia de esta interacción depende de la energía que poseen los orbitales que van a interactuar, más concretamente la diferencia energética entre estos, y el solapamiento entre dichos orbitales. Nos podemos centrar en primer lugar en el factor energético. La menor electronegatividad del orbital del ligando terminal provoca que este interactúe más eficientemente con los orbitales d del metal porque la diferencia energética entre estos orbitales es menor. Los FMO's ( $xy_g$ ,  $xy_u$ ,  $z_g$  y  $z_u$ ), que luego darán lugar a los SOMO's, son las combinaciones antienlazantes entre los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$  del metal y los del ligando terminal (ver esquema 6.II). La menor electronegatividad de los ligandos desestabiliza en mayor grado los FMO's, aumentando la diferencia energética con los orbitales del ligando puente y empobreciendo la interacción entre estos. Esto conlleva que la diferencia energética entre los SOMO's sea menor y de esta forma también lo sea la interacción magnética. Este es el razonamiento que hasta ahora se había aplicado a este fenómeno (ver ecuación 6.4). Pero estos cambios energéticos inducidos por el ligando terminal no pueden explicar las tendencias encontradas tanto experimentalmente como en los valores de  $\Delta_i$  que hemos calculado. En contraste con lo que ocurre con el efecto de las sustituciones de átomos dadores en el ligando puente, no explica correctamente las diferencias de constantes de acoplamiento antiferromagnético encontradas experimentalmente para diferentes puentes (oxalato, oxamato, oxamidato, ditióxalato y tetratióxalato)<sup>33</sup>.

Por lo que acabamos de ver, parece ser que el solapamiento entre los orbitales d del metal y los del ligando puente deben ser los responsables de los diferentes valores de  $\Delta_i$  obtenidos cuando cambiamos los átomos dadores de las posiciones terminales. Esto se puede ver claramente en la figura 6.8 donde se representa la integral de solapamiento entre el FMO  $xy$  del grupo  $NiL_4$  y el orbital  $b_{2u}$  del oxalato puente frente a la electronegatividad y difusividad de los orbitales atómicos p de los ligandos terminales. Esta figura muestra que ambos parámetros atómicos conducen a un aumento de los valores de  $S_i$  en el sentido de átomos dadores de oxígeno a átomos de nitrógeno. Analizando la interacción entre los FMO's  $xy$  y los orbitales  $b_{1g}$  y  $b_{2u}$  del ligando puente observamos que los cambios provocados en la difusividad y en la energía de los orbitales 2p de los átomos de nitrógeno implican un cambio en el grado de hibridación de los orbitales  $xy_g$  y  $xy_u$ , más acusado en el caso de la difusividad. Generalmente, los FMO's con una mayor contribución de los orbitales d del ion metálico son antienlazantes metal-ligando y, para perder parte de este carácter y estabilizarse energéticamente los orbitales d y p del metal se mezclan para formar híbridos d-p, disminuyendo así la densidad electrónica de la zona de

enlace con el ligando. Cuando tenemos ligandos menos electronegativos la interacción metal-ligando es más fuerte y, consecuentemente, también lo es el grado de hibridación.

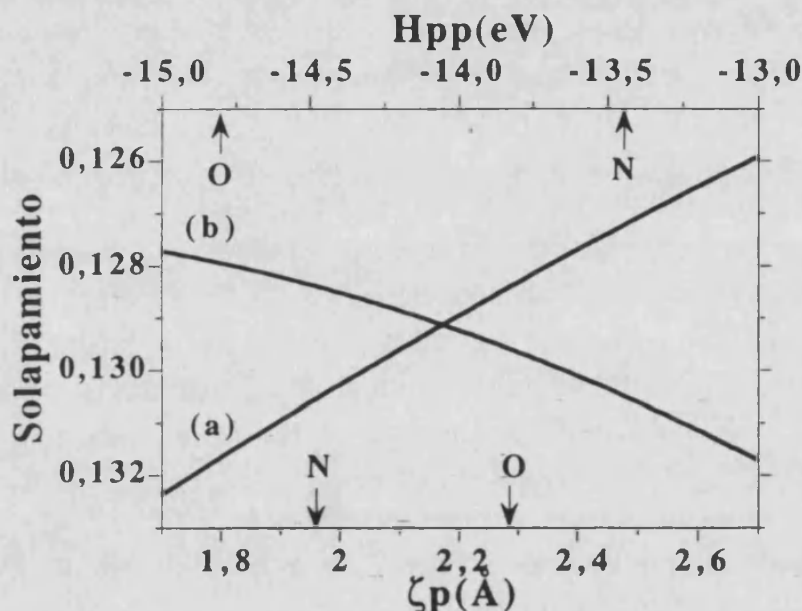


Figura 6.8. Representación gráfica de la integral de solapamiento entre el FMO xy de la entidad  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  y el orbital  $b_{2u}$  del ligando oxalato en función de: (a)  $H_{pp}$  tomando  $\zeta_p = 1,95$  y (b)  $\zeta_p$  tomando  $H_{pp} = -13,4$  eV para el átomo de nitrógeno.

En el esquema 6.III se muestra esquemáticamente este efecto. En la figura 6.9 mostramos el mismo efecto de un modo cuantitativo. En esta se representa el peso relativo de las contribuciones de los orbitales  $p_y$  y  $d_{xy}$  del metal a el correspondiente FMO del fragmento  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  frente al potencial de ionización  $H_{pp}$  de los átomos de nitrógeno. De una forma similar actúa la difusividad sobre la hibridación; es decir, cuanto más difusos sean los átomos dadores de los ligandos periféricos más antienlazante será la interacción metal-ligando y, en pro a disminuir este carácter antienlazante, mayor hibridación d-p sufrirán los orbitales del centro metálico. Así, los ligandos ecuatoriales menos electronegativos, que interaccionan más intensamente con los orbitales d del átomo de níquel, inducen a una fuerte hibridación de estos orbitales desplazando la densidad electrónica hacia el ligando puente. Esto favorece el solapamiento entre los FMO's  $xy_i$  y los orbitales del ligando que actúa de puente (ver esquema 6.III). Debido a la existencia de un nodo en el orbital  $d_{xy}$  del metal, los ligandos axiales no pueden inducir ningún tipo de hibridación de este orbital, de forma que el valor de  $\Delta_{xy}$  no viene afectado por la naturaleza del ligando axial (en tabla 6.III,  $\Delta_{xy}$  toma un valor constante de 86 meV

si los átomos dadores ecuatoriales son oxígenos y 122 si son nitrógenos independientemente de la naturaleza de los axiales).

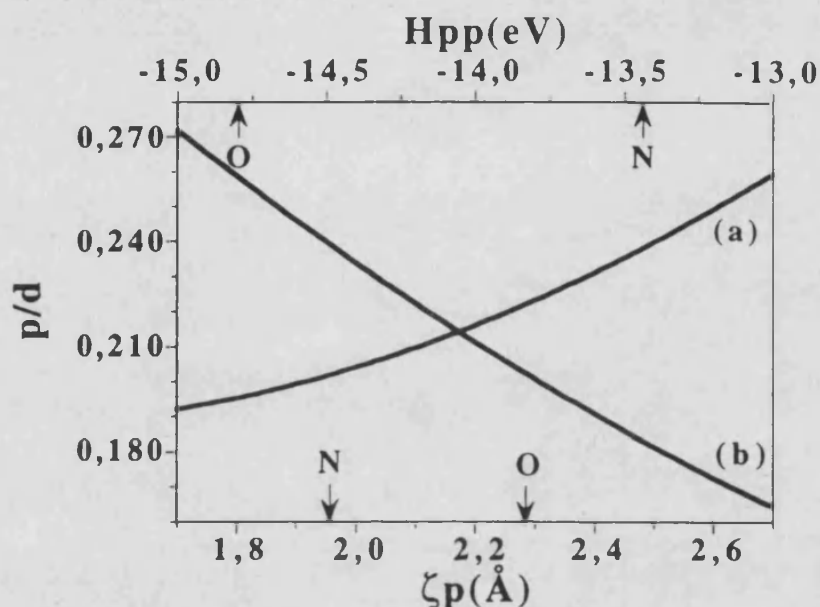
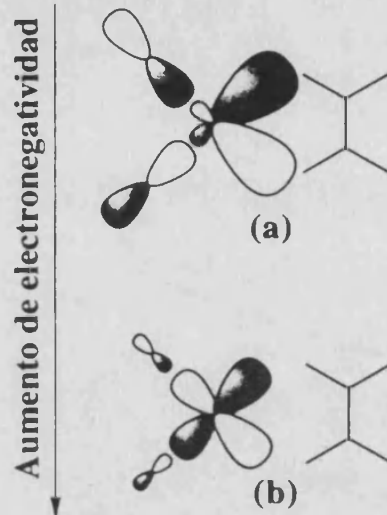


Figura 6.9. Representación de la relación  $p_y/d_{xy}$  de la entidad  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  frente a: a) el potencial de ionización del átomo de N ecuatorial ( $\zeta_p=1.95$ ), y b)  $\zeta_p$  tomando  $H_{pp} = -13.4$  eV para el átomo de nitrógeno.

De forma similar, átomos dadores menos electronegativos en posiciones axiales inducen a que exista un mayor grado de hibridación de los orbitales  $d_{z^2}$  en el plano xy, hecho que favorece la interacción con los orbitales del ligando puente y, como consecuencia, el aumento de  $\Delta_z$ . Por otra parte, los ligandos ecuatoriales también contribuyen a una doble hibridación de los orbitales  $z_i$ , una que desplaza la densidad electrónica hacia el ligando puente a través de una mezcla de orbitales p y d del metal y, otra, a lo largo del eje z mediante una mezcla de los orbitales s y d, no modificándose, prácticamente, la densidad electrónica ecuatorial en las zonas cercanas al ligando oxalato y, en consecuencia, obteniendo similar solapamiento entre los FMO's y los orbitales del ligando puente. Por tanto, la naturaleza de los ligandos periféricos que ocupan las posiciones ecuatoriales no afectan a la contribución antiferromagnética en los casos en que esta se da a través de SOMO's de tipo  $z_i$  (ver tabla 6.III y figura 6.5).  $\Delta_z$  toma un valor constante de 36 meV si los átomos dadores axiales son oxígenos y 63 si son nitrógenos, independientemente de la naturaleza de los axiales (siendo estos iguales para que no haya por simetría mezclas de orbitales). Existen otros casos que aparentemente no siguen estas tendencias exactamente. Estos son los casos donde existe una pérdida de simetría del

cromóforo, lo cual implica una mezcla de los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{z^2}$ . Estos casos no lo desarrollaremos ya que el análisis detallado resulta muy extenso.



Esquema 6.III

### 6.5. Conclusiones

Un resumen de este trabajo estaría repleto de conclusiones interesantes, pero como conclusiones generales podríamos destacar que, a pesar de que los electrones desapareados están prácticamente localizados en los orbitales 3d de los iones metálicos también existe algo de densidad de espín en los orbitales 4p. Tal densidad de espín es consecuencia de la hibridación de los orbitales d-p que provoca un importante solapamiento entre los FMO's y los orbitales del ligando puente. Así podemos pensar que puede existir una correlación entre la densidad de espín en orbitales 4p y la magnitud de la interacción magnética. Con respecto a esto resulta muy interesante el trabajo realizado por Figgis *et al.*<sup>37-39</sup> tanto en el campo teórico como en el experimental. Estos autores determinan densidades de espín en complejos mononucleares de iones de metales de transición mediante la técnica de polarización de neutrones. Estos observan una densidad de espín significativa en los orbitales 4p del ion metálico. Recientemente, Verdaguer *et al.*<sup>40</sup> han estudiado las propiedades de dicroísmo magnético de los compuestos  $Cs^IA^{II}[Cr(CN)_6]$  siendo A Ni y Mn. Estos autores mediante dicroísmo circular magnético de rayos X al borde K y L de los iones de metal de transición detectan, para la fase ordenada magnéticamente, una señal dicroica intensa en el rango de energía correspondiente a la transición permitida para los niveles de simetría p del metal (orbitales 4p), debida a la polarización de espín de los orbitales de los iones metálicos absorbentes causada por

## Capítulo 6

los vecinos. En resumen, este trabajo, junto con los datos experimentales de otros autores, demuestra que las interacciones magnéticas entre iones de metales de transición pueden ser explicadas con propiedad considerando tanto los orbitales  $nd$  como los  $(n+1)s$  y  $(n+1)p$  de los átomos metálicos. Para finalizar, destacaremos que en el grupo del profesor S. Alvarez<sup>41</sup> se han calculado cuantitativamente, haciendo uso de la teoría de los funcionales de la densidad, diferencias energéticas triplete-singulete,  $J$ , y densidades de espín para los orbitales atómicos. En este trabajo se ha encontrado una dependencia entre la relación de densidades de espín en orbitales  $p$  y  $d$  y los valores de la constante  $J$  para sistemas dinucleares de cobre(II) y oxalato actuando de puente.

## Capítulo 6

### **Bibliografía**

- 1 D Lewis, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2216.
- 2 J. P. Daudey, P. de Loth, and J. P. Malrieu, 'Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems', ed. D. G. R.D. Willet, O. Kahn, 1985.
- 3 H. Astheimer and W. Haase, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 1427.
- 4 P. J. Hay, J. C. Thiebault, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- 5 Y. V. Rakitin and V. V. Volkov, *Koord. Khim.*, 1986, **12**, 1325.
- 6 M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.
- 7 S. Alvarez, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1990, **22**, 4500.
- 8 R. Vicente, J. Ribas, S. Alvarez, A. Segui, X. Solans, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4004.
- 9 D. Y. Jeter, D. L. Lewis, J. C. Hempel, D. J. Hodgson, and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1958.
- 10 A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, J. Jaud, and B. Raynaud, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **216**, 139.
- 11 J. B. Vincent, H. Tsai, A. B. Blackman, S. Wang, P. D. W. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, E. B. Loblovsky, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 12353.
- 12 E. Andres, G. De Munno, M. Julve, J. A. Real, and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2169.
- 13 G. De Munno and G. Bruno, *Acta Crystallogr.*, 1984, **C40**, 2030.
- 14 G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, and A. Canneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1175.
- 15 J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3034.
- 16 J. J. Girerd, O. Kahn, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 274.
- 17 M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, and O. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 368.
- 18 M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 3160.
- 19 M. Julve, M. Verdaguer, G. De Munno, J. A. Real, and G. Bruno, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 795.
- 20 F. Lloret, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, M. Philoche-Levisalles, and J. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3702.
- 21 J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, and X. Solans, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2939.
- 22 R. Veit, J. J. Girerd, O. Kahn, F. Robert, Y. Jeannin, and N. El Murr, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4448.

## Capítulo 6

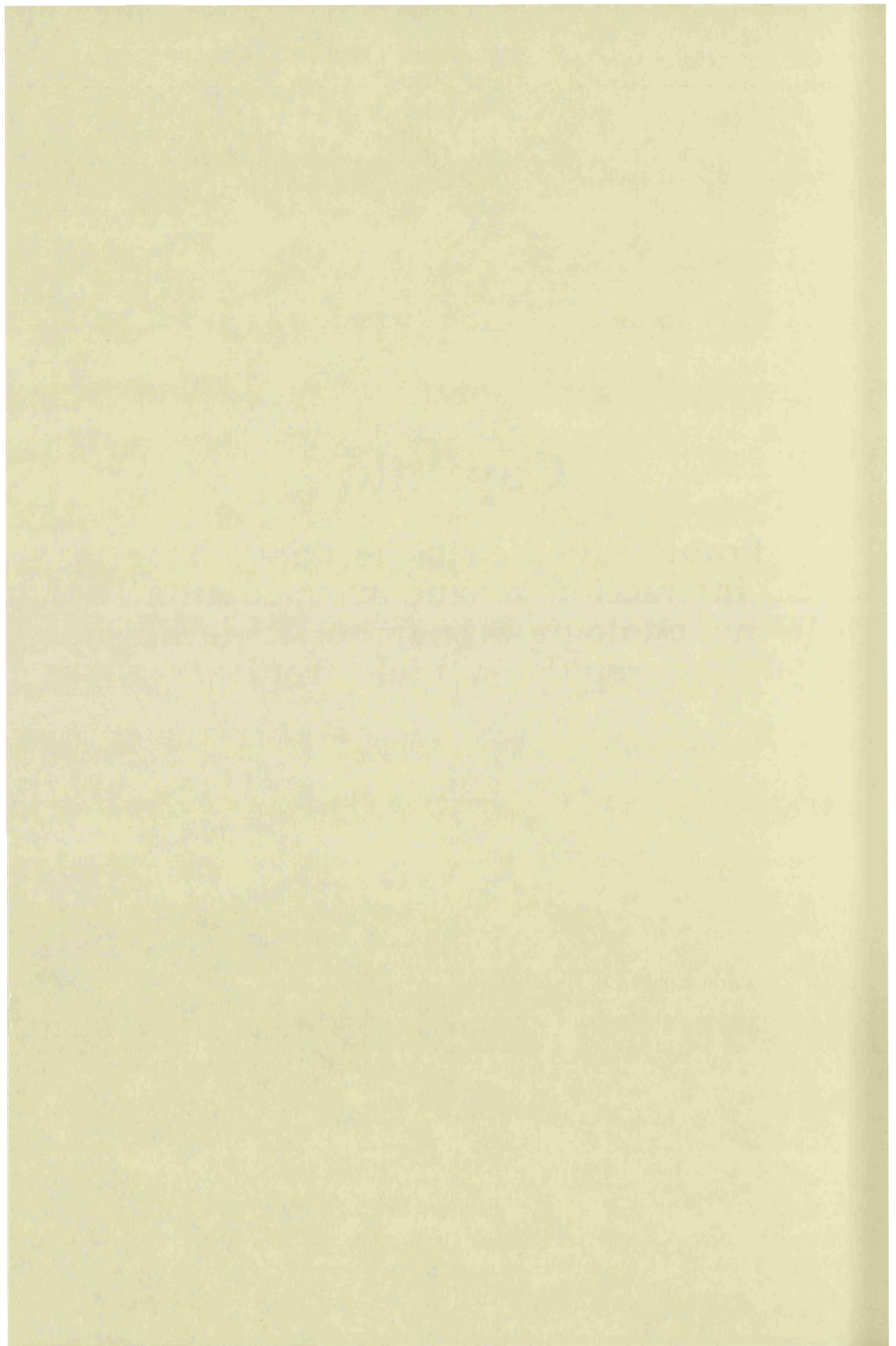
- <sup>23</sup> P. Román, C. Guzmán-Miralles, A. Luque, J. L. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1996.
- <sup>24</sup> T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1077.
- <sup>25</sup> L. P. Battaglia, A. Bianchi, A. Bonamartini Corradi, E. García-España, M. Micheloni, and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4174.
- <sup>26</sup> A. Bencini, A. Bianchi, P. Paoli, E. García-España, M. Julve, V. Marcelino, and M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 963.
- <sup>27</sup> A. Bencini, A. Bianchi, P. Paoli, E. García-España, M. Julve, and V. Marcelino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2213.
- <sup>28</sup> D. M. Duggan, E. K. Barefield, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 985.
- <sup>29</sup> J. Ribas, M. Monfort, C. Díaz, and X. Solans, *An. Quím.*, 1988, **84**, 186.
- <sup>30</sup> C. G. Van Kralingen, J. A. C. Van Ooijen, and J. Reedijk, *Transition Met. Chem.*, 1978, **3**, 90.
- <sup>31</sup> K. Yamada, Y. Fukuda, T. Kawamoto, Y. Kushi, W. Mori, and K. Unuora, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 2758.
- <sup>32</sup> V. V. Zelentsov, L. M. Chanturiya, and N. I. Pitskhalava, *Koord. Khim.*, 1978, **4**, 764.
- <sup>33</sup> M. K. Verdaguer, O.; Julve, M. Gleizes, A., *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 325.
- <sup>34</sup> F. Lloret, J. Sletten, R. Ruiz, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 778.
- <sup>35</sup> C. P. Mealli, D. M., *J. Chem. Educ.*, 1990, **67**, 399.
- <sup>36</sup> T. A. B. Albright, J. K.; Whangbo, M. H., 'In Orbitals Interactions in Chemistry', Wiley, 1985.
- <sup>37</sup> G. A. Christos, B. N. Figgis, and R. A. Phillips, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2947.
- <sup>38</sup> N. B. Figgis, P. A. Reynolds, and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1737.
- <sup>39</sup> S. C. Graham, R. J. Deeth, B. N. Figgis, and R. A. Phillips, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 101.
- <sup>40</sup> M. Verdaguer, T. Mallah, C. Helary, F. L'Hermite, P. Saintavit, M. A. Arrio, D. Babel, F. Baudalet, E. Dartyge, and A. Fontaine, *Physica*, 1995, **B209**, 765.
- <sup>41</sup> J. Cano, E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, enviado.





# Capítulo 7

**Problemática en la descripción de la interacción magnética mediante la metodología HE: Importancia de la repulsión bielectrónica.**



### 7.1. Introducción. Incorrecciones del modelo Hay, Thiebault y Hoffmann (HTH).

Es conveniente, para la comprensión de este capítulo, que, previamente, se haya realizado una lectura detallada del modelo HTH descrito en el apéndice 2.

Un error en el desarrollo del modelo HTH es el utilizar un operador Hartree-Fock ( $\hat{f}$ ) incorrecto para tratar un estado triplete con n-1 orbitales internos y dos semiocupados. El operador Hartree-Fock correcto para este caso fue descrito primero por Roothaan<sup>1</sup> y, luego, por Kalkereen *et al*<sup>2</sup>. Dicho operador viene dado por la expresión siguiente:

$$\hat{f}(S=1) = h + \sum_{k=1}^{n-1} (2J_k + K_k + 2M_k) + \sum_{m=n}^{n+1} \left( J_m - \frac{3}{2} K_m + M_m \right) \quad (7.1)$$

donde,

$$M_i \phi_i = \left\langle \phi_i \left| \frac{1}{2} \sum_{m=n}^{n+1} K_m \phi_j \right. \right\rangle \phi_i + \left\langle \phi_i \left| \phi_j \right. \right\rangle \frac{1}{2} \sum_{m=n}^{n+1} K_m \phi_i \quad (7.2)$$

Si aplicamos este operador al estado triplete que se describe en el modelo HTH<sup>3</sup>, obtendremos que la energía de cada SOMO es

$$\epsilon_1 = h_1 + \frac{J_{11}}{2} + J_{12} - \frac{K_{12}}{2} \quad (7.3)$$

$$\epsilon_2 = h_2 + \frac{J_{22}}{2} + J_{12} - \frac{K_{12}}{2} \quad (7.4)$$

Por lo tanto, la diferencia energética entre los SOMO's es

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = h_1 - h_2 + \frac{J_{11} - J_{22}}{2} \quad (7.5)$$

Si sustituimos la ecuación (7.4) en la ecuación (2.9) del apéndice 2, llegamos a que

$$E_T - E_S = J = J_{12} - \frac{J_{11} + J_{22}}{2} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{2K_{12}} \quad (7.6)$$

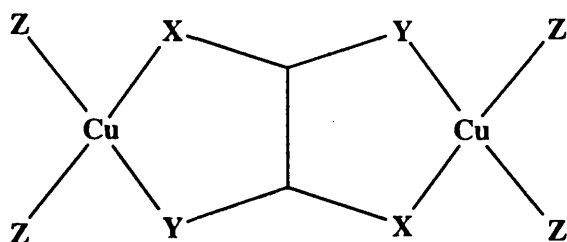
## Capítulo 7

Esta ecuación es equivalente a la (2.14) del apéndice 2 propuesta en el modelo HTH<sup>3</sup>.

Sin embargo, existen importantes matices que diferencian a ambas ecuaciones. Para obtener la ecuación (7.5) no se ha despreciado el término  $J_{11}-J_{22}$  respecto al término  $h_1-h_2$ . No existe ninguna razón para hacer esta aproximación, dado que  $h_1-h_2$  puede ser tan pequeño como cero. En este caso, la diferencia  $\epsilon_1-\epsilon_2$  no equivale a la diferencia entre las correspondientes integrales monoeléctricas,  $h_1-h_2$ ; por lo tanto, el método de cálculo HE no sería el apropiado para calcular  $\Delta=\epsilon_1-\epsilon_2$ . A pesar de esto, como veremos a lo largo del capítulo, esto no significa que todas las correlaciones magneto-estructurales estudiadas hasta el momento con una metodología de cálculo HE sean erróneas; sin embargo, existen casos en los que al determinar  $\epsilon_1-\epsilon_2$  mediante HE (despreciando  $J_{11}-J_{22}$ ) se llega a situaciones inconsistentes, como se indica a continuación.

### 7.2. Ejemplos en que no existe concoordancia entre los datos experimentales y los cálculos HE.

Experimentalmente es bien conocido el hecho de que, en complejos dinucleares de cobre(II), al disminuir la electronegatividad de los átomos del ligando puente (por ejemplo, al pasar de oxalato a oxamidato y dioxalato) las interacciones de intercambio magnético se incrementan sensiblemente<sup>6</sup>. En este sentido, si calculamos, mediante HE, la diferencia de energía entre los correspondientes SOMO's al variar la electronegatividad de los átomos X, Y, y Z del modelo dinuclear de cobre(II) del esquema 7.I, deberíamos encontrar un aumento paulatino de  $\Delta_{xy}^2$  conforme disminuimos la electronegatividad de X, Y y Z. Si este fuera el caso, el término bielectrónico  $1/2(J_{11}-J_{22})$  sería poco relevante, de modo que la variación del acoplamiento antiferromagnético vendría determinada por el término monoeléctrico  $h_1-h_2$ , tal como se sugiere en el modelo HTH<sup>3</sup>.

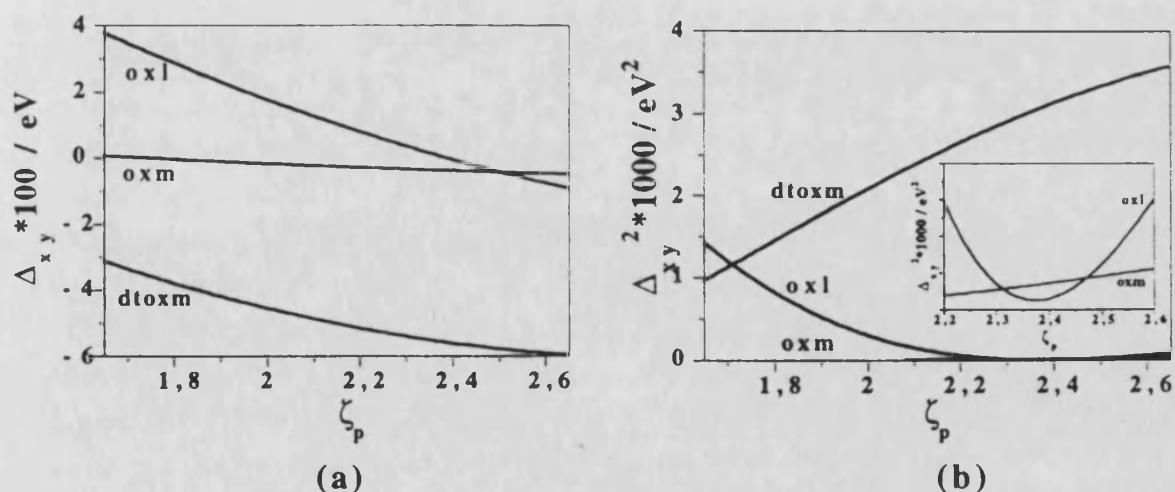


Esquema 7.I

En lo que sigue mostraremos que, al realizar un cálculo HE sobre este sistema modelo, los resultados obtenidos son inconsistentes con los datos experimentales, indicando con ello la posible relevancia del término bielectrónico. A continuación, analizaremos las causas del porqué de esta inconsistencia experiencia-teoría, en contraste con la coherencia observada en los oxalato complejos dinucleares de níquel(II) del capítulo anterior. Todo ello nos llevará a un análisis de la importancia del término bielectrónico, para finalmente, mostrar que cuando se tiene en cuenta este término se recupera la coherencia entre la información experimental y la teoría. Para poner de manifiesto esto último, realizaremos cálculos *ab initio* ROHF<sup>4</sup>.

### 7.2.1. Cálculos HE en el sistema $Z_2Cu(X_2Y_2C_2)CuZ_2$ .

La metodología que vamos a seguir es paralela a la utilizada en el capítulo anterior. En el modelo del esquema 7.1, las distancias Cu-O, Cu-S y Cu-N son un promedio de las encontradas en este tipo de compuestos. Las distancias y ángulos de los ligandos puente son valores promedios de los datos experimentales. En el ligando puente oxamido el sustituyente alquilo del átomo de nitrógeno se ha remplazado por un átomo de hidrógeno. De este modo, tenemos un modelo para cada uno de los complejos dinucleares de cobre(II) con puente oxalato, oxamido y ditiouxamido.



**Figura 7.1.** Representación gráfica de (a)  $\Delta_{xy}$  y (b)  $\Delta_{xy}^2$  frente a  $\zeta_p$  cuando  $H_{pp}$  es  $-13.4$  eV en sistemas  $[(Cu(NH_3)_2)_2(L)]$ , donde L es oxalato, oxamidato y ditiouxamidato para oxl, oxm y dtoxm, respectivamente.

En primer lugar, hemos estudiado la variación de  $\Delta_{xy}$  con respecto a la difusividad de los orbitales p del átomo dador del ligando periférico para cada uno de los modelos con diferentes ligandos puente. Los datos obtenidos se muestran en

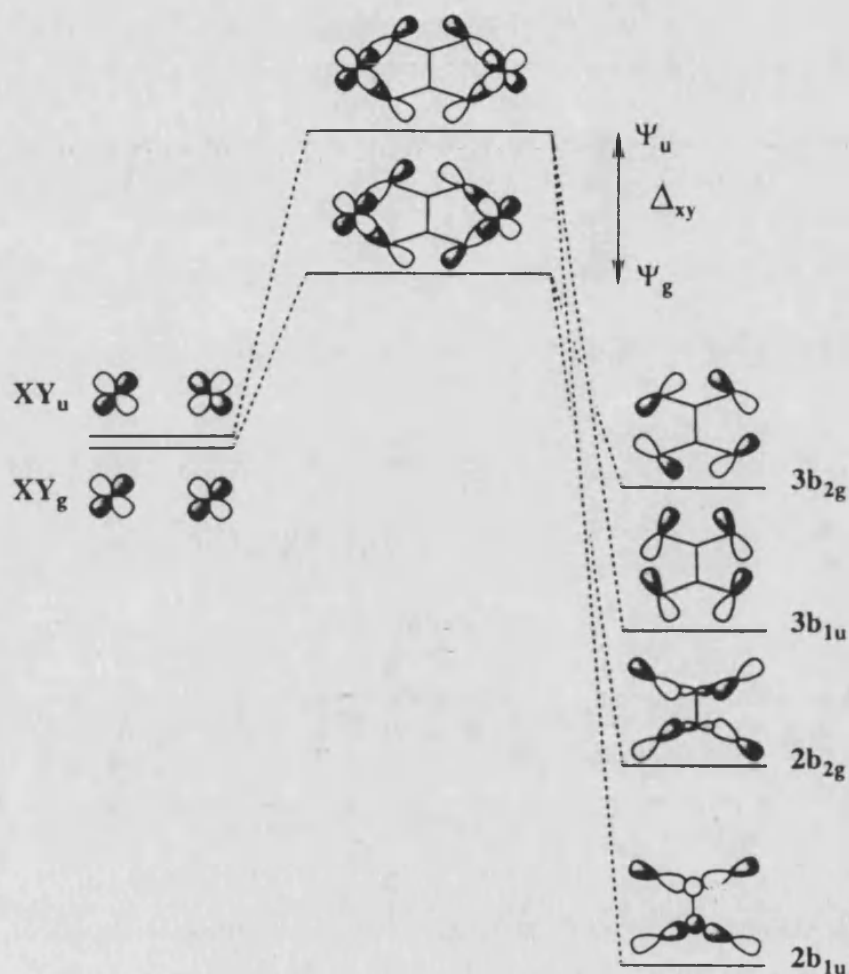
## Capítulo 7

la figura 7.1. Para el modelo con oxalato, a pesar de la dificultad para observarlo en la figura 7.1,  $\Delta_{xy}^2$  disminuye cuando la difusividad de los orbitales p de los ligandos terminales aumentan (valores de  $\zeta_p$  disminuyen), presentando un mínimo a un valor de  $\zeta_p$  de aproximadamente 2.4 (ver el cuadro insertado de la figura 8.1.b). El mismo comportamiento de  $\Delta_{xy}^2$  con  $\zeta_p$  se presenta en el modelo con oxamidato. En cambio,  $\Delta_{xy}^2$  para el modelo de dítioamidato disminuye constantemente con el aumento de la difusividad ( $\zeta_p$  disminuye). Los valores de  $\Delta_{xy}^2$  no siguen la variación esperada con  $\zeta_p$ . La aparición de mínimos en  $\Delta_{xy}^2$  es debido a que  $\Delta_{xy}$  llega a tomar valores nulos (para mismos valores de  $\zeta_p$  en los que se presenta el mínimo de  $\Delta_{xy}^2$ ). Considerando que  $\Delta_{xy}$  es  $\epsilon_u - \epsilon_g$ , este puede tomar valores positivos o negativos dependiendo del orden energético que presentan los SOMO's. Así, considerando el signo se observa una tendencia de los valores de  $\Delta_{xy}$  con  $\zeta_p$ , de forma que, al disminuir la difusividad (aumenta  $\zeta_p$ ) también lo hace  $\Delta_{xy}$ .

### 7.2.2. Análisis de los orbitales moleculares.

Curiosamente, los cálculos llevados a cabo con los mismos modelos con iones níquel(II) dan resultados coherentes con los datos experimentales y con las ideas expuestas en el capítulo 6. Con el fin de comprender que es lo que estaba ocurriendo nos pareció conveniente realizar un estudio del diagrama de interacción de formación de los SOMO's de estos sistemas.

En el esquema 7.II se muestra el diagrama de interacción con cuatro orbitales moleculares del ligando oxalato. Como los FMO's  $\chi_i$  correspondientes al metal son degenerados e iguales en composición, pero no en simetría, serán los orbitales moleculares del ligando oxalato los que marcarán las diferencias en la interacción entre ellos y los FMO's y, por tanto, el orden energético de los SOMO's. Lo primero que se observa, al tratar con detalle los HOMO's del ligando oxalato que interaccionan con los orbitales dxy del ion metálico, es que el de más alta energía es de simetría gerade; en cambio, el correspondiente SOMO de energía más alta es de simetría ungerade. Evidentemente, un factor energético no sirve para explicar esta especie de cruce de orbitales (ver esquema 7.II).

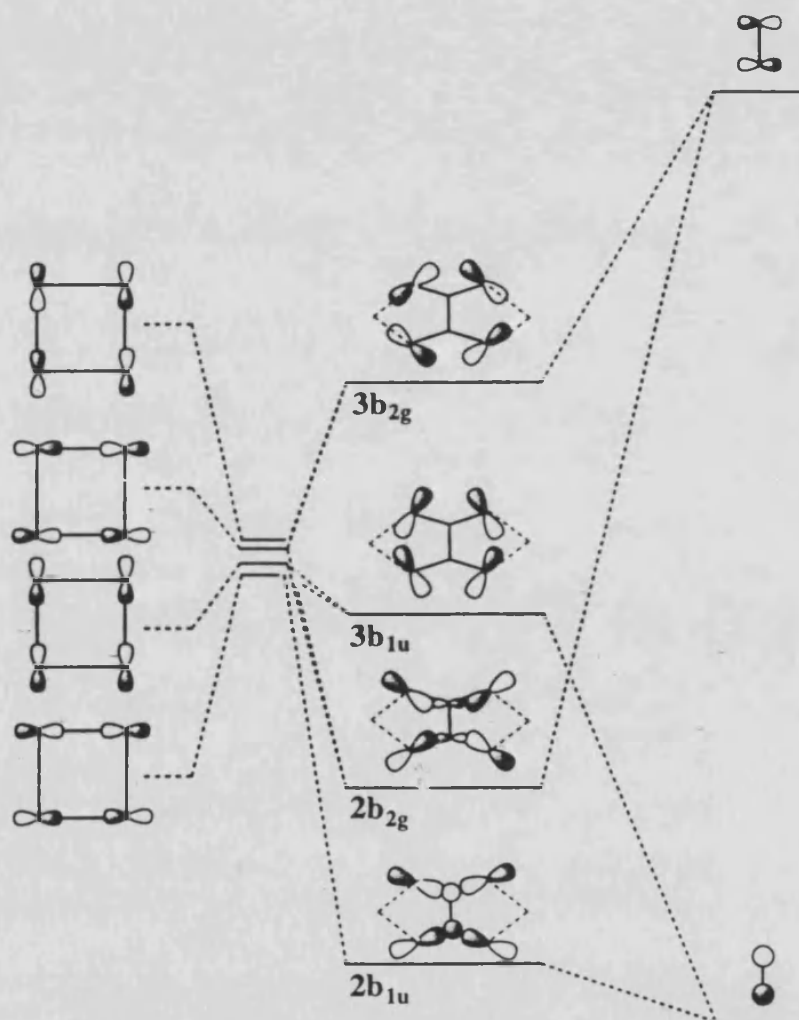


Esquema 7.II

Si consideramos que los HOMO's del ligando oxalato están formados por la interacción entre orbitales  $p_x$  y  $p_y$  de un grupo formado por los 4 oxígenos y los  $s$  y  $p_y$  de un grupo formado por los dos carbonos (ver esquema 7.III), encontramos que los primeros dos HOMO's ( $3b_{2g}$  y  $3b_{1u}$ ) son muy semejantes y, por lo tanto, deben de tener un solapamiento con los FMO's  $xy_i$  prácticamente iguales (el solapamiento de  $3b_{2g}$  es ligeramente mayor al de  $3b_{1u}$ , debido a una mejor direccionalidad de los orbitales hacia el ion metálico). Por contra, los dos HOMO's restantes, para mantener su carácter enlazante, adoptan formas muy distintas. Esto implica que el orbital  $2b_{2g}$  posea un plano nodal en la dirección de la posición que toma el ion metálico y, por tanto, que este no solape con los orbitales híbridos d-p del átomo metálico. Sin embargo, en el orbital  $2b_{1u}$  esto no ocurre, el cual mantiene un solapamiento importante aunque de menor orden que el que proporciona el orbital  $3b_{1u}$ . Esta es la causa de que, aunque los orbitales del ligando oxalato de simetría ungerade sean más profundos energéticamente que los



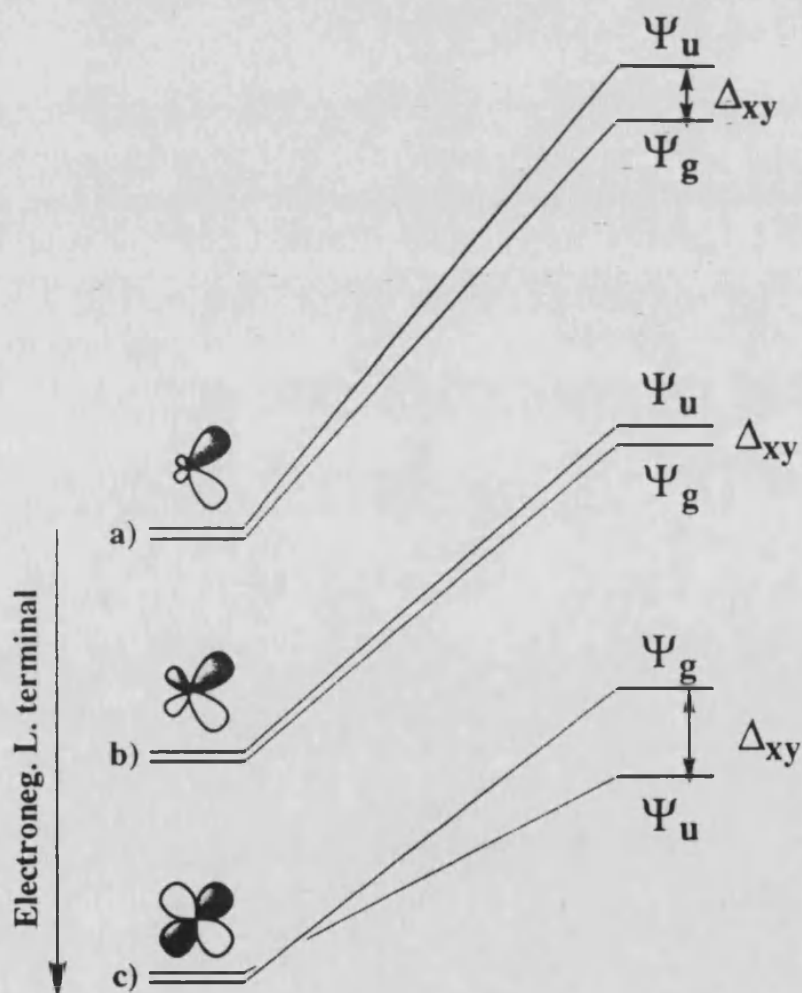
de simetría gerade, la interacción resultante de éstos con los FMO's  $xy_i$  sea la más importante (ver esquema 7.III).



Esquema 7.III

Una vez que tenemos claro el diagrama de interacción del esquema 7.II, veamos de qué modo la magnitud de la interacción entre los orbitales de fragmento afecta a  $\Delta_{xy}$ . Imaginemos que tenemos una interacción importante entre los FMO's  $xy_i$  y los HOMO's del ligando oxalato (caso en que los ligandos periféricos son poco electronegativos). Debido a que los orbitales de simetría ungerade interaccionan en mayor grado que los de simetría gerade, el orbital  $\Psi_u$  será, energéticamente, menos estable que el  $\Psi_g$  (esquema 7.IV). Por contra, si la interacción es débil (ligandos periféricos muy electronegativos) las contribuciones energéticas pueden dominar, y, por tanto, sólo la interacción de los FMO's  $xy_i$  con los HOMO's  $3b_{2g}$  y  $3b_{1u}$  del oxalato proporcionarán contribuciones no despreciables, con lo que tendríamos que los SOMO's se encontrarían en un orden

energético inverso al anterior. Un resumen de esto se muestra en el esquema 7.IV. Como se puede observar en dicho esquema, a medida que la electronegatividad del ligando terminal disminuye (paso desde c hasta a), los orbitales  $\Psi_u$  y  $\Psi_g$  se desestabilizan energéticamente, puesto que una mayor hibridación d+p de los orbitales del fragmento metálico lleva a una mayor deslocalización electrónica sobre el puente (tanto  $\Psi_g$  como  $\Psi_u$  tienen mayor participación del ligando puente). Todo esto, al igual como se observa experimentalmente, lleva a una mayor contribución antiferromagnética; sin embargo, si dicha contribución viene determinada por  $\Delta_{xy}^2$  (en donde el hecho de que haya un cambio de signo en el valor de  $\Delta_{xy}$  no tiene ninguna relevancia por ser un término cuadrático) se pierde toda coherencia entre experiencia y teoría.



Esquema 7.IV

Es claro que, una vez producido el cruce,  $\epsilon_u > \epsilon_g$ , los valores de  $\Delta_{xy}^2$  seguirán aumentando conforme aumenta la deslocalización de los FMO's sobre el puente, recuperándose, a partir de este punto, la concordancia entre experiencia y teoría.

teoría. Esto último es lo que ocurre con el sistema níquel-oxalato al variar la electronegatividad del ligando terminal. Debido a la mayor difusividad de los orbitales del ion níquel (II) respecto a los de cobre(II), incluso para ligandos terminales con átomos dadores muy electronegativos, la energía de  $\Psi_u$  era superior a la de  $\Psi_g$ , por lo que durante el estudio de este sistema no se produjo el fenómeno de cruce de orbitales observado en los sistemas de cobre(II).

Si bien, el análisis de orbitales moleculares está de acuerdo con las tendencias esperadas, no es así el parámetro  $\Delta_{xy}^2$ , al menos si éste se determina mediante un cálculo HE, es decir, suponiendo  $\Delta_{xy}=h_1-h_2$ .

### 7.2.3. El solapamiento entre FMO's como seguimiento de las interacciones magnéticas.

El análisis del solapamiento entre los FMO's del metal y del ligando puente puede utilizarse como una descripción semicuantitativa de la deslocalización de los orbitales magnéticos sobre el ligando puente. Kahn demostró que el término antiferromagnético,  $J_{AF}$ , era proporcional al solapamiento al cuadrado de los orbitales magnéticos ( $J_{AF} \propto S^2$ ). Puesto que existe una proporcionalidad entre el solapamiento de orbitales magnéticos y el solapamiento del fragmento metálico con el puente, el estudio del solapamiento nos permitirá seguir la intensidad del término  $J_{AF}$ .

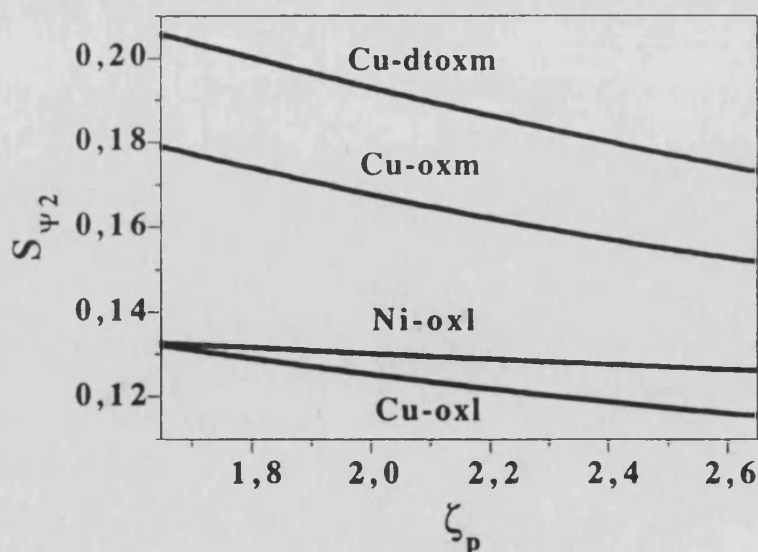


Figura 7.2. Representación gráfica de la integral de solapamiento entre el FMO  $\Psi_u$  de la entidad  $[M(NH_3)_4]^{2+}$  y el orbital  $b_{1u}$  del ligando puente en función de  $\zeta_p$  tomando  $H_{pp} = -13.4$  eV para el átomo de nitrógeno.

## Capítulo 7

En la figura 7.2 hemos representado el solapamiento entre los correspondientes orbitales que conforman el SOMO  $\Psi_u$ ,  $S\Psi_u$ , frente a  $\zeta_p$  de diferentes átomos dadores del ligando terminal para modelos dinucleares de Cu(II) con oxalato, oxamido y ditióxamido (esquema 7.I). Comparando los resultados mostrados en las figuras 7.1 y 7.2, se puede observar que el solapamiento aumenta a medida que  $\zeta_p$  disminuye (mayor difusividad de los orbitales p del átomo dador del ligando terminal) con total independencia del comportamiento de  $\Delta_{xy}$ . En el caso del modelo de níquel(II), por tener este ion metálico orbitales más difusos que los de cobre(II), el solapamiento con los HOMO's del oxalato es mucho mayor (ver figura 7.2), por tanto, las interacciones también lo son y, en consecuencia, nos encontramos siempre en el caso en que  $\Psi_u$  es, energéticamente, menos estable que  $\Psi_g$ . En esta figura también se deja patente que los ligandos que transmiten mejor la interacción de intercambio magnético presentan un solapamiento  $S\Psi_u$  mayor, lo cual es totalmente concordante para un mismo ion metálico.

De cualquier modo se nos han planteado varias dudas: ¿cuándo podremos utilizar el valor de  $\Delta^2$  deducido de cálculos HE para predecir y explicar propiedades magnéticas? y ¿por qué no funciona este tipo de cálculo para explicar ciertas correlaciones en magnetismo molecular?

### 7.3. Importancia de las integrales bielectrónicas en el modelo HTH cuando las interacciones son débiles.

Como hemos comentado al inicio del capítulo, la correcta evaluación de  $\Delta$  pasa por tener en cuenta las integrales bielectrónicas  $J_{11}$  y  $J_{22}$ , considerando  $\Psi_1 \equiv \Psi_u$  y  $\Psi_2 \equiv \Psi_g$ . En cambio, el modelo HTH no considera estas integrales en la evaluación de  $\Delta$ , y, por esto, sugiere la utilización de cálculos HE para la evaluación de  $\Delta$ . Ello nos induce a pensar que la causa de que los cálculos HE no pueden describir correctamente las interacciones magnéticas en determinadas familias de compuestos están fundadas en la no nulidad del término  $J_{11}$ - $J_{22}$ . Por ello, vamos a estudiar de qué términos depende y como influye en el valor de  $\Delta$ .

Consideremos que la función de onda de cada uno de los SOMO's está formada por una parte correspondiente al fragmento metálico (FMO) y otra, al ligando puente,  $\Phi_M$  y  $\Phi_L$ , respectivamente. La contribución de cada una de ellas a la función total vendrá representada por los coeficientes  $c_M$  y  $c_L$ , respectivamente.

$$\Psi_1 = c_M^u \Phi_M^u + c_L^u \Phi_L^u \quad (7.7)$$

## Capítulo 7

$$\Psi_2 = c_M^g \phi_M^g + c_L^g \phi_L^g \quad (7.8)$$

En los compuestos de coordinación, las interacciones entre los orbitales d del centro metálico y los de los ligandos suelen ser débiles. Esto implica que los orbitales moleculares resultantes estarán formados mayoritariamente por contribuciones del ligando (orbitales enlazantes) o del metal (orbitales antienlazantes). Esto implica que la densidad electrónica en los SOMO's está mayoritariamente centrada sobre los átomos metálicos, en concreto, sobre sus orbitales d. Por lo tanto, podemos suponer que  $c_M^u \gg c_L^u$  y  $c_M^g \gg c_L^g$ .

El hecho de que los dos SOMO's no sean degenerados, mientras que los dos correspondientes FMO's sí lo son, implica que la composición de estos orbitales moleculares es diferente; en definitiva, que  $\Psi_1 \neq \Psi_2$  y, como consecuencia,  $c_M^u \neq c_M^g$  y  $c_L^u \neq c_L^g$ . Más aún, el orbital menos estable energéticamente será aquel que ha interactuado más intensamente con el ligando puente, deslocalizando más su densidad electrónica. Si suponemos que este es  $\Psi_1$ , entonces:

$$c_M^u > c_M^g \quad (7.9)$$

$$c_L^u < c_L^g \quad (7.10)$$

Las integrales bielectrónicas  $J_{ij}$  vienen dadas por la siguiente expresión general:

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (7.11)$$

que se puede abreviar como  $J_{ij} = \langle \phi_i \phi_i / \phi_j \phi_j \rangle$ . Esta integral representa la interacción de repulsión existente entre dos electrones, uno situado, probabilísticamente, en el espacio según la función de onda del orbital molecular  $i$  y otro, en el que permite la función del orbital  $j$ . En palabras simples,  $J_{ij}$  representa la repulsión entre un electrón del orbital  $i$  y otro del orbital  $j$ . Por tanto, cuanto más semejantes sean  $i$  y  $j$  mayor será el valor de  $J_{ij}$ . Así las integrales  $J_{ii}$  y  $J_{jj}$  toman valores mayores que las correspondientes cruzadas,  $J_{ij}$ . Por otra parte, si el orbital  $i$  mantiene más deslocalizada la densidad electrónica entonces la repulsión entre electrones disminuye y, por tanto, también lo hace  $J_{ii}$ . Estas van a ser las pautas que nos proporcionarán las integrales  $J_{ij}$  para dar un sentido a los fenómenos que hemos observado.

## Capítulo 7

Desarrollando la ecuación (7.11) con ayuda de (7.7) y (7.8) llegamos a que:

$$J_{11} = c_M^{(u)4} J_{MM}^{(u)} + c_L^{(u)4} J_{LL}^{(u)} + 4c_M^{(u)2} c_L^{(u)2} J_{ML}^{(u)} + 4c_M^{(u)3} c_L^{(u)} J_{ML}^{*(u)} + 4c_M^{(u)} c_L^{(u)3} J_{LM}^{*(u)} \quad (7.12)$$

donde,

$$J_{MM}^{(u)} = \langle \phi_M^{(u)} \phi_M^{(u)} / \phi_M^{(u)} \phi_M^{(u)} \rangle \quad (7.13)$$

$$J_{LL}^{(u)} = \langle \phi_L^{(u)} \phi_L^{(u)} / \phi_L^{(u)} \phi_L^{(u)} \rangle \quad (7.14)$$

$$J_{ML}^{(u)} = \langle \phi_M^{(u)} \phi_M^{(u)} / \phi_L^{(u)} \phi_L^{(u)} \rangle \quad (7.15)$$

$$J_{ML}^{*(u)} = \langle \phi_M^{(u)} \phi_M^{(u)} / \phi_M^{(u)} \phi_L^{(u)} \rangle \quad (7.16)$$

$$J_{LM}^{*(u)} = \langle \phi_L^{(u)} \phi_L^{(u)} / \phi_L^{(u)} \phi_M^{(u)} \rangle \quad (7.17)$$

Por las razones comentadas anteriormente, de estas integrales, las monocéntricas son, con mucho, las más importantes. Es por esto que no tendremos en cuenta ni las integrales cruzadas,  $J_{ML}^{(u)}$ , ni las mixtas,  $J_{ML}^{*(u)}$  y  $J_{LM}^{*(u)}$ , además que todas ellas van multiplicadas por los coeficientes  $c_L$ , el cual es muy pequeño respecto a  $c_M$ . Así, la expresión (7.12) queda de la siguiente forma:

$$J_{11} \approx c_M^{(u)4} J_{MM}^{(u)} + c_L^{(u)4} J_{LL}^{(u)} \quad (7.18)$$

Debido a que en este tipo de compuestos la densidad electrónica está mucho más deslocalizada que en el fragmento metálico, es de esperar que  $J_{LL}^{(u)} < J_{MM}^{(u)}$ . Si además, tenemos en cuenta que  $c_M^{(u)} \gg c_L^{(u)}$ , y más aún en sus potencias de cuatro, llegaríamos a que:

$$J_{11} \approx c_M^{(u)4} J_{MM}^{(u)} \quad (7.19)$$

Una expresión similar tendremos para  $J_{22}$ . Estas se pueden desarrollar considerando las funciones  $\phi_M^{(i)}$  como una combinación de orbitales localizados en los centros paramagnéticos a y b,  $\phi_a$  y  $\phi_b$ .

## Capítulo 7

$$\phi_M^{(u)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a - \phi_b) \quad (7.20)$$

$$\phi_M^{(g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a + \phi_b) \quad (7.21)$$

Con lo que:

$$J_{MM}^{(u)} = 1/2 J_{aa} + J_{ab} + 1/2 K_{ab} - 2I_{ab} \quad (7.22)$$

$$J_{MM}^{(g)} = 1/2 J_{aa} + J_{ab} + 1/2 K_{ab} + 2I_{ab} \quad (7.23)$$

donde:

$$J_{aa} = \langle aa / aa \rangle \quad (7.24)$$

$$J_{ab} = \langle ab / ab \rangle \quad (7.25)$$

$$K_{ab} = \langle aa / bb \rangle \quad (7.26)$$

$$I_{ab} = \langle aa / ab \rangle \quad (7.27)$$

Debido a que los orbitales  $\phi_a$  y  $\phi_b$  están completamente localizados, las integrales tomarán valores nulos y  $J_{ab}$  será despreciable respecto a  $J_{aa}$ .

$$J_{MM}^{(u)} = J_{MM}^{(g)} \approx 1/2 J_{aa} \quad (7.28)$$

Por lo tanto, podemos decir que:

$$J_{11} - J_{22} = 1/2 (c_M^{(u)4} - c_M^{(g)4}) J_{aa} \quad (7.29)$$

Así, según la ecuación (7.4), podemos decir que

$$\Delta_{xy} = \Delta_h + \Delta_j \quad (7.30)$$

donde  $\Delta_h$  es el parámetro evaluado por Hay *et al.* mediante cálculos HE,

$$\Delta_h = h_1 - h_2 \quad (7.31)$$

## Capítulo 7

y  $\Delta_j$  es la diferencia energética proporcionada por los términos bielectrónicos, que nos obliga a calcular  $\Delta_{xy}$  mediante métodos *ab initio*,

$$\Delta_j = 1/2(J_{11} - J_{22}) \quad (7.32)$$

El valor de  $\Delta_j$  se puede poner en función de los parámetros de Racah del ion metálico en un determinado campo de ligandos, ya que  $J_{aa}$ , para orbitales  $d_{xy}$ , se relaciona con los parámetros de Racah, A, B y C, según la siguiente expresión,

$$J_{aa} = A + 4B + 3C \quad (7.33)$$

Puesto que habitualmente, para la mayoría de los iones de metales de transición,  $C \approx 4B$ , esta expresión puede ser simplificada, obteniendo

$$J_{aa} = A + 16B \quad (7.34)$$

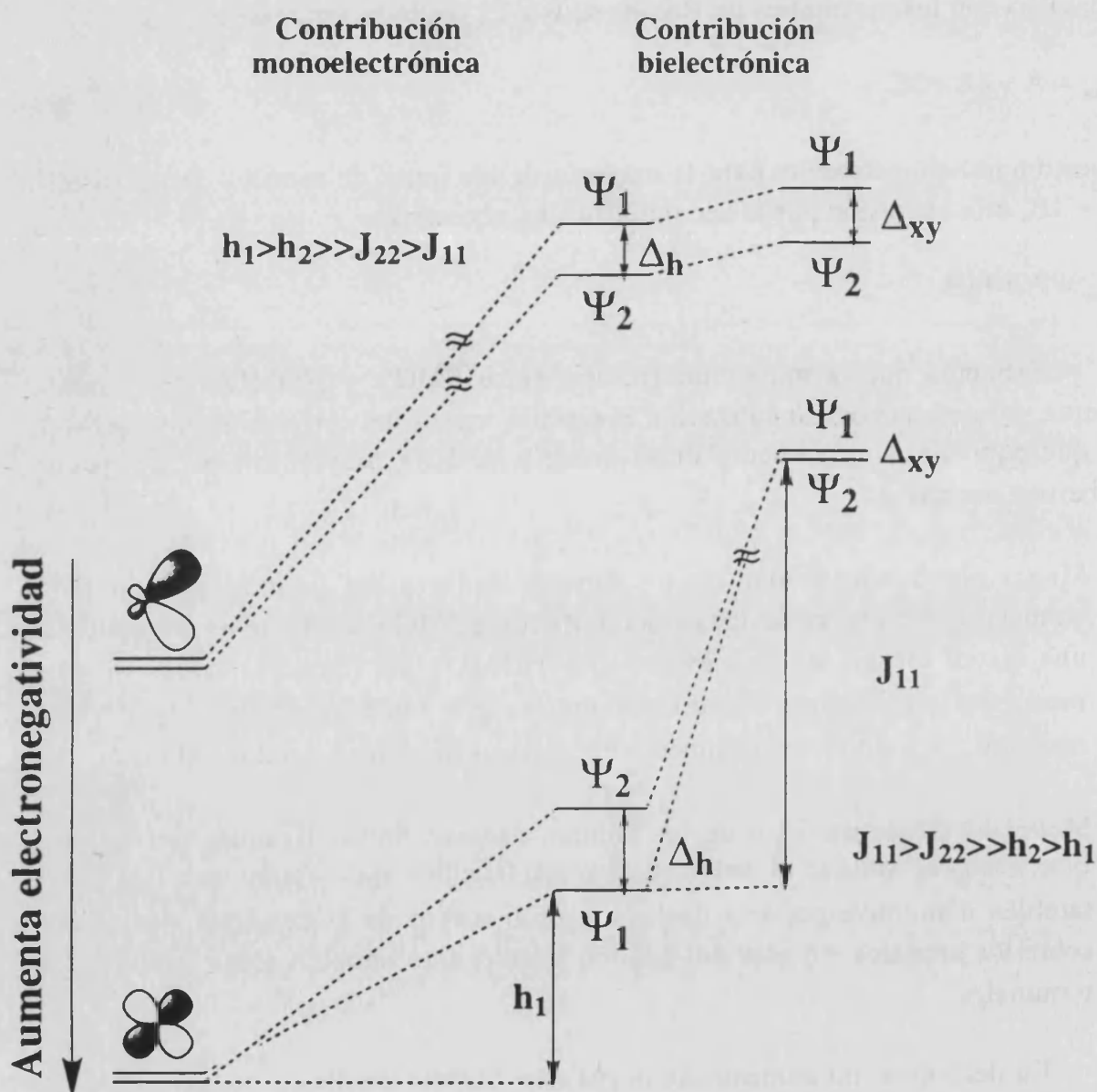
Sabemos que, a mayor interacción entre FMO's y HOMO's del ligando puente, existirá una desestabilización energética mayor del correspondiente SOMO, lo que equivale a un aumento de la energía  $h_i$ . Esta mayor interacción puede deberse a dos causas:

- a) Menor electronegatividad de los átomos dadores del ligando puente. Esto conduce a una mayor deslocalización de los SOMO's, o lo que es equivalente, una mayor mezcla de los FMO's y los HOMO's del ligando puente. De este modo, los coeficientes  $c_M^{(i)}$  disminuyen y, por tanto, también  $J_{ii}$  y  $\Delta_j$ . Sin embargo, los valores de  $h_i$  aumentarán y, en consecuencia, también el de  $\Delta_h$ .
- b) Menor electronegatividad de los átomos dadores de los ligandos periféricos. Este caso, es similar al anterior, aunque tenemos que añadir que  $J_{ii}$  ( y  $\Delta_j$ ) también disminuye por una deslocalización mayor de la densidad electrónica sobre los orbitales, no sólo del ligando puente, sino también sobre los ligandos terminales.

En definitiva, un aumento de  $h_i$  para un SOMO implicará una disminución de la repulsión bielectrónica  $J_{ii}$ , y viceversa. Así, para pequeñas interacciones (valores de  $h_i$  pequeños),  $J_{ii}$  será dominante; mientras que, para interacciones grandes (valores de  $h_i$  grandes),  $J_{ii}$  será poco relevante. Este último caso correspondería a la descripción de orbitales moleculares de moléculas orgánicas o compuestos organometálicos, en donde las interacciones son muy fuertes. Sin



embargo, en los sistemas que estudiamos en magnetismo molecular, donde las interacciones son débiles, la modulación de la contribución de  $J_{ij}$  en la energía de los SOMO's,  $\epsilon_i$ , podría llegar a evitar el fenómeno de inversión de orden energético de los SOMO's (o de cruce), observado al tener en cuenta sólo las contribuciones monoeléctricas  $h_j$  a  $\epsilon_i$ , cuando pasamos de interacciones muy débiles a muy fuertes. Si comparamos estos dos casos extremos (esquema 7.V) tenemos que:



i) Interacción muy débil. En este caso, como hemos visto anteriormente,  $h_g > h_u$  y, al mismo tiempo,  $J_{ij} \gg h_j$ , debido a la pobre deslocalización de los SOMO's. Así,

## Capítulo 7

$$\Delta = \Delta_h + \Delta_j \approx \Delta_j, \text{ con } J_{11} > J_{22} \quad (7.35)$$

Puesto que  $\Psi_g$  está más deslocalizado que  $\Psi_u$ , tenemos que, por lo que el orbital  $\Psi_u$  debe ser energéticamente menos estable que el  $\Psi_g$ .

ii) Interacción fuerte. En este caso,  $h_g < h_u$  y, al mismo tiempo,  $J_{ii} \ll h_i$ , dada la gran deslocalización de los SOMO's. Así,

$$\Delta = \Delta_h + \Delta_j \approx \Delta_h, \text{ con } h_1 > h_2 \quad (7.36)$$

Igual que en el apartado anterior, el orbital  $\Psi_u$  debe ser energéticamente menos estable que el  $\Psi_g$ .

Claro está que la exposición anterior es extremadamente simplista y no deja de ser una simple hipótesis sin un conocimiento exacto de los valores de las integrales de Coulomb  $J_{ij}$ . Estas integrales se determinan durante el cálculo *ab initio* de un sistema; sin embargo, la recuperación de estos valores por el programa no es obvio. En el apartado siguiente mostraremos resultados de cálculos *ab initio*, que compararemos con los de HE con el objeto de demostrar dicha hipótesis lanzada.

### 7.4. Estudio comparativo de los resultados de cálculos HE y *ab initio* ROHF sobre la influencia del ligando periférico.

Hemos demostrado la incapacidad del método de cálculo HE para describir correctamente la interacción magnética de algunas familias de compuestos. Por ello, hemos pensado que resultaría interesante comprobar esto con un estudio comparativo entre resultados obtenidos por el método de Hückel y los obtenidos mediante cálculos *ab initio*. En primer lugar, esto nos plantea dos problemas concretos: elegir un sistema de estudio que sea sencillo, simple, que se pueda estudiar con las dos metodologías de cálculo y, en el cual el método HE de problemas en la interpretación de las interacciones magnéticas esperadas. Uno de los sistemas en los que hemos obtenido resultados inconherentes con las ideas planteadas en el capítulo 6 es el del efecto de la electronegatividad del ligando terminal en la interacción magnética en los compuestos dinucleares  $\mu$ -oxalato de cobre(II). Si bien hemos visto que este estudio es muy sencillo de realizar con la metodología de Hückel extendido (HE), no lo es tanto en cálculos *ab initio*, puesto que no existe forma de cambiar la electronegatividad de un ligando, al menos de una forma sencilla y controlada. Esto es debido a que este tipo de cálculos parte de

## Capítulo 7

unos coeficientes y unos exponentes para simular los orbitales atómicos. Durante la realización del cálculo, estos coeficientes son optimizados mediante un proceso convergente en la energía. En otras palabras, nosotros no podemos influir de forma controlada en el proceso de cálculo. Ahora bien, podemos simular el efecto del aumento de la difusividad de un orbital disminuyendo la distancia del ion metálico al átomo dador del ligando periférico, con lo cual aumentamos el solapamiento entre un FMO y un orbital del ligando puente (inexistentes en este tipo de cálculos), como ocurría al aumentar la difusividad de los orbitales del átomo dador terminal. Hay que tener en cuenta que un cambio en la distancia se puede interpretar como una disociación o rotura de un enlace y que existen algunos métodos de cálculo que no dan cuenta, al menos de forma cuantitativa, de este fenómeno. Teniendo en cuenta que nosotros utilizamos un modelo cualitativo (Hay *et al.*<sup>3</sup>), no es algo que nos tenga que importar. Así utilizaremos el modelo del dinuclear  $\mu$ -oxalato de cobre(II), pero, para simplificar los cálculos, pondremos iones  $H^-$  como ligandos terminales, los cuales los iremos acercando al átomo de cobre(II) para simular una mayor difusividad en el átomo dador del ligando periférico.

Respecto al método de cálculo, ya que vamos a utilizar un modelo cualitativo, utilizaremos uno que no lleve incluida correlación electrónica, con lo cual será menos costoso. Sólo tendría sentido, y sería necesario, incluir la correlación electrónica si fuésemos a calcular la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , o lo que es lo mismo, la diferencia energética entre dos estados, el fundamental y el excitado más cercano en energía (en nuestro caso los estados singlete y triplete). Entre las opciones que nos quedan aún podemos elegir entre métodos restringidos o no restringidos, es decir, que consideran misma función espacial para los orbitales con electrones  $\alpha$  y  $\beta$  o no, (ver apéndice 2). Si nosotros utilizamos un modelo simple de dos electrones dos orbitales estamos dando por sentado que los orbitales internos  $\alpha$  y  $\beta$  son de la misma energía y, por tanto, que sus funciones espaciales son las mismas. De cualquier modo, por no considerar los electrones internos en el modelo, las contribuciones de los electrones internos al estado singlete y al triplete deben ser las mismas. Lo más aproximado a esta situación se consigue utilizando un cálculo restringido en la función espacial. Incluso así, existen términos menores que no se toman en cuenta y, además, estamos haciendo caso omiso de la distinta relajación de los orbitales internos para cada uno de los estados del sistema. En conclusión, ya que al realizar sobre el estado triplete cálculos *ab initio* con un operador Hartree-Fock restringido de capa abierta (ROHF), deberemos dejar libertad a las funciones espaciales  $\alpha$  y  $\beta$  de los SOMO's, pero no para la estructura electrónica interna del sistema.

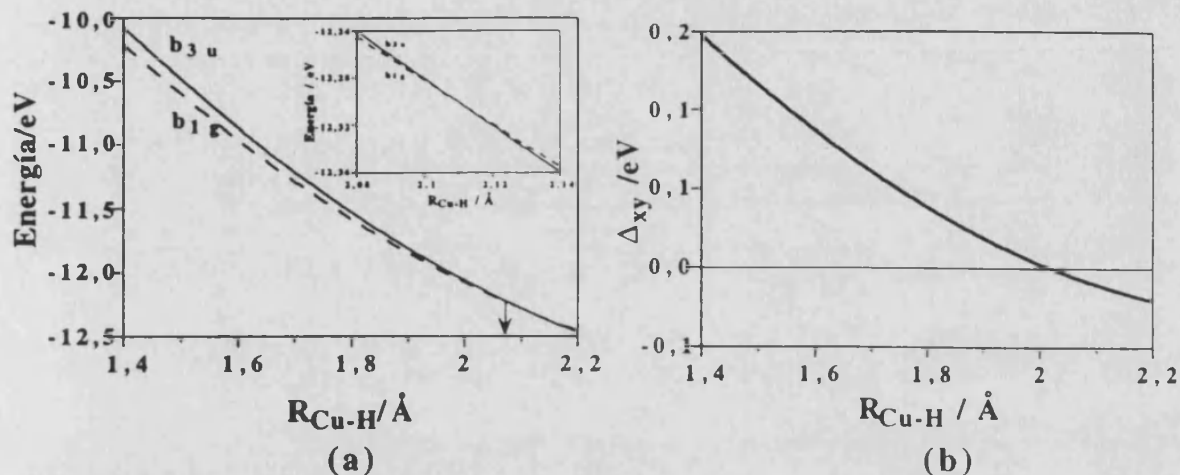


Figura 7.3. Energía de los SOMO's (a) y diferencia entre estas (b) calculados por Hückel extendido frente a la distancia  $R_{Cu-H}$ .

Además de los cálculos ROHF del modelo que ya hemos mencionado, también hemos realizado cálculos de Hückel extendido sobre el mismo modelo. De este modo podemos tener ambos resultados y, por comparación de unos con otros, llegar a unas conclusiones claras. En la figura 7.3 mostramos la energía calculada por HE de los SOMO's, de simetría  $b_{3u}$  y  $b_{1g}$ , frente a la distancia Cu-H. En esta figura se muestra que existe, para una determinada distancia Cu-H, un cruce en los valores de energía de los SOMO's, al igual que lo que habíamos visto al principio del capítulo. Así, en la figura 7.4 representamos  $\Delta^2_{xy}$  vs  $R_{Cu-H}$  y observamos que ambos disminuyen a la par hasta llegado un punto, donde el primero empieza a aumentar, lo cual indica que debería existir dos tendencias diferentes de la variación de la contribución antiferromagnética con la distancia Cu-H, lo cual no es muy lógico. En la misma figura también se representa, en trazo discontinuo, el solapamiento de orbitales de fragmentos moleculares. Este solapamiento aumenta al disminuir  $R_{Cu-H}$ , que es lo esperado, aunque esté en desacuerdo con los valores de  $\Delta^2_{xy}$ . Con este modelo simple hemos podido simular el mismo problema que existía en los casos estudiados al inicio del capítulo.

A continuación, mostraremos los resultados de los cálculos *ab initio*. En la figura 7.5 mostramos los diez orbitales, entre ellos los dos SOMO's, más altos en energía que están formados mayoritariamente por orbitales d de los átomos metálicos. Como podemos observar, existe un primer grupo de 6 orbitales energéticamente más profundos que corresponde a orbitales de tipo  $t_{2g}$ , luego un segundo grupo de 4 orbitales de tipo  $e_g$ , de entre los cuales los SOMO's se encuentran bastante más separados, energéticamente hablando. En esta se aprecia que no existe ningún cambio de orden energético entre estos dos orbitales.

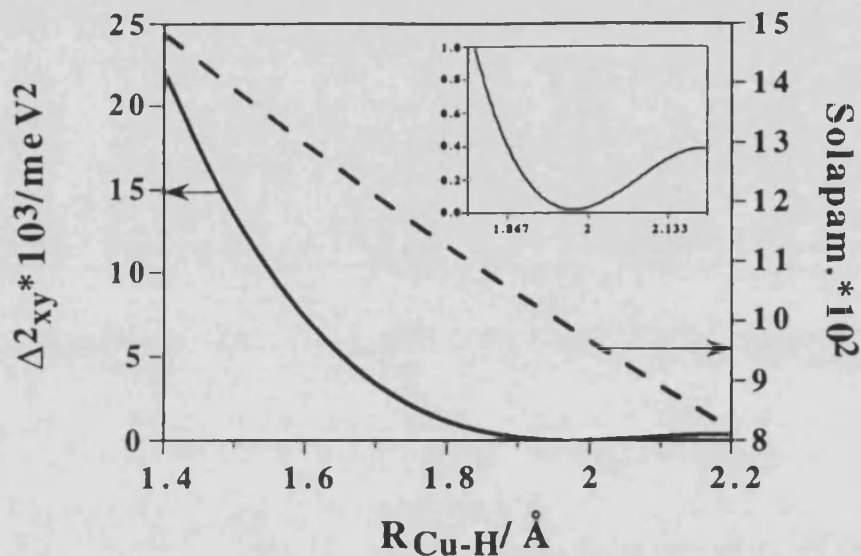


Figura 7.4. Representación de  $\Delta^2_{xy}$  (trazo continuo) y del solapamiento entre un FMO y un HOMO del ligando puente oxalato que conforman un SOMO (trazo discontinuo) frente a R<sub>Cu-H</sub>.

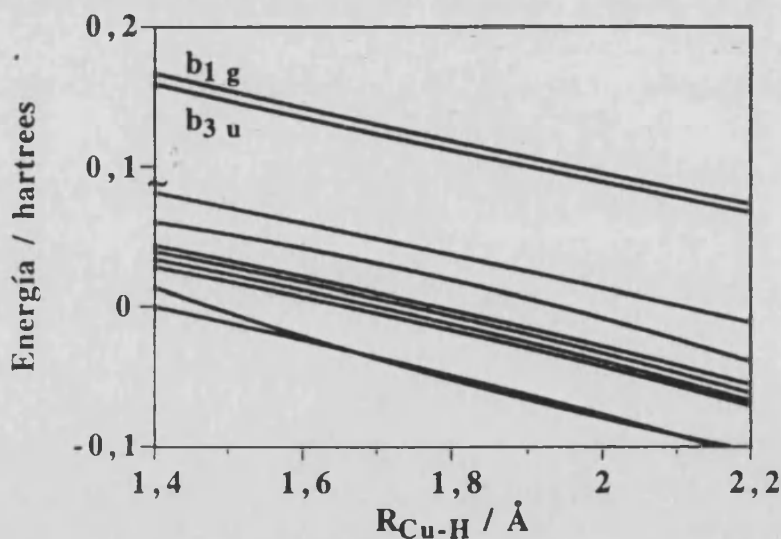


Figura 7.5. Representación de la energía de los orbitales moleculares centrados mayoritariamente en orbitales d del ion cobre(II) para el estado triplete ROHF frente a la distancia Cu-H.

En la figura 7.6 mostramos la dependencia de  $\Delta^2_{xy}$  con R<sub>Cu-H</sub> obtenida mediante cálculos ROHF (en línea discontinua se muestra el resultado de HE). Esta muestra que, a medida que esta distancia es menor, el valor de  $\Delta^2_{xy}$  aumenta y, por tanto, la contribución antiferromagnética a la interacción aumenta. Este resultado, que era el que cabía esperar, no lo había podido evidenciar los cálculos HE. Evidentemente, esta es una muestra de que existe un cierto peligro al utilizar una

determinada de metodología (Hückel extendido) para estudiar un tipo de propiedades en determinados compuestos. Como una de las diferencias más importantes entre los dos tipos de cálculos usados es el uso de integrales bielectrónicas, que el modelo HTH no consideraba, debemos atribuir a éstas la discrepancia entre los resultados obtenidos de las diferentes metodologías, así como los pobres resultados que pueden llegar a proporcionar los cálculos HE.

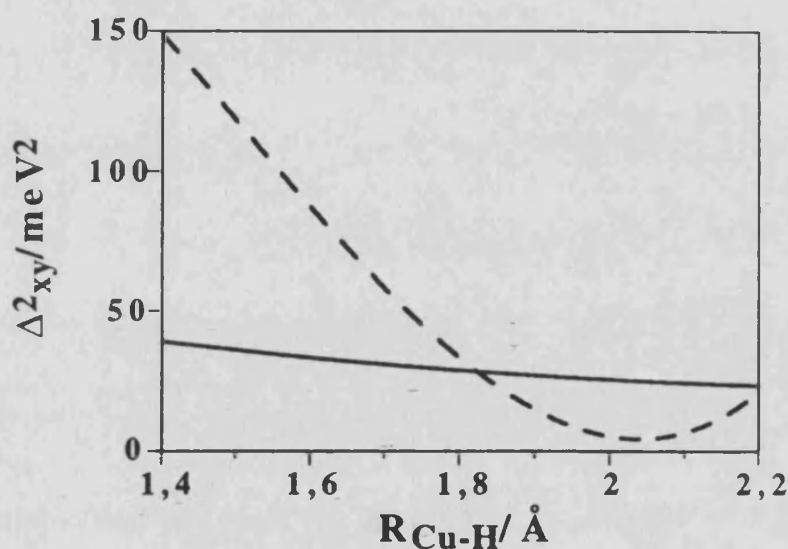
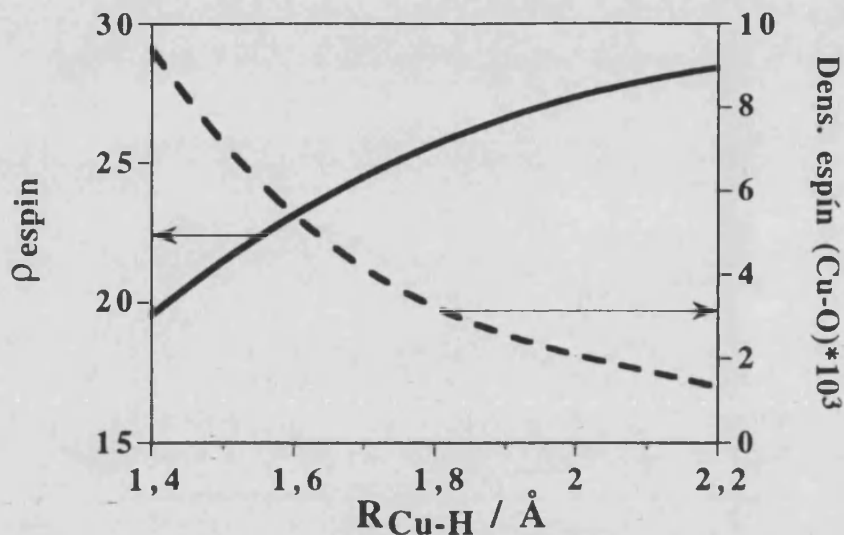


Figura 7.6. Representación de  $\Delta_{xy}$  obtenidos por HE (trazo discontinuo) y  $\Delta^2_{xy}$  por ROHF (trazo continuo) frente a la distancia  $R_{Cu-H}$ .

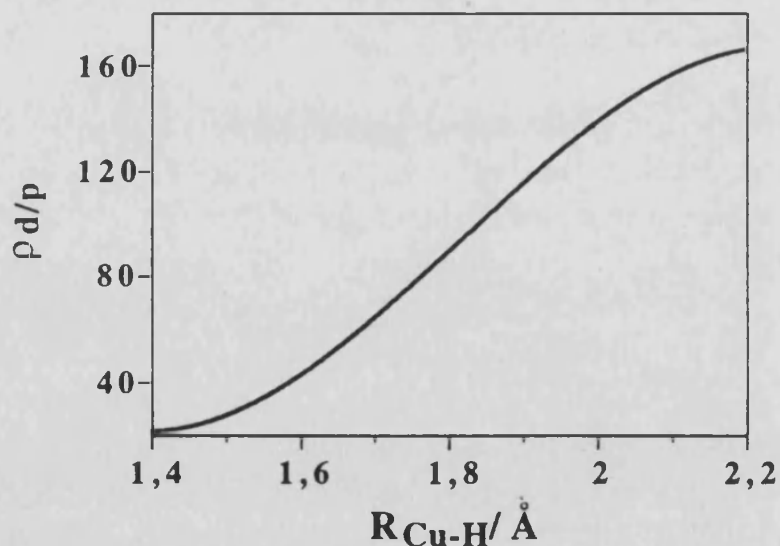
Aunque este resultado podría resultar ser casual. Para asegurarnos que esto no es así, hemos profundizado en los resultados, al igual que hicimos en el capítulo 6. Para ello, vamos a hacer uso de los términos densidades de espín atómicas y de orbitales. Es importante resaltar que un cálculo ROHF no permite considerar el mecanismo de polarización de espín, lo cual significa que las densidades de espín atómicas calculadas serán positivas en cualquier punto del espacio.

A pesar de ello, las densidades de espín atómicas calculadas por ROHF sí nos informan del grado de deslocalización de los SOMO's, que resulta ser de gran interés para nosotros. Por ello, hemos calculada las densidades de espín sobre los átomos de cobre,  $ds(Cu)$ , y la suma de las densidades de espín de los átomos que conforman el camino de canje,  $ds(L)$ . En la figura 7.7 mostramos la variación de la relación  $\rho_{espín} (ds(Cu)/ds(L))$  frente a  $R_{Cu-H}$ . Cuando  $\rho_{espín}$  aumenta indica que el grado de deslocalización es menor y, por tanto, debemos esperar una interacción más débil entre los centros paramagnéticos. Como se puede observar en la figura 7.7, la relación  $\rho_{espín}$  disminuye con  $R_{Cu-H}$ , lo cual está de acuerdo con el resultado previo. También, se puede estudiar el valor de la densidad de espín

existente en la zona del enlace Cu-O, que indicará también el grado de deslocalización y de interacción entre el fragmento metálico y el ligando puente. En la figura 7.7 mostramos los valores obtenidos. Los resultados siguen siendo coherentes con los anteriores y, en consecuencia, con lo esperado.



**Figura 7.7.** Variación de  $\rho_{\text{espín}}$  (trazo continuo) y de la densidad de espín en la zona del enlace Cu-O (trazo discontinuo) con respecto a  $R_{\text{Cu-H}}$ . Valores obtenidos de cálculos ROHF del estado triplete.



**Figura 7.8.** Representación gráfica de la relación  $\rho_{\text{d/p}}$  frente a  $R_{\text{Cu-H}}$ . Cálculos ROHF del estado triplete.

En la figura 7.8 representamos la relación de densidades de espín de orbitales d y s+p del metal para el estado triplete,  $\rho_{\text{d/p}}$ , frente a  $R_{\text{Cu-H}}$ . Tal como dijimos en el capítulo 6, esta relación debe disminuir con la electronegatividad del

## Capítulo 7

ligando terminal, puesto que implica un mayor grado de hibridación d-p de los orbitales del átomo metálico. Esto mismo es lo que se observa en la figura 7.8. Al igual que en el capítulo anterior, volvemos a poner un cierto énfasis en la importancia que pueden tener los orbitales p en el intercambio magnético, debido a su mayor difusividad. El interés del tema hace que estemos dirigiendo nuestros esfuerzos en ese sentido.

**Tabla 7.I.** Datos de  $\Delta_{xy}$  de modelos con diferentes ligandos terminales calculados por Hückel extendido y por ROHF con una base 3-21G.

Caso	$L_{term.}$	$\Delta_{xy}$		$\rho_{espín}$
		Hückel <sup>a</sup>	ROHF <sup>b</sup>	
1	Fluoruro	-21	5.75	31.07
2	Agua	-8	6.12	26.95
3	Amoníaco	14	6.74	25.82

<sup>a</sup> en meV. <sup>b</sup> en mhartrees.

Hemos querido finalizar este trabajo mostrando unos resultados obtenidos con la metodología ROHF de modelos de dinucleares de cobre(II)-oxalato con amoníacos, aguas, fluoruros y cloruros como ligandos terminales. Las distancias Cu-X, donde X es el átomo dador del ligando terminal son distancias típicas, 2.010, 1.98, 1.93 y 2.25 Å, respectivamente. En la tabla 7.I mostramos, para cada uno de los casos, los valores de  $\Delta_{xy}$  calculadas, tanto por HE como por ROHF. Esta tabla resume gran parte de lo comentado a lo largo del capítulo. Podríamos realizar un análisis más exhaustivo pero las conclusiones y resultados que se obtiene son semejantes a los que hemos estado viendo a lo largo del capítulo. Si valdría la pena destacar que la secuencia creciente de interacción magnética experimental es la siguiente: fluoruro, agua y amoníaco (1, 2, y 3, respectivamente).

Aunque con los cálculos ROHF hemos podido comprender perfectamente la influencia del ligando terminal en la interacción magnética de oxalato-compuestos dinucleares de cobre(II), existe una particularidad en dichos cálculos, en principio sorprendente. La figura 7.5 nos indica que el SOMO menos estable es el de simetría "gerade" ( $b_{1g}$ ), lo que está en desacuerdo con los cálculos HE cuando las interacciones son fuertes (cuando se suponía que estos cálculos daban una descripción correcta del sistema) y, aparentemente, con lo que esperábamos obtener al tener en cuenta las integrales bielectrónicas, según lo comentado a lo largo del capítulo. Recientemente, hemos realizado cálculos sobre modelos y



## Capítulo 7

estructuras reales de dinucleares de cobre(II)-oxalato<sup>6</sup>, con métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, con el fin de evaluar la constante de acoplamiento magnético,  $J$ . Este tipo cálculos, que introducen términos de correlación electrónica, lo cual los convierten en costosos, pero precisos, proporcionan una muy buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos de  $J$  para diferentes sistemas<sup>7,8</sup>. El resultado de estos cálculos muestra un orden energético de los SOMO's, en los sistemas que estamos tratando, equivalente al que hemos obtenido con cálculos ROHF.

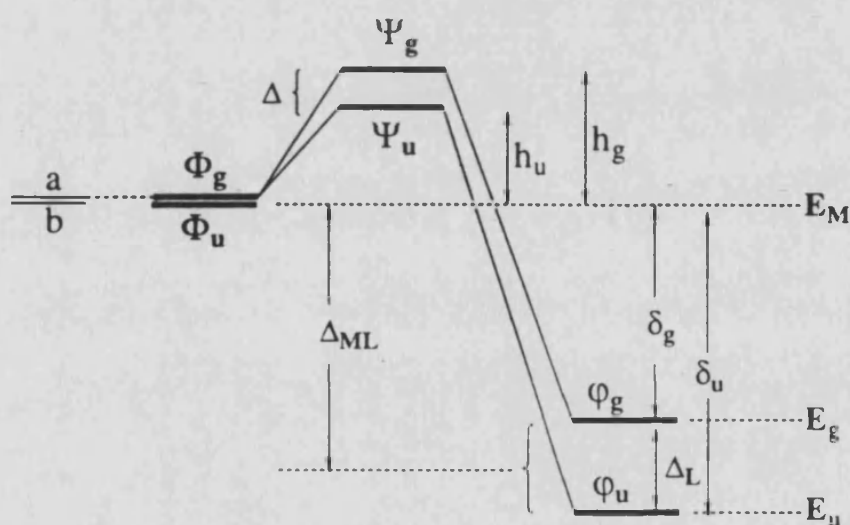
El hecho es que nos encontramos ante la imposibilidad de evaluar las integrales bielectrónicas,  $J_{11}$  y  $J_{22}$ , y, por tanto, es difícil llegar a una conclusión. En este momento, junto con los profesores Novoa y Alvarez (Universidad de Barcelona), estamos llevando a cabo la evaluación de las mencionadas integrales bielectrónicas. De cualquier forma, sí podemos decir que estas integrales, cuando no existe interacción, poseen valores muy elevados, pero iguales, por lo que  $J_{11}-J_{22}$  se anula. Si la interacción es muy débil,  $J_{11}$  y  $J_{22}$  seguirán tomando valores grandes, pero ya no serán iguales. En cambio, cuando las interacciones son muy fuertes, el valor de estas integrales disminuye drásticamente, por lo que  $J_{11}-J_{22}$  también cabe esperar que disminuya su valor. Nosotros nos debemos encontrar en una zona intermedia, donde la interacción es débil, y, por tanto, el término  $1/2(J_{11}-J_{22})$  sólo juega el papel de modulador del término  $\Delta_h$ . Esto implica que, al no conocer el valor de  $J_{11}-J_{22}$ , no podemos conocer el orden energético de los SOMO's. En la figura 7.6 se pone de manifiesto el papel modulante de las integrales bielectrónicas; así, observamos que  $\Delta_{xy}^2$  calculado por HE (sólo términos monoeléctricos,  $h_1-h_2$ ) varía de forma importante al disminuir la distancia Cu-H, mientras que el valor de  $\Delta_{xy}^2$  calculado por ROHF (términos monoeléctricos y bielectrónicos,  $\Delta_h+\Delta_j$ ) varía suavemente con la distancia Cu-H. Por lo tanto, debemos de esperar que las integrales bielectrónicas sí estén jugando un papel importante en la evaluación de  $\Delta_{xy}^2$ .

### 7.5. Variación de las Interacciones Bielectrónicas, $\Delta_j$ , Respecto de las Monoelectrónicas, $\Delta_h$ .

Con objeto de entender la variación de las repulsiones bielectrónicas,  $J_{11}$  y  $J_{22}$ , al variar las interacciones monoeléctricas,  $h_1$  y  $h_2$ , en la interacción de los fragmentos del metal con los homo's del ligando puente, hemos realizado un estudio basado en la Teoría Perturbacional de segundo orden. En el esquema 7.VI describimos, en forma simplificada, un diagrama de OM para un dímero centrosimétrico de iones Cu(II), construido a partir de los fragmentos del metal (a y

b representan a los orbitales magnéticos del metal y su interacción con los ligandos periféricos) y dos homo's del ligando puente de simetría g y u ( $\phi_g$  y  $\phi_u$ ). Como es habitual, los fragmentos a y b se han combinado para dar los orbitales ortonormalizados de simetría adaptada  $\phi_g$  y  $\phi_u$  ( $\phi_g = 1/\sqrt{2}[a+b]$  y  $\phi_u = 1/\sqrt{2}[a-b]$ ).

Puesto que, los fragmentos a y b, de igual energía, se encuentran muy alejados entre sí (no existe interacción directa entre ellos), los orbitales  $\phi_g$  y  $\phi_u$  serán degenerados y de energía igual a la de los fragmentos a y b. En el esquema 7.VI se definen los SOMO's  $\Psi_g$  y  $\Psi_u$  así como, los diferentes parámetros energéticos que usaremos en presente estudio. Las integrales de resonancia o de transferencia electrónica,  $\beta_i$ , representan exactamente a las integrales  $H_{ij}$  definidas y utilizadas en los apartados anteriores. Los subíndices g y u indican la simetría de los orbitales implicados en los diferentes términos.



Esquema 7.VI

Puesto que las energías de los fragmentos del metal son mucho mayores que la de los homo's del ligando puente (el ligando puente está constituido por átomos muy electronegativos, tales como N, O, C,...) es posible, en principio, describir su interacción mediante una perturbación de segundo orden.

(A) *Estudio de la variación de las interacciones monoeléctricas,  $\Delta_h$ .*

Teniendo en cuenta únicamente interacciones monoeléctricas y mediante la teoría perturbacional de segundo orden, la diferencia de energía ( $\Delta_h = \epsilon_g - \epsilon_u$ ) entre los somo's  $\Psi_g$  y  $\Psi_u$  puede expresarse como,

Capítulo 7

$$\Delta_h = \varepsilon_g - \varepsilon_u = (E_M + h_g) - (E_M + h_u) \approx \frac{\beta_g^2}{\delta_g} - \frac{\beta_u^2}{\delta_u} \quad (7.37)$$

en donde, según la teoría perturbacional,  $h_g$  y  $h_u$  se aproximan a,

$$h_g \approx \frac{b_g^2}{\delta_g}; h_u \approx \frac{b_u^2}{\delta_u} \quad (7.38)$$

Teniendo en cuenta (7.39) en la ecuación (7.37) y ordenando términos se llega a (7.40),

$$\delta_g = E_M - E_g = \Delta_{ML} - \frac{\Delta_L}{2} \quad (7.39)$$

$$\delta_u = E_M - E_u = \Delta_{ML} + \frac{\Delta_L}{2}$$

$$\Delta_h = \frac{4(\beta_g^2 - \beta_u^2)\Delta_{ML} + 2(\beta_g^2 + \beta_u^2)\Delta_L}{4\Delta_{ML}^2 - \Delta_L^2} \quad (7.40)$$

y suponiendo que  $\Delta_L$  es menor que  $\Delta_{ML}$  (lo cual es bastante común en la mayoría de ligandos puentes), se puede realizar la aproximación (7.41),

$$4\Delta_{ML}^2 - \Delta_L^2 \approx 4\Delta_{ML}^2 \quad (7.41)$$

con lo que (7.40) se simplifica a (7.42).

$$\Delta_h = \frac{\beta_g^2 - \beta_u^2}{\Delta_{ML}} \left\{ 1 + \frac{\Delta_L}{2\Delta_{ML}} \left( \frac{\beta_g^2 + \beta_u^2}{\beta_g^2 - \beta_u^2} \right) \right\} \quad (7.42)$$

La ecuación (7.42) claramente muestra que la diferencia de energía entre los homo's aumenta con:

- (a) la disminución de  $\Delta_{ML}$  (separación de energía entre los orbitales de la parte del metal y de los del ligando puente).
- (b) el incremento de  $\Delta_L$  (diferencia energética entre los homo's del ligando puente de simetría adaptada para interactuar con los del metal).

(c) el incremento de las integrales  $\beta_g$  y  $\beta_u$  y su diferencia.

Es interesante notar que, para producir una inversión de somo's ( $\epsilon_g < \epsilon_u$  en el esquema 7.VI), no es suficiente que  $|\beta_u| > |\beta_g|$  si no que, se cumpla la desigualdad (7.43).

$$\beta_u^2 > \left( \frac{2\Delta_{ML} + \Delta_L}{2\Delta_{ML} - \Delta_L} \right) \beta_g^2 \quad (7.43)$$

Esta desigualdad claramente muestra que, en un dinuclear de Cu(II) centrosimétrico con un ligando puente tipo oxalato (oxalato, oxamidato, ditionamidato,...) donde el homo de simetría u interacciona más con el fragmento metálico que el de simetría g, el cruzamiento de los niveles se alcanzará tanto más fácilmente cuando (a)  $\Delta_L$  disminuya y (b)  $\Delta_{ML}$  aumente. En este sentido, el hecho de que en el sistema Ni(II)-oxalato, discutido anteriormente, el cálculo de Hückel sitúe al somo  $\Psi_u$  más alto en energía que al  $\Psi_g$  mientras que, en el sistema Cu(II)-oxalato (con los mismos ligandos periféricos) lleva al caso inverso, puede atribuirse al mayor valor de  $\Delta_{ML}$  del sistema Ni(II)-oxalato. Un similar argumento puede explicar el hecho de que, en los sistemas con puente tipo oxalato, la inversión de niveles se alcance más fácilmente en el oxalato que en el ditionamidato (oxalato > oxamidato > ditionamidato), tal como se ha observado en la figura 7.1. En esta serie,  $\Delta_{ML}$  disminuye y  $\Delta_L$  aumenta al pasar del oxalato al ditionamidato:  $\Delta_L = 0.50$  (oxalato), 1.36 (oxamidato) y 2.00 eV (ditionamidato).

En resumen, el cálculo de Hückel producirá la inversión de niveles tanto más fácilmente cuanto más pequeña sea la relación  $R = \Delta_L / \Delta_{ML}$ , tal como se muestra en la desigualdad (7.44) equivalente a (7.43).

$$\beta_u^2 > \left( \frac{2+R}{2-R} \right) \beta_g^2 \quad (7.44)$$

(B) Estudio de la variación de las repulsiones bielectrónicas,  $\Delta_j$ .

Tal como hemos mostrado anteriormente,  $\Delta_j$  viene dada aproximadamente por la ecuación (7.45)

$$\Delta_j = \frac{1}{2} (J_{gg} - J_{uu}) \approx \frac{1}{4} (C_{Mg}^4 - C_{Mu}^4) J_{aa} \quad (7.45)$$

## Capítulo 7

donde  $C_{Mi}$  ( $i = g$  ó  $u$ ) son los coeficientes de participación de los orbitales  $\phi_i$  en el somo  $\Psi_i$  (ec. 7.46)

$$\Psi_i = C_{Mi}\phi_i + i\chi_i \quad (7.46)$$

siendo  $i$  ( $=g$  ó  $u$ ) el coeficiente de participación del homo  $\phi_i$  al OM del somo  $\Psi_i$ .

Teniendo en cuenta la condición de normalización, se tiene que

$$C_{Mi}^4 = (1 - i^2)^2 = 1 - 2i^2 + i^4 \approx 1 - 2i^2 \quad (7.47)$$

Puesto que la participación del ligando puente es pequeña ( $C_{Mi} \gg i$ ), el efecto de  $i^4$  en (7.47) puede considerarse nulo y estimar el valor del coeficiente  $i$  mediante la teoría perturbacional, según la ecuación (7.48)

$$i \approx \frac{\beta_i}{\delta_i} \quad (7.48)$$

Teniendo en cuenta (7.47) en (7.45) se tiene

$$\Delta_j \approx -\frac{J_{aa}}{2}(g^2 - u^2) \quad (7.49)$$

y sustituyendo (7.39) y (7.48) en (7.49) se llega a (7.50)

$$\Delta_j \approx -\frac{J_{aa}}{2} \frac{(\beta_g^2 - \beta_u^2)}{\Delta_{ML}^2} \left\{ 1 + \frac{\Delta_L}{\Delta_{ML}} \left( \frac{\beta_g^2 + \beta_u^2}{\beta_g^2 - \beta_u^2} \right) \right\} \quad (7.50)$$

en donde teniendo en cuenta (7.51), se tiene

$$\Delta_j \approx -\frac{J_{aa}}{2\Delta_{ML}} \left( \Delta_h + \frac{\Delta_L}{\Delta_{ML}} h \right) \quad (7.51)$$

siendo  $h$  la interacción media de los homo's del ligando puente con los fragmentos metálicos, tal como se define en la ecuación (7.52)

$$h = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta_g^2 + \beta_u^2}{\Delta_{ML}} \right) \approx \frac{h_g + h_u}{2} \quad (7.52)$$

Varias conclusiones podemos deducir a partir de la ecuación (7.51):

- (a) Dado que todos los términos en (7.51) son positivos, el parámetro  $\Delta_j$  será negativo, es decir de signo contrario a  $\Delta_h$  (parámetro que se deduciría de un cálculo de Hückel). Además,  $\Delta_j$  aumentará (en valor absoluto) a medida que lo haga  $\Delta_h$ , contrarrestando su aportación a  $\Delta$  ( $\Delta = \Delta_h + \Delta_j$ ).
- (b) La integral de Coulomb,  $J_{aa}$ , puede tomar valores muy grandes. En este sentido, Daudey *et al.* (ref) muestran, mediante cálculos *ab initio* en dinucleares de Cu(II) con puente oxalato, que  $J_{aa}$  es superior a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (esto es superior a 10 eV). Un resultado similar ha sido observado por Alvarez *et al.* (ref). Puesto que  $\Delta_{ML}$  difícilmente puede alcanzar un valor de 5 eV (para un sistema de Cu(II)-oxalato,  $\Delta_{ML} \approx 2.04 \text{ eV}$ ), es claro que la relación  $J_{aa}/2\Delta_{ML} > 1$ ; con lo que  $\Delta_j$  llegaría a ser el término dominante en  $\Delta$  ( $|\Delta_j| > |\Delta_h|$ ), evitando así el fenómeno de cruzamiento que presenta  $\Delta_h$ .
- (c) El valor de  $\Delta_j$  no se anula cuando  $\Delta_h = 0$ , si no que toma el valor  $\Delta_j = -h\Delta_L(J_{aa}/2\Delta_{ML}^2)$ . El parámetro  $\Delta_j$  se anulará cuando:
- (i) La interacción entre el ligando puente y los fragmentos del metal sea nula, esto es  $h=0$  (portanto  $\Delta_h=0$ ); esto es, casos donde no existe interacción magnética.
  - (ii) Los homo's del ligando puente sean degenerados ( $\Delta_L=0$ ) y la interacción de ambos con el fragmento metálico sea idéntica ( $\Delta_h=0$ ).

Es claro que estos dos casos llevan a los somo's a ser degenerados, el primero por no presentar interacción magnética y el segundo por presentar una fenomenología similar a la que describiremos posteriormente (capítulo 10) para la polarización de spin en sistemas con interacción ferromagnética.

- (d) A parte de los dos casos anteriores, la degeneración de los somo's ( $\Delta = \Delta_h + \Delta_j = 0$ ) se producirá para valores de  $\Delta_h \approx -h\Delta_L J_{aa} / [\Delta_{ML}(J_{aa} - 2\Delta_{ML})]$ . Obsérvese que todos los términos son positivos (siempre que  $J_{aa} > 2\Delta_{ML}$ ), por lo que  $\Delta_h$  será negativo, en general. Esto significa que, durante el estudio de un sistema mediante cálculos

## Capítulo 7

de Hückel, tal como el de la determinación del ángulo crítico de los bis( $\mu$ -hidroxo) de cobre(II), a medida que se cierra el ángulo de enlace y los somo's se aproximan en energía, la degeneración real se alcanzará para valores del ángulo más pequeños que el que provoca la degeneración aparente del cálculo de Hückel,  $\Delta_h=0$ . De hecho, es bastante común que los cálculos de Hückel predigan ángulos críticos (ángulo en el cual los somo's son degenerados) mayores que los observados experimentalmente.

Es claro que el presente estudio sobresimplifica el problema y da una idea semicuantitativa de la importancia de las repulsiones bielectrónicas respecto de las monoeléctricas. No obstante, resume claramente las observaciones realizadas al largo de este capítulo y de nuevo nos alerta del peligro de menospreciar las integrales de Coulomb en la determinación (incluso semicuantitativa) de la diferencia de energía de los somo's.

### 7.5. Conclusiones.

¿Cómo podemos estudiar, por ejemplo, correlaciones magneto-estructurales en las familias de compuestos  $\mu$ -L de cobre(II), siendo L=oxalato, oxamidato y ditiouxamidato? Esta pregunta puede tener tres respuestas:

- (a) La solución más evidente es utilizar un tipo de cálculo que introduzca términos bielectrónicos en la energía. Este tipo de cálculo podría ser de tipo *ab initio* en los cuales sí se consideran integrales bielectrónicas y, además, estas no han sido parametrizadas con la ayuda de datos experimentales, sino que se calculan explícitamente para cada caso. Los únicos problemas de este tipo de cálculos son el coste en tiempo de estos y la dificultad en algunos casos en encontrar una solución correcta para un determinado estado electrónico. De cualquier forma los medios informáticos han avanzado mucho y estos problemas cada vez son menos importantes y más fácilmente salvables.
- (b) Continuar realizando cálculos HE, pero, previamente, habrá que asegurarse que nos encontramos en el caso en que  $\Delta_j$  es despreciable con respecto a  $\Delta_h$ , porque la interacción entre orbitales es muy importante. En caso de que no sea esta la situación siempre podemos cambiar los parámetros atómicos del centro metálico por otros que impliquen mayor interacción con los orbitales del ligando puente. En el caso de los  $\mu$ -oxalato de cobre(II) podríamos tomar como parámetros atómicos (potenciales de ionización y coeficientes de Slater) los del ion Ni(II). Evidentemente esto nos soluciona el problema pero nos involucra en

uno mucho mayor, el de no tener una confianza sobre el trabajo realizado y tener un sentimiento de manipulación de resultados. Queda claro que nuestro consejo no sería adentrarse por este camino.

- (c) Uno puede querer seguir trabajando con cálculos HE porque no dispone de medios para llevar a cabo cálculos más complejos, no sea un experto en metodología de cálculo o por las ventajas que le da este tipo de cálculos: facilidad de manejo, sencillez en la relación de factores electrónicos y de composición de orbitales moleculares y posibilidad de modelizar fenómenos que otros métodos más complejos no permiten por esta misma complejidad. En ese caso tiene una tercera solución: estudiar un parámetro que pueda dar idea de la magnitud de la interacción entre orbitales y que no sea de carácter energético, como lo es  $\Delta_{xy}$ . Este es el solapamiento entre orbitales de fragmento. Por ejemplo, en la figura 7.2 se mostraba el solapamiento entre el FMO  $xy_u$  y el orbital  $b_{1u}$  del ligando L (oxalato, oxamido y oxamidato) en la familia de compuestos  $\mu$ -L de cobre(II). El solapamiento aumentaba a medida que  $\zeta_p$  del átomo dador del ligando periférico disminuía (difusividad aumentaba) y, como consecuencia, aumentaba la interacción entre orbitales de fragmentos y la interacción magnética. Recordemos que en la figura 7.1 mostrábamos que el mismo hecho no se había podido explicar en estas familias de compuestos si utilizábamos  $\Delta_{xy}$  como la variable de medida de la interacción magnética.

Únicamente tenemos que añadir a las conclusiones previas que:

- puede resultar peligroso el uso de cálculos de Hückel extendido para la comprensión de las propiedades magnéticas de determinados sistemas de cobre(II);
- las integrales bielectrónicas pueden ser las causantes de esta dificultad;
- se debe conocer las limitaciones del modelo de HTH;
- que el uso de cálculos *ab initio* puede ser una muy buena opción para estudiar correlaciones magneto-estructurales;
- que se debe saber hacer uso del método *ab initio* más apropiado para la información que pretendemos recibir.

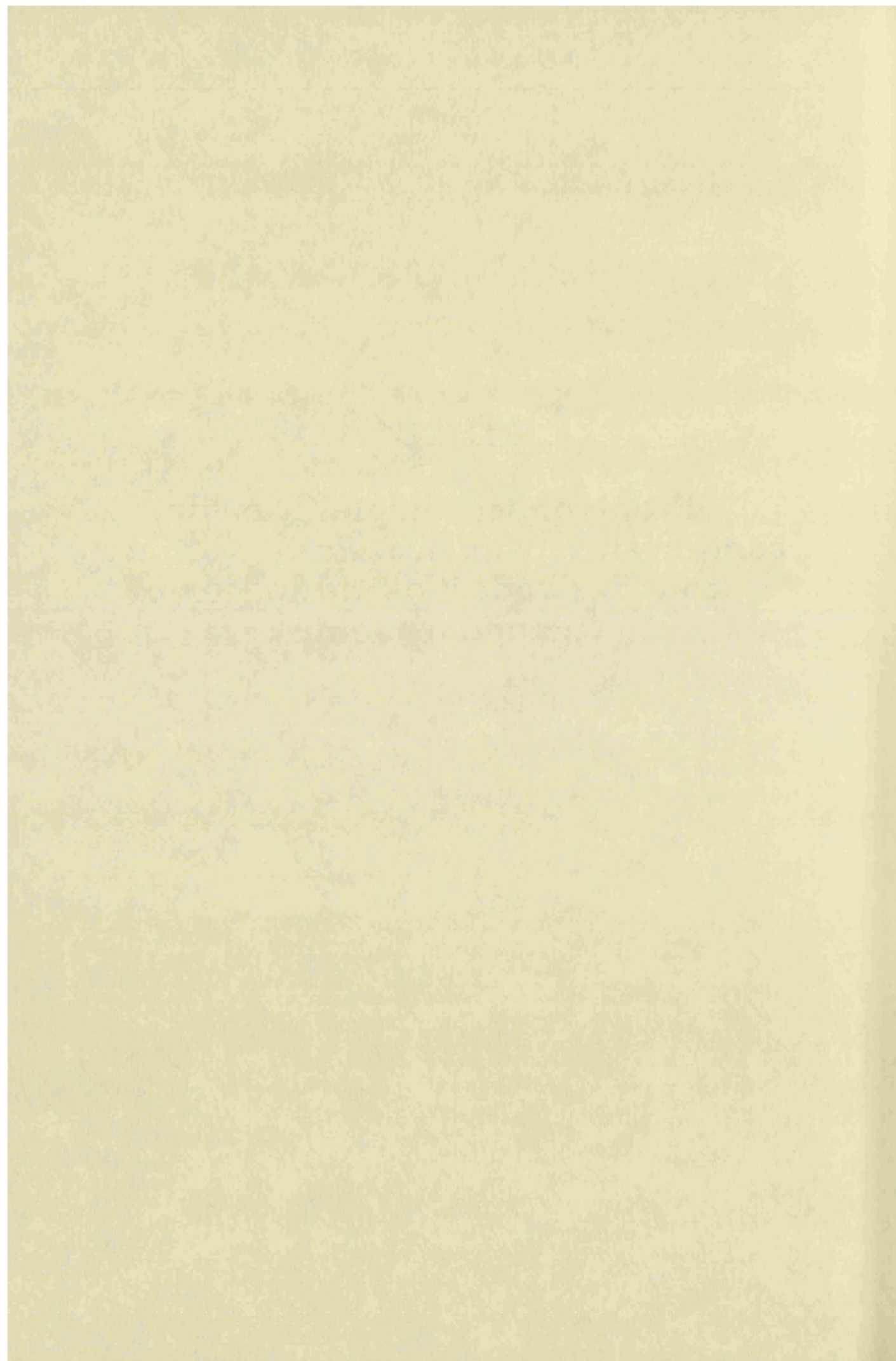


**Bibliografía**

- 1 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 179.
- 2 V. Kalkeren, W. W. Schmidt, and R. Block, *Physica*, 1979, **97B**, 315.
- 3 P. J. T. Hay, J. C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- 4 A. Szabo and N. S. Ostlund, 'Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advancedm Electronic Structure Theory', Collier Macmillan Publishers, 1988.
- 5 Bibliografía del capítulo 6.
- 6 J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, and E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, enviado.
- 7 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, en prensa.
- 8 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *Inorg. Chem.* , 1996, enviado.

# Capítulo 8

Propiedades magnéticas de  
compuestos dinucleares de cobre(II)  
con derivados oxamido como  
ligandos puentes.



### 8.1 Introducción.

A lo largo de la tesis hemos puesto de manifiesto la importancia del papel que juega el ligando puente en la magnitud de las interacciones magnéticas. Así, en el capítulo 7 se comentó la importancia de la electronegatividad de los átomos dadores del ligando puente en la familia de dinucleares de cobre(II) con ligandos puente de tipo oxalato, entre ellos la familia de oxamidato complejos (figura 8.1).

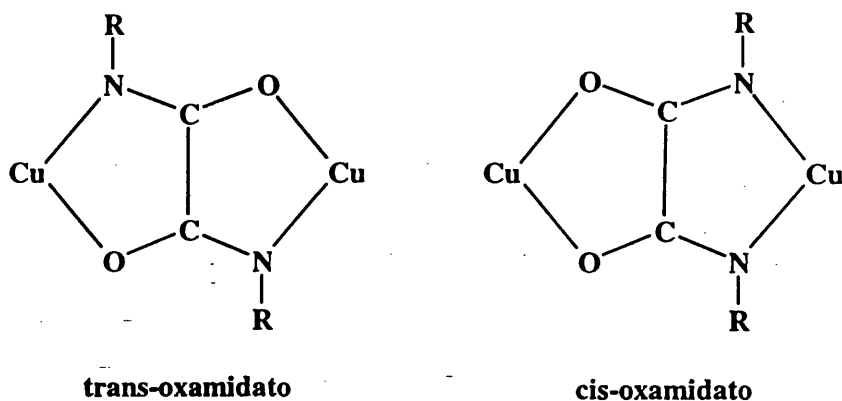


Figura 8.1. Conformaciones adoptadas por ligandos derivados de oxamido en complejos homodinucleares.

En este capítulo presentamos las estructuras y propiedades magnéticas de dos nuevos compuestos de cobre(II) con el ligando puente oxamidato.,  $[\text{Cu}_2(\text{pietox})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**10**) y  $[\text{Cu}_2(\text{pietox})(\text{NCO})_2]$  (**11**), donde pietox es N,N'-bis(2-piridiletíl) oxamida, los cuales vienen a engrosar una ya larga familia de oxamidato complejos sintetizados y estudiados en nuestro laboratorio<sup>18</sup>. El hecho de disponer de un amplia información estructural y magnética sobre esta familia de oxamidato complejos de cobre(II) se puso de manifiesto una curiosa correlación magneto-estructural: "Los oxamidos N,N'-bis(sustituido) cuyo sustituyente forma anillos quelatos de cinco miembros con el ion cobre(II) proporcionan interacciones magnéticas más fuertes que los correspondientes oxamidas cuyos sustituyentes forman anillos de seis miembros".

Este capítulo se dedicará, básicamente, al estudio de este fenómeno mediante cálculos HE sobre modelos de estas oxamidas sustituidas, con el fin de comprender las causas últimas que conducen a dicha correlación magneto-estructural.

8.2. Estructura de los compuestos  $[\text{Cu}_2(\text{pietox})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10) y  $[\text{Cu}_2(\text{pietox})(\text{NCO})_2]$  (11).

Las estructuras de estos compuestos se muestran en las figuras 8.2 y 8.3, respectivamente.

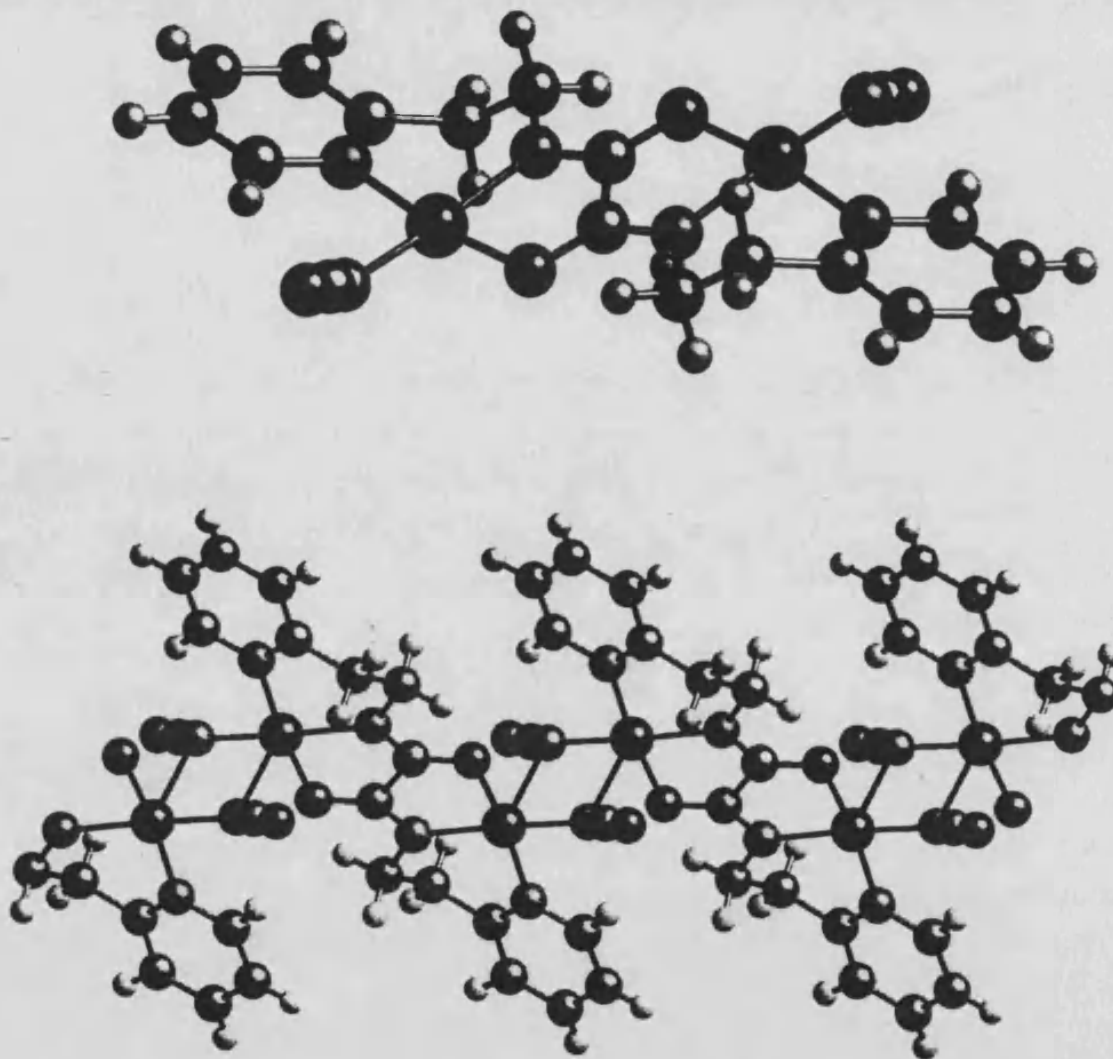


Figura 8.2. Estructura molecular del compuesto 11. Vista de la unidad dinuclear y de la unión de estas por puentes NCO para formar una cadena.

Podemos observar que el compuesto 10 es estructuralmente un complejo homodinuclear por puente oxamidato (ver figura 8.2); en cambio, el compuesto 11 es, estructuralmente hablando, un polímero monodimensional (ver figura 8.3). En éste último los iones cianato actúan como ligandos puente  $\mu$ -1,1 a través del átomo de nitrógeno entre iones  $\text{Cu}(\text{II})$  de diferentes unidades dinucleares. Cada ligando cianato coordina a dos iones cobre(II) por el mismo átomo de oxígeno, ocupando

una posición ecuatorial de uno de los átomos de cobre (distancia Cu-O corta, Å) y, la posición axial del otro átomo de cobre (distancia Cu-O larga, Å). En ambos compuestos el sustituyente aminoetilpiridina forma anillos quelatos de 6 miembros.

En el apéndice 5 se dan más detalles estructurales sobre estos compuestos.

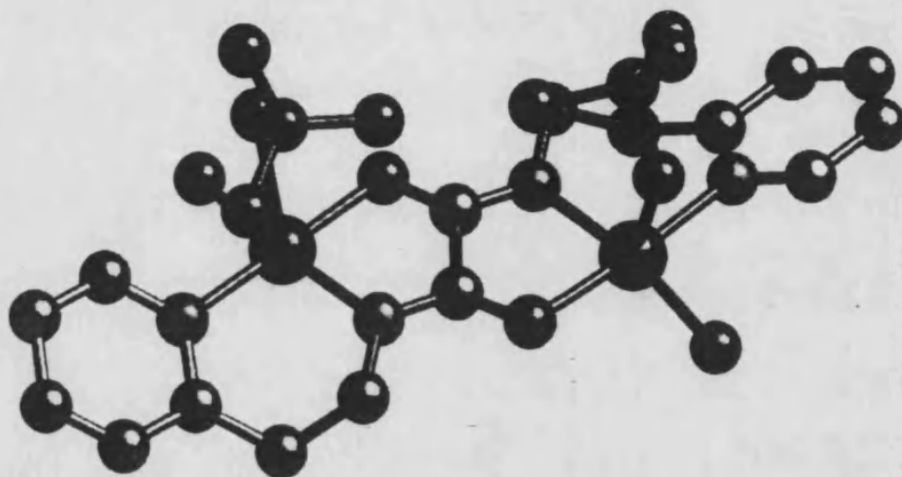


Figura 8.3. Estructura molecular del compuesto 10.

### 8.3. Propiedades magnéticas de los compuestos 10 y 11.

La variación de la susceptibilidad magnética molar con la temperatura de estos dos compuestos se muestran en las figuras 8.4 y 8.5. En ellas se puede observar que ambas curvas presentan un máximo a temperaturas superiores a la ambiente, lo cual significa que las interacciones que presentan ambos compuestos son muy fuertes y de carácter antiferromagnético. Los valores del factor  $g$  y la constante  $J$  obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Bleaney-Bowers<sup>1</sup> son 2.04,  $-335,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{tip}=133 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , 0.3% de impureza paramagnética y un coeficiente de acuerdo,  $R$ , de  $2.7 \cdot 10^{-4}$ ), y, 2.05,  $-365,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{tip}=133 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , 0.3% de impureza paramagnética y  $R=5.5 \cdot 10^{-4}$ ) para 10 y 11, respectivamente.

Aunque el compuesto 11, estructuralmente, es una cadena alternada de iones cobre(II), el hecho de que el puente cianato ocupe la posición axial de la esfera de coordinación del ion metálico (interacción con el orbital no magnético  $d_{z^2}$ ) con una larga distancia de enlace, la interacción transmitida a través de este ligando será muy pequeña, por lo que podemos tratar las propiedades magnéticas de dicho compuesto como un dinuclear de cobre(II) aislado magnéticamente.

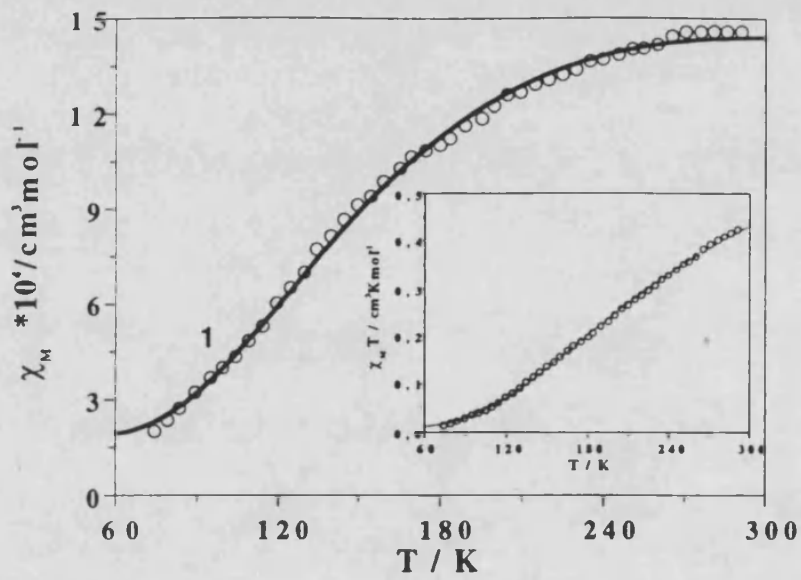


Figura 8.4. Curvas de  $\chi_M$  en función de la temperatura de 10.

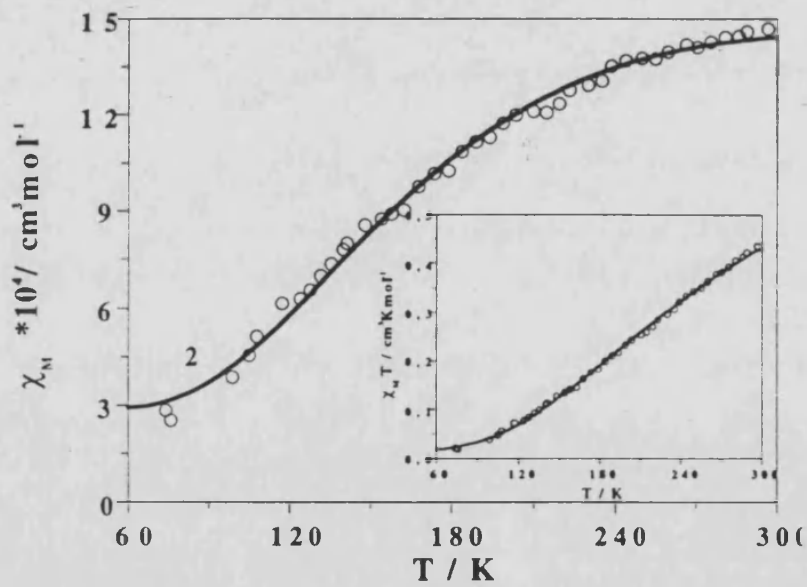


Figura 8.5. Curvas de  $\chi_M$  en función de la temperatura de 11.

**8.4. Relación magneto-estructural.**

En la tabla 8.I se recogen los datos estructurales y magnéticos más relevantes de los oxamidato complejos de cobre(II) conocidos hasta la fecha. En ella observamos que los valores de  $J$  para estos compuestos se encuentran en un ancho intervalo que abarca desde  $-300$  a  $-600\text{ cm}^{-1}$  (ver tabla 8.I)<sup>2-18</sup>. Este amplio intervalo no parece ser fácilmente justificable con la posible influencia que ejerza el ligando terminal a través de la electronegatividad de su átomo dador<sup>21</sup> (capítulo 6) o con distorsiones estructurales del tipo de las estudiadas por Alvarez *et al.*<sup>22</sup> o por nosotros en el capítulo 4 en sistemas semejantes. En definitiva, parece ser que nos encontramos ante una posible correlación magneto-estructural diferente a las que ya hemos comentado.

Observando con detenimiento los datos de la tabla 8.I se puede ver que, en realidad,  $J$  no toma cualquier valor comprendido entre el máximo y el mínimo de los encontrados, sino que, más bien, existen dos grupos de valores muy claros; uno en que  $J$  oscila entre  $-300$  y  $-400\text{ cm}^{-1}$ <sup>(13-20)</sup>, y otro, entre  $-500$  y  $-600\text{ cm}^{-1}$ <sup>(2-12)</sup>. Estos grupos de valores, además, corresponden a grupos diferentes de ligandos, encontrando una relación entre los valores de  $J$  y la longitud de la cadena alquímica que actúa como sustituyente del nitrógeno oxamidato. En la mayoría de los ligandos oxamido  $N,N'$ -bis(sustituídos) utilizados para formar compuestos dinucleares el sustituyente  $R$  suele ser una cadena alquímica que contiene un grupo amino al cual también se coordinará el ion metálico. De este modo, nos encontramos, básicamente, en dos tipos estructurales: los complejos que denominaremos 5-5 y 5-6 en función del número de miembros que componen los anillos quelatos (figura 8.6).

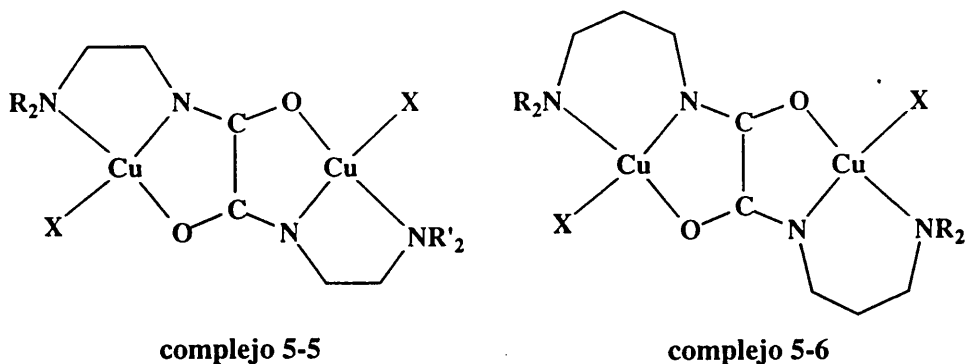


Figura 8.6. Tipos estructurales de dinucleares trans-oxamidato de cobre(II) más típicos.



Compuesto	d <sub>Cu-N</sub>	d <sub>Cu-O</sub>	α	β	γ	δ	ε	-J/cm <sup>-1</sup>	Ref.
<b>Complejos 5-5</b>									
[Cu <sub>2</sub> (dmaeox)(NCS) <sub>2</sub> (dmf) <sub>2</sub> ]	1.909	2.095	83.1	82.4	99.1	94.4	124.6	580	2,3
[Cu <sub>2</sub> (dazoceox)](Bφ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1.899	1.988	84.9	82.6	88.0	104.0	126.4	550	4
[Cu <sub>2</sub> (aeox)(pym) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2n</sub>	1.930	2.031	82.7	82.3	99.3	94.0	126.6	582	5
[Cu <sub>2</sub> (L)(H <sub>2</sub> L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O, L=pymeox	1.924	2.043	82.4	81.1	97.7	97.9	119.2	578	6
[Cu <sub>2</sub> (ameetox)(pym) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2n</sub>	1.925	2.019	82.7	82.5	99.3	93.9	126.5	560	7
[Cu <sub>4</sub> (aeox)(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.925	2.014	83.1	82.5	96.2	95.7	126.0	517	8
[Cu <sub>2</sub> (aeox)(pyca)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ·2nH <sub>2</sub> O	1.928	2.046	82.5	81.5	102.4	93.8	125.8	486	9
	1.915	1.997	83.5	82.7	101.1	92.3	126.5		
[Cu <sub>2</sub> (dmaeox)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	1.929	2.036	82.9	81.3	99.2	95.0	123.4	480	10
[Cu <sub>2</sub> (dmaeox)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1.926	2.050	82.3	82.7	102.0	91.2	125.3	591	10
[Cu <sub>2</sub> (dmaeox)(NCO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1.928	2.046	82.5	82.2	97.5	96.1	124.9	560	11
	1.891	2.007	83.9	84.9	96.9	94.2	128.1		
[Cu <sub>2</sub> (mepholamdmeox)]·H <sub>2</sub> O	1.892	1.995	84.3	83.4	97.2	95.0	124.7	520	12
<b>Complejos 5-6</b>									
[Cu <sub>2</sub> (apox)(HIm) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	1.951	1.994	84.2	94.9	90.9	90.0	118.4	342	13
[Cu <sub>2</sub> (apox)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1.971	1.989	83.8	95.4	93.7	86.6	118.9	362	13
[Cu <sub>2</sub> (admepox)Cl <sub>2</sub> ]	1.949	1.972	84.5	95.5	90.9	90.3	117.6	409	14

[Cu <sub>2</sub> (mapox)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1.971	1.989	83.8	95.4	93.7	86.6	118.9	360	15
[Cu <sub>2</sub> (apox)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.925	1.971	84.9	97.9	91.2	86.0	118.8	380	16
[Cu <sub>2</sub> (apox)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O]	1.966	1.999	83.3	95.8	92.9	88.5	110.8	295	16
[Cu <sub>2</sub> (apox)(NCS) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1.952	1.992	84.3	94.7	90.8	90.4	117.7	400	17, 18
[Cu <sub>2</sub> (apox)(NCO) <sub>2</sub> ]	1.956	1.989	84.0	95.2	91.4	90.1	118.2	400	17, 18
[Cu <sub>2</sub> (dmapox)(OH)(H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	1.980	2.020	82.0	99.7	95.2	82.6	117.7	340	17, 18
[Cu <sub>2</sub> (mapox)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.952	1.980	83.6	95.7	91.5	89.1	116.8	360	17, 18
[Cu <sub>2</sub> (pietox)(NCO) <sub>2</sub> ]	1.970	1.990	82.3	95.3	93.6	89.3	122.4	336	19
[Cu <sub>2</sub> (pietox)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.953	2.009	83.0	92.2	94.9	88.4	118.2	365	19
[Cu <sub>2</sub> (obo)(py) <sub>4</sub> ]	1.952	2.027	82.9	91.0	93.8	90.9	----	322	20

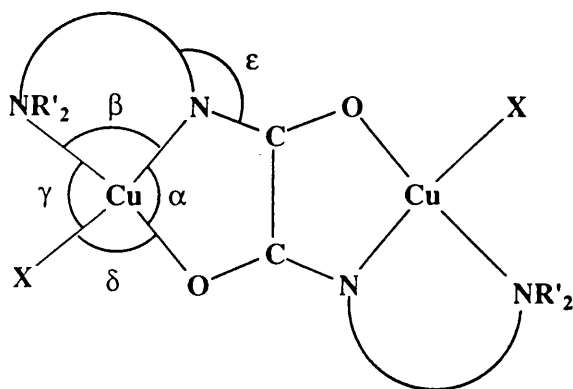
Las distancias vienen dadas en Å y los ángulos en grados. Las abreviaturas de los ligandos son las siguientes: dmaeox, N,M'-bis-(2-dimetilaminoetil) oxamida; dazoceox, N,N'-bis(6-etil-3,6-diazaoctil) oxamida; dmf, dimetilformamida; aeox, N,N'-(2-aminoetil) oxamida; Hfum, ácido fumárico; pymeox, N,N'-bis(2-piridilmetil) oxamida; ameeox, N,N'-bis(2-aminopropil) oxamida; pym, pirimidina; Hpyca, ácido piridina-4-carboxílico; mepholamdmeox, N,N'-bis[2,2-dimetil-4-(2-hidroxifenil)-3-aza-3-buten] oxamida; apox, N,N'-bis(3-aminopropil) oxamida; HIm, Imidzol; admpox, N,N'-bis(3-amino-2,2-dimetilpropil) oxamida; mapox, N,N'-bis[2-metilamino)etil] oxamida; dmapox, N,N'-bis[2-dimetilamino)etil] oxamida; pietox, N,N'-bis(2-piridiletil) oxamida; obo, N,N'-bis(2-hidroxibencil) oxamida.

## Capítulo 8

Los complejos 5-6 presentan una fuerte interacción ( $-300$  a  $-400\text{ cm}^{-1}$ )<sup>12-18, 21</sup> y los 5-5 una interacción aún más fuerte ( $-500$  a  $-600\text{ cm}^{-1}$ )<sup>2-11, 22</sup>.

Como hemos dicho anteriormente, no existe una relación entre los valores de  $J$  y las distorsiones estructurales (tales como las estudiadas por Alvarez et al. en los  $\mu$ -oxalato complejos de cobre(II)), ni con la naturaleza del ligando periférico ecuatorial y del sustituyente  $R'$  del grupo amino ( $R'=H$  o  $Me$ ). De hecho, hemos observado que, en general, la planaridad del sistema molecular es menor en los complejos 5-5, y, en cambio, presentan interacciones antiferromagnéticas de mayor magnitud. Por lo tanto, parece ser que todos estos factores son de poca relevancia en la interacción magnética y sólo muestran su repercusión dentro de cada uno de sus correspondientes grupos. En cambio, el factor que gobierna la intensidad de la interacción parece ser el tamaño de los anillos quelados formados entorno al átomo metálico.

Debemos pensar que al cambiar la longitud de la cadena alquílica sólo se pueden modificar parámetros estructurales relacionados con este factor. En la figura 8.7 mostramos los parámetros estructurales más relevantes, cuyos valores para cada compuesto aparecen en la tabla 8.I.



**Figura 8.7.** Parámetros estructurales que pueden sufrir modificación al cambiar el tamaño de los anillos quelados.

Según los valores de la tabla 8.I vemos que  $\alpha$  toma aproximadamente el mismo valor para cada uno de los complejos, independientemente de la familia a la cual pertenezca este. En cambio, no sucede lo mismo para los restantes ángulos. La invariabilidad en el valor del ángulo  $\alpha$  no es sorprendente puesto que la estructura central del ligando oxamido es rígida y las distancias  $Cu-N$  y  $Cu-O$  no presentan grandes cambios, dejando poco margen de variación para el ángulo  $\alpha$ . En cambio,

## Capítulo 8

la posición de los ligandos periféricos es más libre y, por tanto, más fácil de ser influida por la longitud de la cadena alquílica, con lo que los parámetros estructurales relacionados con estos ligandos cambiarán de unos complejos a otros. De este modo, podemos observar que el ángulo  $\beta$  varía entre  $91^\circ$  y  $99^\circ$  para los complejos 5-6, siendo los valores más comunes los que se encuentran entre  $95^\circ$  y  $96^\circ$ . En cambio, para los compuestos 5-5 este ángulo varía entre  $81^\circ$  y  $85^\circ$ , siendo los más habituales los próximos a  $82^\circ$ . Del mismo modo, encontramos que los valores promedios de  $\gamma$  y  $\delta$  son de  $92.5^\circ$  y  $88.5^\circ$  para los complejos 5-6, y  $98.2^\circ$  y  $96^\circ$  para los complejos 5-5, respectivamente. En los complejos 5-6 los ángulos  $\gamma$  y  $\delta$  son bastante constantes, sin embargo, aunque estos ángulos varíen poco en los complejos 5-5, en algunos de estos compuestos sus valores oscilan unos  $15^\circ$ . Ahora bien, en los dos tipos de compuestos se observa que cuando las variaciones estructurales son pequeñas  $\gamma$  y  $\delta$  aumentan o disminuyen a la par, pero cuando no es este el caso  $\gamma$  y  $\delta$  varían en sentido opuesto, como es lógico debido a efectos estéricos. De todos estos ángulos el único que permanece constante a lo largo de un grupo es  $\beta$ , existiendo una variación en éste de unos  $15^\circ$  al pasar de un complejo 5-5 a uno 5-6, lo cual indica que debe ser este el parámetro más relevante de la variación de  $J$  al pasar de un grupo a otro, mientras que el resto de parámetros deben inducir pequeñas modificaciones en  $J$ . En esta última afirmación hay que tener en cuenta que existen algunos compuestos que poseen valores de  $\gamma$  y  $\delta$  típicos del grupo al que no pertenecen, pero, en cambio, sus valores de  $J$  no son discrepantes con lo presentado por el resto de compuestos del grupo al cual pertenece.

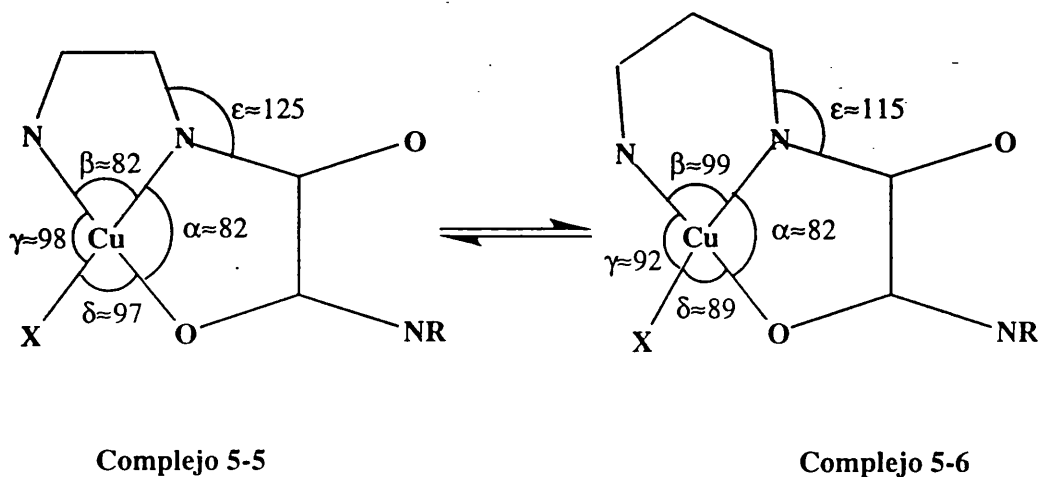
De forma similar, tenemos que las distancias Cu-N y Cu-O presentan valores diferentes dependiendo del grupo de compuestos en el cual nos encontremos, existiendo cambios de un  $0.05 \text{ \AA}$  en la primera y,  $0.07$ , en la segunda. La distancia Cu-N es menor en los complejos 5-5, favoreciendo con ello la interacción antiferromagnética en estos complejos respecto a los 5-6. Por contra, la distancia Cu-O es mayor en los complejos 5-5, lo cual disminuye la interacción magnética respecto a los complejos 5-6. Además de que los dos parámetros actúan en sentido inverso sobre la magnitud de la interacción magnética, existen algunos compuestos que presentan valores para estas distancias que corresponden más bien al grupo opuesto al suyo y, a pesar de ello, su comportamiento magnético es coherente con el del resto de compuestos de su grupo. Por lo tanto, tenemos que descartar este parámetro como el responsable del diferente comportamiento magnético de los compuestos 5-5 y 5-6. Algo similar ocurre con las distancias metal-átomo dador del ligando terminal.

## Capítulo 8

Del mismo modo, también hemos encontrado una divergencia en los valores del ángulo  $\epsilon$  para los complejos 5-5 y 5-6, siendo de aproximadamente  $117^\circ$  en los primeros y,  $125^\circ$  en los segundos.

Para resumir de forma sencilla la relación existente entre los valores de los ángulos  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  y el tamaño de los anillos quelados hemos creído conveniente el apoyo que nos proporciona la figura 8.8, en la cual se muestran los cambios estructurales de un tipo de compuesto a otro.

Para mantener el tipo de entorno del ion metálico (o el tipo de coordinación) al pasar de complejos 5-5 a complejos 5-6, y, debido a la mayor longitud alquílica y, por tanto mayor distancia  $N_{\text{oxamido}}-N_{\text{amino}}$ , el ángulo  $\epsilon$  debe hacerse menor, mientras que  $\beta$  se hace mayor. De forma indirecta, esto provoca que  $\gamma$  disminuya, aunque no exageradamente, ya que el ligando X, por el efecto estérico, se desplaza alejándose del  $N_{\text{amino}}$ , que, a la postre, provoca una disminución de  $\delta$ .



**Figura 8.8.** Modificación de los ángulos  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  al pasar de un complejo 5-5 a un complejo 5-6. Las flechas indican los desplazamientos que se han producido al pasar de un complejo 5-5 a uno 5-6.

### 8.5. Estudio mediante orbitales moleculares (HE).

Una vez tenemos claro qué parámetros parecen ser los causantes del distinto comportamiento magnético de estos dos tipos de compuestos, vamos a pasar al análisis teórico de la influencia de estos parámetros en la interacción magnética. Para ello nos apoyaremos en el modelo de Hay *et al.*<sup>23</sup> y en la metodología de

Hückel extendido. El modelo utilizado es el que se muestra en la figura 8.9, en la cual se han utilizado distancias y ángulos promedios. Para realizar este análisis resulta conveniente separar los efectos producidos por cambios en el entorno de coordinación del ion cobre(II) y los producidos por cambios en el ligando oxamido, es decir, estudiar por un lado, la influencia en  $J$  de los ángulos  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ , y, por otro, la del ángulo  $\epsilon$ . Así, variamos los ángulos  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  en etapas equivalentes de forma que pasamos de una estructura tipo complejo 5-5 a una de un complejo 5-6, manteniendo el ángulo  $\epsilon$  constante. Luego, mantenemos fijos  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  y variamos  $\epsilon$ . En ambos casos  $\alpha$  se mantiene constante.

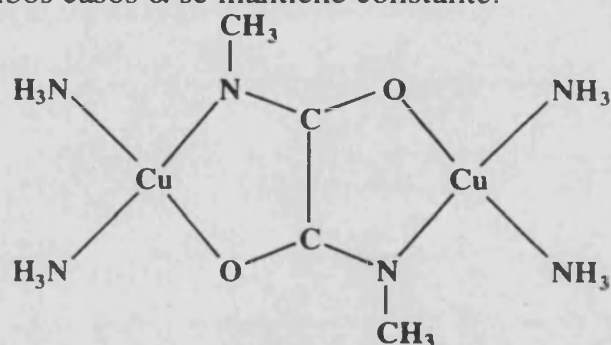


Figura 8.9. Modelo utilizado para los cálculos de Hückel extendido.

Debemos de tener claro que, para evitar la inversión en el orden de los SOMO's, que suele haber en este tipo de complejos (recordar capítulo 7), hemos hecho más difusos los orbitales  $d_i$  del átomo de cobre. De este modo aumentamos la interacción entre fragmentos de orbitales (del metal y del ligando  $p$  entre) y la combinación "ungerade" de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  será energéticamente menos estable que la "gerade".

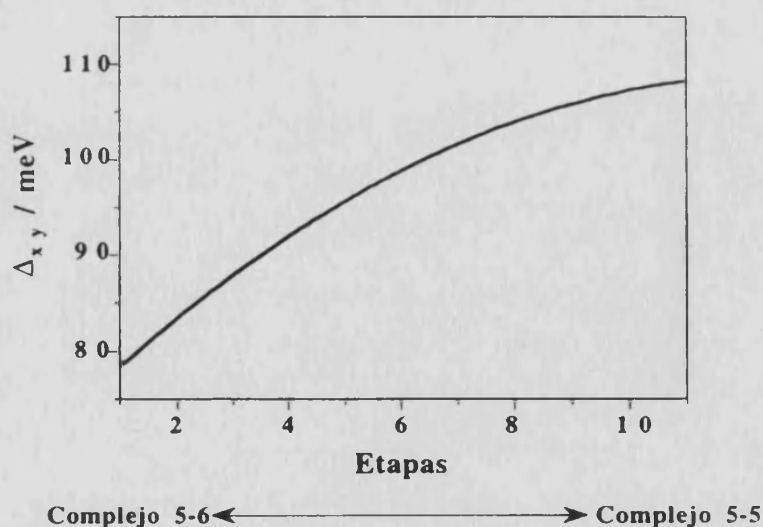
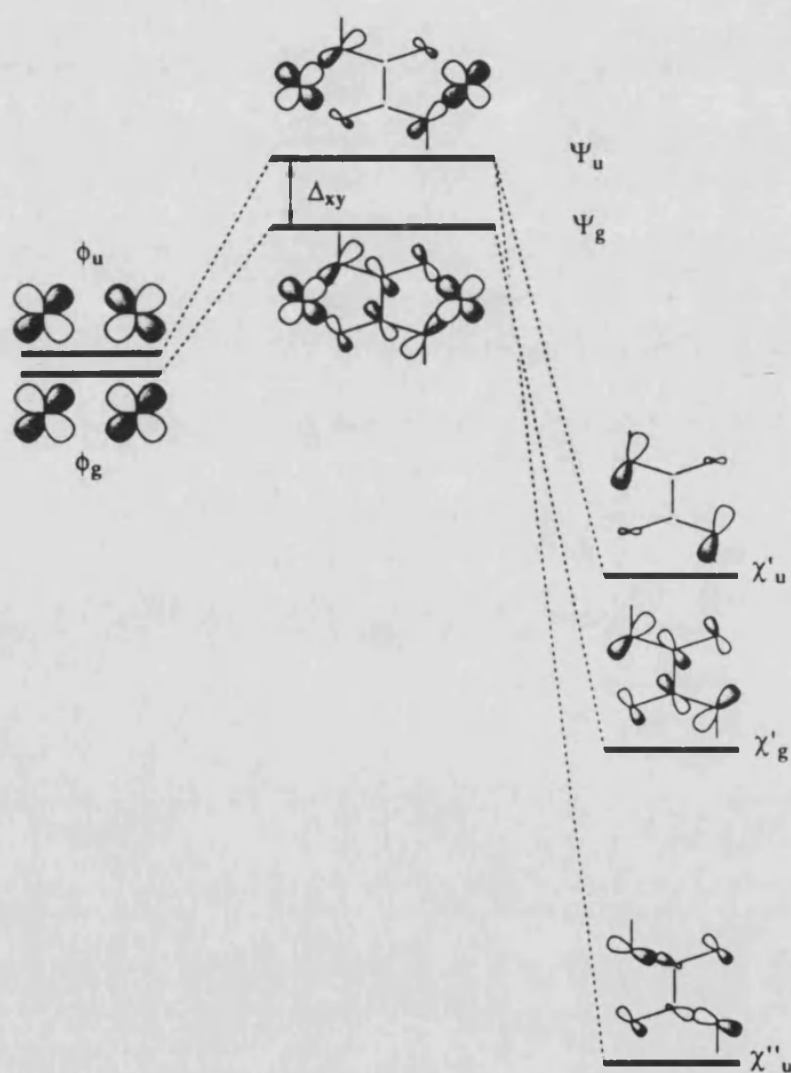


Figura 8.10. Representación de  $\Delta_{xy}$  con el cambio simultáneo de  $\beta$  y  $\delta$  desde  $99^\circ$  a  $82^\circ$  y de  $85^\circ$  a  $97^\circ$ , respectivamente.

En primer lugar, hemos fijado el ángulo  $\epsilon$  en  $115^\circ$  ( $\alpha=82^\circ$ ) y variamos  $\beta$  y  $\delta$  a la par (y en consecuencia  $\gamma$ ) desde  $99$  a  $82^\circ$  y de  $85$  a  $97^\circ$ , respectivamente. El resultado más inmediato, la separación energética entre los SOMO's ( $\Delta_{xy}$ ) para cada etapa de la transformación, se muestra en la figura 8.10. En esta se observa que, a medida que pasamos a unos parámetros similares a los de los complejos 5-5,  $\Delta_{xy}$  aumenta, y, por tanto, también la contribución antiferromagnética a la interacción entre los iones cobre(II), tal y como muestran los resultados experimentales.



**Figura 8.11.** Diagrama de interacción de formación de los SOMO's.

Pero, ¿a qué es debido este aumento de  $\Delta_{xy}$ ? Esto se puede explicar considerando el diagrama de interacción de estos compuestos, mostrado en la figura 8.11, junto con el esquema de solapamiento de la figura 8.12. En la figura

8.11 se observa que, al igual que en el caso del oxalato, el orbital  $\chi'_g$  interacciona en mayor grado con el fragmento metálico correspondiente,  $\phi_g$ , que el orbital  $\chi'_u$  con el correspondiente  $\phi_u$ . Existe otro orbital de simetría "ungerade",  $\chi''_u$ , que también interacciona fuertemente con el fragmento metálico; en cambio, el correspondiente  $\chi''_g$  (no se muestra en la figura 8.11) interacciona muy débilmente con la combinación *gerade* de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los iones de cobre(II). Por ello, es de esperar que el SOMO de simetría "ungerade" sea menos estable energéticamente que el de simetría "gerade".

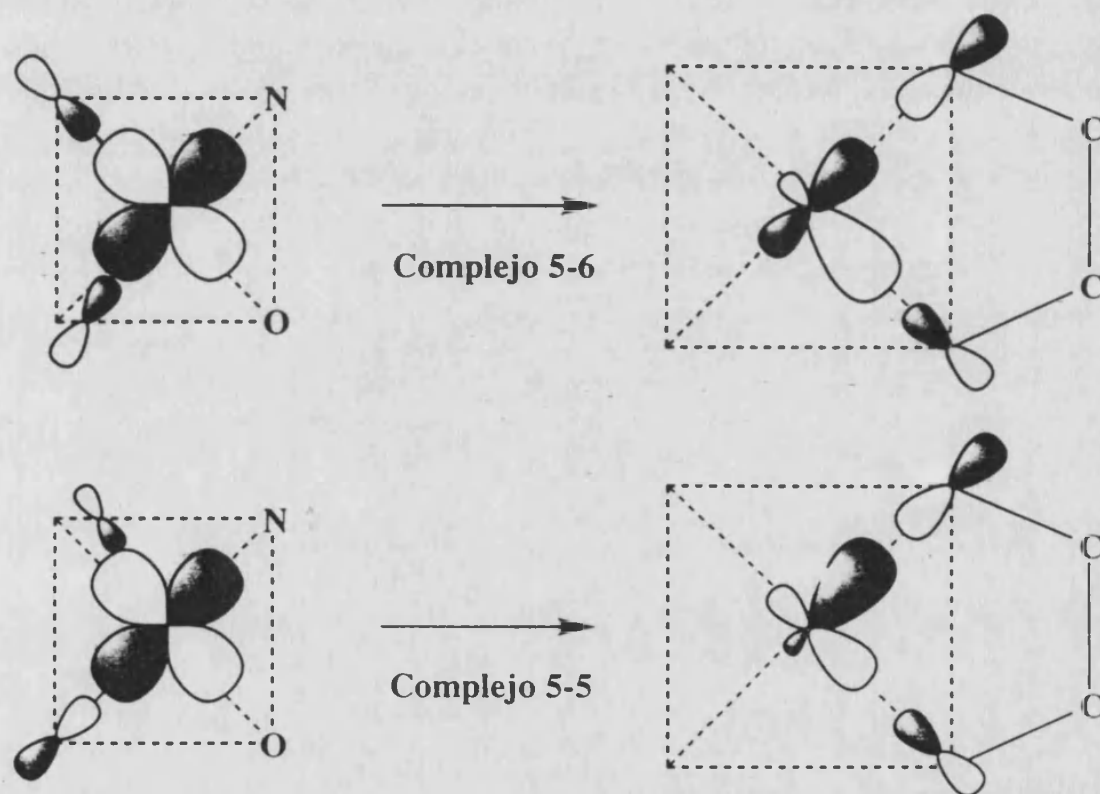


Figura 8.12. Esquema de solapamiento entre orbitales de fragmento para complejos 5-6 y complejos 5-5. En líneas continuas se indican los enlaces y en discontinuas la dirección de los lóbulos de un orbital  $d_{x^2-y^2}$  puro.

Tomando los valores de los parámetros estructurales de la tabla 8.I, podemos observar que en los complejos 5-5 los enlaces Cu-N(oxamido) y Cu-X, donde X es el átomo dador de la posición opuesta (del plano basal del ion metálico) al N(oxamido) los enlaces entre el ion metálico, forman un ángulo de aproximadamente  $180^\circ$  ( $\beta + \delta$ ). En cambio, en los complejos 5-6 estos enlaces forman un ángulo de aproximadamente  $188^\circ$ . Esto implica que en los compuestos 5-5 los orbitales p del átomo X interaccionan más con el orbital  $d_{x^2-y^2}$  del ion



cobre(II), lo que provoca una mayor hibridación de este último y, como consecuencia, una mayor deslocalización hacia el ligando puente y un mayor solapamiento entre los diferentes orbitales del ligando puente ( $\chi'_g$ ,  $\chi'_u$  y  $\chi''_u$ ) con las dos combinaciones, simétrica y antisimétrica, de los fragmentos metálicos (ver figura 8.12). Sin embargo, los enlaces Cu-O(oxamido) y Cu-Y (Y, átomo dador que ocupa la posición opuesta al O(oxamido)) forman un ángulo cercano a  $180^\circ$  en los complejos 5-6 y de unos  $193^\circ$  en los complejos 5-5. Ello implica que el efecto de los orbitales del átomo Y sobre los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  favorezca la interacción en los complejos 5-6 respecto a los 5-5 (ver figura 8.12). Estas dos características estructurales de los compuestos se oponen entre ellas, pero, debido a la conocida mayor transmisión de interacción y orbitales más difusos del átomo de nitrógeno (deslocaliza más la densidad electrónica), es de esperar que el factor gobernante sea aquel en que esté implicado el N(oxamido). Según esto deberíamos esperar que el solapamiento y la interacción antiferromagnética disminuyese al pasar de complejos 5-5 a complejos 5-6 (ver figura 8.13).

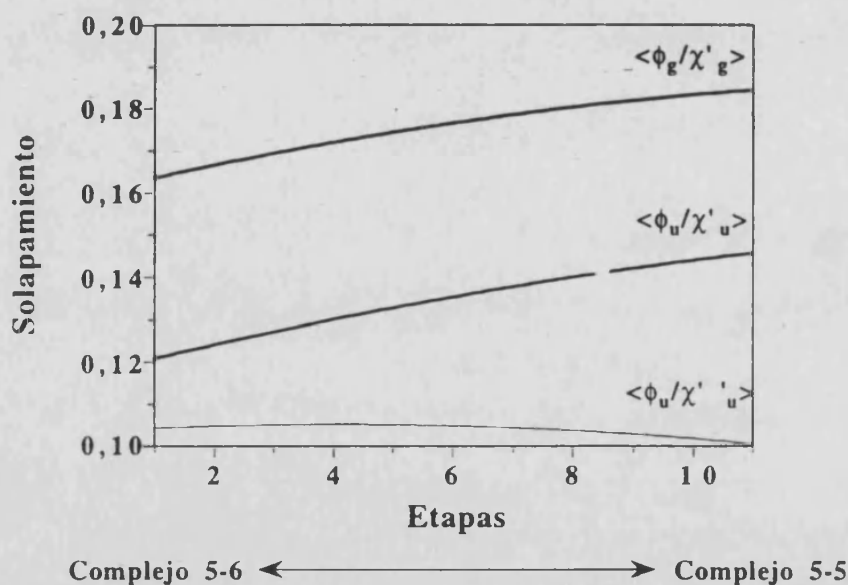


Figura 8.13. Representación del solapamiento de los orbitales del ligando  $\chi'_g$ ,  $\chi'_u$  y  $\chi''_u$  con los del fragmento metálico  $\phi_g$  y  $\phi_u$  en función de las etapas de transformación de un complejo 5-6 a uno 5-5 con  $\beta$  y  $\delta$ .

El efecto del ángulo  $\epsilon$  sobre las propiedades magnéticas viene esquematizado sencillamente en la figura 8.14. A medida que el ángulo  $\epsilon$  aumenta (de  $115^\circ$  a  $125^\circ$ ) el orbital p del nitrógeno(oxamido) (sigue la bisectriz del ángulo C(metilo)NC(oxamido)) toma una disposición más cercana a la dirección de enlace Cu-N(oxamido), por lo que el solapamiento entre este orbital y el  $d_{x^2-y^2}$  del metal

aumenta. Este resultado apoya que la interacción sea más importante en complejos 5-5 que en complejos 5-6. Hemos llevado a cabo cálculos HE sobre el modelo de la figura 8.9 que ponen de manifiesto que  $\Delta_{xy}$  aumenta al aumentar el ángulo  $\epsilon$ . Sin embargo, esta variación de  $\Delta_{xy}$  al pasar de ángulos de  $\epsilon$  correspondientes a un complejo 5-5 a los de un complejo 5-6 es mucho menor que la observada en  $\Delta_{xy}$  cuando modificamos los restantes parámetros estructurales anteriormente comentados.

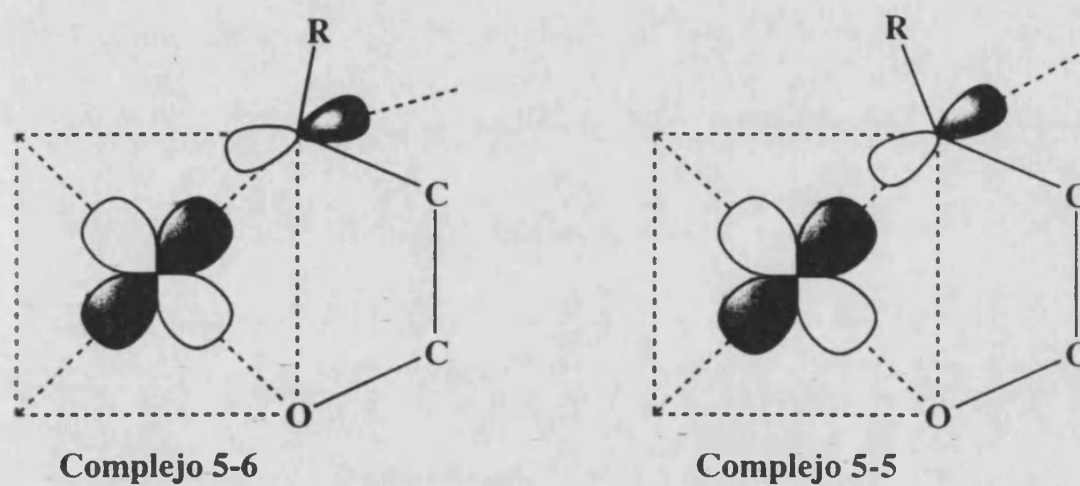


Figura 8.14. Esquema que muestra la relación existente entre el ángulo  $\epsilon$  y la interacción magnética. R representa un grupo metilo.

Una vez entendido cual es la causa de que los dos tipos de complejos, 5-5 y 5-6, tengan valores de la constante de interacción bastante diferentes, podemos intentar ver algún efecto sobre la interacción de menor magnitud. Así, si nos fijamos en los complejos 5-6 de la tabla 8.I, aquellos compuestos que presentan como átomos dadores O y N muestran una interacción antiferromagnética ( $-295$ ,  $-322$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>15, 20</sup> menor que aquellos en que estos átomos son dos nitrógenos ( $-360$ ,  $-362$ ,  $-400$   $-400$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>13, 15, 17, 18</sup> y, a su vez, estos menor, que los que presentan N y Cl ( $-409$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>14</sup>. Existen algunos casos que no siguen exactamente esta correlación. Esto es debido a que existen efectos estructurales que no hemos estudiado y que tienen cierta repercusión en la magnitud de J. En realidad, hemos observado que el efecto de la electronegatividad del átomo dador del ligando terminal, que ya observamos y estudiamos en el capítulo 7, se manifiesta también en estos compuestos, siendo éste un factor menos importante que el que hemos tratado a lo largo del capítulo.

## Capítulo 8

### 8.6. Conclusiones.

Finalmente, podemos concluir que el ligando puente tiene otras formas diferentes, a parte de la electronegatividad de sus átomos dadores, para controlar la intensidad de la interacción magnética. La que hemos visto en este capítulo sería una de ellas (efecto de  $\epsilon$ ). Pero, en realidad, esta influencia sobre las propiedades magnéticas deben ser achacadas al ligando periférico, aunque el tipo de ligando puente sea el encargado de modificar al primero. En definitiva, que la posición que puedan adoptar los ligandos periféricos puede ser de gran importancia en la magnitud del acoplamiento magnético y, como consecuencia, el control de este parámetro estructural nos puede ayudar a modular las interacciones magnéticas en estos compuestos.

## Capítulo 8

### Bibliografía

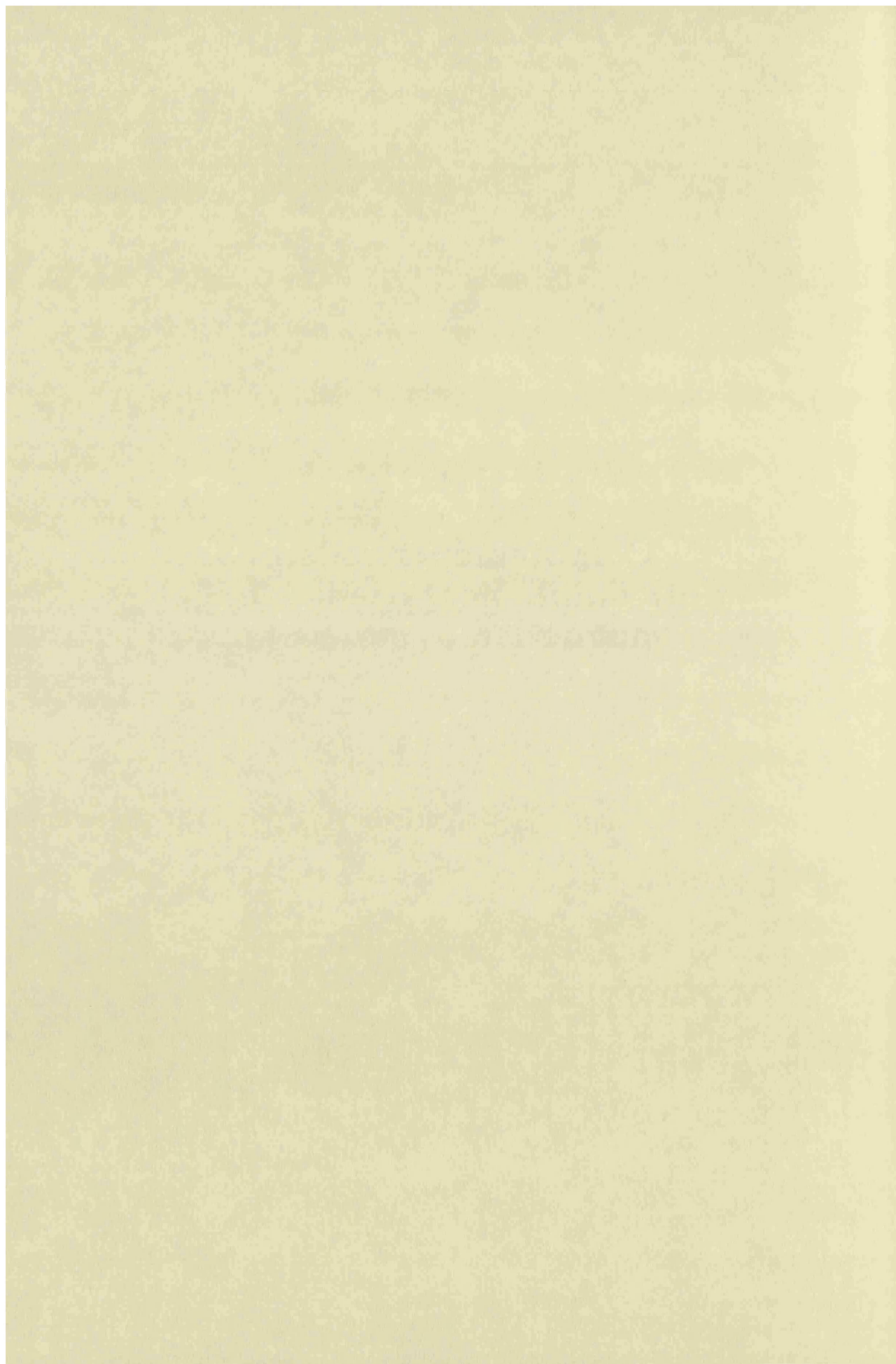
- 1 B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 1952, **214**, 451.
- 2 D. N. Hendrickson, in 'Magnetic Exchange Interactions Propagated by Multi-Atoms Bridges', ed. R. D. Willet, D. Gatteschi, and O. Kahn, Dordrecht, 1985.
- 3 A. Yoshino and W. Nowacki, *Z. für Kristall.*, 1974, **139**, 337.
- 4 A. Bencini, M. di Vaira, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, and C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1620.
- 5 Z. N. Chen, J. Qiu, W. T. Tang, and K. B. Yu, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **224**, 171.
- 6 Z. N. Chen, D. G. Fu, K. B. Yu, and W. X. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1917.
- 7 F. Lloret, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, M. Philoche-Levisalles, and Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3702.
- 8 Z. N. Cheng, J. Qiu, Z. K. Wu, D. G. Fu, and K. B. Yu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1923.
- 9 Z. N. Chen, S. X. Liu, J. Qiu, Z. M. Wang, and J. L. Huang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2989.
- 10 J. A. Real, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, M. Philoche-Levisalles, and C. Bois, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3769.
- 11 J. A. Real, M. Mollar, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, and M. Philoche-Levisalles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1483.
- 12 J. P. Costes, F. Dahan, and J. P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **230**, 199.
- 13 Z. N. Cheng, W. X. Tang, and K. B. Yu, *Polyhedron*, 1994, **13**, 783.
- 14 A. Cornia, A. C. Fabretti, F. Ferraro, D. Gatteschi, and A. Giusti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 3363.
- 15 F. Lloret, M. Julve, J. A. Real, J. Faus, R. Ruiz, M. Mollar, I. Castro, and C. Bois, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2956.
- 16 J. L. Sanz, B. Cervera, R. Ruiz, C. Bois, J. Faus, F. Lloret, and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1359.
- 17 R. Ruiz, J. Sanz, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, M. Philoche-Levisalles, and C. Bois, trabajo sin publicar.
- 18 R. Ruiz, 'Química, Estructura y Propiedades Magnéticas de Oxamidato y Oximato Complejos', València, 1995.
- 19 J. A. Real, J. Cano, R. Ruiz, C. Bois, F. Lloret, M. Julve, and J. Faus, trabajo sin publicar. Esta tesis.
- 20 K. Zhang, Z. J. Zhong, Y. Zhang, and X. You, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1859.

## Capítulo 8

- 21 P. G.-M. Román, C.; Luque, A.; Beitia, J. L.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S., *Inorg. Chem.*, 1996.
- 22 S. Alvarez, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1990, **22**, 4500.
- 23 P. J. T. Hay, J. C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.

# Capítulo 9

Complementariedad y  
anticomplementariedad en el  
magnetismo molecular.



## Capítulo 9

Cuando hablamos de complementariedad y anticomplementariedad estamos indicando que existen dos factores que se complementan o se contrarrestan para obtener una intensificación o una reducción de la magnitud de la propiedad. En magnetismo molecular podemos tener dos tipos de complementariedad y anticomplementariedad, una orbital y otra magnética.

### 9.1. Complementariedad y anticomplementariedad orbital, CO y AO.

#### 9.1.1. Introducción.

Solemos hablar de estos dos fenómenos cuando tenemos dos ligandos que están actuando de puente. Cada uno de estos puede, por su parte, transmitir una interacción antiferromagnética entre los centros paramagnéticos. En un caso de complementariedad, que es el más típico, la interacción magnética se intensificará en el compuesto con dos ligandos puente diferentes respecto a los compuestos con sólo cada uno de los ligandos puente. Bajo el concepto de complementariedad orbital también se pueden incluir los casos en que los dos ligandos puentes son el mismo. En el caso de AO lo que tendremos es que la interacción de naturaleza antiferromagnética será de magnitud mucho menor de la esperada. Este fenómeno ya fue estudiado por Nishida *et al.*<sup>1</sup> y por McKee *et al.*<sup>2, 3</sup>, que demostraron que los compuestos con dos ligandos puentes que proporcionan una diferente extensión de los caminos de intercambio (diferente número de átomos en este) pueden unir o contraponer sus efectos en las propiedades magnéticas.

Para entender mejor el fenómeno analizaremos uno de los pocos casos donde se ha manifestado este fenómeno. Consideramos un dinuclear de cobre(II) planar con un hidroxilo o alcoxo y un carboxilato como ligandos puentes entre los iones metálicos. El ángulo CuOCu(hidroxilo),  $\theta$ , en estos compuestos son muy superiores a  $90^\circ$ . Evidentemente la simetría del compuesto es  $C_s$  porque sólo existe un plano de simetría perpendicular al plano de la molécula, y no existe ninguno que sea el mismo que el plano molecular puesto que la molécula no es plana por restricciones estéricas. En el análisis que se ha realizado hasta el momento se ha considerado que el HOMO del carboxilato (sólo uno), que es simétrico respecto al plano de simetría, está envuelto en el problema<sup>4</sup>. Los SOMO's correspondientes de la molécula del estado triplete,  $a'$  y  $a''$ , se muestran en la figura 9.1. Si no existiese el ligando carboxilato el orbital molecular  $a''$  es el más alto en energía con diferencia, puesto que el ángulo  $\theta$ , en este tipo de compuestos, es de  $130^\circ$ . Pero en cambio, el ligando carboxilato desestabiliza el orbital  $a'$ . Como consecuencia, el valor de  $\Delta_{xy}$  quedará disminuido en su valor y, por tanto, la magnitud de la interacción magnética es menor de la que cabría esperar para un dinuclear bis-



hidroxo o mono-hidroxo de cobre(II) con un ángulo CuOCu tan grande. Así, en el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot \text{H}_3\text{L}^1$ , donde L es el ligando obtenido de la condensación de 1,3-diaminopropan-2-ol con dos moléculas de acetilacetona, el ángulo CuOCu es de  $133.3^\circ$  y el valor de la constante J encontrado es de  $-165 \text{ cm}^{-1}$ , cuando en un caso similar sin el ligando carboxilato y un ángulo CuOCu de  $137.7^\circ$  el valor de esta constante es  $-635 \text{ cm}^{-1}$ .

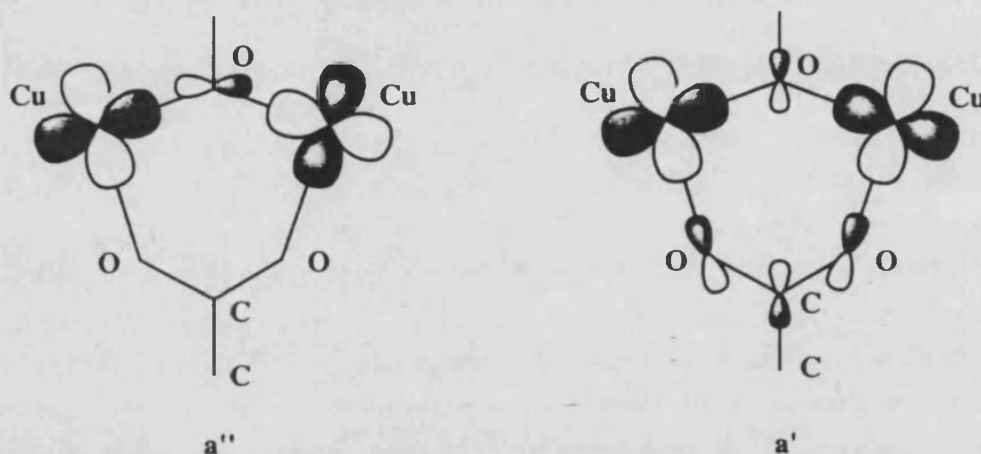


Figura 9.1. SOMO's correspondientes a una molécula tipo  $[\text{Cu}_2(\text{RO})(\text{RCOO})]$ .

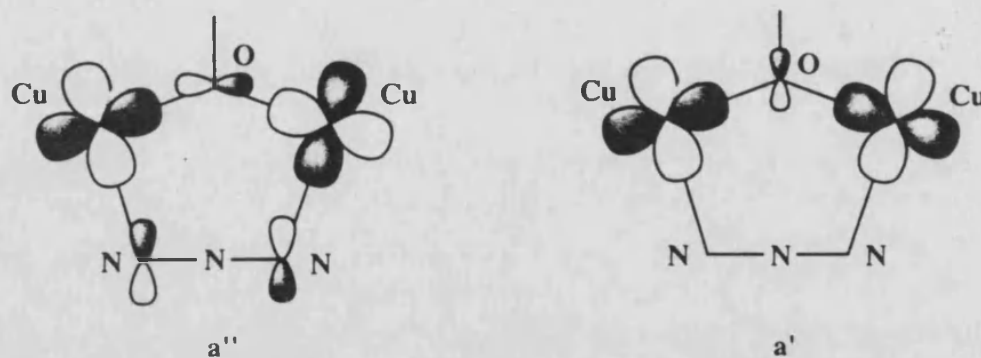


Figura 9.2. SOMO's correspondientes a una molécula tipo  $[\text{Cu}_2(\text{RO})(1,3\text{-}\mu\text{-N}_3)]$ .

Ahora bien, si reemplazamos el ligando carboxilato por un 1,3- $\mu$ -azido (1,3 indica la forma en que se coordina a los iones metálicos) tenemos que el valor de  $\Delta_{xy}$  aumenta con respecto al compuesto con sólo un ligando hidroxo como puente. Esto es debido a que el HOMO del ligando azido desestabiliza el orbital molecular  $a''$  en vez del  $a'$  como hacia el carboxilato. Esto se puede entender observando la figura 9.2 en la cual se muestran los SOMO's  $a'$  y  $a''$  del complejo. Todo esto indica que la intercación magnética es más intensa y, por tanto, el estado singulete será más estable. En el complejo  $[\text{Cu}_2(\text{L-Et})(\text{N}_3)][\text{BF}_4]_2^2$ , donde L-Et es N, N, N', N'-tetraquis(2-(1-ethylbenzimidazolil))-2-hidroxi-1,3-diaminopropano, se ha

## Capítulo 9

encontrado que el estado singulete es más estable que el triplete en más de 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.1.2. Estructura del compuesto $[(\mu(1,1)\text{-N}_3)_2(\mu\text{-NO}_3)_2(\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2)_2\text{Cu}_2]_n$ (12).

Como hemos comentado anteriormente, habitualmente tenemos un efecto de complementariedad, y, en muy pocas ocasiones, aparecen casos de anticomplementariedad. En cualquier caso, no se ha encontrado ningún caso que por anticomplementariedad orbital se obtenga una cadena ferromagnética. Justamente este es el resultado que vamos a presentar. Chow *et al.*<sup>5</sup> en 1992 publicaron la síntesis y estructura del polímero  $[(\mu(1,1)\text{-N}_3)_2(\mu\text{-NO}_3)_2(\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2)_2\text{Cu}_2]_n$ , 12 (artículo 18, apéndice 6, volumen II). La estructura de este compuesto, que se muestra en la figura 9.3, revela que es una cadena de iones cobre(II) conectados entre sí a través del ligando  $\mu$ -1,1-azido y por un ligando  $\mu$ -1,3-carboxilato, situados en el plano ecuatorial del ion metálico. Como es habitual, el ion cobre(II) sufre una distorsión Jahn-Teller que genera cuatro posiciones ecuatoriales a corta distancia (Cu-N y Cu-O < 2 Å) y dos posiciones axiales con distancias metal-ligando largas (Cu-O, 2.419 y 2.446 Å) que son ocupadas por ligandos puente  $\mu$ -1,3-nitrato. La unidad dinuclear básica se repite a lo largo de la cadena, de forma que los grupos nitratos de unidades dinucleares consecutivas adoptan una conformación trans, mientras que los grupos azido y carboxilato, una conformación cis. La cadena puede ser vista como una repetición de unidades trinucleares, de modo que los pares adyacentes de azidos cis y carboxilatos se encuentran en una disposición trans. Desde un punto de vista magnético, los centros metálicos están definidos por un estado fundamental representado por el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , situado en el plano ecuatorial en el que se encuentran los ligandos puente azido y carboxilato. El ligando puente nitrato ocupa una posición apical (ortogonal al orbital magnético) y, por tanto, se considera que contribuye poco al proceso de intercambio magnético. El ligando  $\mu$ -1,1-azido proporciona un ángulo de  $119.5^\circ$  con los dos centros de cobre, con una separación entre estos últimos de 3.436 Å. En la figura 9.4 se muestra una vista de las láminas perpendiculares al eje *b*; mientras que la figura 9.5 muestra una vista desde el eje *c*, es decir, a lo largo de las cadenas, mostrando la proximidad de las posiciones de los grupos amonio cuaternario y los átomos de oxígeno exteriores del ligando nitrato, donde los contactos más próximos son del orden de 3 Å.

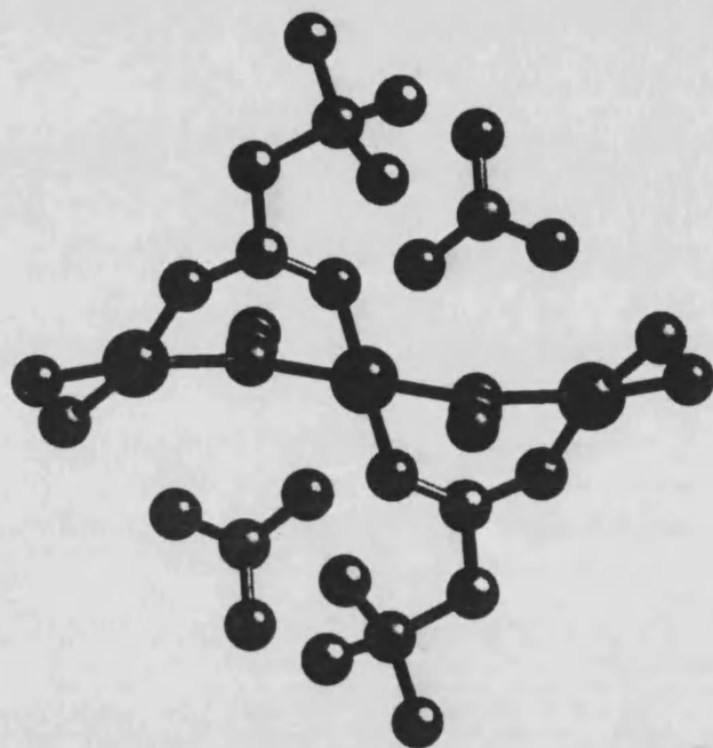


Figura 9.3. Fragmento estructural del compuesto 12.

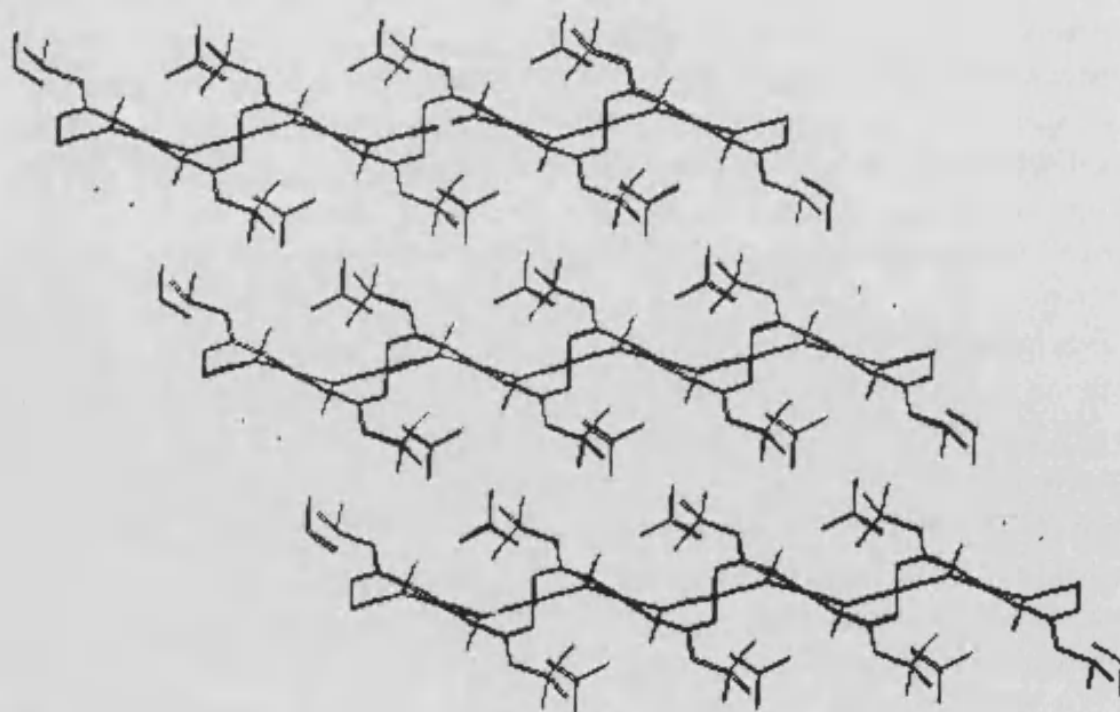
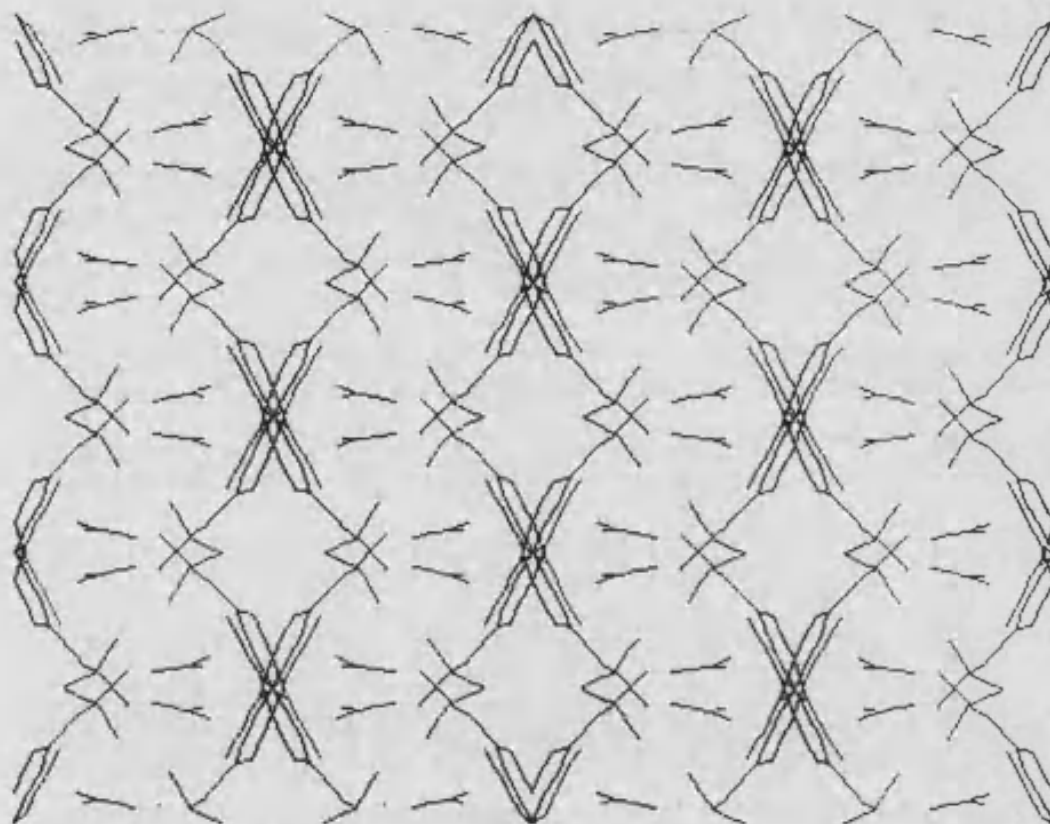


Figura 9.4. Vista del empaquetamiento cristalino del compuesto 12 desde el eje *b*.



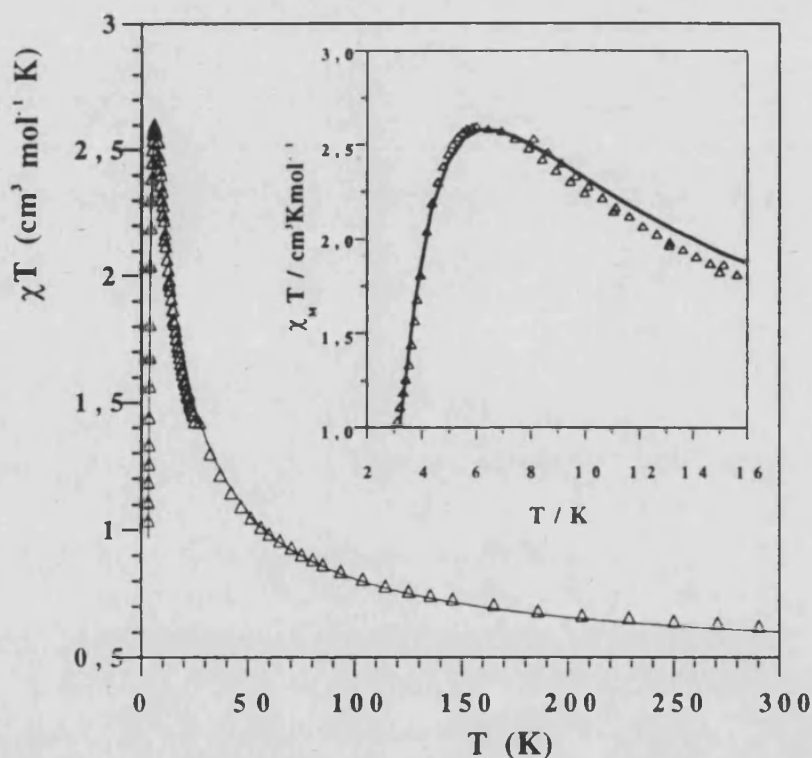
**Figura 9.5.** Vista del empaquetamiento cristalino del compuesto **12** desde el eje *c*.

El efecto de la geometría del puente en las propiedades magnéticas ha sido estudiado en sistemas dinucleares de cobre(II) con  $\mu$ -1,1-azido como ligando puente<sup>6, 7</sup>. A pesar de extrañas predicciones basadas en la teoría de la polarización de espín<sup>8</sup>, que asume que todos los compuestos con azido como ligando puente presentarán interacciones ferromagnéticas independientemente del valor del ángulo CuNCu, estudios sistemáticos sobre complejos con  $\mu$ -1,1-azido y  $\mu_2$ -(N-N)diazinas aromáticas como ligandos puente, con ángulos de azidos puente comprendidos entre 98.3 y 124.1°, han mostrado que cuando este ángulo excede de 108° el ligando azido es responsable de la interacción antiferromagnética<sup>6, 7</sup>. Así pues, el puente  $\mu$ -1,1-azido (con  $\theta \approx 119.5^\circ$ ) y el puente carboxilato en conformación syn-syn, deben de ofrecer interacciones antiferromagnéticas importantes.

### 9.1.3. Propiedades magnéticas de $[(\mu(1,1)-N_3)_2(\mu-NO_3)_2(Me_3NCH_2CO_2)_2Cu_2]_n$ .

En la figura 9.6 se representa la variación del producto  $\chi_M T$  vs *T* en el rango de temperatura de 2.1 a 300K para el compuesto **12** bajo un campo aplicado de 50 G. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente es de 0.62 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K, valor

que es algo más grande que el esperado para un ion cobre(II) magnéticamente aislado ( $0.41 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , para  $g=2.1$ ). Al enfriar la muestra observamos un continuo aumento en el valor de  $\chi_M T$ , llegando a  $2.63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  a 6K. Este comportamiento implica la existencia de una interacción ferromagnética entre los iones cobre(II) de la cadena. Por debajo de 6K,  $\chi_M T$  disminuye rápidamente, apareciendo un máximo en la curva de susceptibilidad a 4.5K (para campos aplicados menores de 3500 G), como se muestra en la figura 9.6. La presencia de este máximo de la susceptibilidad indica, claramente, que existe una interacción antiferromagnética entre cadenas. Medidas de susceptibilidad AC se han realizado en el intervalo de temperaturas de 4 a 20K y a diferentes frecuencias, no mostrando ninguna señal fuera de fase, ni un comportamiento dependiente de la frecuencia.



**Figura 9.6.** Representación de la variación de  $\chi_M T$  vs T para el compuesto 12 y ajuste de los datos experimentales a la ecuación (9.3) modificada.

La elección del modelo magnético para este comportamiento magnético requiere de un cuidadoso examen de la estructura molecular del compuesto 12. La unidad magnética fundamental que se repite es realmente una unidad trinuclear que comprende a tres átomos de cobre consecutivos, con una disposición cis entre el ligando azido end-on y el grupo carboxilato syn-syn. Sin embargo, en estas unidades es común que los dos caminos de interacción no sean diferentes, al menos

## Capítulo 9

de forma significativa; de modo que, a pesar de que las unidades trinucleares se encuentre en disposición trans unas con otras, un modelo efectivo simple para una cadena uniforme con un único valor de la constante  $J$  entre iones cobre(II) adyacentes debería ser adecuado para describir las propiedades magnéticas del compuesto. No conocemos ninguna expresión analítica para estudiar las propiedades magnéticas de una cadena uniforme de cobre(II); sin embargo, Baker *et al*<sup>10</sup> proponen una expresión para estudiar cadenas ferromagnéticas de centros con  $S=1/2$ . Esta expresión se obtuvo a partir de series de expansión a alta temperatura (ecuación 9.1). El ajuste de los datos experimentales de temperaturas superiores a 10K a esta expresión da los siguientes resultados:  $g=2.26$ ,  $J=26.0$  cm<sup>-1</sup>,  $TIP= 60 \cdot 10^{-6}$  emu,  $R=1.8 \cdot 10^{-5}$ .

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left( \frac{A}{B} \right)^{2/3} \quad (9.1)$$

donde:

$$A = 1.0 + 5.7980x + 16.9027x^2 + 29.3769x^3 + 29.8330x^4 + 14.0369x^5$$

$$B = 1.0 + 2.7980x + 7.0087x^2 + 8.6539x^3 + 4.5743x^4$$

$$x = J/2kT$$

Debido a la presencia de un acoplamiento antiferromagnético entre cadenas, una aproximación bidimensional implicando una "cadena de cadenas"<sup>11</sup> fué utilizada para ajustar los datos experimentales desde temperatura ambiente hasta 4K. En este modelo, a una temperatura dada, un espín total efectivo,  $S_{eff}$ , puede ser asociado a la cadena ferromagnética y, puede ser determinado mediante la ecuación (9.2).

$$S_{eff}(S_{eff} + 1) = 2\chi_{FC}T \quad (9.2)$$

donde  $\chi_{FC}$  es la susceptibilidad calculada para la cadena ferromagnética a la temperatura  $T$  a través de la expresión (9.1). Para temperaturas menores de 10K los valores de  $\chi_{FC}T$  son bastante grandes ( $\chi_M T > 2.3$ ), al igual que los correspondientes valores de  $S_{eff}$  ( $S_{eff} > 1.7$ ), pudiendo ser tratados como espines clásicos. En este sentido, es posible usar el modelo clásico de espín (ecuación 9.3) deducido por Fisher<sup>12</sup> para describir la susceptibilidad magnética ( $\chi_{2D}$ ) de este modelo de "cadena de cadenas"<sup>11</sup>.

$$\chi_{2D} = \frac{Ng^2\beta^2 S_{\text{eff}}(S_{\text{eff}} + 1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad (9.3)$$

donde

$$u = \coth \left[ \frac{J_{\text{eff}} S_{\text{eff}} (S_{\text{eff}} + 1)}{kT} \right] - \left[ \frac{kT}{J_{\text{eff}} S_{\text{eff}} (S_{\text{eff}} + 1)} \right]$$

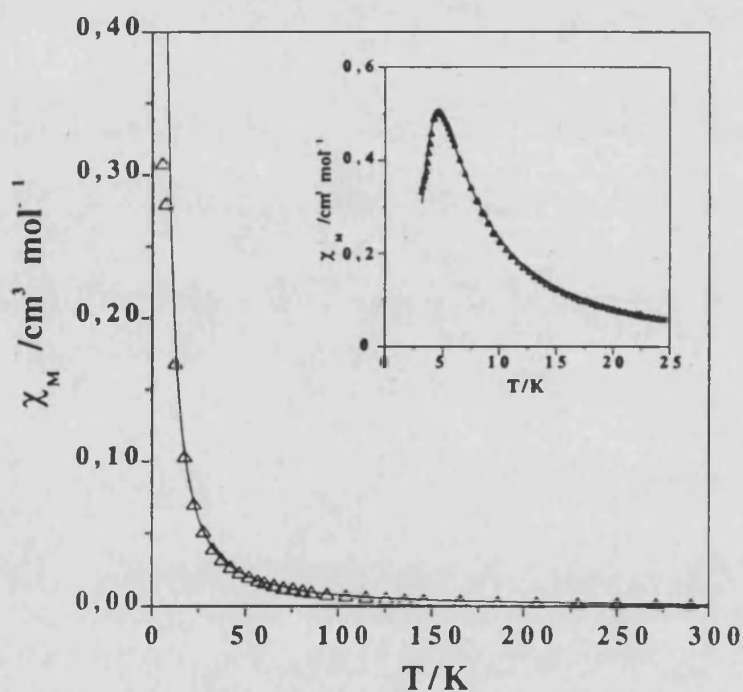


Figura 9.7. Representación de la variación de  $\chi_M$  vs T para el compuesto 12 y ajuste de los datos experimentales a la ecuación (9.3) modificada.

A pesar de que este modelo reproduce correctamente la posición y altura del máximo de la curva de susceptibilidad (figura 9.7), los datos de  $\chi_M$  experimental, por debajo de 4K, disminuyen más lentamente que los calculados con la ecuación (9.3). Este hecho es indicativo de que pueden existir interacciones de naturaleza ferromagnética entre los planos magnéticos. Para tener en cuenta la interacción magnética entre los planos de cadenas ha sido necesario la inclusión de un parámetro adicional  $\theta$ , temperatura de Weiss ( $T-\theta$  en la ecuación (9.3)). El análisis completo utilizando la ecuación (9.3) modificada da como resultado:  $g=2.26$ ,  $J=26 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{eff}}=2.0$  (fijo),  $J_{\text{eff}}=-0.18 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Theta=2.3\text{K}$  y  $R=9 \cdot 10^{-5}$ . Los datos

experimentales de  $\chi_M T$  y  $\chi_M$ , así como el mejor ajuste obtenido, usando los parámetros obtenidos, se muestra en la figura 9.6 y 9.7.

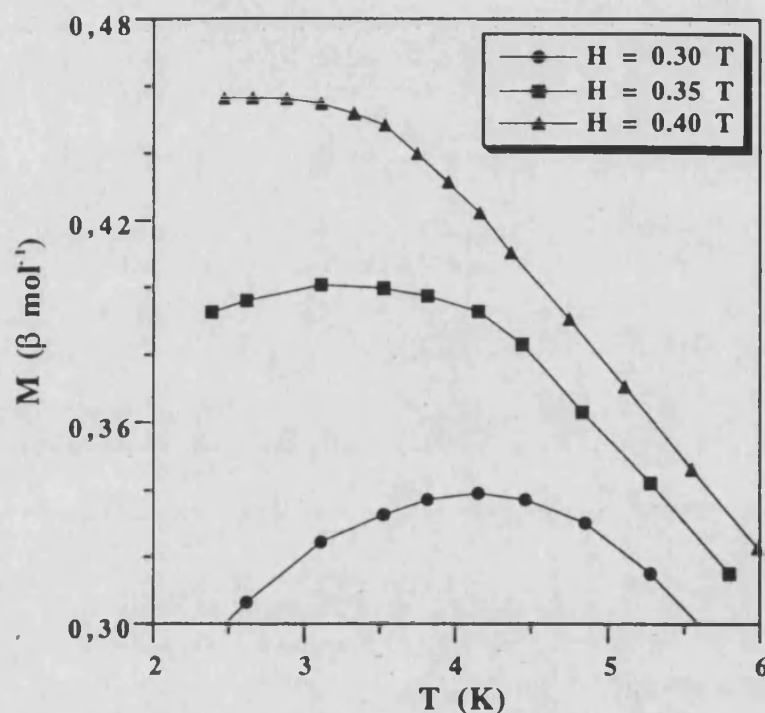


Figura 9.8. Representación gráfica de  $M$  vs  $T$  del compuesto **12** a distintos campos.  $H=3000$  G en círculos,  $H=3500$  G en cuadrados y  $H=4000$  G en triángulos.

Las peculiares propiedades magnéticas del compuesto **12** a baja temperatura son consistentes con un comportamiento metamagnético. La dependencia de la magnetización  $M$  con la temperatura a diversos campos aplicados se muestra en la figura 9.8. Para campos aplicados menores de 3500 G la curva de  $M$  vs  $T$  presenta un máximo a 4.5K, revelando la existencia de una interacción antiferromagnética entre cadenas. Este máximo de  $M$  desaparece cuando el campo magnético aplicado es superior a 3500 G. El campo magnético elimina la interacción antiferromagnética entre cadenas y el compuesto se comporta de modo ferromagnético. Este comportamiento metamagnético se confirma mediante la dependencia de la magnetización con el campo a 2K mostrada en la figura 9.9. Los datos experimentales revelan un máximo de la primera derivada  $\partial M/\partial H$  (o un cambio de signo en la segunda derivada  $\partial^2 M/\partial H^2$ ) (ver figura 9.9) sobre 3500 G correspondiente a la transición inducida por el campo desde un estado antiferromagnético a uno ferromagnético. El valor de la magnetización de saturación a 2K (figura 9.9) es de  $1N\beta\text{mol}^{-1}$ , que confirma que todos los momentos de espín,  $S_{Cu}=1/2$ , se alinean a lo largo de la misma dirección.



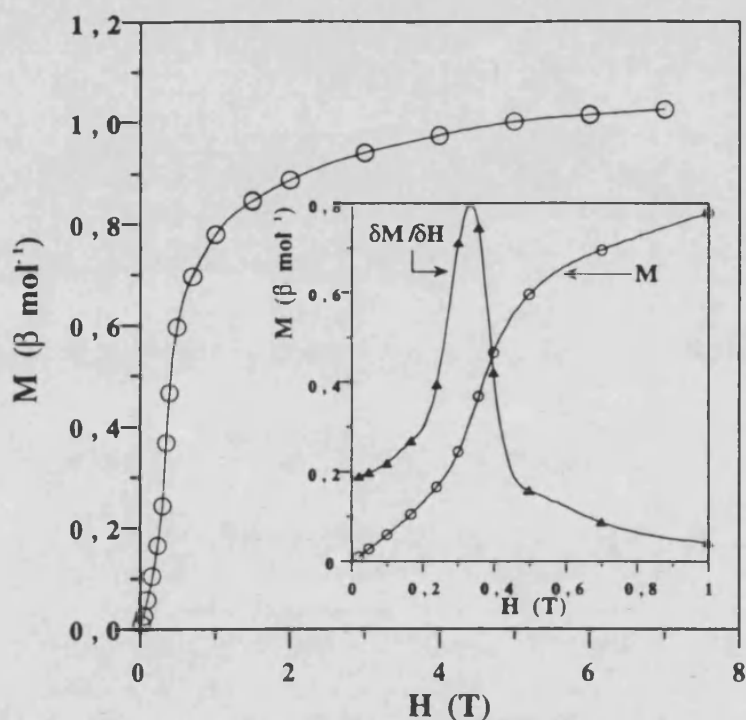


Figura 9.9. Curva de  $M$  (círculos) y  $\partial M / \partial H$  (triángulos) vs  $H$  para el compuesto 12 a la temperatura de 4 K.

El comportamiento metamagnético en un compuesto monodimensional ya ha sido estudiado en cadenas de cobre(II) ferromagnéticas<sup>13, 14</sup>, en sales de transferencia de carga de ferricinio que forman cadenas ferromagnéticas<sup>15, 16</sup>, en cadenas ferromagnéticas Cu(II)Mn(III) con oximas como ligandos puente<sup>11</sup>, y, recientemente, en cadenas ferrimagnéticas de oxamato compuestos de Cu(II)Mn(II)<sup>17, 18</sup>.

#### 9.1.4. Discusión.

Los dos puntos principales de las propiedades magnéticas del compuesto 12 a clarificar son: a) la posible estructura magnética de su red que causa el comportamiento metamagnético y, b) el origen de la interacción ferromagnética observada a lo largo de la cadena.

##### 9.1.4.1. Topología de espines en 12.

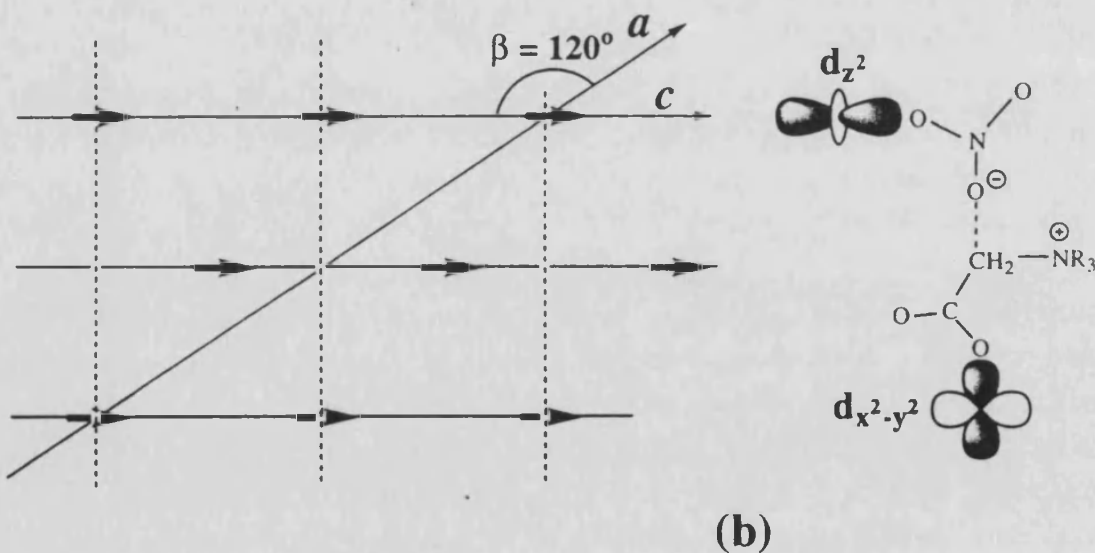
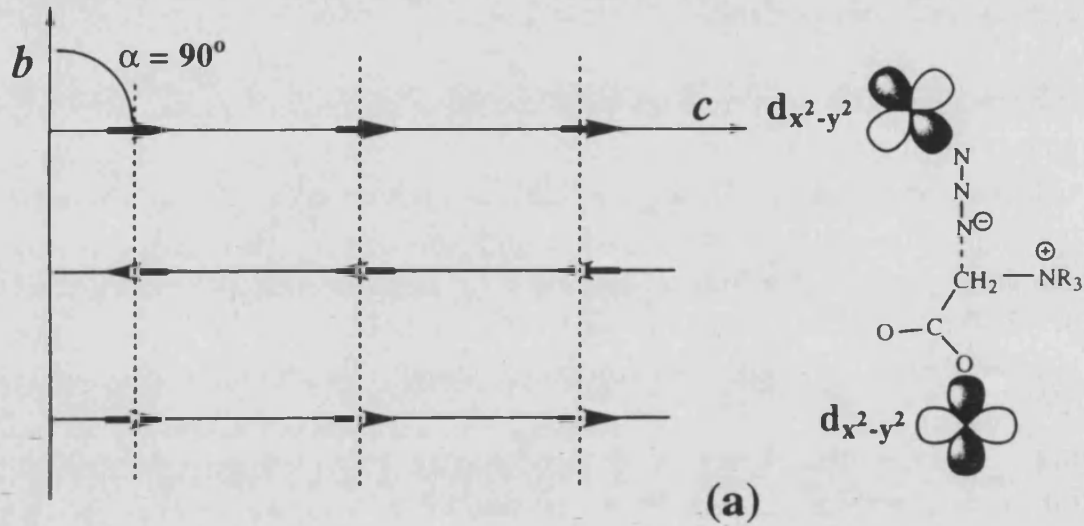
Por lo mencionada en el estudio anterior, la interacción intramolecular es de tipo ferromagnética ( $J=26 \text{ cm}^{-1}$ ). Dado que las experiencias de EPR sobre monocristal de cadenas ferromagnéticas permiten establecer que los vectores de momento de espín están alineados paralelos al eje de la cadena (en contraste con lo

## Capítulo 9

que ocurre en una cadena ferrimagnética, donde ellos adoptan una dirección perpendicular a la del eje de la cadena)<sup>19-22</sup>, la dirección de los espines locales de **12** se situarán paralelos al eje cristalográfico *c*. Los parámetros  $J_{\text{eff}}$  y  $\Theta$  pueden ser asociados a interacciones magnéticas entre cadenas en diferentes direcciones del cristal (una ferromagnética,  $\Theta > 0$ , y otra antiferromagnética,  $J_{\text{eff}} < 0$ ). De cualquier forma, para establecer una topología de espín ha sido necesario un análisis magneto-estructural más profundo.

De hecho, tanto las interacciones dipolares entre cadenas como los efectos de intercambio pueden ser operativos, y predecir cuales serían los predominantes es bastante difícil. Observando la red cristalina del compuesto **12**, uno se puede percatar de que los contactos intermoleculares (entre cadenas) más cortos se encuentran en el plano *bc* y a lo largo del eje *b* (distancia cobre-cobre de 8.76 Å) (ver figura 9.10.a izquierda). Estos contactos intermoleculares implican al ligando puente aniónico azido y al grupo catiónico de amonio cuaternario (la distancia N(azido)-C(amónio) es de 3.46 Å, ligeramente más corta que la de Van Der Waals) (ver figura 9.10.a derecha). Los dos ligandos puente activos magnéticamente se encuentran interconectados, generando un camino de intercambio a través del cual se transmite una interacción antiferromagnética, si los efectos de intercambio fuesen operativos. Por otra parte, dado que las cadenas de cobre(II) se relacionan por una traslación de la celda unidad a lo largo del eje cristalográfico *b* (ejes *b* y *c* perpendiculares,  $\alpha = 90^\circ$ ), la interacción dipolar lleva a interacciones antiferromagnéticas en el plano *bc*. Tanto efectos dipolares y de interacción conducen a interacciones antiferromagnéticas entre cadenas adyacentes situadas en el plano *bc*. En el plano *ac* la distancia metal-metal más corta es de 10.5 Å, la cual implica a aniones nitrato y grupos catiónicos de amonio cuaternario (distancia O(nitrato)-C(amónio) es 3.17 Å, ligeramente más corta que la de Van Der Waals) (ver figura 9.10.b derecha). Debido al hecho de que los grupos nitrato no pertenecen al plano magnético, si el intercambio magnético fuese operativo conduciría a interacciones ferromagnéticas. Por otra parte, las interacciones dipolares en el plano *ac* deben de ser, también, ferromagnéticas ( $\beta = 120^\circ$ ) puesto que los átomos de cobre de cadenas vecinas se encuentran desplazados, uno respecto al otro, medio período (ver figura 9.10.b izquierda). En definitiva, las interacciones de espín en las tres direcciones del espacio se pueden entender por consideraciones estructurales en los planos *bc* y *ac*: las cadenas ferromagnéticas ( $J = 26 \text{ cm}^{-1}$ ) son acopladas ferromagnéticamente entre ellas a lo largo del eje *a* ( $\Theta = 2.3 \text{ K}$ ), construyendo capas o láminas ferromagnéticas (plano *ac*), que son acopladas antiferromagnéticamente a lo largo del eje *b* ( $J_{\text{eff}} = -0.18 \text{ cm}^{-1}$ ). Cuando un campo magnético externo superior a 3500 G es aplicado, la energía Zeeman

(alrededor de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) es bastante superior a la interacción antiferromagnética entre capas (aproximadamente  $0.18 \text{ cm}^{-1}$ ) y, en consecuencia, el sólido se ordena ferromagnética.



**Figura 9.10.** Empaquetamiento de los vectores de espín en el compuesto **12** que muestra un acoplamiento ferromagnético entre cadenas (eje  $c$ ) y una interacción entreplanos: (a) antiferro- (plano  $bc$ ) y (b) ferro-magnética (plano  $ac$ ).

9.1.4.2. Interacción intramolecular ferromagnética. Cálculos HE.

Si bien, hemos encontrado un resultado de gran interés, debemos de dar una explicación del fenómeno, que a ser posible nos dará ideas para estimular la síntesis del compuesto de similares propiedades. Por ello hemos diseñado el modelo de la figura 9.11. En este modelo sólo consideramos la interacción magnética en un compuesto dinuclear que, a efectos, equivale a tratar el compuesto unidimensional. También se ha llevado a cabo el estudio de casos equivalentes con otros ligandos puente; es decir, hemos escogido los ligandos  $\mu(1,1)$ -azido, carboxilato y piridazina y hemos llevado a cabo las permutaciones posibles para tener compuestos dinucleares con dos ligandos puentes distintos. Los dos modelos nuevos que se obtienen de este proceso se muestran en la figura 9.12.

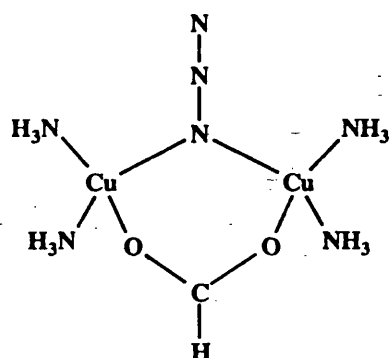


Figura 9.11. Modelo del compuesto 12 para la realización de cálculos teóricos.

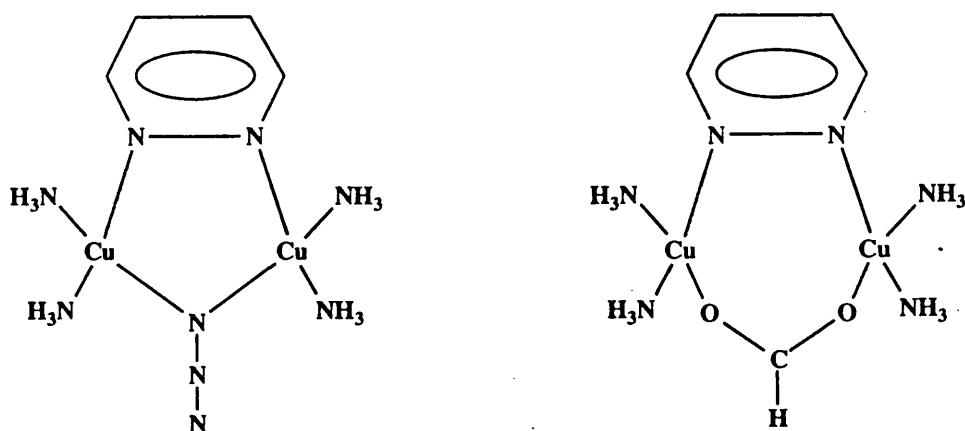
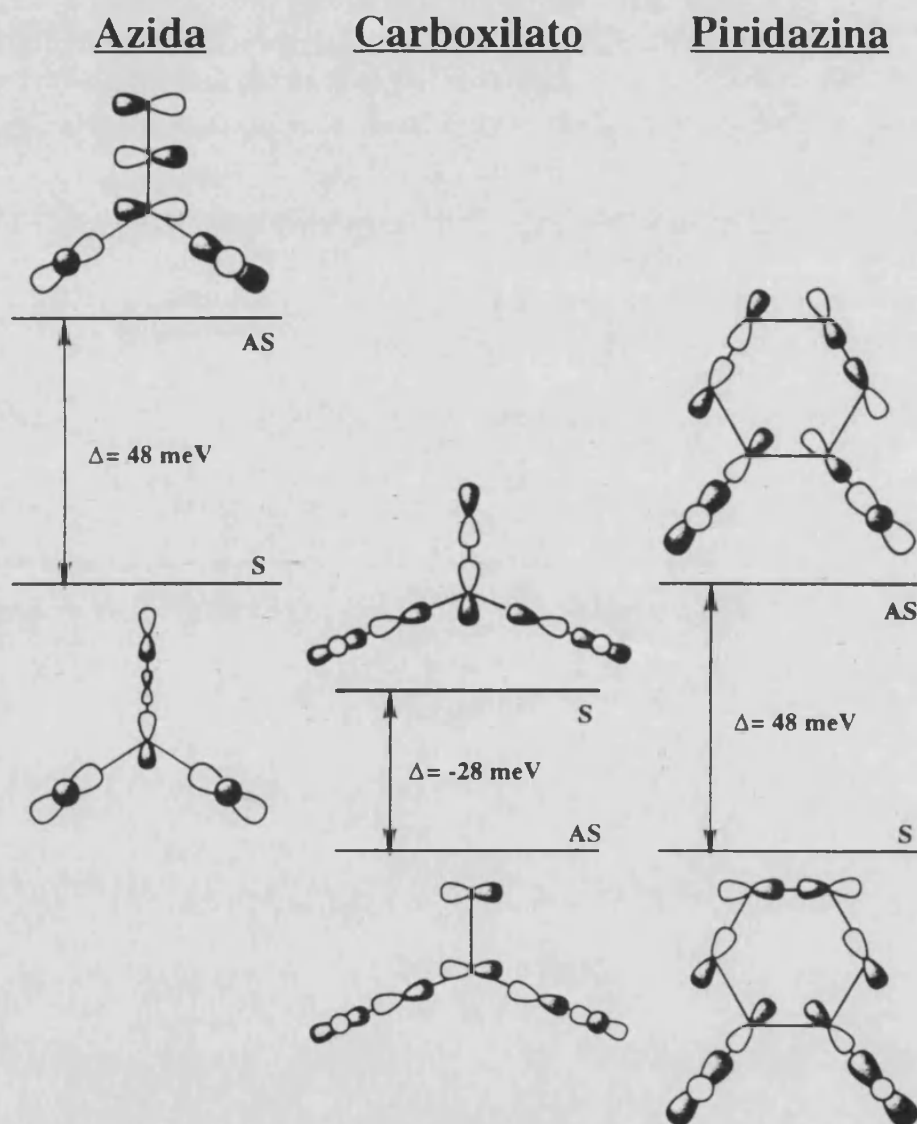


Figura 9.12. Modelos de otras dos posibles moléculas para los cálculos teóricos.

Previo al análisis de orbitales moleculares de los modelos, lo hemos realizado para los modelos equivalentes con sólo un ligando puente. Los resultados se muestran de forma completa y esquemática en la figura 9.13.



**Figura 9.13.** Representación de los SOMO's de los tres modelos que sólo incluyen un ligando puente. En este también se proporcionan los valores de  $\Delta_{xy}$  en cada caso.

Lo más destacable de estos resultados es que el orden energético, en atención a la simetría de los SOMO's, es diferente en el caso del carboxilato respecto a los dos restantes. La causa de ello se debe a los orbitales moleculares de los ligandos que entran en juego en la construcción de los SOMO's. El caso del carboxilato es muy sencillo, el orbital antisimétrico es más profundo energéticamente que el simétrico, puesto que existen diferentes contribuciones antienlazantes en uno y en otro. Además de que el orbital simétrico del carboxilato interacciona en mayor

grado con los orbitales  $d_{xy}$  del ion cobre(II) que el antisimétrico por existir una proximidad energética mayor en el primer caso que en el segundo, además de que existe también un mayor solapamiento con el simétrico.

En el caso del ligando azido también existe un mayor solapamiento entre el orbital de tipo  $\pi$  del ligando y la combinación antisimétrica de los orbitales d de los dos iones cobre(II), ya que el ángulo CuNCu es muy grande ( $119.5^\circ$ ). En cualquier caso, existe un factor energético muy importante; el orbital  $\sigma$  del ligando azido es energéticamente bastante más profundo que el  $\pi$ , en virtud del carácter claramente antienlazante del primero (ver figura 9.14.).

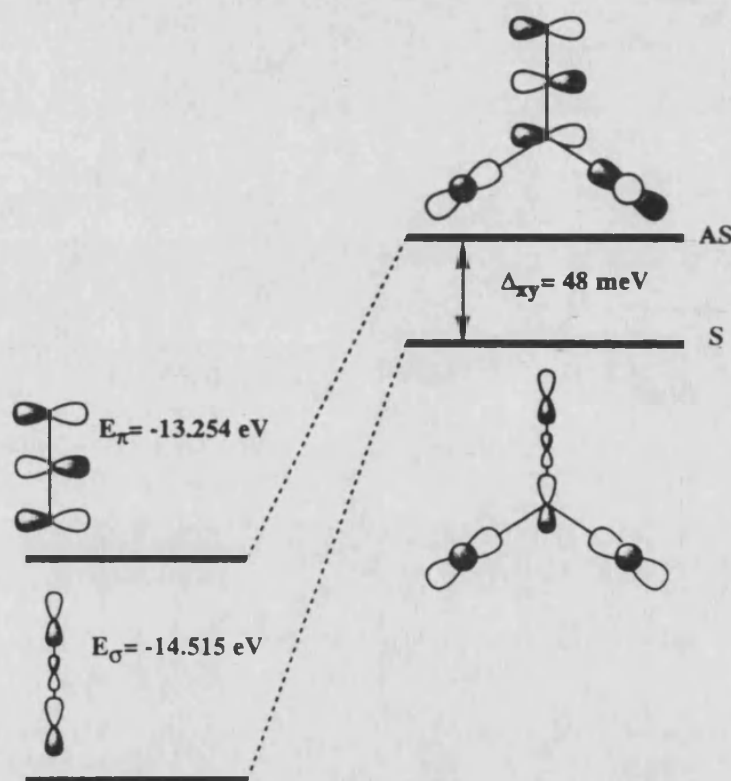
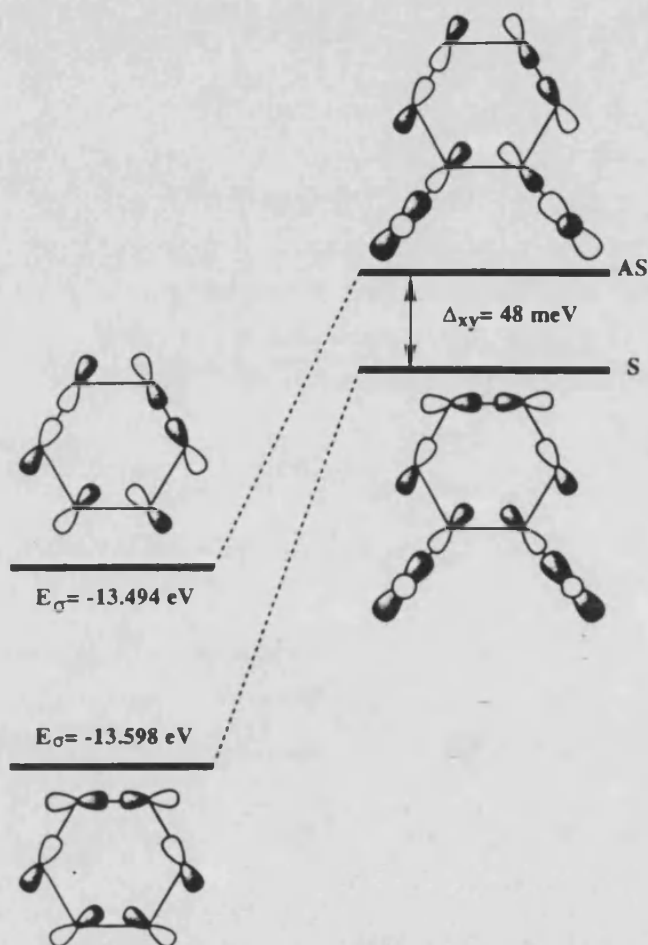


Figura 9.14. Diagrama de interacción para los SOMO's de un compuesto dinuclear con un 1,1- $\mu$ -azido como ligando puente.

El caso de la piridazina es similar al del azido, si bien, aunque en este afecta el factor energético, es el solapamiento entre orbitales el principal responsable de la diferencia energética entre los SOMO's (ver figura 9.15). De cualquier forma, el factor energético afecta en el mismo sentido que el solapamiento. Este factor es provocado porque existen más contribuciones antienlazantes y menos enlazantes en el orbital del ligando que forma parte del SOMO antisimétrico que el que forma parte del simétrico (ver figura 9.15).



**Figura 9.15.** Diagrama de interacción para los SOMO's de un compuesto dinuclear con un 1,2-μ-piridazina como ligando puente.

De los resultados mostrados en la figura 9.13 podríamos concluir que de los compuestos dinucleares con dos ligandos puentes diferentes que se pueden crear: (1) piridazina-azida, (2) piridazina-carboxilato y (3) azida-carboxilato, sólo el primero presentará complementariedad orbital (ver capítulo 2), mientras que los otros dos presentarán anticomplementariedad. En el primer caso, los dos ligandos desestabilizarán la combinación antisimétrica respecto a la simétrica, por lo tanto  $\Delta_{xy}$  aumentará y como consecuencia la interacción antiferromagnética se intensificará con respecto a la exhibida por los dinucleares con un sólo tipo de ligando puente. En cambio, en los dos casos restantes cada ligando desestabiliza un orbital de simetría diferente y, por tanto, existirá un efecto opuesto por cada ligando, lo cual provocará una disminución de  $\Delta_{xy}$  y, como consecuencia, la interacción antiferromagnética disminuirá en intensidad, pudiendo incluso llegar a mostrar una interacción neta de naturaleza ferromagnética, como ocurre en el compuesto **12**. estas conclusiones aparecen de forma esquematizada en la figura 9.16.

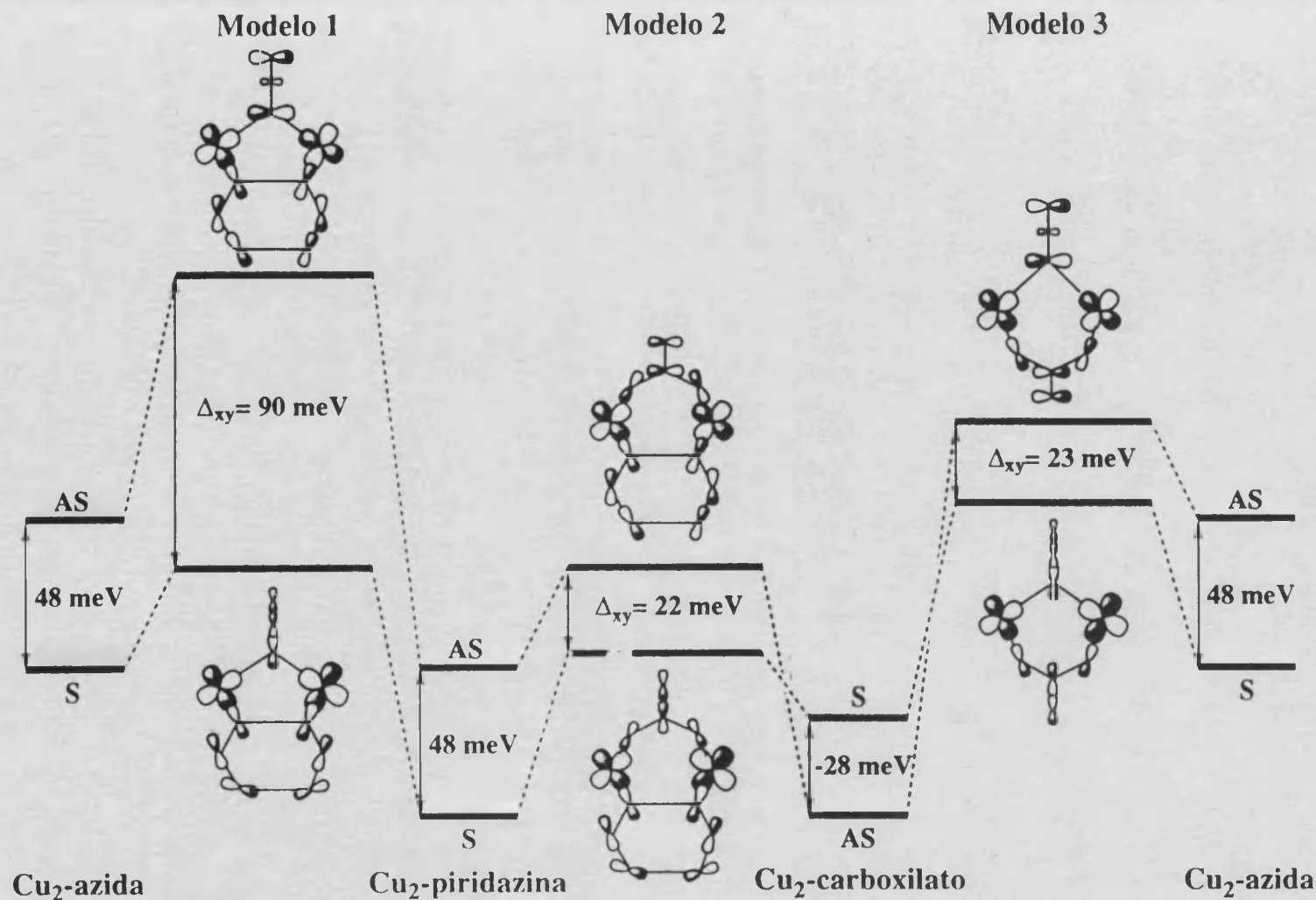


Figura 9.16. Diagrama energético de los SOMO's para los modelos 1, 2 y 3 y los que poseen sólo un ligando puente. S representa la combinación simétrica y AS, la antisimétrica de los orbitales d de los iones metálicos.



## Capítulo 9

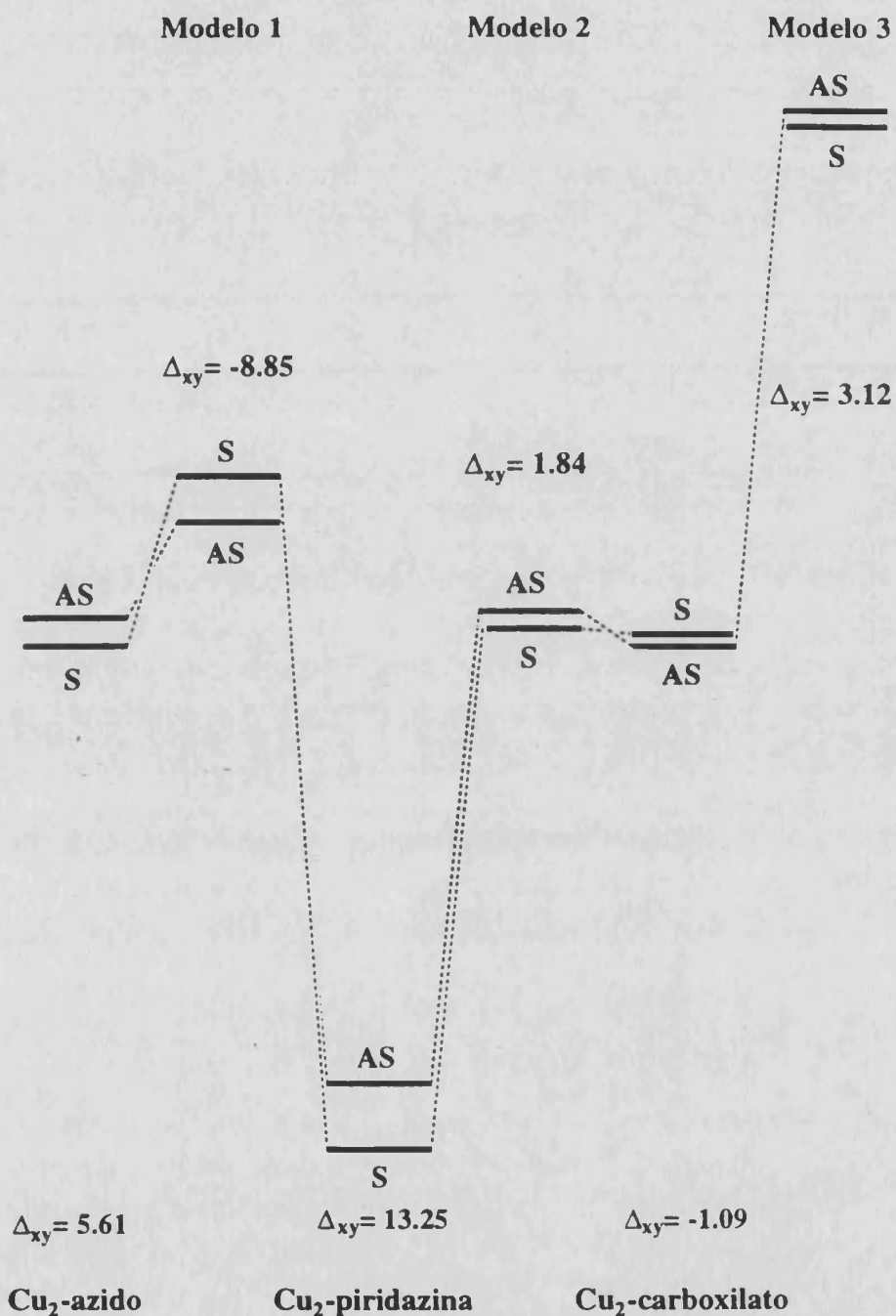
Según este razonamiento únicamente debemos esperar interacciones antiferromagnéticas importantes en compuestos de tipo (1). Como hemos dicho anteriormente existen bastantes compuestos de este tipo cuyas propiedades magnéticas concuerdan con los que preveemos con el cálculo (ver capítulo 2).

Este trabajo nos abre una puerta para diseñar, a priori, mediante el uso de cálculos sencillos, compuestos con interacciones ferromagnéticas entre los iones metálicos. De esta forma, nosotros hemos previsto que un dinuclear de cobre(II) con ligandos puente carboxilato y azido presentaría una interacción débil antiferromagnética o, con suerte, ferromagnética.

### 9.1.4.3. Cálculos ROHF.

De forma similar hemos llevado a cabo cálculos *ab initio* ROHF, que ya vimos en capítulos anteriores, para los mismos modelos que hemos estudiado con cálculos de Hückel extendido. Los resultados obtenidos, que son similares a los que nos proporcionó el método de Hückel extendido, se esquematizan en la figura 9.17.

Como es habitual el método HE, por ser muy sencillo, en ocasiones nos concede más belleza en los resultados. Como se puede observar los cálculos *ab initio* proporcionan un orden energético correcto (en simetría) de los orbitales y en  $\Delta_{xy}$  para los modelos con sólo un ligando puente, pero los valores de  $\Delta_{xy}$  de los modelos completos no corresponden a la adición o diferencia entre los de los primeros modelos, e incluso el orden de los orbitales no es ni siquiera el que en principio esperaríamos. Como vemos nos encontramos que podemos dar una explicación sencilla del fenómeno basándonos en los cálculos de los modelos que dan cuenta del intercambio por cada ligando, al igual que ocurría en los cálculos HE, mientras que ocurre todo lo contrario cuando estudiamos los modelos completos. Esto no indica que los resultados son incorrectos, ya que hay que pensar que en el término antiferromagnético existen integrales bielectrónicas que son muy diferentes de un compuesto a otro, lo cual nos coloca fuera de las aproximaciones del modelo de Hay *et al.*<sup>23</sup>, y, en consecuencia, no podemos comparar cálculos de sistemas diferentes; es decir, que no podemos comparar exactamente los  $\Delta_{xy}$  de estos sistemas, sólo lo podemos hacer con el valor total de la contribución antiferromagnética, la cual no podemos evaluar. En los cálculos HE no existía este problema porque este tipo de cálculos no considera ninguna integral bielectrónica, de forma que el cálculo se simplifica hasta el punto que el solapamiento de orbitales dará términos que desestabilizan y estabilizan un SOMO, los cuales se adicionan todos para obtener el resultado neto final.



**Figura 9.17.** Diagrama energético de los SOMO's para los modelos 1, 2 y 3 y los que poseen sólo un ligando puente. S representa la combinación simétrica y AS la antisimétrica de los orbitales d de los iones metálicos. Las unidades de  $\Delta_{xy}$  son milihartrees.

Como en el capítulo 7 podemos calcular la densidad de espín sobre el ion metálico, el camino de intercambio,  $\rho_L$ , y la relación existente entre ambas,  $\rho_{\text{espín}}$ , que nos proporciona la deslocalización electrónica y de espín en este tipo de cálculos y, por lo tanto, de forma cualitativa, la magnitud de la interacción

## Capítulo 9

magnética. Los valores de estos parámetros para los modelos (1), (2) y (3) se muestran en la tabla 9.I.

**Tabla 9.I.** Densidades de espín atómicas y parámetros relacionados que indican el grado de deslocalización electrónica calculadas para los modelos 1, 2 y 3 por ROHF y análisis de Mulliken con una base 3-21G.

Sistema	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
$\rho_{Cu}$	0.9434	0.9541	0.9556
$\rho_L$	0.0436	0.0412	0.0389
$\rho_{espín}$	21.6	23.2	24.6

Los valores de estos tres parámetros nos indican que, atendiendo a la deslocalización electrónica, la intensidad de la contribución antiferromagnética sigue el orden siguiente: (1) > (2) > (3); y que probablemente el sistema (2) no llegue a exhibir un acoplamiento de tipo ferromagnético, sino más bien uno antiferromagnético muy débil.

Con este tipo de cálculos hemos conseguido disponer de una información más detallada sobre las propiedades magnéticas de los compuestos de tipo (2), pero será necesario, y en ello estamos trabajando, sintetizar algún compuesto de esta clase.

### 9.1.5. Correlación magneto-estructural y conclusiones.

Para concluir este apartado comentaremos algunos sistemas similares que presentan el mismo fenómeno de anticomplementariedad orbital. Recientemente Bürger *et al.*<sup>24</sup> han sintetizado un dinuclear de cobre(II) con puente hidroxilo y carboxilato,  $[Cu_2L_2(\mu-OH)(\mu-C_6H_5CO_2)](ClO_4)_2$ , donde L es 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane. Este compuesto es del tipo que hemos comentado al inicio del capítulo. Este compuesto presenta un débil acoplamiento antiferromagnético. En la tabla 9.II se indican ejemplos conocidos, donde en los tres primeros la naturaleza magnética es ferromagnética por anticomplementariedad.

Aunque existen ya unos pocos compuestos con acoplamientos ferromagnéticos por AO, el compuesto **12**, por su dimensionalidad, es la primera cadena ferromagnética.

## Capítulo 9

Los datos mostrados en la tabla 9.II indican que la causa de la interacción ferromagnética no se puede atribuir al ángulo  $\theta$ , ya que este toma unos valores que corresponden a interacciones antiferromagnéticas fuertes. Debemos de pensar que la anticomplementariendad nos lleva a esta situación. Esto queda más remarcado por el hecho de que existe una dependencia del valor de  $J$  con el ángulo  $\theta$ ; de forma que, considerando que la interacción a través del grupo carboxilato es constante, a medida que este ángulo aumenta la interacción antiferromagnética transmitida por el ligando hidroxilo es mayor y, por tanto, cada vez prevalecerá más sobre la transmitida por el carboxilato, disminuyendo, así, el carácter ferromagnético de la interacción resultante, llegando a ser antiferromagnética para valores de  $\theta$  superiores a  $109.5^\circ$ . Esto indica que, a este ángulo, tanto el ligando carboxilato como el hidroxilo transmiten con la misma intensidad la interacción antiferromagnética.

**Tabla 9.II.** Relación de propiedades magnéticas de una serie de compuestos dinucleares de cobre(II) con un carboxilato y un hidroxilo como ligandos puentes.

Compuesto	Cu $\hat{O}$ Cu	J	Ref.
[Cu <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH)( $\mu$ -MeCO <sub>2</sub> )(phen) <sub>2</sub> ][NO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	103.4	+111	25
[Cu <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH)( $\mu$ -H <sub>2</sub> O)( $\mu$ -MeCO <sub>2</sub> )(bipy)][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	103.8	+38	26
[Cu <sub>2</sub> L'( $\mu$ -OH)( $\mu$ -MeCO <sub>2</sub> )][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·MeOH	109.3	+2.6	27
[Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ( $\mu$ -OH)( $\mu$ -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )][ClO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	124.0	-132	24

J en cm<sup>-1</sup> y Cu $\hat{O}$ Cu en grados. phen= 1,10-fenantrolina; L' es un ligando hexamimidazol y bipy= 2,2'-bipiridina

Recientemente también ha sido publicado por Koningsbruggen *et al.*<sup>28</sup> un compuesto que presenta una interacción antiferromagnética entre dos iones cobre(II) bastante menor de la que cabría esperar. Las propiedades magnéticas, por inusuales, al igual que el sistema, no ha podido tener una explicación satisfactoria por parte de los autores. El hecho es que este compuesto está constituido por dos iones cobre(II) unidos por un derivado triazol, que proporciona un camino de intercambio similar al del ligando piridazina, y un sulfato, que actúa de forma similar a un carboxilato. Evidentemente estamos ante un caso de AO.

Podemos concluir que compuestos dinucleares de cobre(II) donde el ligando puente sea un azido, hidroxilo, alcoxilo, tiocianato, seleniocianato, haluro o diazinas

## Capítulo 9

por una parte, y carboxilato, sulfato, perclorato, carbonato, nitrato, seleniato, etc. son ideales para presentar el fenómeno de anticomplementariedad orbital.

### 9.2. Complementariedad y anticomplementariedad de la interacción magnética, CM y AM.

#### 9.2.1. Introducción.

En general, los compuestos están formados por iones metálicos unidos a través de un ligando puente, de dos iguales o, menos habitual, de dos diferentes que transmiten, ambos, un mismo tipo de interacción magnética. Puede ocurrir que estos ligandos puentes transmitan interacciones de diferente naturaleza. Cuando esto ocurre diremos que tenemos un caso de anticomplementariedad magnética, AM. A continuación mostraremos un estudio de los compuestos  $[\text{Ni}_3(1,2\text{-}\mu\text{-piridazina})_4(1,1\text{-}\mu\text{-tiocianato})_2(\text{SCN})_4(\text{piridazina})_2]$  y  $[\text{M}(\text{pdz})\text{Cl}_2]_n$ , donde M= Cu, Ni, Co, Fe y Mn, que nos permitirá entender mejor las propiedades magnéticas de los compuestos que presentan AM.

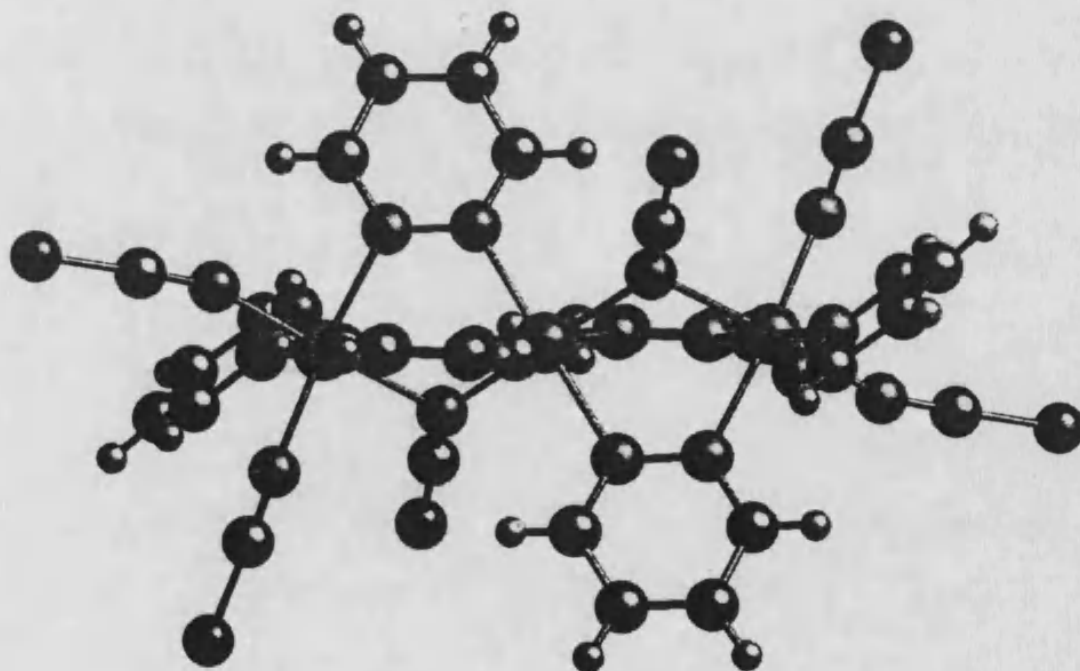
#### 9.2.2. Compuesto $[\text{Ni}_3(1,2\text{-}\mu\text{-piridazina})_4(1,1\text{-}\mu\text{-tiocianato})_2(\text{SCN})_4(\text{piridazina})_2]$ (13).

##### 9.2.2.1. Estructura molecular.

Dentro de los compuestos cuyas propiedades magnéticas se pueden explicar por AM encontramos uno de los pocos trinucleares de níquel(II) lineales existentes<sup>25, 27, 29-39</sup>,  $[\text{Ni}_3(1,2\text{-}\mu\text{-piridazina})_4(1,1\text{-}\mu\text{-tiocianato})_2(\text{SCN})_4(\text{piridazina})_2]$ , 13, el cual hemos sintetizado en nuestro laboratorio (En el volumen II se encuentra en el apéndice 4 la síntesis detallada y en el apéndice 5, más información estructural). Este compuesto resulta interesante tanto por su estructura como por las propiedades magnéticas que exhibe. Estructuralmente lo podemos describir como un trinuclear lineal centrosimétrico de iones níquel(II) (figura 9.18), donde los iones metálicos están interconectados por dos ligandos piridazinas y uno 1,1- $\mu$ -tiocianato, con la curiosidad de que como ligandos terminales tenemos el caso inverso, dos ligandos tiocianato y uno piridazina.

El átomo de níquel central no está coordinado a ningún ligando que actúe como terminal puesto que los ligandos puente ocupan las seis posiciones de coordinación del ion metálico. El hecho estructural más extraño de este compuesto es la presencia de dos tipos de ligando actuando ambos como puente y como terminales. Esto se evidenciaba también por espectroscopía de infrarrojo puesto

que el compuesto presenta dos bandas para el "stretching" del tiocianato, una a 1968 y otra a 2080, que corresponden al ligando terminal (monodentado) y al puente (bis-monodentado), respectivamente. Todos los átomos de níquel se encuentran en un entorno de coordinación octaédrico. El níquel(II) central se encuentra rodeado por cuatro ligandos piridazinas y dos ligandos tiocianato, mientras que los iones níquel(II) laterales están coordinados a tres piridazinas y tres tiocianatos. Esta estructura es similar al compuesto  $[\text{Cu}_3(1,2\text{-}\mu\text{-piridazina})_4(1,1\text{-}\mu\text{-nitrato})_2(\text{NO}_3)_4(\text{piridazina})_2]$  descrito por Otieno *et al.*<sup>39</sup> y Carlucci *et al.*<sup>32</sup> exceptuando que en este último caso existe un efecto Jahn-Teller sobre el ion cobre(II). La estructura cristalina del compuesto **13** se muestra en la figura 9.18. Las especies trinucleares adoptan un empaquetamiento de modo que se disponen paralelamente al eje c. El empaquetamiento, como se ve en la figura 9.19, es debido, por una parte, al apilamiento  $\pi$  entre los ligandos piridazina que se encuentran en posiciones terminales de moléculas diferentes, de forma que la distancia promedio entre los anillos es aproximadamente 4 Å. Por otra parte existen interacciones de puente de hidrógeno entre los hidrógenos de las piridazinas terminales y los átomos de azufre de los tiocianatos, también terminales, de la molécula más cercana. Así, encontramos que las distancias más cortas S...H son 3.055 y 3.196 Å.



**Figura 9.18.** Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Ni}_3(1,2\text{-}\mu\text{-piridazina})_4(1,1\text{-}\mu\text{-tiocianato})_2(\text{SCN})_4(\text{piridazina})_2]$ .

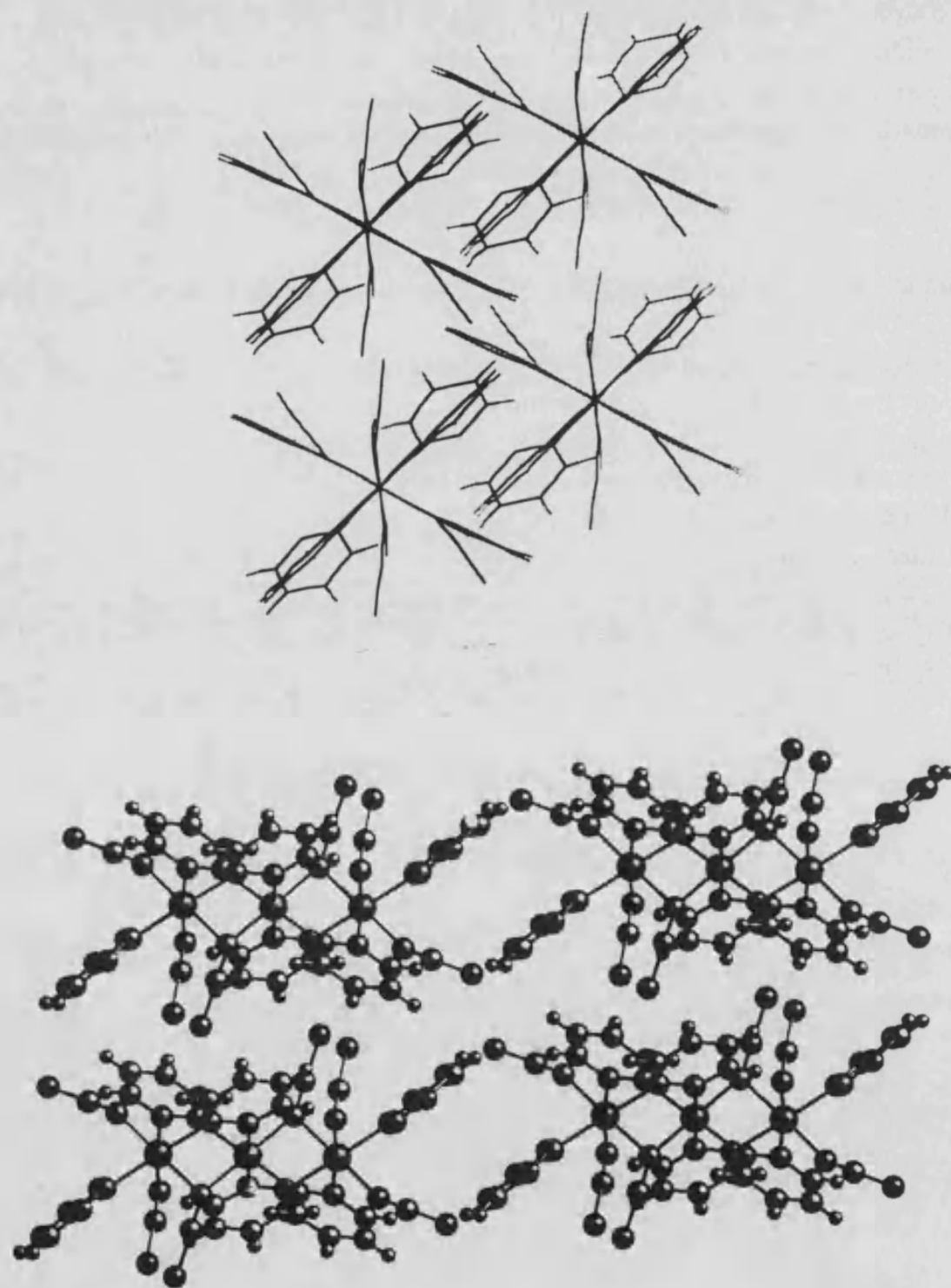


Figura 9.19. Vistas desde los ejes *c* (arriba) y *b* (abajo) del empaquetamiento cristalino del compuesto 13.

### 9.2.2.2. Propiedades magnéticas.

Las propiedades del compuesto puede que sean más interesantes aún que su estructura molecular. Debido al valor tomado por el ángulo NiNNi,  $105.4^\circ$ , y por semejanza con los compuestos con el ligando azido de puente, es de esperar un acoplamiento de carácter ferromagnético a través del ligando tiocianato; en cambio, a través de la piridazina, como ya hemos visto anteriormente, la interacción sería de naturaleza antiferromagnética. Ante esta situación debemos pensar que nos encontramos ante un caso de AM. Así es, puesto que la curva de  $\chi_M T$  vs T representada en la figura 9.20. muestra que existe un comportamiento de ley de Curie hasta una temperatura de 20 K, para luego aumentar suavemente  $\chi_M T$  al descender por debajo de 20 K hasta el punto en que empieza a operar el desdoblamiento a campo nulo y las posibles interacciones intermoleculares mediadas por los puentes de hidrógeno que provoca una brusca disminución de  $\chi_M T$ .

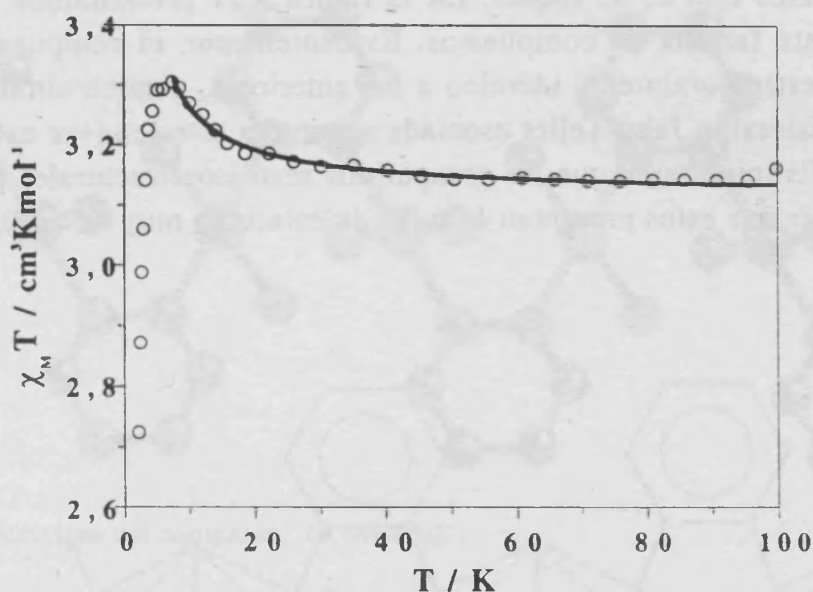


Figura 9.20. Curva experimental de  $\chi_M T$  vs T y la curva de ajuste para el compuesto 13.

Esto indica que la anticomplementariedad en el compuesto 13 es casi total, lo que lo convierte en un resultado poco habitual. El ajuste de los datos magnéticos, en el intervalo de temperatura de 100 a 7 K, a la ecuación de un trinuclear de níquel(II) da  $g=2.040$ ,  $J=0.35 \text{ cm}^{-1}$  y  $R=4.7 \cdot 10^{-6}$ . Estos valores ponen de manifiesto que existe una muy débil interacción ferromagnética transmitida a través del ligando puente tiocianato y prácticamente compensada por la antiferromagnética transmitida por el ligando piridazina.

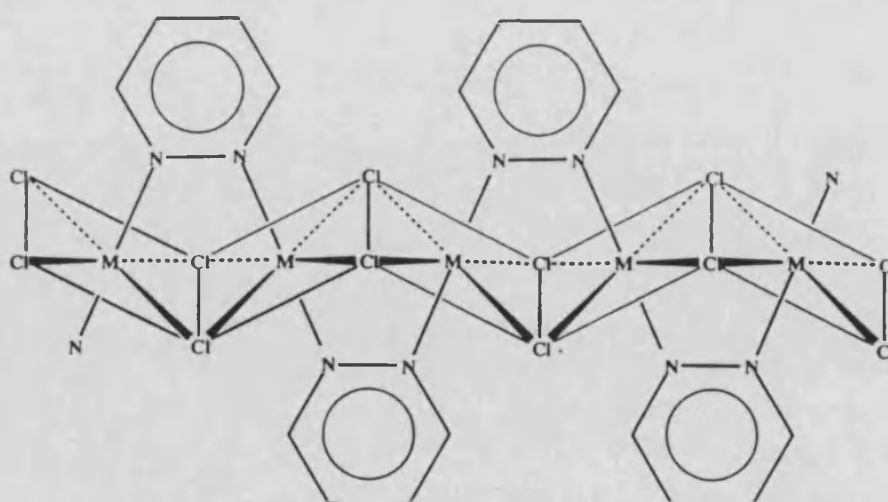


9.2.3. *Compuestos de fórmula  $[M(II)(pdz)Cl_2]_n$ ,  $M=Cu, Ni, Co, Fe$  y  $Mn$ .*

También podemos observar el fenómeno de AM en la familia de los compuestos  $[M(pdz)Cl_2]_n$ , donde M representa a los iones divalentes de los metales cobre (14), níquel (15), cobalto (16), hierro (17) y manganeso (18). Estos compuestos ya han sido descritos tanto en síntesis como en su estructura; si bien, en general, no han sido caracterizados magnéticamente<sup>40-42</sup>.

9.2.3.1. *Estructuras moleculares.*

La estructura de estos compuestos es tal como se había propuesto anteriormente por Lees *et al.*<sup>41</sup> mediante la ayuda de la técnica XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X). Las estructuras fueron resueltas por Debaerdemaker *et al.*<sup>40</sup> y, recientemente, por Mosciocchi *et al.*<sup>42</sup>. Los últimos comprobaron que los compuestos que contienen manganeso, hierro, cobalto y zinc son isoestructurales con el de níquel. En la figura 9.21 presentamos el modelo estructural de esta familia de compuestos. Evidentemente, el compuesto del ion cobre(II) no es estructuralmente idéntico a los anteriores, aunque similar, ya que este sufre una distorsión Jahn-Teller asociada siempre a este ion (ver estructura en la figura 9.22). Es importante que los compuestos sean isoestructurales puesto que podremos suponer que estos presentan ángulos de enlace no muy diferentes.



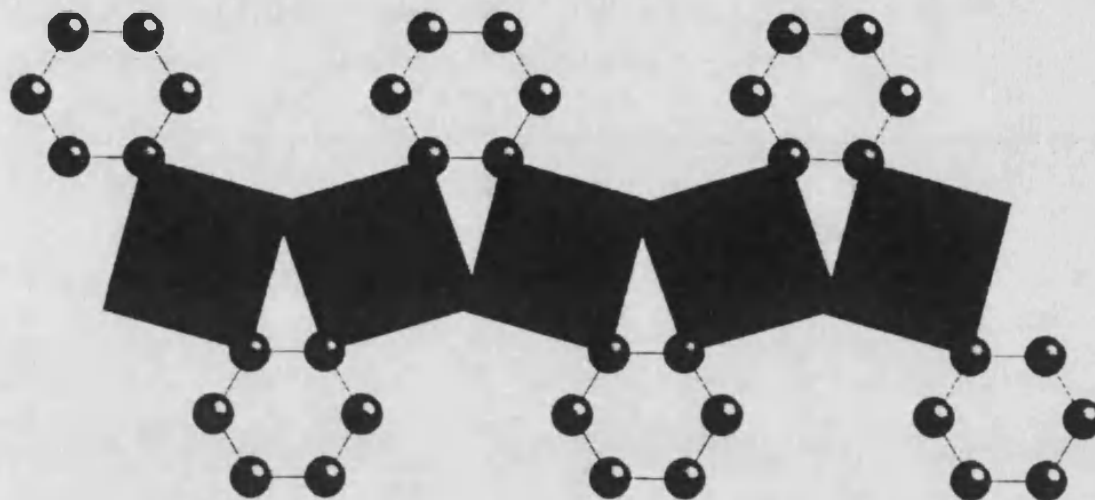


Figura 9.21. Modelo estructural de los compuestos  $[M(pdz)Cl_2]_n$  ( $M= Ni, Co, Fe, Mn$  y  $Zn$ ).

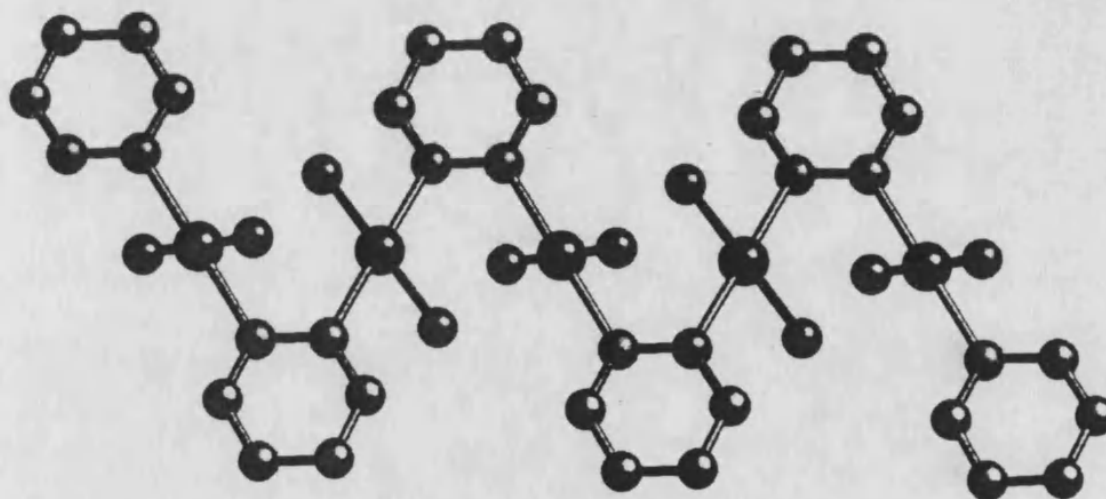


Figura 9.22. Estructura del compuesto 14 ( $M=Cu$ ).

Los complejos de esta familia consisten, estructuralmente, en una cadena infinita de cromóforos octaédricos  $MCl_4N_2$ , con un ion metálico rodeado de 4 ligandos cloruros y 2 piridazina, todos ellos actuando de puente entre los iones metálicos en relación 2:1. Se ha podido concluir que los derivados de níquel, cobalto, hierro y manganeso poseen un motivo estructural común, que en el caso del cobre no es así por la distorsión Jahn-Teller, que transforma el octaedro de coordinación casi regular de los primeros átomos metálicos en uno tetragonalmente distorsionado. Los efectos más notorios de esta distorsión son la asimetría de los átomos puente cloruro y la disminución de la simetría del grupo espacial. El primero viene dado por la existencia de dos interacciones  $Cu-Cl$ , una fuerte y una

débil por ion cloruro, que se manifiesta en una distancia Cu-Cl corta y otra larga, de modo que un ion cloruro actúa, estructuralmente hablando, de puente entre dos iones cobre(II), encontrándose uno de los iones metálicos a una distancia habitual y otro a una bastante mayor ( ver figura 9.22). Este hecho nos obliga a discutir las propiedades magnéticas del compuesto de cobre(II) fuera del contexto que proporcionan el resto de los compuestos de la misma familia. Las cadenas formadas tienden a apilarse entre ellas debido a las interacciones de tipo  $\pi$  que se producen entre ligandos piridazina de distintas cadenas (ver figura 9.23).

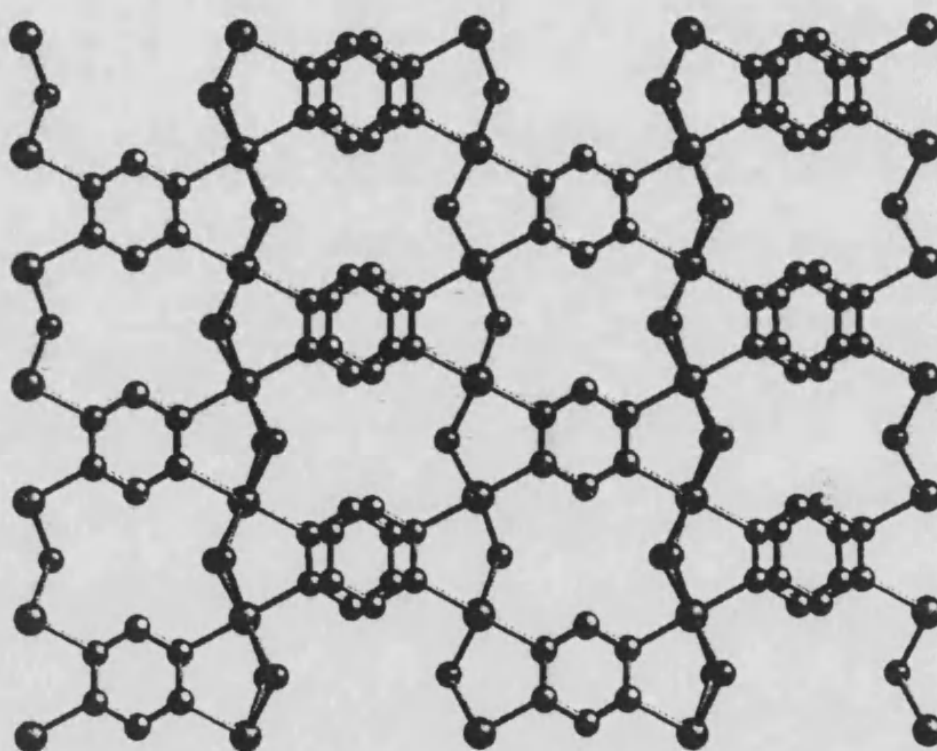


Figura 9.23. Vista del apilamiento de cadenas  $[M(pdz)Cl_2]_n$ .

### 9.2.3.2. *Propiedades magnéticas.*

Magnéticamente hablando tendremos dos caminos de canje distintos, como pasaba en los compuestos analizados anteriormente en este mismo capítulo. Debido a que las distancias M-N<sub>piridazina</sub> son similares a las encontradas en la bibliografía, es de esperar que el ligando piridazina se encargue de transmitir un acoplamiento relativamente importante y de naturaleza antiferromagnética. En cambio, los ligandos cloruro deberán transmitir una interacción de tipo ferromagnético (al menos a través de la vía de canje  $\sigma$ ) debido al pequeño valor que presenta el ángulo MCIM,  $86^\circ$ , que favorece el que los momentos de espín se sitúen paralelos y no antiparalelos. Recordemos que este tipo de ligandos puente favorecen que exista

## Capítulo 9

una fuerte dependencia de la magnitud y signo de la interacción magnética con el ángulo MXM. Así, Willet<sup>43</sup> comenta que, en compuestos monodimensionales, a ángulos inferiores a 93° el acoplamiento entre iones cobre(II) a través de ligandos cloruro tendría un carácter ferromagnético y, en cambio, para ángulos superiores a 93° uno antiferromagnético. También comenta que la unidad Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suele adoptar, estructuralmente, una conformación de mariposa, y, en consecuencia, se pueden encontrar interacciones ferromagnéticas a ángulos superiores a 93°, lo cual también demuestran Hay *et al.*<sup>23</sup> mediante cálculos HE. Si pensamos que el compuesto [Ni(pdz)Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> presenta un ángulo MCIM de 86°, que debe ser similar al del resto de los compuestos de la familia por ser todos isoestructurales, y la estructura posee un marcado carácter de conformación de mariposa, habrá una contribución ferromagnética importante por vía  $\sigma$  presente en todos los compuestos de esta familia, a excepción del caso del cobre que por la distorsión Jahn-Teller no presenta interacción a través del ligando cloruro, o esta es muy débil.

De nuevo, nos encontramos con un caso en que existen dos ligandos puente diferentes que transmiten interacciones de opuesta naturaleza magnética. Lo interesante de esta situación es que ahora por el hecho de poseer una familia completa de compuestos podemos estudiar como viene afectado el fenómeno AM por el número y tipo de orbitales magnéticos.

Las curvas de  $\chi_{MT}$  y  $\chi_M$  en función de la temperatura para cada uno de los compuestos de la familia se muestran en la figura 9.24. La del polímero de cobre(II) muestra que  $\chi_{MT}$  disminuye al enfriar la muestra, mostrando un máximo a aproximadamente 65K. Este comportamiento es el típico de una interacción antiferromagnética entre los centros metálicos. Los datos de  $\chi_M$  vs T han sido ajustados a la ecuación propuesta por Bonner y Fisher<sup>44</sup>, que es válida únicamente para interacciones antiferromagnéticas. De esta ecuación se encuentra que la relación existente entre J y la temperatura donde  $\chi_M$  es máxima,  $T_{m\acute{a}x}$ , es  $J = -1.084T_{m\acute{a}x}$ , lo cual nos haría esperar que el valor de J para este compuesto fuese aproximadamente -70 cm<sup>-1</sup>. El ajuste obtenido se muestra en la tabla 9.III. El valor de J extraído de  $T_{m\acute{a}x}$  es similar al obtenido por el ajuste.

La curva de  $\chi_{MT}$  vs T para el compuesto de níquel(II), **15**, indica que existe una interacción de tipo ferromagnética entre los iones metálicos (ver figura 9.24). Al disminuir la temperatura por debajo de 14K se manifiesta una disminución brusca de  $\chi_{MT}$  que podemos asociar al desdoblamiento a campo cero de los iones níquel(II) y las interacciones intermoleculares. Los datos experimentales se han

ajustado a la ecuación propuesta por Neef<sup>45</sup>, así como con la ecuación propuesta por Fisher para espines clásicos<sup>12</sup>, si bien esto último no sería lo más adecuado para el ion níquel(II). En ambos casos, aún considerando un término de desdoblamiento a campo nulo, por la posible anisotropía del ion níquel(II), y/o una interacción entre cadenas mediante la aproximación de campo molecular, sólo se ha podido reproducir la zona de la curva de temperatura comprendida entre 14 y 300K, posiblemente, debido a la existencia de una variación de ángulos con la temperatura (ver capítulo 2). Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 9.III.

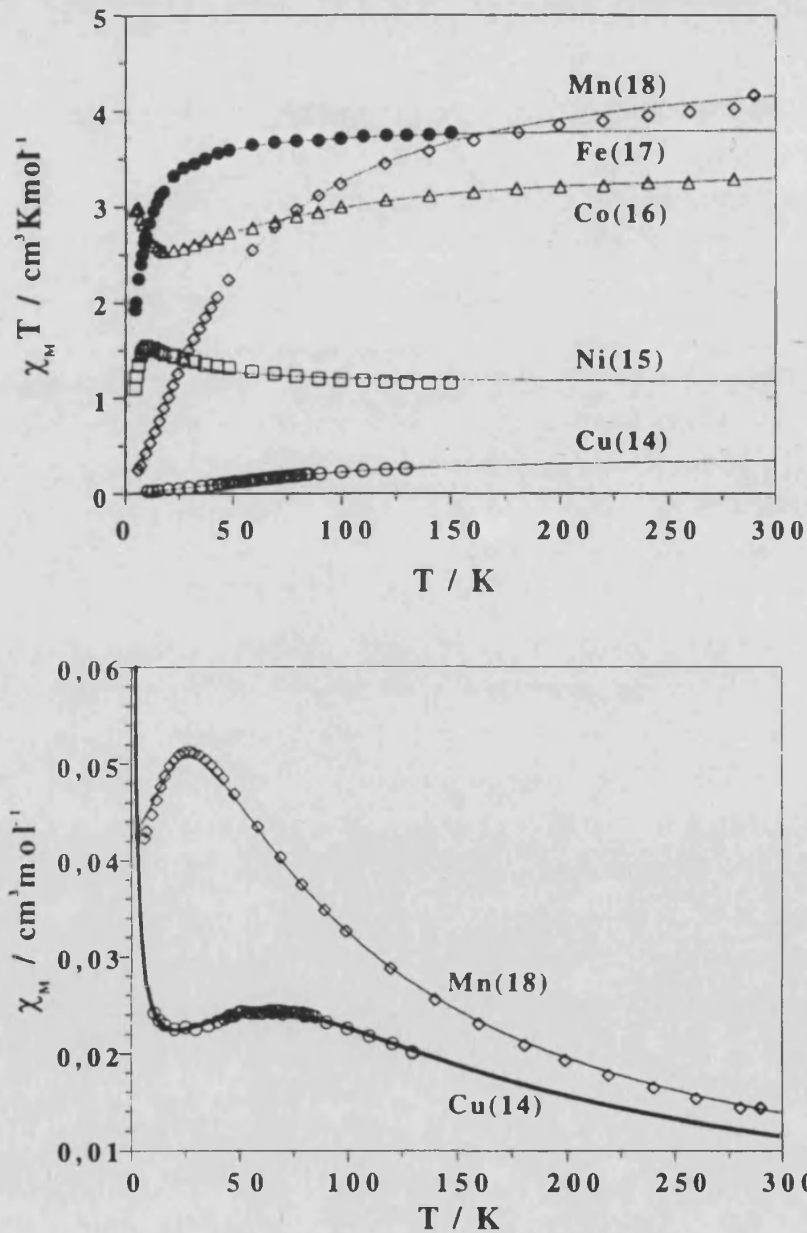


Figura 9.24. Curvas de  $\chi_M T$  y  $\chi_M$  en función de la temperatura para los compuestos de la familia  $[\text{M}(\text{pdz})\text{Cl}_2]_n$ .

## Capítulo 9

En el compuesto de cobalto(II), **16**,  $\chi_M T$  disminuye al enfriar la muestra. Esta disminución se asocia al acoplamiento espín-órbita generalmente presente en los compuestos de cobalto(II). Por debajo de 18K  $\chi_M T$  aumenta debido a una interacción ferromagnética entre los iones cobalto(II). En este tramo de la curva podemos considerar que sólo tenemos poblados un doblete de Kramer y, por tanto, considerar un espín efectivo,  $S_{\text{eff}} = 1/2$ . De esta forma, ajustaremos los datos experimentales (por debajo de 18 K) a la ecuación propuesta por Fisher<sup>46</sup> basada en el modelo de Ising para un espín efectivo  $S_{\text{eff}} = 1/2$ . Los valores obtenidos en el ajuste se muestran en la tabla 9.III.

Tanto el compuesto de hierro(II), **17**, como el de manganeso(II), **18**, muestran una disminución de  $\chi_M T$  al enfriar la muestra, hecho característico de una interacción antiferromagnética entre los centros paramagnéticos. De los dos compuestos sólo el de Mn(II) llega a presentar un máximo en  $\chi_M$  aproximadamente a 27K. Los datos experimentales se han ajustado a la ecuación propuesta por Fisher<sup>12</sup>, en la cual se tratan los espines como clásicos. Los valores de las constantes obtenidos en el ajuste se muestran en la tabla 9.III.

**Tabla 9.III.** Resultado de los ajustes de las propiedades magnéticas de los compuestos de fórmula  $[M(\text{pdz})\text{Cl}_2]_n$ .

Compuesto	$(\chi_M T)_{298}$	g	J / cm <sup>-1</sup>	n <sup>2</sup> J / cm <sup>-1</sup>	R*10 <sup>5</sup>
Cu	0.345	2.10	-72.1	-72.1	4.4
Ni	1.120	2.15	2.4	9.6	6.2
Co	3.289	4.12(I) 8.87(II)	0.13	1.2	48.0
Fe	3.802	2.26	-0.6	-9.6	2.2
Mn	4.170	2.08	-4.5	-112.5	25.0

En el compuesto de Cu también tenemos un paramagnetismo independiente de la temperatura de  $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y una impureza paramagnética de un 1.8%.

### 9.2.4. Discusión.

Como hemos mencionado anteriormente el compuesto de cobre(II), **14**, magnéticamente, se encuentra fuera de la familia ya que en este la interacción sólo se transmite a través del ligando piridazina. El valor de la constante J obtenida es el esperado para compuestos en que el ligando piridazina se encargue de transmitir el acoplamiento magnético entre iones cobre(II). Este compuesto se caracteriza porque el orbital magnético es el  $d_{x^2-y^2}$  y se encuentra de forma que los lóbulos de

## Capítulo 9

este orbital se encuentran aproximadamente en la dirección de enlace Cu-N y Cu-Cl (distancia corta) (ver figura 9.25).

En cambio, en el resto de los compuestos la orientación de los orbitales es diferente puesto que el entorno de coordinación de los iones metálicos es octaédrico con cuatro cloruros que fijan los ejes x e y, debido a la importancia del campo de ligandos proporcionado por estos ligandos. En la figura 9.25 se muestran los orbitales magnéticos y su disposición. Cada uno de estos 5 orbitales proporciona una contribución magnética de tipo  $J_{ii}$ , cuya naturaleza dependerá del orbital i. De la figura 9.25 podemos concluir que la contribución  $J_{x^2-y^2(a)}$  será antiferromagnética, pero, en cambio, la  $J_{x^2-y^2(b)}$  será ferromagnética. La contribución  $J_z^2$  será de tipo antiferromagnético, aunque a través de la densidad electrónica basal del orbital  $d_{z^2}$  existe una pequeña contribución ferromagnética. El resto de contribuciones,  $J_{xz}$ ,  $J_{yz}$  y  $J_{xy}$ , son antiferromagnéticas, de valor pequeño, siendo la  $J_{xy}$  la más importante de las tres. El resumen de esto se muestra en la tabla 9.IV.

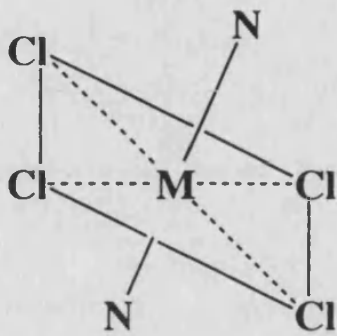
Tabla 9.IV. Resumen de la naturaleza de las contribuciones de cada orbital magnético.

Contribución	$J_{x^2-y^2(a)}$	$J_{x^2-y^2(b)}$	$J_z^2$	$J_{xy}$	$J_{xz}$	$J_{yz}$
Naturaleza	AF	F	AF	d AF	md AF	md AF

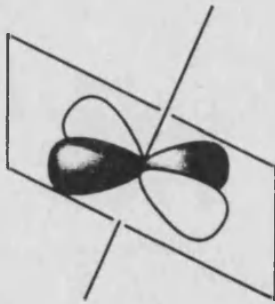
(a) en el compuesto de cobre(II); (b) en el resto de compuestos; d= débil; md= muy débil.

Así se espera que el compuesto de cobre(II), **14**, tenga una interacción antiferromagnética de mediana intensidad (sólo un puente piridazina transmite el acoplamiento magnético), el de níquel(II), **15**, una interacción débil ferro- o antiferromagnética y, a partir de este, siguiendo la serie **16**, **17** y **18**, la interacción aumente muy ligeramente su carácter antiferromagnético, siendo algo más notable el cambio en uno de los casos. Aproximadamente, es esto lo que observamos experimentalmente (ver  $n^2J$  de la tabla 9.III).

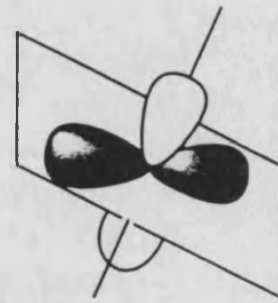
Hay que tener en cuenta que para llegar a estas conclusiones finales hemos supuesto que el ángulo MCIM es prácticamente invariante a lo largo de la serie, que las contribuciones cruzadas,  $J_{ij}$ , de naturaleza ferromagnética, son despreciables, algo habitual, y no hemos considerado, aunque en el resultado cualitativo final no debe de influir, que las contribuciones  $J_{ii}$  son variables de un compuesto a otro ya que están relacionadas con la energía de los orbitales d de los iones metálicos.



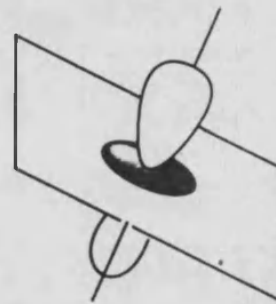
Modelo



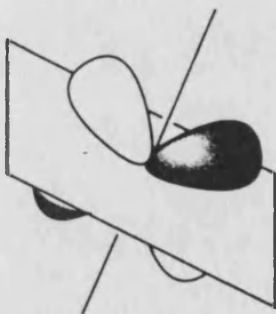
$d_{x^2-y^2}(b)$



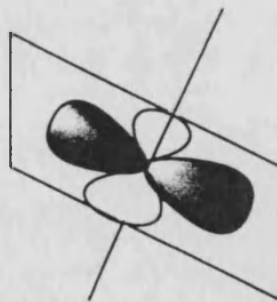
$d_{x^2-y^2}(a)$



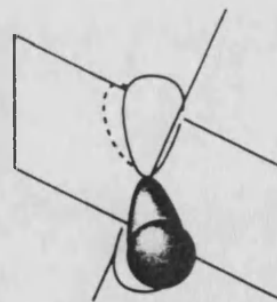
$d_{z^2}$



$J=0)$   $d_{xz}$



$d_{xy}$



$d_{yz}$

Figura 9.25. Disposición de los orbitales magnéticos de los iones metálicos en los compuestos  $[M(pdz)Cl_2]_n$ .

Como conclusión final destacaríamos que en esta familia de compuestos las interacciones ferromagnéticas se van compensando a medida que añadimos orbitales que proporcionan contribuciones de tipo antiferromagnéticas y, en



## Capítulo 9

consecuencia, debe de existir un punto en que la interacción magnética total cambie de naturaleza al pasar de un ion metálico a otro (paso cobalto(II) a hierro(II)). Algo similar ocurría en el compuesto trinuclear de níquel(II), **13**, donde casualmente las contribuciones se compensaban casi totalmente. Debemos comentar que, aunque hemos supuesto que el ángulo  $\theta$  es el mismo para todos los compuestos, los valores de la constante  $J$  vienen modificados al pasar de un ion metálico a otro porque estos no presentarán el mismo valor de ángulo mágico ( $J_F=J_{AF}$ ,  $J=0$ ).

## Capítulo 9

### Bibliografía

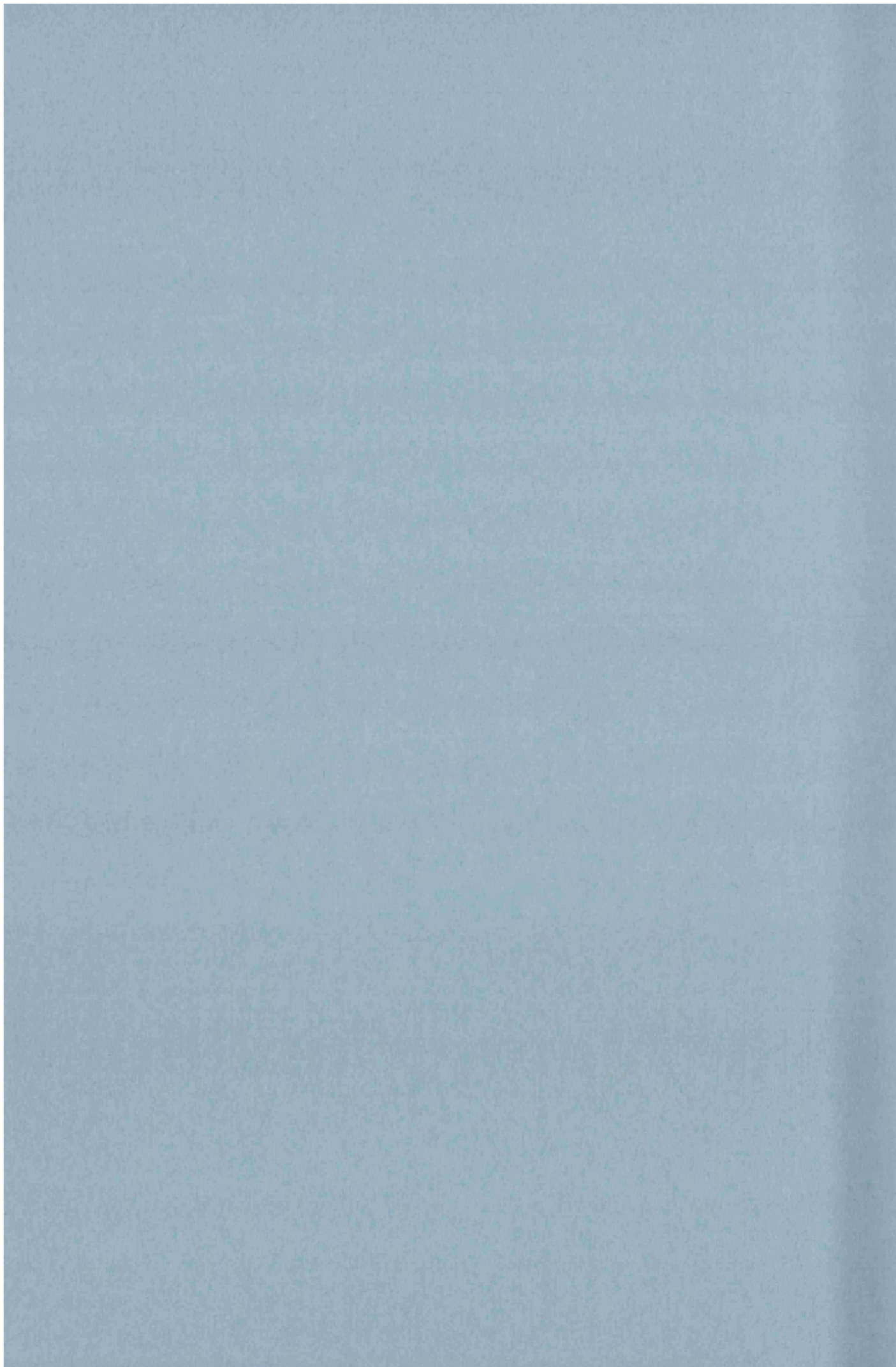
- 1 Y. K. Nishida, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2633.
- 2 V. Z. McKee, M.; Dagdigian, J. V.; Patch, M. G.; Reed, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4765.
- 3 V. Z. McKee, M.; Reed, C. A., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2914.
- 4 O. Kahn, 'Molecular Magnetism', ed. I. VCH Publishers, 1993.
- 5 M.-Y. Z. Chow, Z.-Y.; Mak, T. C. W., *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4900.
- 6 S. S. Tandon, L. K. Thompson, M. E. Manule, and J. N. Bridson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5555.
- 7 L. K. Thompson, S. S. Tandon, and M. E. Manuel, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2356.
- 8 O. Kahn, S. Sikorav, J. Gouteron, S. Jeannin, and Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2877.
- 9 E. A. Ruiz, P.; Alvarez, S., .
- 10 G. A. J. R. Baker, G. S.; Gilbert, H. E., *Phys. Rev.*, 1964, **135**, 1272.
- 11 F. Lloret, R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, I. Castro, and M. Verdaguer, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 1150.
- 12 M. E. Fisher, *Am. J. Phys.*, 1964, **32**, 343.
- 13 H. A. Groenendijk, A. J. van Duynevelt, H. W. J. Blöte, R. M. Gaura, and R. D. Willet, *Physica, Sect. B*, 1980, **106**, 47.
- 14 R. D. Willet, C. P. Landee, R. M. Gaura, D. D. Swank, H. A. Groenendijk, and A. J. Duynevelt, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1980, **15-18**, 1055.
- 15 G. A. Candela, L. Swartzendruber, J. S. Miller, and M. J. Rice, *J. A. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2755.
- 16 W. E. Broderick, J. A. Thompson, and B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2958.
- 17 H. O. Stumpf, Y. Pei, L. Ouahab, F. Le Berre, E. Codjovi, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5687.
- 18 V. Barou, B. Gillou, J. Sletten, C. Mathonière, E. Codjovi, and O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **235**, 69.
- 19 A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1976.
- 20 A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3314.
- 21 A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 785.
- 22 D. Gatteschi, O. Guillou, C. Zanchini, R. Sessoli, O. Kahn, M. Verdaguer, and Y. Pei, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 287.
- 23 P. J. T. Hay, J. C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- 24 K.-S. C. Bürger, P.; Wieghardt, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 247.
- 25 T. H. Tokii, N.; Nakashima, M.; Muto, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1214.
- 26 G. P. Christou, S. P.; Libby, E.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Webb, R. J.; Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3657.
- 27 W. B. R. Tolman, R. L.; Lippard, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4532.
- 28 P. J. G. Koningsbruggen, D.; Graaff, A. G.; Haasnoot, J. P.; Reedijk, J.; Zanchini, C., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5175.

## Capítulo 9

- 29 G. A. d. G. van Albada, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J., *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1986, **42**, 1509.
- 30 E.-C. C. Yang, M.-C.; Tsai, M. S.; Peng, S. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2377.
- 31 R. B.-C. Prins, M.; Drillon, M.; Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J.; Manotti-Lanfredi, A. M.; Rabu, P.; Reedijk, J.; Ugozzoli, F., *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **248**, 35.
- 32 L. C. Carlucci, G.; Moret, M.; Sironi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 2397.
- 33 S. H. Aduldecha, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 993.
- 34 C. W. Z. Reimann, M., *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1971, **27**, 682.
- 35 J. G. G. Haasnoot, W. L., *Z. Naturforsch., Teil B*, 1977, **32**, 533.
- 36 G. d. G. Vos, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; van der Kraan, A. M.; de Vaal, P.; Reedijk, J., *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2905.
- 37 W. H. Vreugdenhil, J. G.; Reedijk, J.; Wood, J. S., *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **167**, 109.
- 38 F. J. v. A. Rietmeijer, G. A.; de Graaff, R. A. G.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J., *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3597.
- 39 T. R. Otieno, S. J.; Thompson, R. C.; Trotter, J., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1718.
- 40 T. L. Fetzer, A.; Debaerdemaeker, T., *Z. Naturforsch.*, 1990, **45b**, 199.
- 41 D. P. L. Drolet, A. J.; Katnani, A. D., *Inorganica Chim. Acta*, 1988, **150**, 197.
- 42 N. C. Masciocchi, P.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Mezza, G.; Sironi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3009.
- 43 R. D. Willet, 'Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems', ed. D. G. R.D. Willet, O. Kahn, 1985.
- 44 J. C. F. Bonner, M. E., *Phys. Rev. A*, 1964, **135**, 640.
- 45 T. de Neef, , Eindhoven, Netherlands, 1975.
- 46 M. E. Fisher, *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, 124.

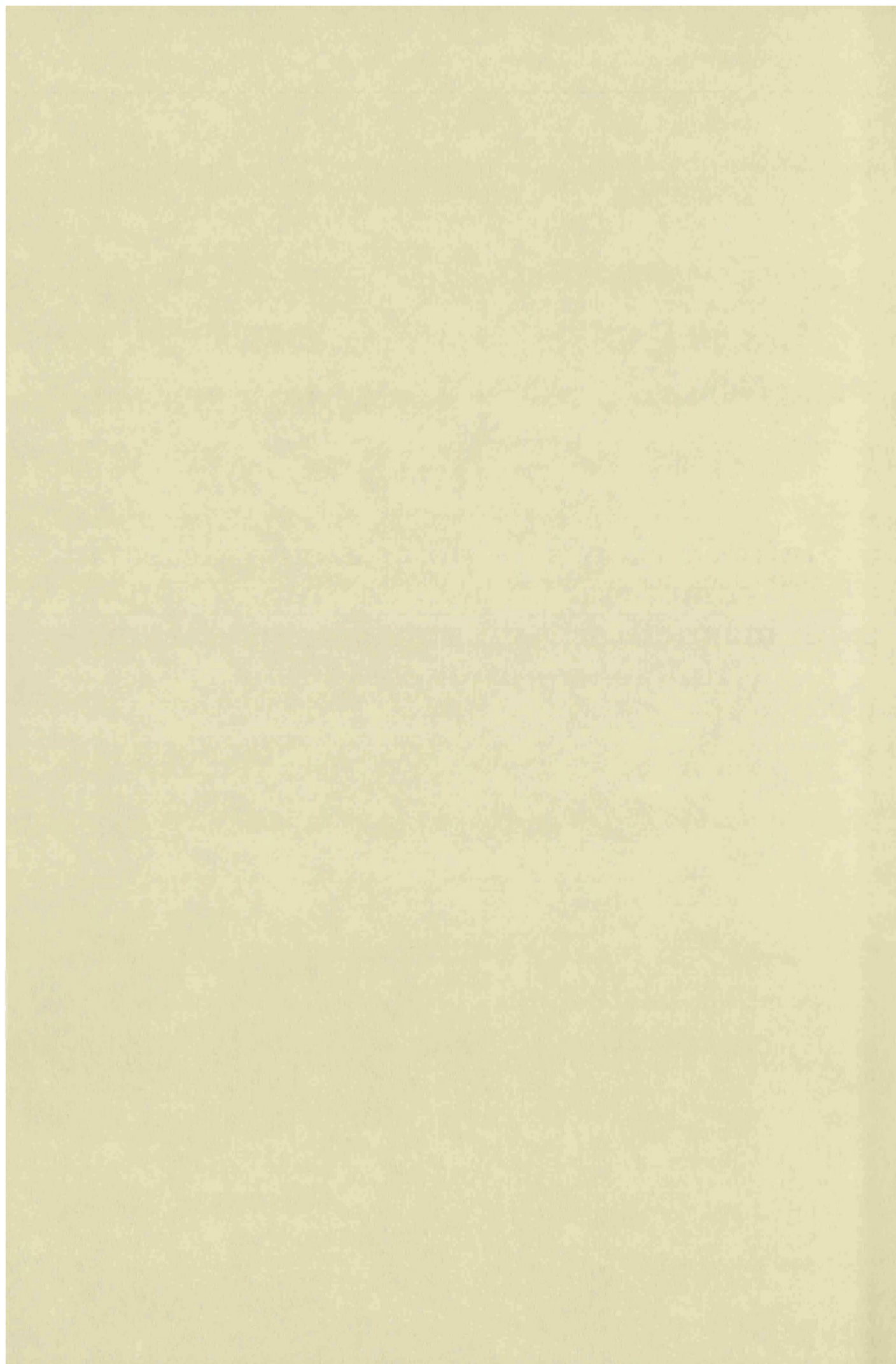
## **Parte 2**

**Mecanismo de polarización  
de espín y compuestos cuyas  
propiedades magnéticas se  
basan en este.**



# Capítulo 10

Introducción a la polarización de espín como mecanismo de interacción magnética. Aproximación DFT con funciones "broken-symmetry".



### 10.1 Introducción

El magnetismo ha interesado a los investigadores tanto por el fenómeno físico como por las posibles aplicaciones tecnológicas. Desde el descubrimiento de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) diferentes materiales magnéticos han sido descubiertos, generalmente, basados en sistemas con metales de transición o elementos de tierras raras. Pero, hasta hace aproximadamente una década este campo se centraba únicamente en el estudio de sistemas inorgánicos. Este hecho tampoco resulta tan extraño cuando pensamos que en química orgánica lo habitual es encontrarse con que las moléculas son diamagnéticas a temperatura ambiente, debido a que los átomos en estos sistemas crean unos enlaces tan fuertes que llevan a estados diamagnéticos (equivalente a un enlace metal-metal muy fuerte). Pero desde hace unos años se ha comenzado a estudiar moléculas y polímeros orgánicos que contienen centros paramagnéticos llamados carbenos (carbonos con un electrón de valencia sin participar en un enlace) en sistemas  $\pi$ . Este tipo de moléculas se llaman radicales y pueden presentar tanto interacciones antiferromagnéticas como ferromagnéticas<sup>1-22</sup>. Esto ha provocado un estudio intensivo en este campo para diseñar moléculas orgánicas de espín elevado.

En estos momentos se conoce bastante bien que tipo de sistemas pueden presentar una interacción ferromagnética y cuales, antiferromagnética. De este modo, en los casos con interacción ferromagnética, se puede extender la molécula añadiendo unidades radical similares, consiguiendo, así, aumentar la multiplicidad del estado fundamental. En este camino se ha basado gran parte del trabajo en este campo durante los últimos años<sup>23-37</sup>. Las propiedades de "moléculas de espín elevado" están siendo estudiados ahora con gran interés, debido al comportamiento magnético especial de estos sistemas. En cambio, desde el punto de vista químico, es mucho más sencillo llegar a conseguir mono-, bi- y tridimensionales en el campo de la inorgánica que en el de la orgánica. Por contra, la magnitud de las interacciones ferromagnéticas en sistemas orgánicos suele ser más importantes que en los inorgánicos. Como vemos, la naturaleza ha realizado un reparto, probablemente equitativo, de las ventajas y las desventajas.

### 10.2. Mecanismo de polarización de espín. Ejemplos.

Volviendo al tema principal, las propiedades magnéticas de estos sistemas ( $\pi$ -poliradicales), en principio, no son explicables por los mecanismo de intercambio clásicos, que son los que hemos visto, hasta el momento, a lo largo de la tesis. Veamos algún ejemplo típico para ilustrar lo mencionado.



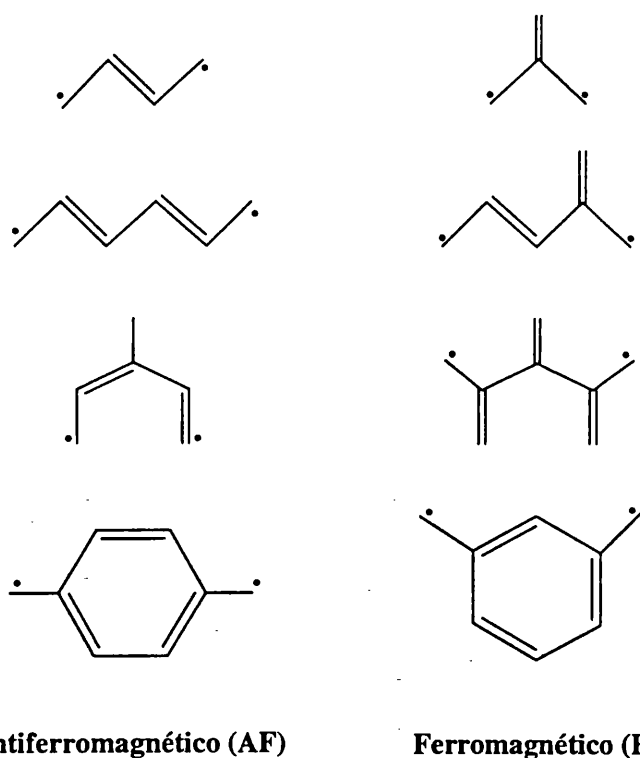


Figura 10.1. Algunos casos de  $\pi$ -diradicales y el tipo de interacción magnética que presentan.

### 10.2.1. Regla y ecuación de McConnell.

En este tipo de compuestos existe una relación entre el número de átomos que conforman el camino de intercambio,  $n$ , y las propiedades magnéticas<sup>38</sup>. Así, cuando  $n$  es par la interacción tiene un carácter antiferromagnético y, cuando es impar, ferromagnético. Evidentemente, esto es una observación experimental, pero que, en realidad, está basada en las ideas propuestas por McConnell<sup>39</sup>. Es por eso que se dice que las propiedades magnéticas de estos compuestos están gobernadas por el mecanismo de McConnell. Este mecanismo se basa en que el hamiltoniano que gobierna la interacción magnética no es aquel que considera los momentos de espín<sup>o</sup> localizados en los centros paramagnéticos,

$$H = -J_{AB} S_A \cdot S_B \quad (10.1)$$

sino el que considera que la densidad de espín está deslocalizada a través de todos los átomos del sistema  $\pi$ , existiendo interacciones entre las densidades de espín de átomos vecinos.

## Capítulo 10

$$\mathbf{H} = -S_A \cdot S_B \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n J_{ij} \rho_i \rho_j \quad (10.2)$$

( $\rho_i$  representa las densidades atómicas de espín.  $J_{ij}$  es nulo cuando los átomos no son contiguos).

En un enlace químico que engloba a los átomos  $i$  y  $j$  las densidades tienden a oponerse de signo, lo cual llamamos polarización de espín<sup>39</sup>. Si esto lo extendemos a toda la molécula se comprenderá que cuando el número de átomos del camino de canje sea impar la interacción será ferromagnética y, en caso contrario, antiferromagnética. Estas ideas, que conforman la denominada regla de la alternancia de espín para predecir el estado fundamental, no sólo han sido aplicadas en interacciones intramoleculares, sino también en las intermoleculares de sistemas  $\pi$ -radicales<sup>38</sup>.

En definitiva, en estos sistemas se genera un alternancia de espín y, por tanto, una polarización de espín que da nombre al mecanismo de la interacción magnética.

### *10.2.2. La teoría de orbitales moleculares en la predicción del estado fundamental.*

Veamos este tipo de interacciones desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares. Según esta teoría, en la mayoría de los compuesto orgánicos el estado fundamental corresponde a aquel en que todos los electrones están apareados porque ocupan los orbitales de enlace más profundos, que son mucho más estables que el resto. En cambio, en sistemas  $\pi$ -n-radicales existe, generalmente, una población de varios estados a temperatura ambiente, observando el efecto de las interacciones magnéticas (o desdoblamiento de los estados excitados) al disminuir la temperatura. En este caso la situación es diferente porque existen orbitales moleculares no enlazantes degenerados o cuasidegenerados que poseen los electrones desapareados y llevan a diferentes estados muy próximos energéticamente. Lo comprenderemos mejor estudiando diferentes biradicales.

Para que en un diradical el estado triplete sea más estable que el singulete, dos condiciones deben darse<sup>14, 40</sup>. La integral de solapamiento entre los dos orbitales, que contienen los electrones desapareados correspondientes a la molécula, sea nula. Si no es así, existirá una energía diferente para cada uno de los orbitales, que representan las combinaciones simétrica y antisimétrica, lo cual

## Capítulo 10

conlleva un  $\Delta$  de energía importante (entre los orbitales HOMO-LUMO del singulete o SOMO's del triplete). Esto último favorecería la estabilización del estado singulete. La segunda condición es que la integral de intercambio entre los dos orbitales sea grande. En realidad, lo que estamos intentando decir es que no exista ninguna contribución antiferromagnética y que la ferromagnética sea lo más grande posible (ver apéndice 2). La relación entre la contribución ferromagnética y  $K_{ij}$  está clara, pero analicemos más detenidamente la antiferromagnética. Consideremos el modelo de Hay et al.<sup>41</sup> con cálculos de Hückel extendido para los compuestos m-fenildicarbena y p-fenildicarbena de la figura 10.2.

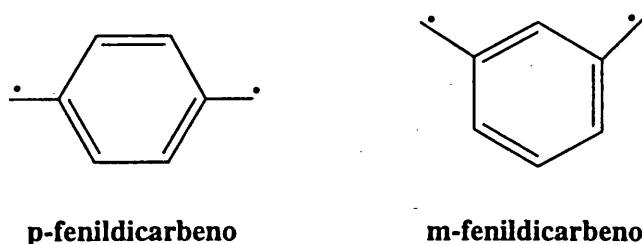


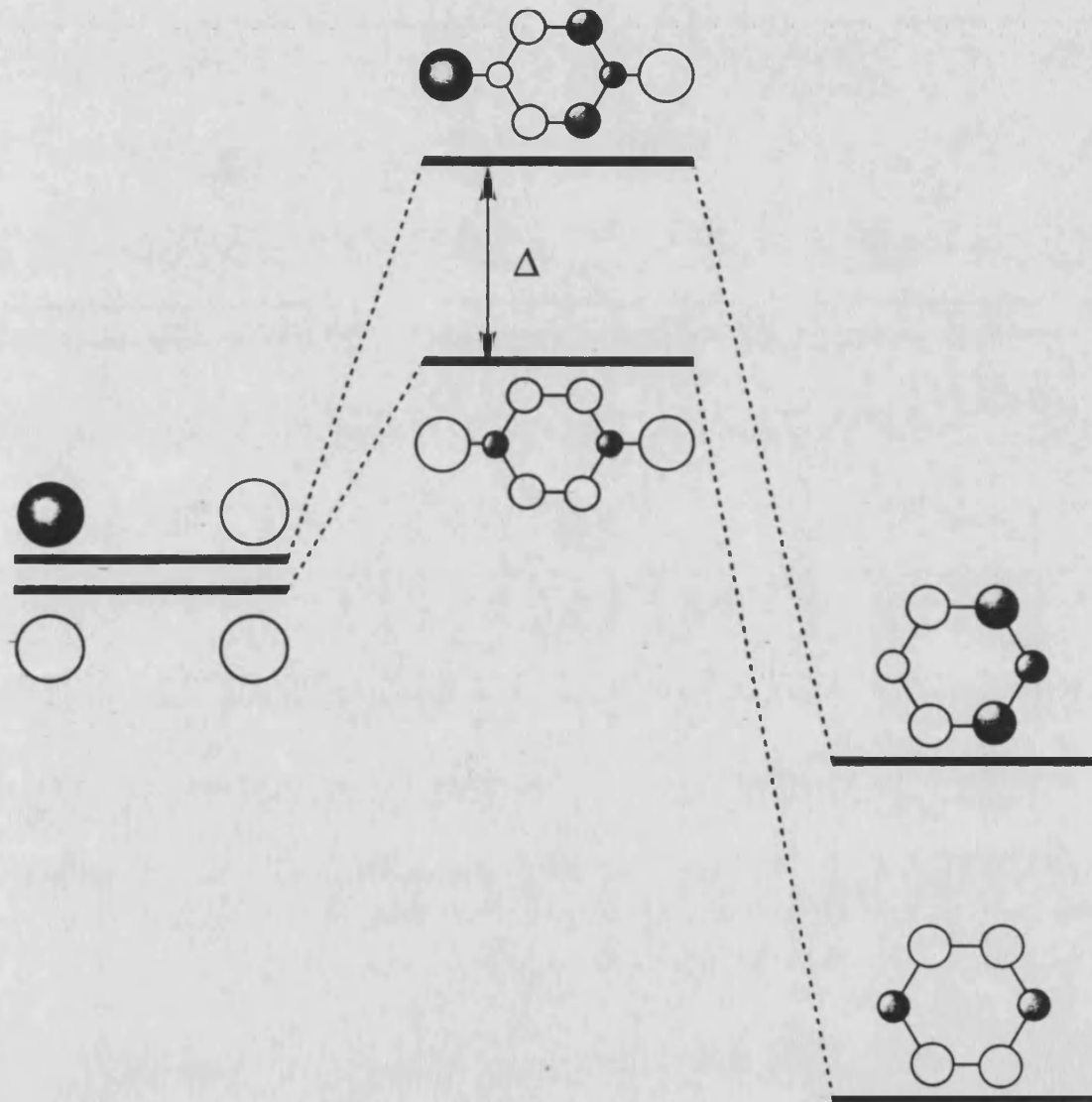
Figura 10.2. Esquema estructural de los compuestos p-fenildicarbena y m-fenildicarbena.

En las figuras 10.3 y 10.4 se muestran los diagramas de interacción para la formación de los SOMO's de las dos moléculas.

En el primer caso, los dos orbitales del fragmento fenilo que participan en la formación de los SOMO's tienen diferentes contribuciones enlazantes y antienlazantes, por lo que su energía será diferente. Por otra parte, al tener estos orbitales contribución de los carbonos por los que se forma el enlace con los carbenos entonces existirá un solapamiento entre fragmentos no nulo y, debido a que los orbitales del fragmento fenilo vienen definidos por distintas funciones de onda, este será diferente para cada una de las combinaciones (simétrica y antisimétrica). Esto hace que las energías de los SOMO's sea diferente (ver apéndice 3), existiendo un  $\Delta$  que proporciona una contribución antiferromagnética importante (ver apéndice 2).

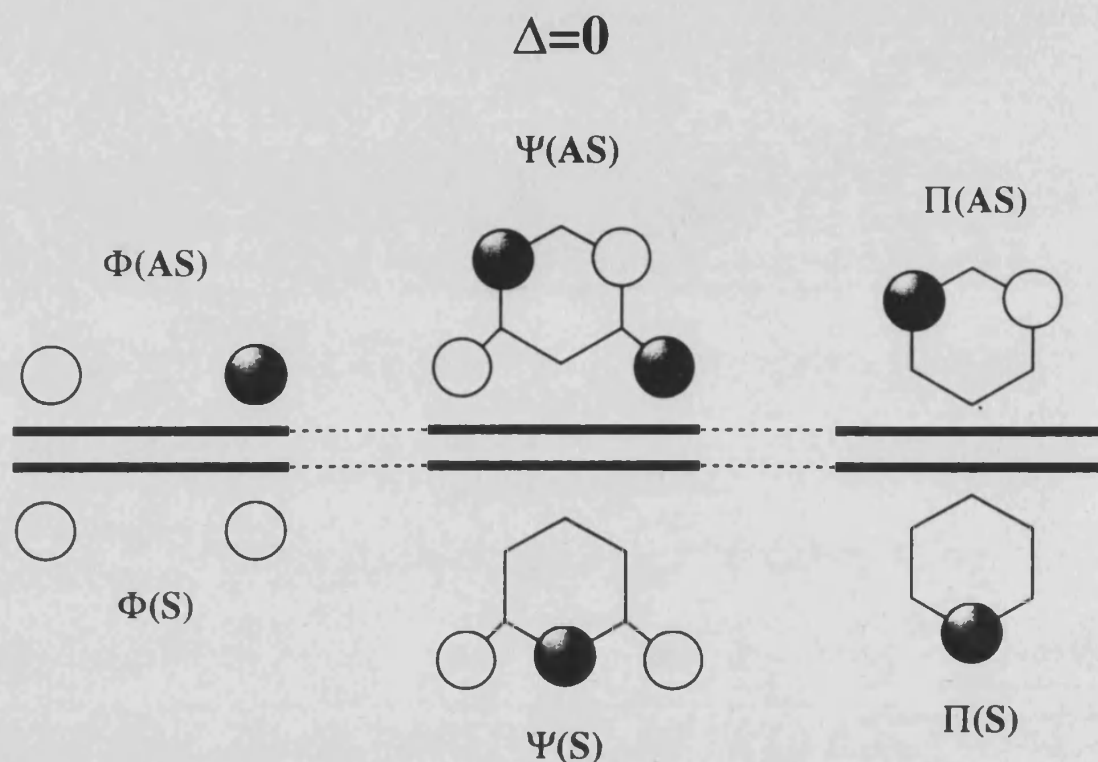
En cambio, en el caso del compuesto m-fenildicarbena (figura 10.4), los orbitales  $\Pi(AS)$  y  $\Pi(S)$ , aunque no son equivalentes, no poseen contribuciones enlazantes ni antienlazantes, lo cual los convierte en degenerados; y, además, no poseen densidad electrónica en los carbonos de conexión de fragmentos, luego el solapamiento entre fragmentos es igual y nulo para las dos combinaciones. Al ser los orbitales de los fragmentos degenerados y solapar por igual, los SOMO's también serán degenerados (ver apéndice 3). Si, además, el solapamiento es nulo

los SOMO's serán degenerados y de igual energía que los del fragmento que implica a los centros paramagnéticos.



**Figura 10.3.** Diagrama de interacción para la formación de los SOMO's de p-fenildicarbena.

Fijémonos que en el p-fenildicarbena los orbitales  $\Psi(i)$  son orbitales moleculares de enlace, mientras que en el m-fenildicarbena son no enlazantes. Es por esto que el primero presenta interacciones antiferromagnéticas y el segundo ferromagnéticas.



**Figura 10.4.** Diagrama de interacción para la formación de los SOMO's de m-fenildicarbena.

En realidad, para obtener un  $\Delta=0$  no es necesario que el solapamiento entre fragmentos sea nulo, sino que sean iguales mientras que los orbitales  $\Pi(i)$  sean degenerados. También se consigue con sólo que el solapamiento sea nulo, sin importar que los orbitales  $\Pi(i)$  sean o no degenerados. De cualquier forma, lo habitual en estos sistemas es que se den todas estas condiciones a la vez.

En definitiva, podemos concluir que:

- El enlace químico, en general, favorece el acoplamiento antiferromagnético entre espines o electrones que interaccionan.
- Las propiedades nodales, y en extensión la simetría, de los orbitales moleculares (concretamente los SOMO's) juega un papel muy importante en las propiedades magnéticas de los compuestos.
- Un solapamiento nulo entre fragmentos favorecerá la naturaleza ferromagnética de la interacción.

## Capítulo 10

- El carácter no enlazante de los SOMO's implica un carácter ferromagnético en el acoplamiento entre centros magnéticos. Esta es un resumen concluyente de dos de las anteriores afirmaciones.

### *10.2.3. Limitaciones del modelo. Orbitales moleculares e interacción de configuraciones.*

Las ideas del mecanismo de polarización de espín han sido aplicadas a moléculas de Kekulé, que son aquellas que son completamente conjugadas, como a las "non-Kekulé", que presentan una estructura de Kekulé de la cual cuelgan al menos dos átomos que no son  $\pi$ -enlazantes. Existen excepciones a la regla basada en una "arbitraria" alternancia de los espines locales para determinar el estado fundamental. Los autores suelen llamar a estas como "violaciones a la regla de Hund"<sup>14, 42</sup>, que se suelen dar en estructuras de "non-Kekulé", y que hacen referencia a los casos en que por orbitales moleculares o la anterior regla de la polarización de espín, se predice un estado como fundamental distinto al observado experimentalmente.

En este sentido, los casos **1, 3, 4 y 6** de la tabla 10.I presentan total concordancia entre la predicción teórica y los datos experimentales. Los orbitales moleculares proporcionan un simple y acertada visión de la interacción magnética. No ocurre lo mismo, según ciertos autores, para el compuesto **5**. Antes de comenzar cualquier discusión convendría recordar que se ha especulado mucho sobre la planaridad de este compuesto. De hecho, cálculos CI han predicho un estado fundamental singlete para la estructura plana o eclipsada, y un triplete, para la estructura perpendicular o alternada<sup>43-50</sup>, lo cual no es sorprendente ya que sería un caso de "ortogonalidad accidental. Tanto en los compuestos **2 y 5**, por la topología de los SOMO's, es de esperar que  $\Delta$  sea nulo, lo cual nos elimina la contribución antiferromagnética. Pero, al mismo tiempo, debido a la exagerada localización de la densidad electrónica de los dos SOMO's en zonas opuestas de la molécula la integral de intercambio tomaría un valor pequeño o incluso nulo. La teoría de orbitales moleculares sólo nos dice que los compuestos **2 y 5** pueden presentar interacciones tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas; eso sí, ya que no existen contribuciones fuertes a cada uno de estos tipos de interacción es de esperar que la interacción total sea débil. Cualquier factor que no puede vislumbrar un cálculo de orbitales moleculares puede gobernar la naturaleza de la interacción magnética.

Tabla 10.1. Estado fundamental experimental y teórico para una serie de compuestos.

Compuesto	Orbitales Moleculares	Est. fund.		
		a	b	c
1 		T	T	T
2 		S	S	?
3 		T	T	T
4 		S	S	S
5 		S	T	?
6 		T	T	T

(a) Orbitales moleculares. Otros autores<sup>14</sup>.

(b) Experimental.

(c) Orbitales moleculares. Esta tesis.

Sobre este tipo de compuestos existe un estudio bastante completo realizado por Klein<sup>51, 52</sup>. En él se demuestra que determinados compuestos, similares al 2 y al 5, que presentan  $\Delta$  y  $K_{ij}$  nullos, la teoría de orbitales moleculares no puede predecir correctamente el estado fundamental y es necesario estudios (CI o sus aproximaciones) que consideren nuevos factores como interacción entre estados excitados y el fundamental. En estos casos es de esperar, como siempre ocurre, que la interacción sea débil y de naturaleza antiferromagnética, ya que las interacciones entre configuraciones estabilizan al singulete, ya que, considerando el modelo simplista de dos electrones dos orbitales moleculares, el estado excitado más estable energéticamente es un singulete, siendo el primer triplete excitado bastante menos estable. Esto se muestra en los cálculos CI llevados a cabo en estos sistemas (ver

Capítulo 10

figura 10.5 y tabla 10.II)<sup>43-45, 50, 51, 53-55</sup>. Este trabajo, al igual que lo que ya hemos comentado nosotros, pone de manifiesto que el uso indiscriminado del mecanismo propuesto por McConnell puede llevar a predecir incorrectamente el carácter de las interacciones magnéticas (ver figura 10.5).

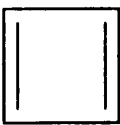
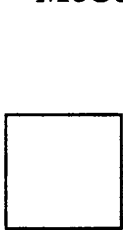
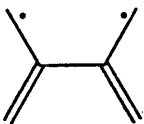
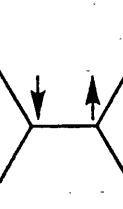
Compuesto	McConnell	CI	Exptl.
		T	S
		S y T	T

Figura 10.5. Estado fundamental para una serie de compuestos según el mecanismo de McConnell, cálculos CI y medidas experimentales.

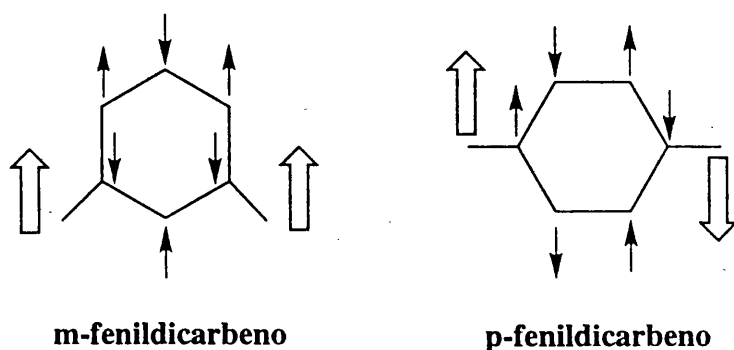


Figura 10.6. Topología de espín para los estados fundamentales del p-fenildicarbene (singulete) y m-fenildicarbene (tripleto).

Habíamos comentado que en los casos en que por orbitales moleculares no podamos concluir cual es el estado fundamental, cualquier efecto perturbativo de orden menor puede ser el responsable del tipo de interacción, y que, por tanto, esta debe ser débil. Esto aparece reflejado en la tabla 10.II, donde cálculos basados en la teoría de enlace de valencia muestran que la diferencia de energía entre los



## Capítulo 10

estados singlete y triplete para los compuestos 2 y 5 es pequeña, comparada con la del resto de compuestos de la misma tabla.

Tabla 10.II. Diferencia energética singlete-triplete para una serie de compuestos calculada mediante la teoría de enlace de valencia<sup>55</sup>.

Compuesto	$E_S - E_T$ / eV	Est. Fund.
1	1.03	T
2	-0.41	S
3	0.59	T
4	-0.82	S
5	-0.11	S
6	1.08	T

Por último, tenemos que comentar que la polarización de espín, en la cual se basa el mecanismo de McConell, es sólo una consecuencia de la topología de los SOMO's, que estabiliza un estado con respecto al otro, y no la causa para hacer más estable a un estado en concreto. Digamos que la existencia de nodos en la molécula provoca que los átomos implicados en estos nodos no sufran el proceso de deslocalización de espín desde el centro paramagnético hacia el camino de canje. Debido a que siempre coexisten los mecanismos de polarización y deslocalización de espín compitiendo por gobernar el signo y magnitud de las densidades de espín a lo largo de los átomos de la molécula, en los átomos que la deslocalización no es efectiva será la polarización la que proporcione la densidad de espín resultante. En los casos en que existe alternancia en los nodos tendremos que en un átomo habrá un efecto total de polarización, y en el siguiente uno de deslocalización reforzado por el de polarización. Como resultado tendremos la famosa alternancia de espín  $\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\dots$  tan comentada (figura 10.6). Pero esta alternancia de espín no tiene por qué aparecer siempre en los estados fundamentales.

### 10.2.4. Densidades atómicas de espín. Su uso como aproximación para predecir el estado fundamental.

#### 10.2.4.1. Deslocalización y polarización de espín.

La deslocalización de espín consiste en expandir y repartir la densidad de espín, d.s., desde los centros paramagnéticos a toda la molécula. Este mecanismo se manifiesta en los SOMO's. Los valores de los coeficientes de los orbitales atómicos en las funciones de onda de los SOMO's indican el grado de deslocalización hacia

## Capítulo 10

ese átomo en concreto, y en consecuencia, la densidad de espín que soportará. Por lo tanto, en aquellos casos en que los orbitales de un átomo no contribuyen a la función de onda de los SOMO's, no existirá deslocalización a este átomo, correspondiéndole una d.s. nula.

Por otra parte, el mecanismo de polarización de espín se basa en la tendencia natural al alineamiento antiparalelo de los espines, es decir, a que dos átomos contiguos opongan, en signo, sus densidades de espín. De este modo, un átomo que posee una d.s.  $\alpha$  induce a la existencia de una d.s.  $\beta$  en el átomo contiguo. Este mecanismo siempre está presente, tanto en vía  $\sigma$  como en vía  $\pi$ , excepto cuando un átomo posee una d.s. nula. Generalmente, este mecanismo es de menor importancia en sistemas  $\sigma$  que en sistemas  $\pi$ .

### 10.2.4.2. Funciones "broken-symmetry". Aproximación DFT.

A continuación, realizaremos una predicción sencilla de la topología de espín en moléculas basada en el tipo de SOMO's de la molécula. Para describir correctamente la topología de espín de un estado singulete sólo disponemos de dos técnicas o herramientas habituales. Una de estas es realizar cálculos de interacción de configuraciones, la cual no la podemos utilizar para estimar de una forma sencilla la topología de espín. La otra sería la de utilizar funciones "broken-symmetry", que, como se comenta en el apéndice 2, equivale, en cierto modo, a realizar una interacción de configuración. Esta técnica es sencilla de utilizar de forma predictiva, aunque resulta bastante más compleja a la hora de realizar cálculos cuantitativos. Algunos de los resultados obtenidos se verificarán mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad<sup>56</sup> y utilizando funciones "broken-symmetry". En todos los casos el funcional de la densidad usado será el B3LYP<sup>57-59</sup> y la base de funciones de calidad TZ propuesta por Ahlrichs<sup>60</sup>. Únicamente haremos uso de funciones "broken-symmetry" en el estado singulete puesto que, recordando un comentario del apéndice 2, el estado triplete es un estado de función pura, mientras que el estado singulete real es una mezcla entre el más estable y el más próximo excitado, puesto que estas nos proporcionan la mezcla entre estos dos singuletes. El análisis de población utilizado para obtener las densidades de espín atómicas es el de orbitales naturales de enlace<sup>61-67</sup>, puesto que es conocido que es, cuantitativamente, de mucha mejor calidad que el análisis de Mulliken<sup>68</sup>. Sobre la metodología de cálculo no profundizaremos por lo extenso que puede ser esto. Sólo comentaremos que hemos trabajado con esta metodología en sistemas inorgánicos obteniendo resultados muy satisfactorios en la evaluación de la constante de acoplamiento  $J^{69-71}$ , así como, del signo de las densidades de espín atómicas<sup>72</sup>.

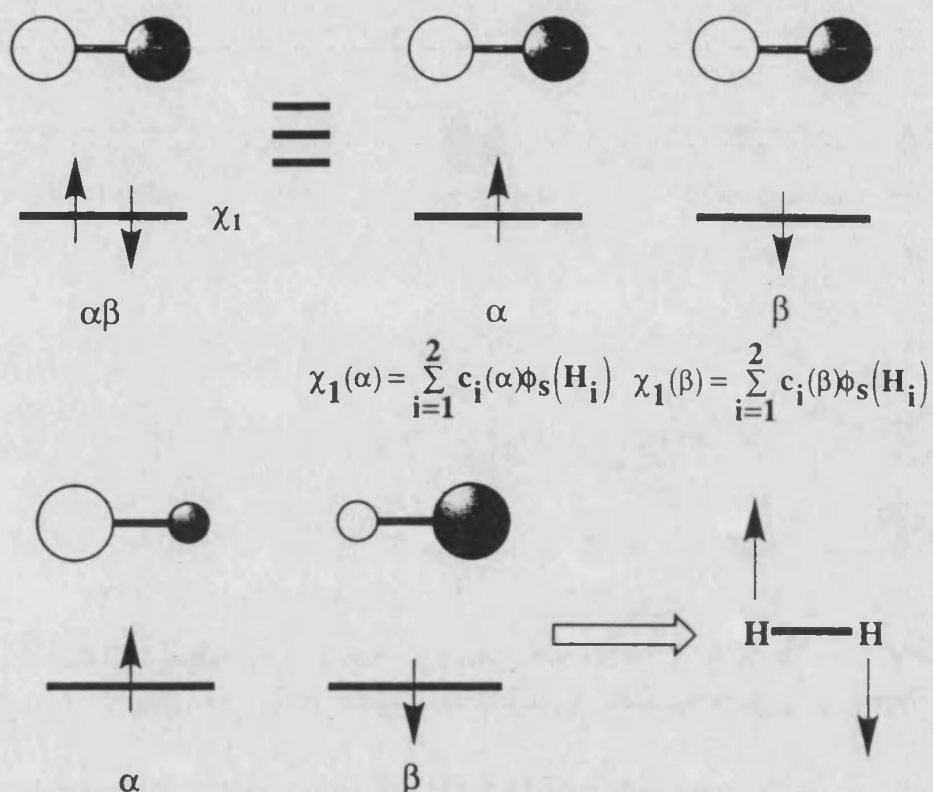
## Capítulo 10

El singulete más estable que se suele obtener en la teoría de orbitales moleculares a nivel de campo autoconsistente es aquel que proporciona densidades de espín nulas en todos los átomos de la molécula; sin embargo, el más estable, en la realidad, posee densidades no nulas en todos los átomos. Este resultado se puede obtener, al igual que con un CI, usando funciones "broken symmetry". Estas obligan a que las funciones de espín  $\alpha$  sean diferentes de las de  $\beta$ , con lo cual estamos añadiendo, aparte de la deslocalización de espín<sup>72, 73</sup>, un término nuevo, la polarización de espín<sup>72-74</sup>. En cierto modo, es similar a realizar un cálculo de capa abierta a un estado singulete. Este tipo de funciones implica que las funciones de los SOMO's sean localizadas. A continuación, veremos mejor esto con algunos ejemplos; y así entender por qué al considerar orbitales localizados conlleva el incluir la polarización de espín. Imaginemos la molécula de hidrógeno, cuyo estado fundamental, singulete, viene representado por dos electrones (uno  $\alpha$  y uno  $\beta$ ) en el orbital  $\chi_1$ . Lo cual también equivale a colocar un electrón en un orbital  $\alpha$  y, otro, en uno  $\beta$ , idéntico al primero. Para construir un orbital localizado aumentaremos el coeficiente  $c_1(\alpha)$  y, para que la función sea normalizada, disminuirémos el coeficiente  $c_2(\alpha)$ . Debido a que en cada átomo debe de existir la misma densidad electrónica (los dos son iguales), es decir, debe existir una normalización de las contribuciones atómicas a la función de onda total, el coeficiente  $c_1(\beta)$  deberá disminuir, y, el  $c_2(\beta)$ , aumentar. Observando las nuevas funciones de onda, vemos que un electrón  $\alpha$  permanece más tiempo en el átomo 1 y, uno  $\beta$ , más tiempo en el 2. Luego ambos tendrán la misma densidad de espín pero de signos opuestos.

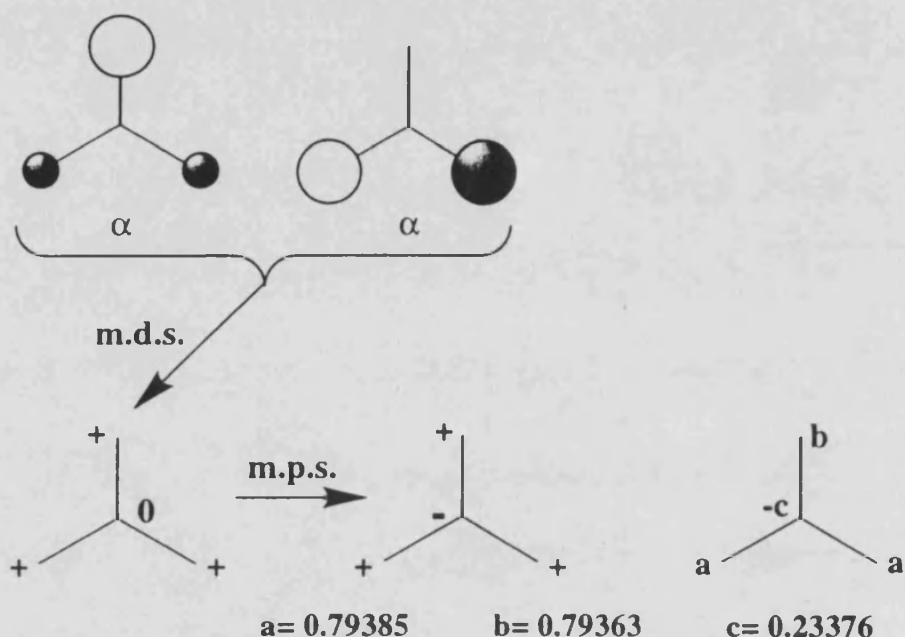
La construcción de las funciones "broken symmetry",  $\Psi_i$ , la podemos llevar a cabo a partir de las funciones de los SOMO's del estado triplete o de las del HOMO y LUMO, correspondientes, del estado singulete, obtenidos de un cálculo de capa cerrada. Como el nombre indica, estas funciones han perdido la simetría molecular. Para conseguir esto hay que mezclar funciones de onda que vengan representadas por distintas especies irreducibles pertenecientes al grupo puntual de la molécula. Las funciones de onda de los SOMO's del estado triplete,  $\Phi_i$  cumplen este requisito puesto que son la combinación simétrica y antisimétrica, es decir, una presenta un carácter +1 y otra -1 respecto a un plano de la molécula. Las funciones resultantes serán la suma y la diferencia entre las funciones  $\Phi_i$ :

$$\Psi_1 = \Phi_1 + \Phi_2 \quad (10.3)$$

$$\Psi_1 = \Phi_1 - \Phi_2 \quad (10.4)$$



Para comprender bien el proceso de construcción de las funciones  $\Psi_i$  y la información que proporcionarán, estudiaremos con detalle un ejemplo y, luego, aplicaremos el mismo proceso al resto de ejemplos. El compuesto 1 de la tabla 10.1 representa el caso más sencillo de tratar y los resultados experimentales de las propiedades magnéticas de estos compuestos son correctamente explicadas mediante orbitales moleculares. Los SOMO's del estado triplete, ya conocidos por nosotros, se muestran en la figura 10.7. En ambos casos existe un átomo que constituye un nodo en la función de onda. Como estos dos orbitales van a estar ocupados únicamente por electrones  $\alpha$ , tendremos que existirá, por el mecanismo de deslocalización (m.d.s), una densidad  $\alpha$ , o positiva, en cada uno de los átomos que presenten contribución a las funciones de onda de los SOMO's y nula, en los que no contribuyen, como el átomo central de la molécula (ver figura 10.7)<sup>72</sup>. Si consideramos el mecanismo de polarización de espín (incluido por el mero hecho de considerar diferente función espacial para los orbitales  $\alpha$  y los  $\beta$ ) (m.p.s), tendremos que todos los átomos de los extremos poseen una d.s. positiva y, por tanto, inducen una d.s. negativa sobre el átomo central, que debe ser de magnitud menor que el resto de las d.s. de la molécula (ver figura 10.7)<sup>72</sup>. Los razonamientos aplicados están de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el cálculo DFT antes comentado (ver figura 10.7).



**Figura 10.7.** Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto **1** predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

Si aplicamos las ecuaciones (10.3) y (10.4) a los dos SOMO's de la figura 10.7 obtenemos dos nuevos orbitales que, como cabía de esperar, han perdido la simetría molecular (ver figura 10.8). Estos dos orbitales son localizados, cada uno en uno de los centros paramagnéticos, y, como representan a electrones diferentes ( $\alpha$  y  $\beta$ ), el estado singulete viene definido por d.s de signo opuesto en cada uno de los centros paramagnéticos. Para predecir las d.s atómicas del estado singulete seguiremos los pasos de antes. Los átomos que formen parte del orbital  $\Psi_\alpha$  ( el que representa electrones  $\alpha$ ) poseerán, por deslocalización, una densidad  $\alpha$ , y, los que forman parte del orbital  $\Psi_\beta$ , una  $\beta$ . En los átomos que contribuyen a los dos orbitales habrá una compensación, obteniendo como resultante un signo de la d.s atómica que dependerá de la magnitud de los coeficientes de los orbitales atómicos en las funciones  $\Psi_i$ , siendo el gobernante del signo de d.s. el que posea coeficientes mayores.

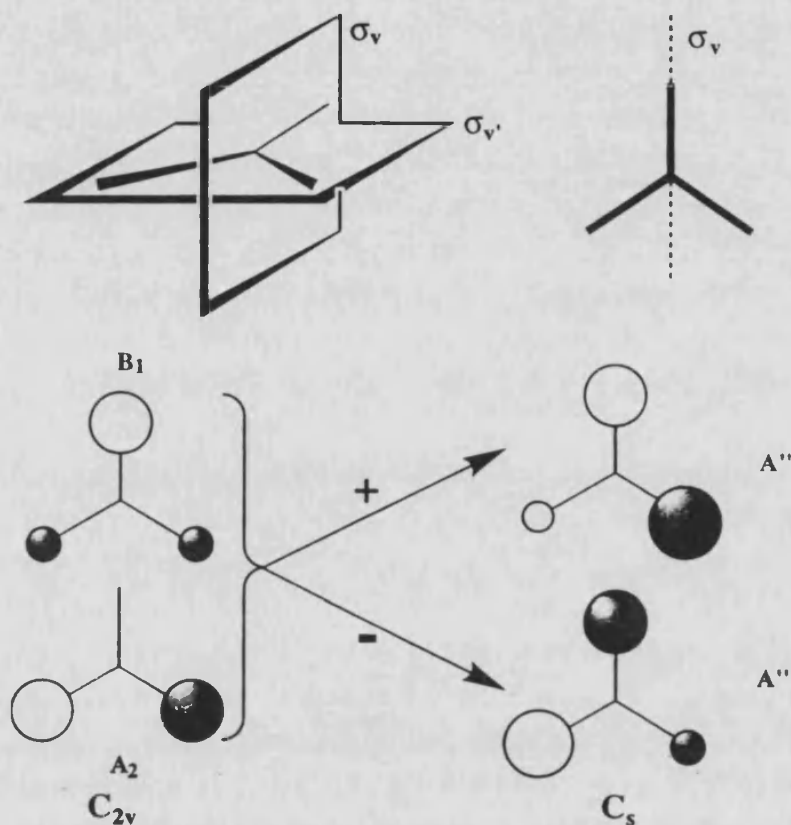


Figura 10.8. Construcción de funciones de onda "broken symmetry" en el compuesto 1.

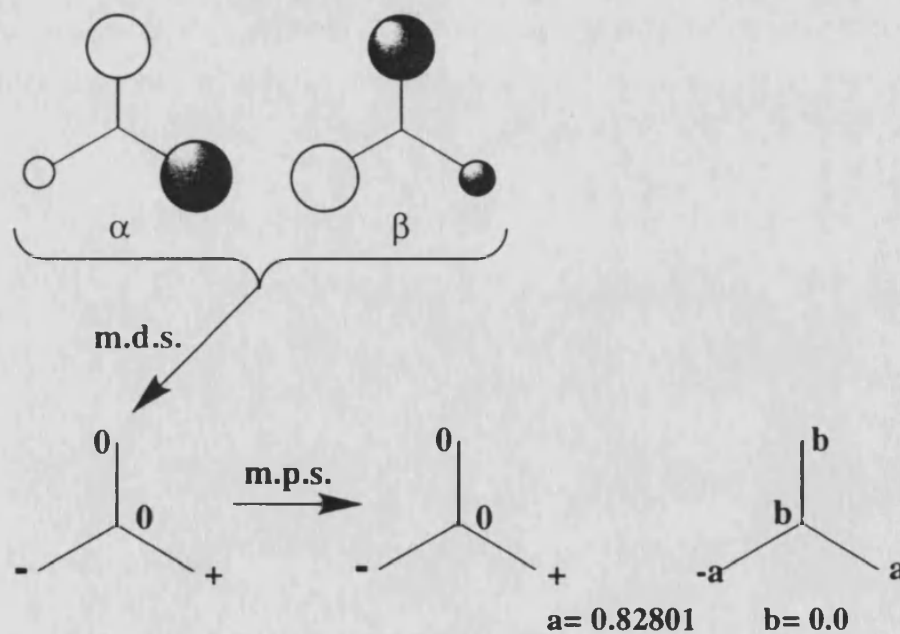
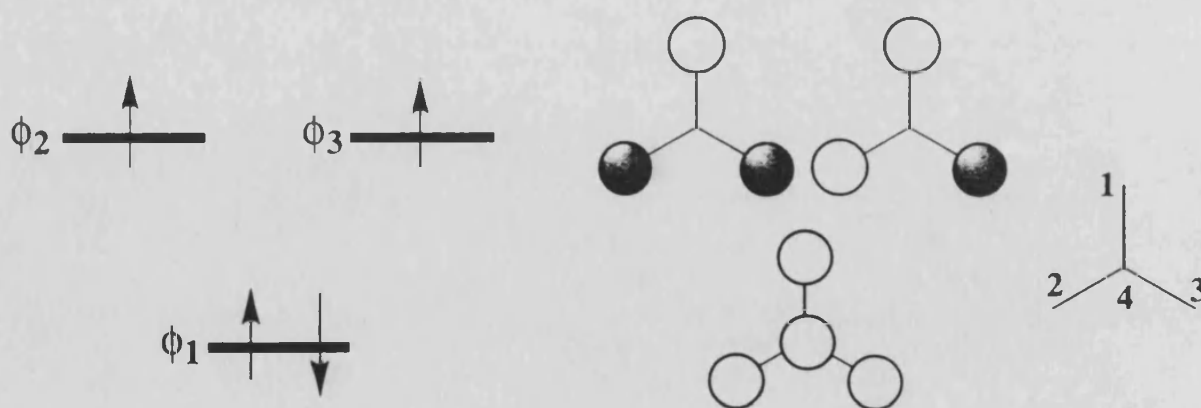


Figura 10.9. Densidades de espín atómicas en el estado singlete del compuesto 1 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

De este modo, el resultado obtenido es el que se muestra en la figura 10.9. La polarización de espín, aunque presente, aparentemente no se manifiesta, debido a que los carbenos polarizan en diferente sentido pero igual magnitud la densidad del átomo central, con lo que la resultante será nula. Esto conlleva que la polarización del átomo central al cuarto átomo de carbono sea nula y, la densidad total, también (ver figura 10.9). Estos resultados están completamente de acuerdo con los obtenidos mediante cálculos *ab initio*. En realidad, lo que hemos llamado deslocalización de espín en el estado singlete incluye también un término de polarización de espín, ya que estamos tratando un orbital  $\alpha$  y uno  $\beta$  con distinta función espacial, debido a que hemos utilizado "broken symmetry". En los estados singletes, lo que llamamos polarización de espín (m.p.s.) corresponderá, como en el triplete, a la participación en esta de los restantes orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  ocupados.

Hemos creído interesante estudiar la razón por la cual aparece la presencia de la polarización de espín. En realidad, la polarización de espín viene gobernada por un factor energético, de forma que el sistema es más estable cuando dicha polarización está presente, tal como indica la ecuación (10.2) propuesta por McConell y como veremos a continuación. En primera aproximación el factor energético que provoca que la polarización de espín estabilice un sistema es el que proporcionan las integrales bielectrónicas de repulsión,  $J_{ij}$ .

En el esquema I se muestran los orbitales (HOMO's y los más internos) del compuesto 1. En este caso, se ha considerado que las funciones espaciales de los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  son iguales.

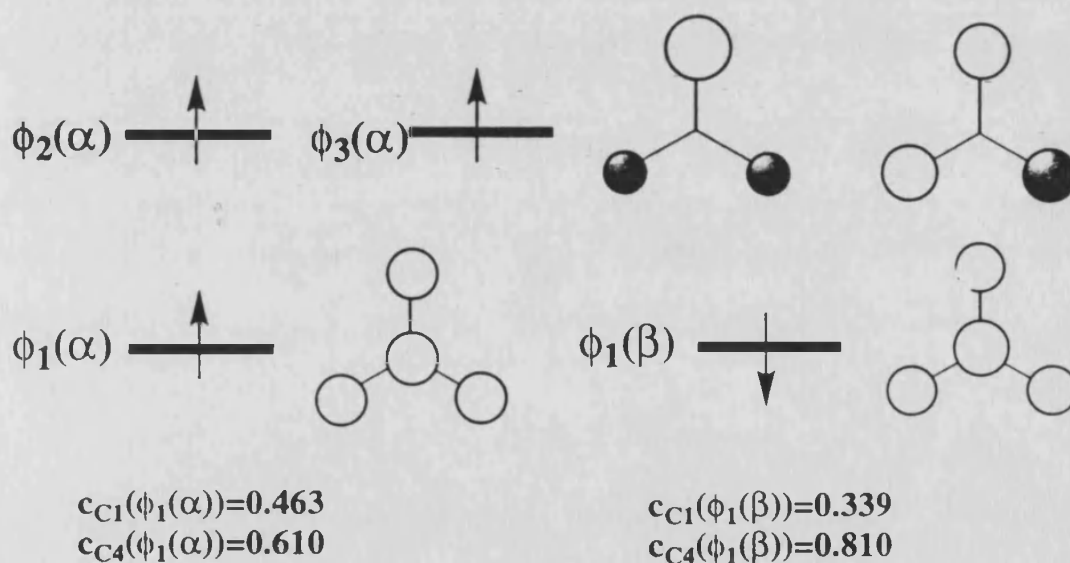


Esquema I

Para estabilizar energéticamente el estado triplete, debido a que el término que introducen las integrales de repulsión  $J_{ij}$  es desestabilizante, estas integrales  $J_{ij}$  deberán de disminuir. Esto se consigue cuando no existen densidades electrónicas

(contribuciones) en un mismo átomo para diferentes orbitales moleculares. Por ello, el átomo  $C_1$  disminuye su contribución al orbital  $\phi_3$  minimizando el valor de la integral  $J_{23}$ . Para mantener la normalización de la función de onda, los átomos  $C_2$  y  $C_3$  aumentarán su participación en el mismo orbital. Como también debe de mantenerse la normalización para un átomo, y al mismo tiempo se disminuye el valor de  $J_{23}$ , el átomo  $C_1$  aumentará su contribución en el orbital  $\phi_2$ , mientras que los átomos  $C_2$  y  $C_3$  la disminuirán. El proceso de disminuir la repulsión electrónica de Coulomb nos ha llevado a la localización de los orbitales, proceso que requerirá de las funciones "broken-symmetry" para describir el estado singulete.

De manera similar, en los orbitales  $\phi_1(\alpha)$  y  $\phi_1(\beta)$  habrá un aumento en uno de ellos ( $\phi_1(\beta)$ ) de la participación del átomo  $C_4$  y una disminución de ésta para los restantes átomos; en cambio, en el otro orbital ( $\phi_1(\alpha)$ ) tendremos justo lo contrario. Los orbitales resultantes se muestran en el esquema II.



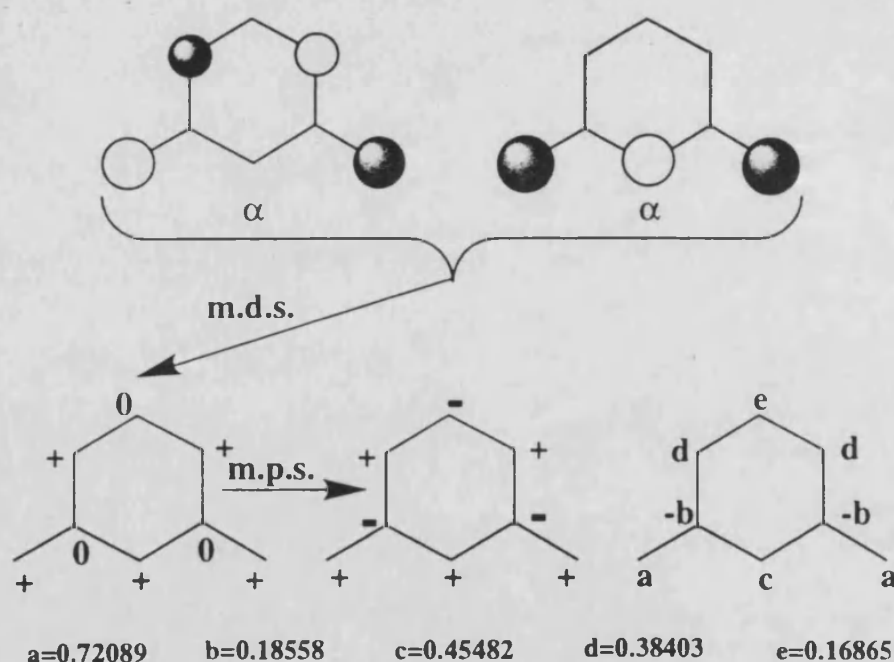
Esquema II

Será el orbital  $\phi_1(\beta)$  en el que el átomo  $C_4$  aumente su participación pues, si bien para los términos  $J_{ij}$  le es indiferente la función de espín del orbital, existen otros términos que contribuyen a la energía total del sistema: las integrales bielectrónicas de intercambio,  $K_{ij}$ . Estas integrales sólo implican a orbitales con la misma función de espín, es un término que estabiliza al sistema y aumenta cuando hay zonas de densidad electrónica en común entre dos orbitales, siendo importante su valor cuando estos están muy localizados en estas zonas comunes.



De acuerdo con los resultados obtenidos en los cálculos DFT, indicados en el esquema II, hemos visto que los orbitales  $\phi_2(\alpha)$  y  $\phi_3(\alpha)$  conducían a d.s. positivas en los átomos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> y nula en el C<sub>4</sub>. Los orbitales  $\phi_1(\alpha)$  y  $\phi_1(\beta)$ , como se muestra en el esquema II y los resultados de los cálculos DFT, son semejantes, lo cual implicará d.s. atómicas pequeñas. La causa de que estos dos orbitales no sufran un proceso de localización tan brusco como los anteriores es que estos son de carácter enlazantes y, por tanto, cualquier modificación de un orbital afecta enormemente a la integral monoeléctrica del orbital, que toma parte importante en la energía total del sistema. Los orbitales  $\phi_2$  y  $\phi_3$  son no enlazantes, por lo que éstos términos monoeléctricos no sufrían cambio por localizar los orbitales, por ello la localización en éstos es importante. En definitiva, los orbitales  $\phi_1(\alpha)$  y  $\phi_1(\beta)$  conducen a una pequeña d.s. negativa sobre el átomo C<sub>4</sub> y positiva sobre el resto de los átomos, siendo en este último caso una contribución a las densidades proporcionadas por deslocalización.

Siguiendo la metodología aplicada al compuesto **1** hemos estudiado los compuestos **3** y **6**. Los resultados se muestran en las figuras 10.10 a 10.13.



**Figura 10.10.** Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto **3** predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

En el estado triplete del compuesto **3** se puede observar que el mecanismo de deslocalización de espín tiene más importancia que el de polarización de espín. Así, vemos que los átomos 2, 4 y 6 del anillo aromático presentan, por deslocalización

de espín, unas d.s's positivas bastante importantes. En cambio, los átomos 1, 3 y 5, por polarización de espín, presentan d.s's negativas y de magnitud mucho menor que en los casos anteriores.

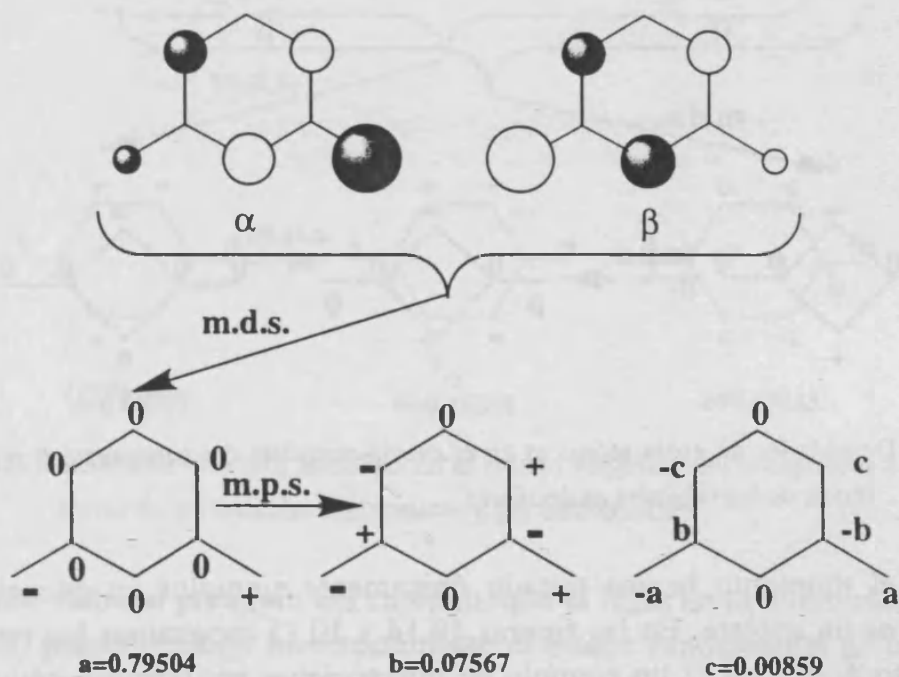


Figura 10.11. Densidades de espín atómicas en el estado singlete del compuesto 3 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

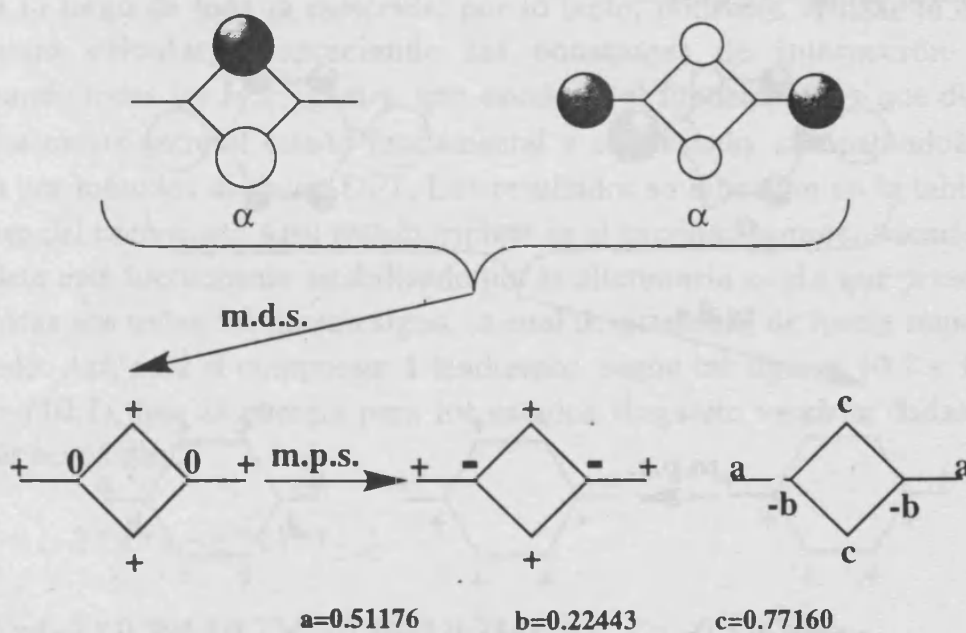


Figura 10.12. Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto 6 predichas a través de los orbitales moleculares.

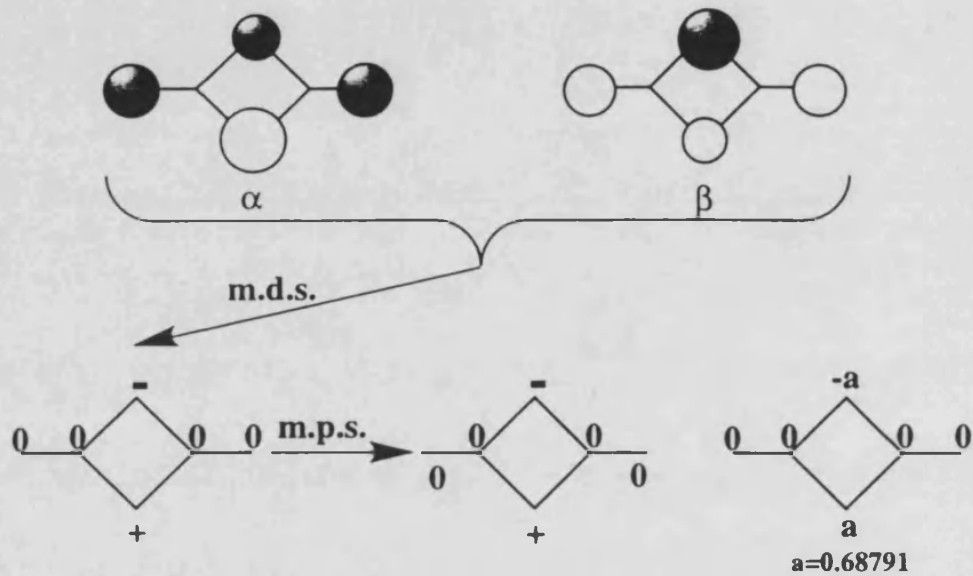


Figura 10.13. Densidades de espín atómicas en el estado singlete del compuesto 6 predichas a través de los orbitales moleculares.

Hasta el momento hemos tratado únicamente ejemplos en que el estado fundamental es un triplete. En las figuras 10.14 y 10.15 mostramos los resultados del compuesto 4, el cual es un ejemplo de interacciones antiferromagnéticas. Los resultados indican que, verdaderamente, en el estado singlete existe una polarización de espín completa a lo largo de todo el sistema, que es la responsable de la estabilización de este estado.

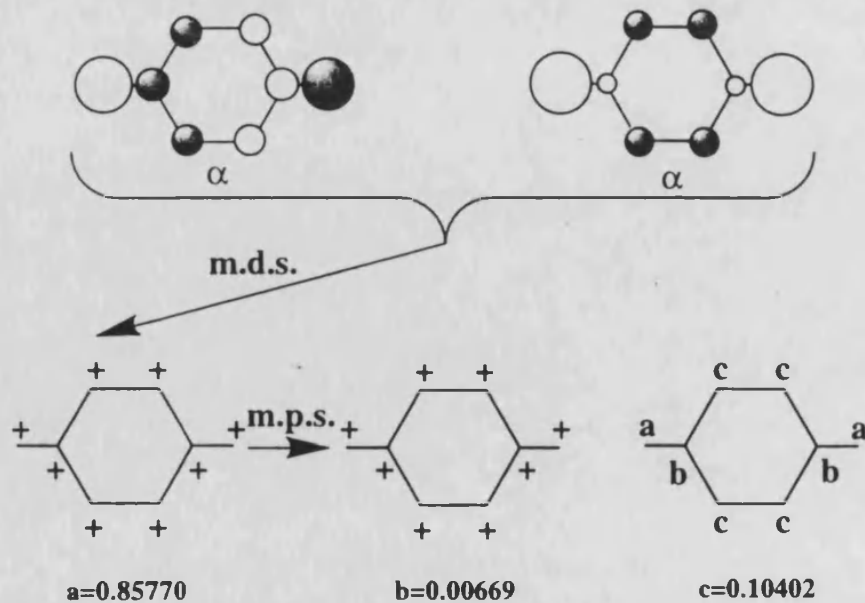


Figura 10.14. Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto 4 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

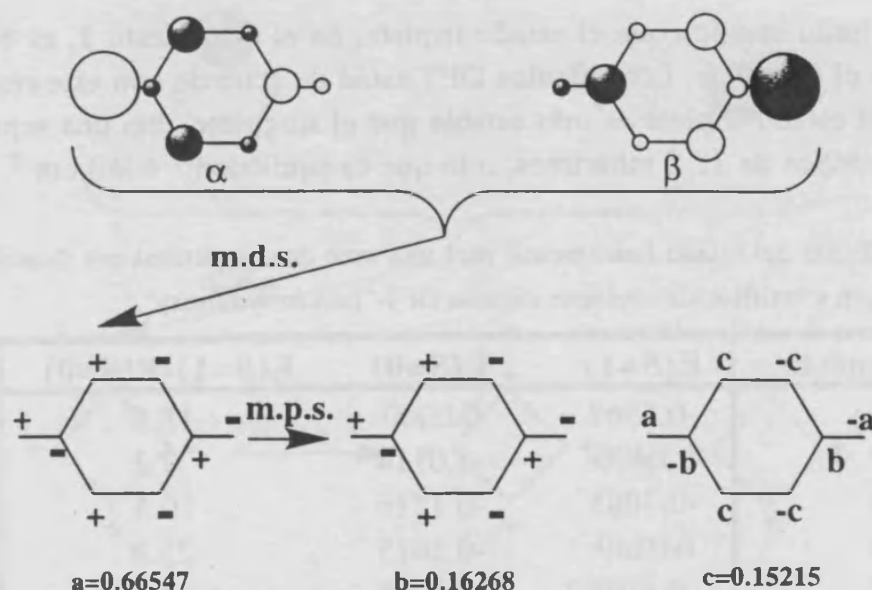


Figura 10.15. Densidades de espín atómicas en el estado singlete del compuesto 4 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

Hemos visto, al principio del capítulo, que la regla de la alternancia de espín ( $\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\dots$ ) puede predecir incorrectamente el estado fundamental de un sistema, en cambio, debemos de puntualizar que no es incorrecta la ecuación (10.2)<sup>39</sup>, la cual indica la natural tendencia al alineamiento antiparalelo de los momentos de espín<sup>75</sup>, pero sí lo es la idea de que el estado fundamental presenta una alternancia de d.s. a lo largo de toda la molécula; por lo tanto, podemos utilizar la ecuación (10.2) para calcular, despreciando las constantes de interacción  $J_{C-H}$  y considerando todas las  $J_{C-C}$  iguales, que estado es el fundamental y que diferencia energética existe entre el estado fundamental y el excitado, comparándola con la obtenida por métodos *ab initio* DFT. Los resultados se muestran en la tabla 10.III. En el caso del compuesto 4, el estado triplete es el excitado porque, además de que el singlete está fuertemente estabilizado por la alternancia en d.s que presenta, sus d.s atómicas son todas del mismo signo, lo cual desestabiliza de forma importante a este estado. Así, para el compuesto 1 tendremos, según las figuras 10.7 y 10.9 y la ecuación (10.2), que la energía para los estados singlete vendrán dadas por las siguientes ecuaciones:

$$E(S=1) = (-2 * a * c - b * c) * J_{C-C} \quad (10.5)$$

$$E(S=1) = (-2 * 0.794 * 0.234 - 0.794 * 0.234) * J_{C-C} = -0.5567 * J_{C-C} \quad (10.6)$$

$$E(S=0) = (a * 0 - a * 0) * J_{C-C} = 0 \quad (10.7)$$

## Capítulo 10

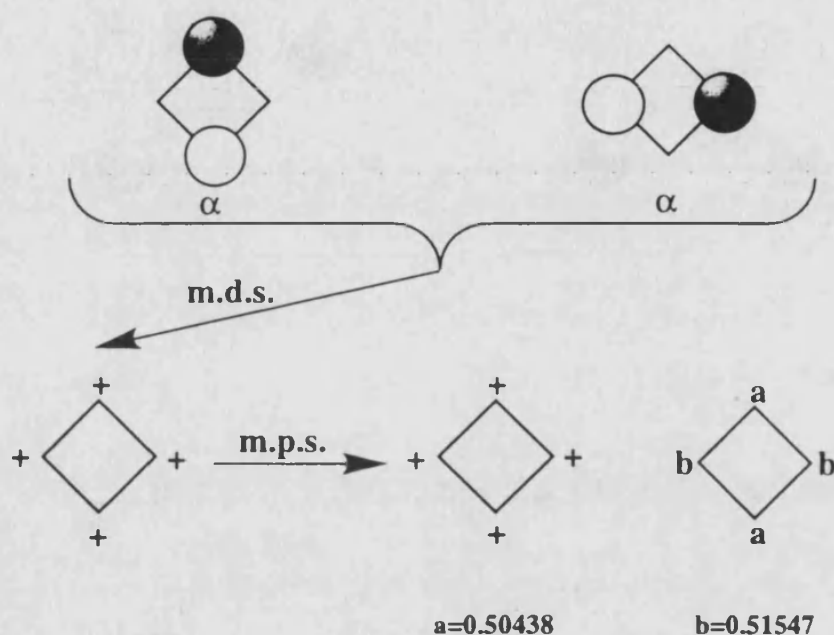
Este resultado implica que el estado triplete, en el compuesto **1**, es bastante más estable que el singulete. Los cálculos DFT están de acuerdo con este resultado, indicando que el estado triplete es más estable que el singulete, con una separación energética entre ambos de 18.5 mhartrees, o lo que es equivalente 4060  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla 10.III.** Predicción del estado fundamental para una serie de compuestos por densidades de espín y verificación mediante cálculos DFT-"broken symmetry".

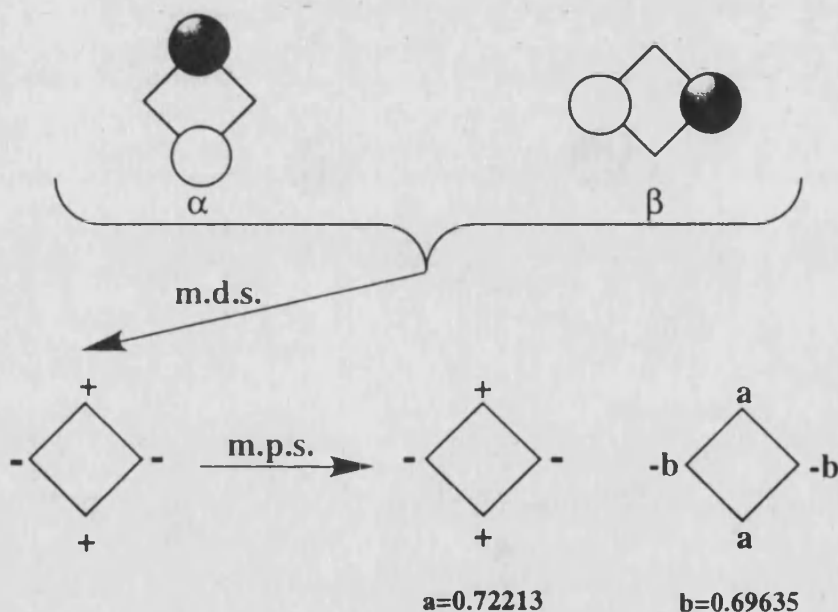
Compuesto	E(S=1)	E(S=0)	E(S=1)-E(S=0)
<b>1</b>	-0.5567	0.0000	-18.5
<b>2</b>	1.0400	-2.0114	7.2
<b>3</b>	-0.7085	-0.1216	-10.5
<b>4</b>	0.0359	-0.3615	25.9
<b>5</b>	-0.4101	-0.5005	4.4
<b>6</b>	-0.4612	0.0000	-17.5

E(S=1) y E(S=0) en unidades  $J_{C.C}$ . E(S=1)-E(S=0) en mhartrees.

A continuación trataremos dos ejemplos (compuestos **2** y **5**) en los que la regla de alternancia de espín, como la teoría de orbitales moleculares no era capaz de predecir el estado fundamental y que nosotros proponíamos que sería un singulete para todos ellos. Los resultados se muestran en las figuras 10.16 a 10.19 y en la tabla 10.III. El resultado más interesante es el del compuesto **5** que indica que, tanto por densidades de espín (aplicadas a la ecuación (10.2) como por las energías de los estados obtenidas por el método DFT) el estado fundamental debe ser un singulete, pero que éste debe ser muy poco estable respecto al triplete, que al fin y al cabo era lo que habíamos predicho y se observaba en otro tipo de cálculos. En este caso, es curioso que las densidades atómicas en el estado triplete son menores que en el singulete. Esto es debido a que en los átomos centrales existe una interacción desestabilizante que es reducida disminuyendo las d.s de estos átomos. Las d.s de los restantes átomos disminuyen para mantener el valor total de la densidad de espín del estado.



**Figura 10.16.** Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto 2 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.



**Figura 10.17.** Densidades de espín atómicas en el estado singlete del compuesto 2 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

Debido a que los SOMO's del estado triplete son ya orbitales localizados y no presentan zonas en común de densidad electrónica (ver figura 18.16) también van a ser, a grosso modo, los "broken symmetry" del estado singlete (ver figura 18.117).

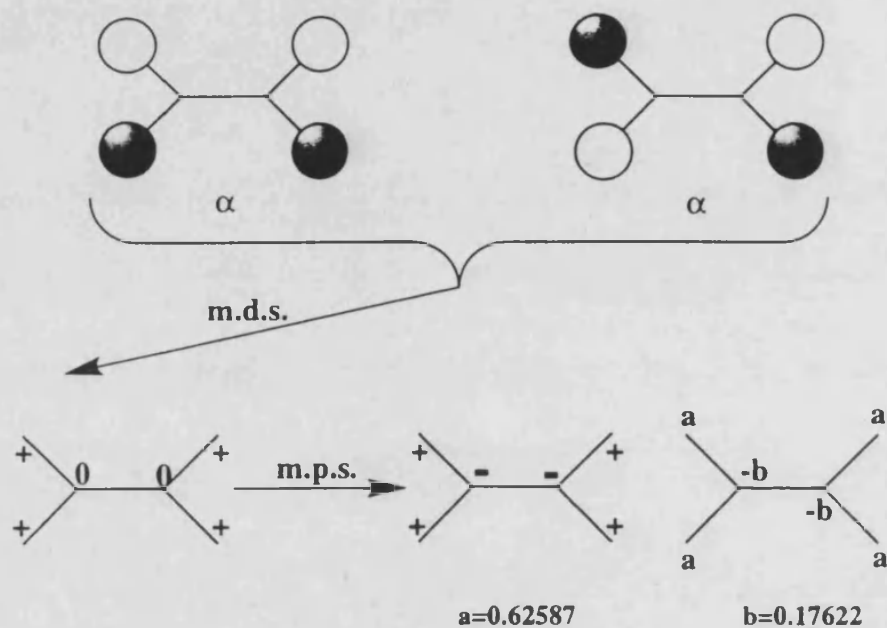


Figura 10.18. Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto 5 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

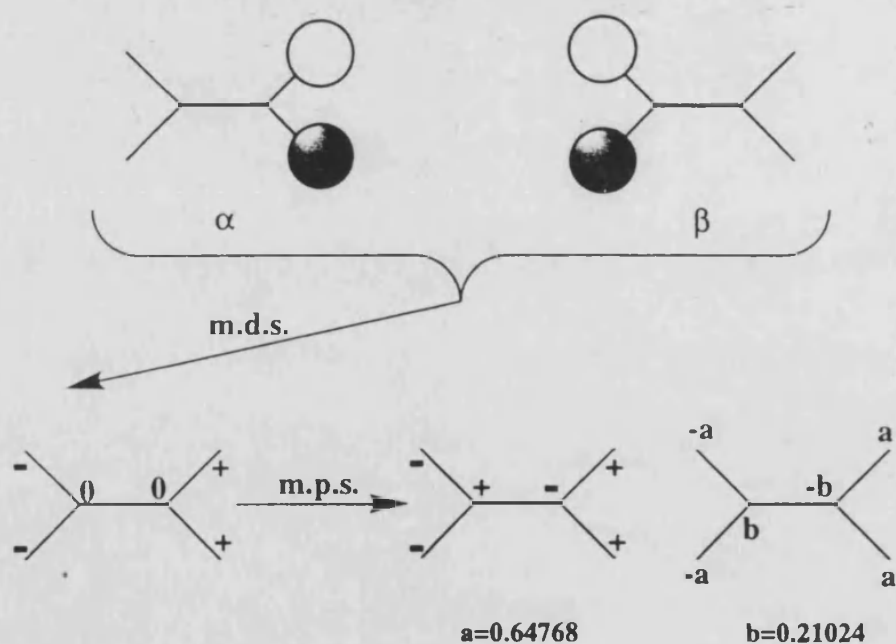


Figura 10.19. Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto 5 predichas a través de los orbitales moleculares y por cálculos DFT.

Los resultados mostrados en la tabla 10.III indican que aplicando la ecuación (10.2), previo cálculo de las d.s's atómicas, sirve para predecir el estado fundamental, proporcionando el mismo resultado que los cálculos CI y los datos experimentales. Estos resultados también muestran que el orden en magnitud del

## Capítulo 10

desdoblamiento energético triplete-singulete también está de acuerdo con cálculos previos.

De todo esto, hemos sacado en claro que, en la gran mayoría de diradicales de hidrocarburos  $\pi$ -conjugados, la predicción del estado fundamental mediante la regla de alternancia de espín funciona correctamente, exceptuando unos pocos casos con una determinada topología. Lo que sí funciona correctamente para este fin es el aplicar la ecuación (10.2) propuesta por McConell.

### 10.3. El mecanismo de polarización de espín en complejos metálicos.

Una vez introducido ciertas ideas fundamentales para entender las propiedades magnéticas de determinados compuestos novedosos, nos centraremos en el tema de interés para nosotros: ¿Estas ideas pueden ser llevadas a la práctica en sistemas inorgánicos?, ¿el mecanismo de polarización de espín actuará sobre compuestos con iones metálicos como centros paramagnéticos?. Estas preguntas no son fáciles de responder puesto que, como hemos visto, este mecanismo actúa por vía  $\pi$ , y en un compuesto con centros metálicos tenemos, generalmente, sólo una vía  $\sigma$  (Cu(II), Ni(II)) o ambas vías (Co(II), Fe(II), Mn(II)), y en muchas menos ocasiones únicamente la vía  $\pi$  (Cr(III), V(IV), Ti(III)). En aquellos sistemas que las dos vías de canje ( $\sigma$  y  $\pi$ ) están presentes existirá una componente de supercanje por vía  $\sigma$  que debe ser vencida por la polarización de espín por vía  $\pi$  para poder observar el efecto de la última como el resultante. Si además añadimos que existe un menor solapamiento entre los orbitales  $d_{\pi}$  y los  $p_{\pi}$  que en los  $p_{\pi}$  y  $p_{\pi}$ , la respuesta afirmativa a las dos preguntas resulta poco probable, pero no imposible. Por ello deberemos de trabajar con sistemas donde la interacción por vía  $\sigma$  no exista o sea pequeña y, en cualquier caso, realizar estudios comparativos.

De cualquier forma, es un reto lo suficientemente interesante para intentar alcanzarlo o, al menos, para concluir lo contrario. Así lo creyeron Iwamura *et al.* que llevaron a cabo el diseño y síntesis de compuestos de este tipo, si bien empezaron a estudiar compuestos donde la interacción se daba entre centros metálicos y radicales, i.e, esto resultó una primera aproximación al reto que nos hemos planteado. Estos estudiaron compuestos con radicales trinitróxidos e iones manganeso(II)<sup>76, 77</sup>. El introducir un centro metálico en el sistema les facilitó alcanzar una alta dimensionalidad<sup>76, 77</sup>. En realidad, en estos compuestos (ver figura 10.20) existen dos tipos de interacciones, una que, podemos decir, se rige por el mecanismo de McConell y se da sólo en el sistema orgánico ( $J_1$ ), y otra que



## Capítulo 10

da cuenta de la interacción directa metal-radical ( $J_2$ ), tal como se muestra en la figura 10.20.

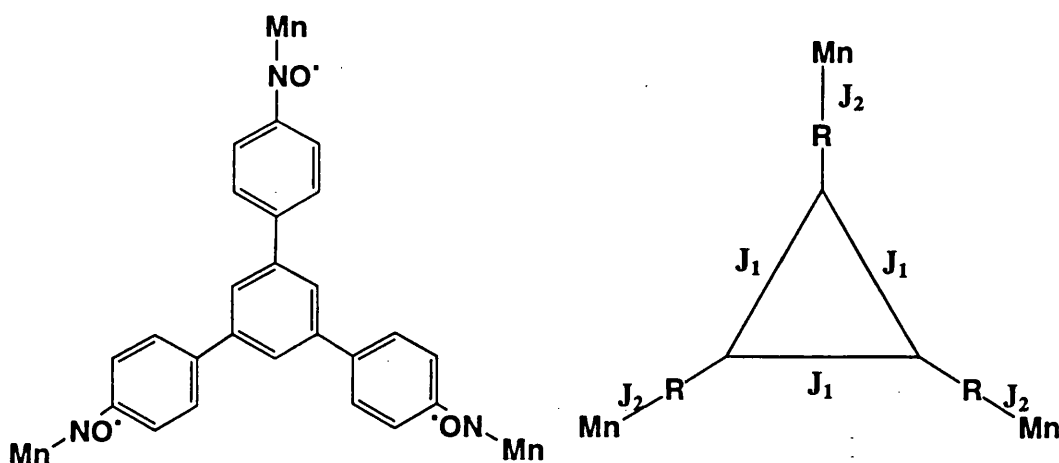


Figura 10.20. Esquema estructural del compuesto  $[(\text{Mn}(\text{hfac})_2)_3(\text{radical})_2]$  y de interacciones magnéticas. el ligando hfac es el ion hexafluoroacetylacetonato.

Los mismos autores realizaron un trabajo de gran belleza en el cual sintetizaron diversos compuestos en que la interacción magnética entre el ion metálico y el radical viene gobernada por el mecanismo de polarización de espín. El ligando puente usado entre los dos centros paramagnéticos (ion cromo(III) y radical nitroxilo) es un derivado de la piridina<sup>78</sup>. El ion cromo(III) se coordina al átomo de nitrógeno del ligando piridina y, depende del caso, el anillo piridina no está sustituido (**Cr1**), lo está por un radical nitroxilo en posición para (**Cr2**) o lo está en posición meta (**Cr3**) (ver figura 10.21).

De este modo tenemos un comportamiento magnético de un compuesto mononuclear de cromo(III) en el compuesto **Cr1**. Los dos casos restantes serían equivalentes al p- y el m-fenildicarbeno. Debido a que es efectivo en estos compuestos el mecanismo de polarización de espín el comportamiento es similar al de los fenildicarbenedos, i.e, el compuesto **Cr2** presenta una interacción antiferromagnética y el compuesto **Cr3** una ferromagnética. Esto demuestra que el orbital  $d_{xz}$  del ion cromo(III) se puede comportar como un orbital  $p\pi$ ; aunque también demuestra que la interacción  $d\pi-p\pi$  es menor que  $p\pi-p\pi$  puesto que en los primeros se observa que las interacciones son más débiles. Esta es la primera prueba evidente, aunque no existe estructura de estos compuestos, de que el mecanismo de polarización de espín puede ser efectivo.

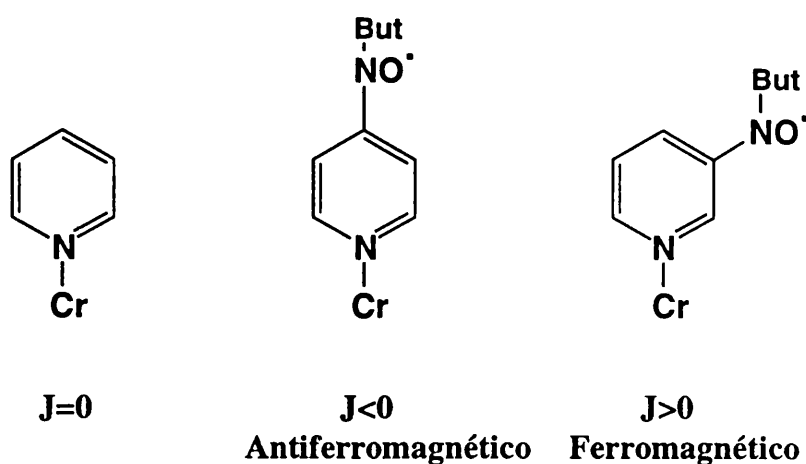


Figura 10.21. Modelo estructural de los compuestos Cr1, Cr2 y Cr3.

Estos mismos autores intentaron llevar a la práctica estas mismas ideas a sistemas genuinamente inorgánicos, es decir, aquellos en que la interacción se diese exclusivamente entre iones metálicos. Desgraciadamente los resultados obtenidos fueron negativos, concluyendo que parecía que este mecanismo no era efectivo en esos casos. El problema digamos fue otro. Iwamura *et al.*<sup>79</sup> escogieron ligandos no adecuados para estos fines puesto que eran ligandos que permitían diferentes tipos de coordinación y varios caminos de canje diferentes, no únicamente aquel que lleva a la polarización de espín (PS). Además, pretendieron que el mecanismo de PS pudiese mostrarse a través de la vía de canje  $\sigma$  utilizando iones metálicos como el cobre(II) y el níquel(II). no obstante, la caracterización de estos compuestos no se realizó, por lo que no se conocen sus estructuras moleculares.

Anteriormente a este intento existió uno llevado a cabo por Oshio<sup>80</sup>. Este pareció demostrar que si que resultaba efectivo el mecanismo PS en sistemas inorgánicos. Oshio sintetizó un compuesto dinuclear de hierro(III) y un derivado del resorcinol (ver figura 10.22)<sup>80</sup>. El utilizar iones hierro(III) le proporcionaba tanto un camino de canje  $\pi$  como uno  $\sigma$ , lo cual implicaba la existencia de una lucha entre la posible interacción ferromagnética a través de orbitales de tipo  $\pi$  (ver figura 10.22) y una antiferromagnética a través de orbitales  $\sigma$ . El resultado experimental fue que la polarización de espín resultaba lo suficiente importante para vencer y obtener como resultado total una débil interacción ferromagnética. Pero desgraciadamente no se pudo resolver la estructura de este compuesto. En cualquier caso, pensamos que está no iba a ser la única desgracia. Nosotros hemos llevado un estudio concienzudo de los sistemas en los cuales sus propiedades

## Capítulo 10

magnéticas vienen gobernadas por el mecanismo de PS. Así, encontramos que el diradical equivalente a este compuesto, 7, presenta una interacción de tipo antiferromagnética. Si el único mecanismo que puede llevar a una interacción ferromagnética justamente proporciona lo contrario, ¿qué podemos esperar del comportamiento de este dinuclear de hierro(III)?.

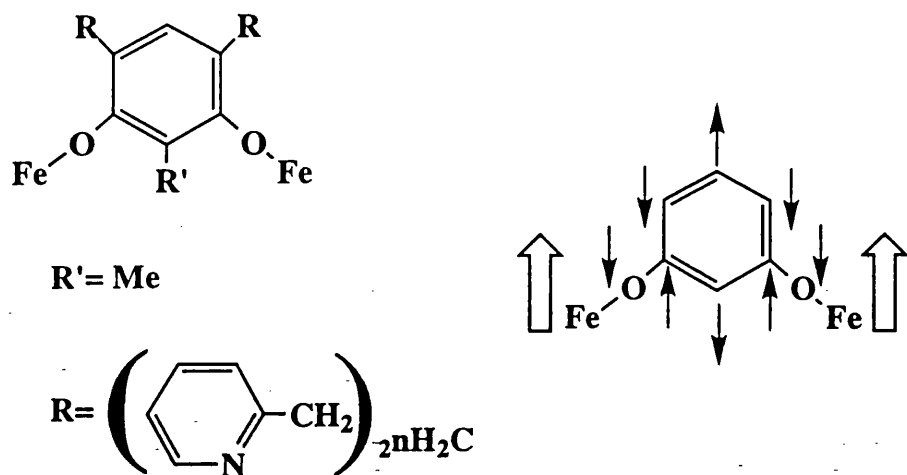


Figura 10.22. Modelo estructural del compuesto de hierro(III) y un derivado del resorcinol. Estado fundamental del compuesto según el mecanismo de McConnell.

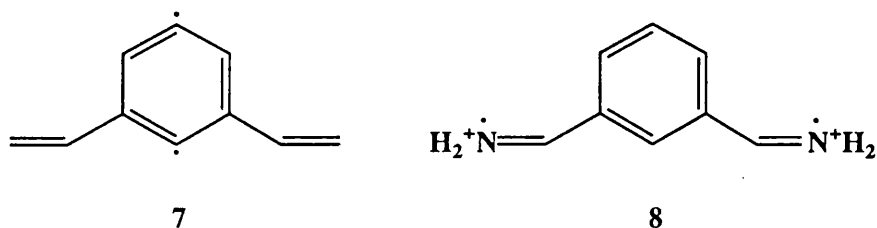
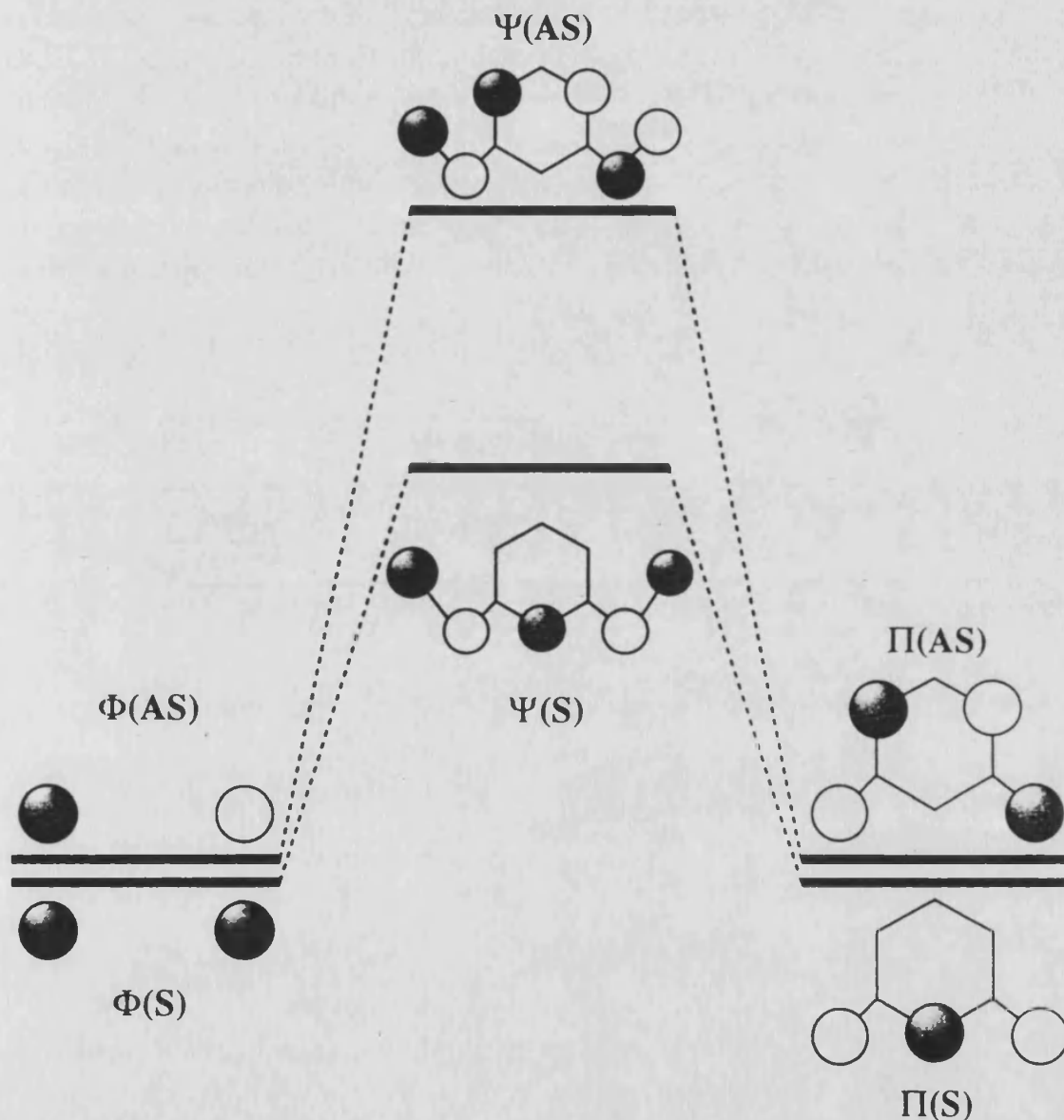


Figura 10.23. Modelo estructural de los compuestos 7 y 8.

En primer lugar, debemos de decir que, aunque estructuralmente el diradical es equivalente al compuesto de Oshio, no lo es magnéticamente, ya que para mantener la vía  $\pi$ , los carbenos los encontramos en las posiciones 2 y 5 del anillo aromático (ver figura 10.23). Compuestos equivalentes a este diradical muestran un singulete como estado fundamental. Esto indica que en química inorgánica podemos tener topologías de la posición de los centros paramagnéticos en la molécula que no podemos encontrar en los hidrocarburos conjugados. Ultimamente se está trabajando, dentro de la química orgánica, en compuestos diradicales donde los radicales no son carbenos, sino fosfinas<sup>81</sup>, aminas<sup>82, 83</sup> y alcofos<sup>84</sup>. Así, se

pueden construir, de igual modo que en química inorgánica, sistemas en que las posiciones de los centros paramagnéticos adopten cualquier topología dentro de la molécula. De este modo, el compuesto equivalente al de Oshio sería el compuesto **8**, que se muestra en la figura 10.23.



**Figura 10.24.** Diagrama de interacción de formación de los SOMO's del compuesto m-dimetilcarbenfenilo.

El diagrama de interacciones del compuesto **8** (ver figura 10.24) muestran que los orbitales del ligando  $\Pi_i$ , aunque son degenerados energéticamente, sí solapan con los de los radicales amino, puesto que presentan una densidad electrónica en los átomos de conexión a los radicales. Esto lleva, como hemos visto al principio del capítulo, a un desdoblamiento de los dos SOMO's que implicará

una contribución antiferromagnética importante. Por lo tanto, la respuesta a la anterior pregunta es: el compuesto de Oshio deberá presentar una interacción antiferromagnética entre los centros radicalarios.

De cualquier forma, veamos esto mediante una evaluación cualitativa de las densidades de espín y la aplicación, también cualitativa, de la ecuación (10.2). En la figura 10.25. se muestran los SOMO's del estado triplete, los coeficientes atómicos de estos y la relación existente entre ellos. Debido a que uno de los SOMO's es menos deslocalizado, tendremos mayor contribución de los átomos 1 y 2 en la función de onda de este SOMO que en la del otro SOMO. También se muestra, de forma muy cualitativa, cuáles serían los valores de d.s.'s atómicas esperadas en el estado triplete.

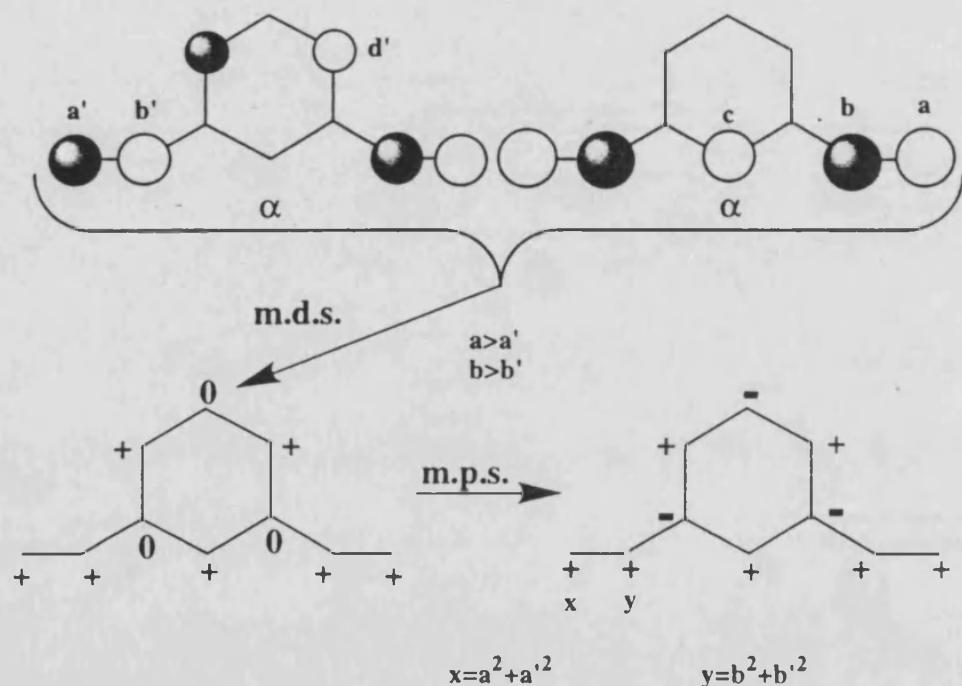


Figura 10.25. Densidades de espín atómicas en el estado triplete del compuesto 8 predichas a través de los orbitales moleculares.

De igual modo se ha operado en el estado singulete, utilizando las funciones de los SOMO's del estado triplete para construir las funciones "broken-symmetry" (ver figura 10.26). Aunque, realmente, no es del todo correcto, por lo visto hasta el momento, es una aproximación bastante fiable. En ambos estados no existe alternancia en el signo de las d.s.'s atómicas, lo cual nos introduce en una situación nueva. Debido a que las densidades de espín están bastante localizadas en los átomos 1 y 2, tanto para el estado triplete, como para el singulete, podemos hacer la aproximación de que la energía de cada estado viene dada mayoritariamente, según

la ecuación (10.2), por las contribuciones de las d.s.'s de los átomos 1 y 2. Así, llegamos a que el estado singlete debe ser el más estable (ver ecuación (10.7)).

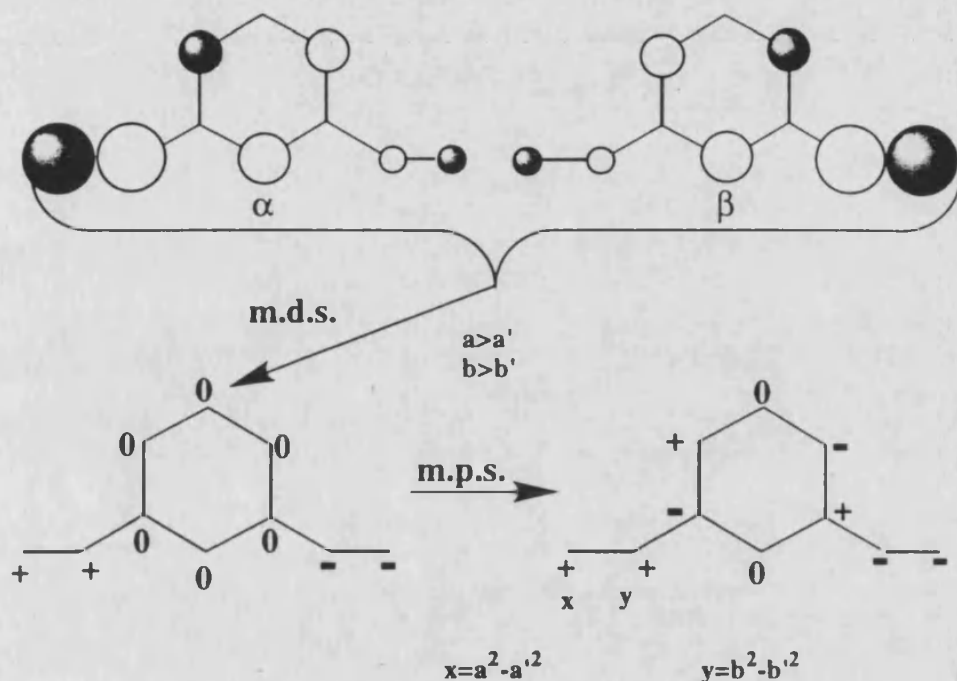


Figura 10.26. Densidades de espín atómicas en el estado singlete del compuesto 8 predichas a través de los orbitales moleculares.

$$E(S = 1) = 2(a^2 + a'^2)(b^2 + b'^2) \quad (10.5)$$

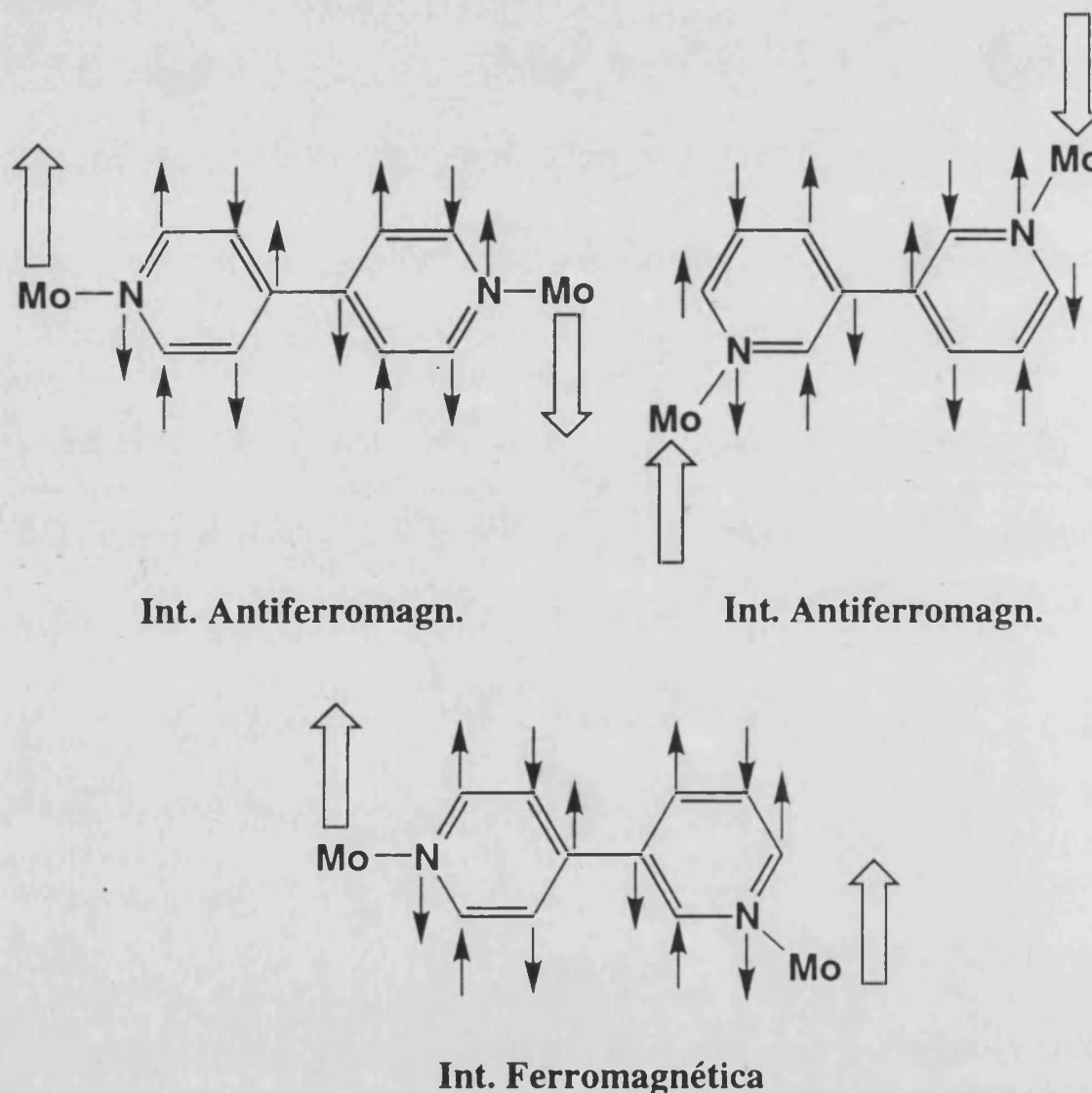
$$E(S = 0) = 2(a^2 - a'^2)(b^2 - b'^2) \quad (10.6)$$

$$E(S = 1) - E(S = 0) = 4(a^2 b'^2 + a'^2 b^2) \quad (10.7)$$

Este ejemplo nos ha servido para concluir que la regla de alternancia de espín, que se utiliza para averiguar el estado fundamental de una molécula, falla en otro tipo de sistemas. Además, hemos podido observar que el estado fundamental puede no presentar alternancia de signo en las d.s.'s atómicas.

En cualquier caso, también hay que justificar el resultado experimental. El caso es que no existe estructura del compuesto. Los ligandos alcoxos tienen cierta predisposición a que, en la coordinación de iones metálicos a estos, el oxígeno(alcoxo) actúe de puente entre los átomos de metal. Esto explicaría las propiedades magnéticas del compuesto de Oshio, ya que este tipo de compuestos

pueden dar interacciones ferromagnéticas dependiendo del ángulo FeOFe. Nosotros hemos utilizado ligandos puente del mismo tipo y los compuestos obtenidos presentan todos ellos una interacción antiferromagnética entre los centros metálicos (capítulo 12).



**Figura 10.27.** Diversos compuestos dinucleares de Mo(III) en los cuales el mecanismo de polarización de espín es efectivo.

El trabajo más completo en este campo lo han llevado a cabo McCleverty<sup>85-88</sup>, Gatteschi *et al*<sup>89</sup>. Estos sintetizan diferentes dinucleares de molibdeno(III) con ligandos bipyridina con los dos nitrógenos en diferentes posiciones de forma que el número de átomos del camino de canje sea par o impar. De nuevo, se ha vuelto a aplicar sin más el mecanismo de alternancia de espín. Esta vez funcionó bien y obtuvieron un compuesto ferromagnético y dos antiferromagnético (ver figura

## Capítulo 10

10.27). En estos casos también tenemos los sistemas orgánicos equivalentes y las propiedades magnéticas de estos concuerdan con la de los anteriores, claro está siendo de mayor magnitud los valores de la constante  $J$  para los sistemas orgánicos. Este trabajo es el primero que proporciona una cierta esperanza puesto que, además de obtener las propiedades magnéticas predichas, resulta un trabajo comparativo y no de un sólo compuesto.

Pero, curiosamente, cuando estas ideas aún no estaban, probablemente, en mente de nadie (en el año 1979), Hendrickson *et al.*<sup>90, 91</sup> obtuvieron unos compuestos de titanio(III) con ligandos derivados de la pirimidina, de los cuales resolvieron la estructura de uno de ellos (ver figura 10.28). Las interacciones en estos compuestos eran de tipo ferromagnético. Los autores, como era lógico, en aquel entonces, no supieron dar un sentido a las propiedades magnéticas encontradas. Hoy en día podemos decir que estos compuestos representan la primera muestra de interacciones entre centros metálicos gobernadas por el mecanismo de PS.

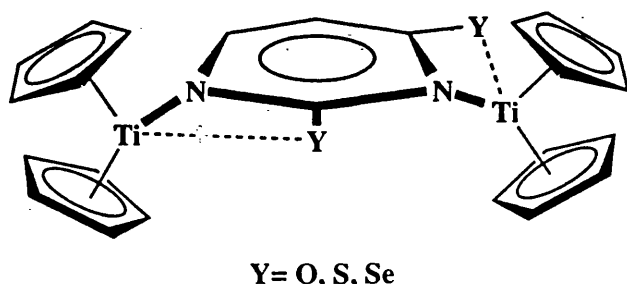


Figura 10.28. Esquema estructural de compuestos de Ti(III) y ligandos puentes derivados de la pirimidina, que fueron sintetizados por Hendrickson *et al.*<sup>90, 91</sup>.

### 10.4. Objetivos.

Como vemos no se conoce mucho ni muy bien sobre el tema de la PS sobre sistemas polimetálicos. En nuestro trabajo intentaremos dar un poco de empuje a este campo tan inexplorado. En los capítulos que siguen comentaremos diferentes intentos de obtener interacciones ferromagnéticas gobernadas por el mecanismo PS. Analizaremos tanto los éxitos como los fracasos para comprender mejor los factores gobernantes para que el mecanismo SP sea efectivo en un sistema polimetálico.



## Capítulo 10

### **Bibliografía**

- 1 K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, 1967, **1**, 235.
- 2 E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, and G. Smolinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5076.
- 3 Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, and K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3722.
- 4 T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimur, H. Iwamura, and K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6449.
- 5 Y. Teji, T. Takui, H. Yagi, K. Itoh, and H. Iwamura, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 539.
- 6 Y. Teki, T. Takui, H. Yagi, K. Itoh, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 368.
- 7 Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, and K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2147.
- 8 A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5890.
- 9 H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, **26**, 179.
- 10 I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izouka, and T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4074.
- 11 H. Iwamura and N. Koga, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **26**, 346.
- 12 A. Rajca, S. Utamapanya, and J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9235.
- 13 J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, and F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2552.
- 14 D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 88.
- 15 A. Rajca, S. Utamapanya, and S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **115**, 12396.
- 16 H. Kurreck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1409.
- 17 H. Kurreck, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 1442.
- 18 J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, and F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 57.
- 19 A. Rajca, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 871.
- 20 A. Rajca, S. Rajca, and R. Padmakumar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2091.
- 21 J. S. Miller and A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 385.
- 22 A. Rajca, S. Rajca, and S. R. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 806.
- 23 E. Wasserman, K. Schueller, and W. A. Yager, *Chem. Phys. Lett.*, 1968, **2**, 259.
- 24 N. Mataga, *Theor. Chim. Acta*, 1968, **10**, 372.
- 25 T. Takui and K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **19**, 120.
- 26 K. Balasubramanian, P. S. Selvaraj, and P. S. Venkataramani, *Synthesis*, 1980, 29.
- 27 N. J. Turro, M. Aikawa, and J. A. Butcher-Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5127.
- 28 N. N. Tyutyulkov and S. C. Karabunarliev, *Int. J. Quantum Chem.*, 1986, **29**, 1325.
- 29 N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, and Y. Sawaki, *J. A. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1484.
- 30 A. Rajca and S. Utamapanya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10688.
- 31 K. Furukawa, T. Matsumura, Y. Teki, T. Kinoshita, T. Takui, and K. Itoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **232**, 251.
- 32 N. Nakamura, K. Inoue, and H. Iwamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 872.

## Capítulo 10

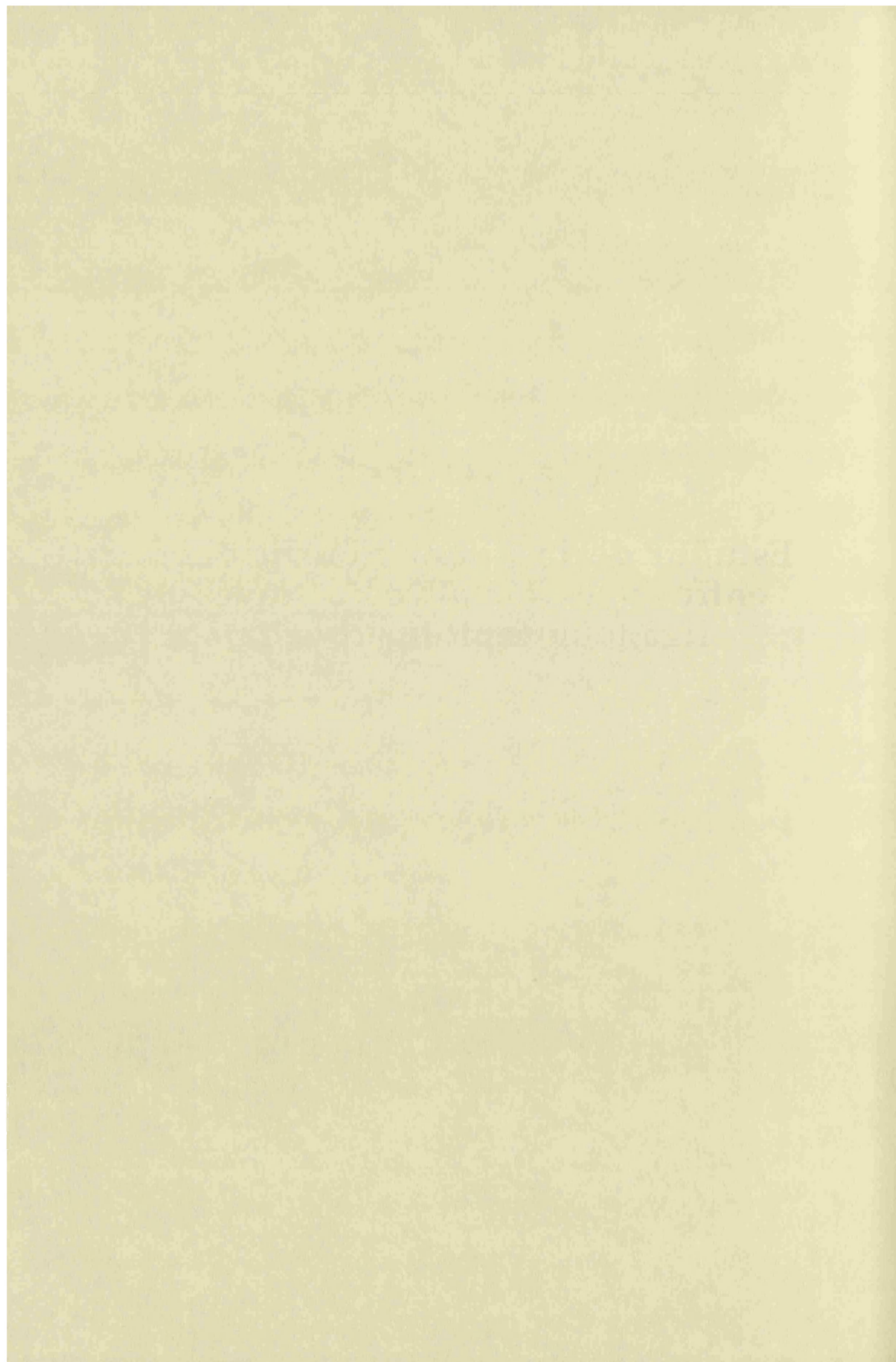
- 33 F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Chem. Phys.*, 1993, **97**, 13267.
- 34 K. Matsuda, N. Nakamura, and H. Iwamura, *Chem. Lett.*, 1994, 1765.
- 35 K. Yoshizawa, M. Hatanaka, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 4453.
- 36 K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5550.
- 37 K. Matsuda, N. Nakamura, K. Inoue, N. Koga, and H. Iwamura, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 259.
- 38 A. L. Brubachenko, *Russ. Chem. Rev.*, 1990, **59**, 307.
- 39 H. M. McConell, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1910.
- 40 P. Karafiloglou, *J. Chem. Educ.*, 1989, **66**, 816.
- 41 P. J. T. Hay, J. C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- 42 W. T. I. Borden, H.; Berson, J. A., *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**, 109.
- 43 R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 354.
- 44 W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 5968.
- 45 W. T. Borden and E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4587.
- 46 P. Dowd, W. Chang, and Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7416.
- 47 P. Dowd, W. Chang, and Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5284.
- 48 P. Du and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 930.
- 49 W. R. Roth, U. Kowalczyk, G. maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, and W. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 1285.
- 50 P. Nachtigall and K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4743.
- 51 D. J. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3098.
- 52 D. J. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3101.
- 53 P. Nachtigall and K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10071.
- 54 P. Nachtigall and K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115.
- 55 X. Li and J. Paldus, *Chem. Phys.*, 1996, **204**, 447.
- 56 R. G. y. Parr, W., 'Density Functional Theory of Atoms and Molecules', Oxford University Press, 1989.
- 57 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- 58 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 59 C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 60 A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- 61 J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7211.
- 62 A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 4066.
- 63 A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 735.
- 64 A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 1736.
- 65 J. E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1988, **169**, 41.
- 66 A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899.
- 67 F. Weinhold and J. E. Carpenter, in 'The Structure of Small Molecules and Ions', New York, 1988.
- 68 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1833.

## Capítulo 10

- 69 F. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996.
- 70 F. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *Inorg. Chem.*, 1996.
- 71 J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, and E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996.
- 72 S. Alvarez, E. Ruiz, P. Alemany, and J. Cano, trabajo en preparación.
- 73 P. J. Rossky and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 6196.
- 74 H. Nakatsuji, H. Kato, and T. Yonezawa, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 3175.
- 75 J. P. Malrieu, in 'The Hierarchy of VB Determinants and How to Exploit it Through Magnetic Hamiltonians', ed. D. J. Klein and N. Trinajstić, Amsterdam, 1990.
- 76 K. Inoue and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3173.
- 77 K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, and Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1803.
- 78 M. Kitano, N. Koga, and H. Iwamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 447.
- 79 T. Ishida, S. I. Mitsubori, T. Nogami, and H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **233**, 345.
- 80 H. Oshio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 240.
- 81 M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 1919.
- 82 M. Minato, P. M. Lahti, and H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4532.
- 83 A. P. West-Jr., S. K. Silverman, and D. D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1452.
- 84 M. Rule, A. R. Martlin, E. F. Hilinski, D. A. Dougherty, and J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5098.
- 85 S. L. W. McWhinnie, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Collison, and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 940.
- 86 A. Das, J. P. Maher, J. A. McCleverty, J. A. Navas-Badiola, and M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 681.
- 87 A. Das, J. J. C., J. P. Maher, J. A. McCleverty, E. Schatz, M. D. Ward, and G. Wollermann, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2145.
- 88 A. J. Amoroso, M. W. Cargill-Thompson, J. P. Maher, J. A. McCleverty, and M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4828.
- 89 A. M. W. Cargill-Thompson, D. Gatteschi, J. A. McCleverty, J. A. Navas, E. Rentschler, and M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2701.
- 90 D. R. Corbin, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, and G. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3069.
- 91 L. C. Francesconi, D. R. Corbin, D. N. Hendrickson, and G. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3074.

# Capítulo 11

Estudio de la interacción magnética  
entre iones metálicos a través de  
ligandos fenildicarboxilato.



## Capítulo 11

Como hemos comentado en el capítulo 10, los ligandos de la familia del tereftalato pueden resultar interesantes puesto que al presentarse los carboxilatos en posiciones orto, meta y para de un fenilo convierte a los complejos metálicos semejantes, a priori, magnéticamente hablando, al sistema de los fenildicarbenos.

En realidad, estos ligandos, y en especial el tereftalato, han sido de gran interés en el estudio de las interacciones magnéticas entre centros metálicos por transmitir interacciones importantes a larga distancia<sup>1</sup>. En realidad, esta afirmación viene acompañada de cierta controversia. Con el fin de hacer justicia respecto a la discusión entablada sobre este punto hemos obtenido y estudiado diversos compuestos donde el tereftalato actúa de ligando puente entre una serie de iones metálicos. Al final discutiremos la posibilidad de que el mecanismo de polarización de espín actúe en este tipo de compuestos.

### 11.1. Interacciones de canje a grandes distancias.

El estudio de la interacción de intercambio magnético a través de ligandos puentes extensos ha sido de gran interés en el campo del magnetismo molecular unos pocos años atrás. Con la idea de investigar la dependencia de la constante  $J$  con la separación intramolecular metal-metal y de conocer si existe una distancia límite que imposibilite la existencia de una interacción magnética, los químicos han preparado una gran variedad de complejos dinucleares de cobre(II) con diversos ligandos extensos. De entre ellos cabe destacar los que contienen ligandos puentes bis-bidentados del tipo oxalato, los cuales se han estudiado profusamente tanto desde un punto de vista experimental como teórico. El ligando oxalato puede transmitir un acoplamiento antiferromagnético entre iones cobre(II), separados, aproximadamente, unos 5 Å, tan grande como de  $-386 \text{ cm}^{-1}$  (valor de  $J$ )<sup>2-4</sup>. Esta interacción antiferromagnética puede ser intensificada sustituyendo los átomos de oxígeno del oxalato por átomos dadores menos electronegativos como nitrógeno (oxamato y oxamidato) y azufre (ditioxalato, ditioxamidato, tetratioxalato), llevando a que la separación intramolecular entre los iones cobre(II) puede llegar a ser de unos 6 Å<sup>5-8</sup>. En esta familia, los orbitales magnéticos ( $d_{x^2-y^2}$ ) son coplanares con los ligandos tipo oxalato. Por otra parte, los dianiones oxocarbono  $C_nO_n^{2-}$  con  $n=4$  (escuarato)<sup>9</sup> y 5 (croconato)<sup>10</sup> y ligando tipo hidranilato<sup>11</sup> han sido usados como unidades de puente entre los iones cobre(II) para aumentar la separación entre estos, la cual oscila entre 6.8 Å y 7.8 Å. Este tipo de ligandos proporcionan una menor eficacia que el oxalato en la transmisión de la interacción magnética.

**Tabla 11.I.** Selección de datos magneto-estructurales de complejos dinucleares de cobre(II) con distancias intramoleculares metal-metal superiores a 5 Å.

Complejo [a]	entorno del Cu [b]	Cu-X <sub>punte</sub> (Å) [c]	Cu...Cu (Å) [d]	-J (cm <sup>-1</sup> ) [e,f]	Ref.
<b>A</b> [{Cu(dien)} <sub>2</sub> (ox)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	sp	2.02, 2.29	5.49	débil AF	[2,3]
<b>B</b> [{Cu(petdien)}(ox)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	tbp	1.97, 2.17	5.41	74.8	[3]
<b>C</b> [{Cu(tmen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(ox)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 1.25H <sub>2</sub> O	sp	1.98	5.16	385.4	[4]
<b>D</b> [{Cu(tmen)} <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(om)](PF <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> )	n. d.	n. d.	n. d.	425	[5]
<b>E</b> [{Cu(tmen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(oa)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	sp	1.96	5.19	581	[5]
<b>F</b> [{Cu(bpy)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> }(oa)] · 2dmf	sp	1.94, 1.96	5.19	554	[6]
<b>G</b> [Cu <sub>2</sub> (hedto)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	sp	1.94, 2.27	5.61	594	[7]
<b>H</b> [(AsPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ][Cu(C <sub>3</sub> OS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (tto)]	sp distorsionada	2.25, 2.26	6.10	> 800	[8]
<b>I</b> [{Cu(bpca)} <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> )] · 3H <sub>2</sub> O	sp	1.96, 2.59	6.82	9.6	[9]
<b>J</b> [{Cu(tmen)(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> }(iodl)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	sp	1.95, 1.96	7.59	25.9	[10]
<b>K</b> [{Cu(bpy)(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )]	sp	1.93	7.69	ca. 0	[11]
<b>L</b> [{Cu(terpy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	sp	1.95	7.77	3.6	[11]
<b>M</b> [{Cu(dien)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	n. d.	n. d.	n. d.	3.3 [g]	[39]
<b>N</b> [{Cu(pmdien)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	sp distorsionada	1.93	11.13	2.7 [g]	[39]
<b>O</b> [{Cu(petdien)} <sub>2</sub> (ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	tbp distorsionada	1.97, 2.37	10.71	0 [g]	[39]
<b>P</b> [{Cu(dien)} <sub>2</sub> (ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	octaédro distors.	1.98, 2.76	11.01	3.4	[12]
<b>Q</b> [{Cu(SalNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	sp	1.93	11.04	débil F	[13]
<b>R</b> [{Cu(bpy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	n. d.	n. d.	n. d.	25.6	[14]

S	$[\{\text{Cu}(\text{tmtacn})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$	sp	1.97	11.25	140	[24]
T	$[\{\text{Cu}(\text{tmtacn})(\text{NCS})\}_2(\text{ta})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	sp	1.96	11.20	1.4	[28]
U	$[\{\text{Cu}(\text{tmtacn})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{tfta})](\text{ClO}_4)_2$	n.d.	n.d.	n.d.	42	[28]

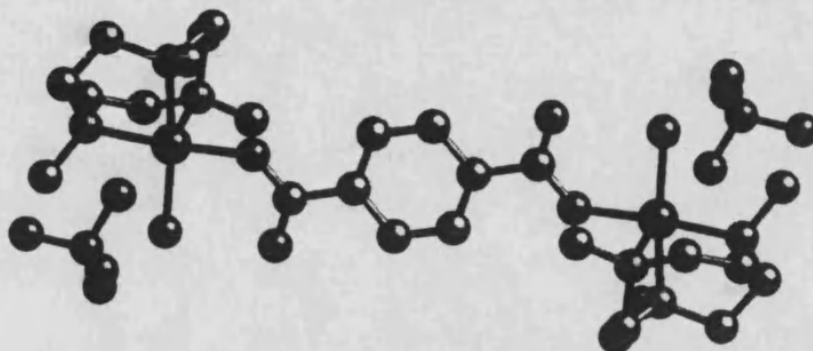
[a] Abreviaturas de ligandos: dien = dietilentriamina; ox = oxalato; petdien = N,N,N',N',N''N''-pentaetildietilentriamina; BPh<sub>4</sub> = tetrafenylborato; tmen = N,N,N',N'-tetrametiletiendiamina; om = oxamato; oa = oxamidato; dmf = dimetilformamida; hedto = N,N'-bis(2-hidroxietil)ditióxamidato; AsPh<sub>4</sub> = tetrafenilarsenio; C<sub>3</sub>OS<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 2-oxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato; tto = tetratióxalato; bpca = anion bis(2-piridilcarbonil)amido; C<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> = croconato (dianion de 4,5-dihidroxi-4-ciclopenteno-1,2,3-triona); iodl = iodanilato (dianion de 2,5-dihidroxi-3,6-diiodo-1,4-benzoquinona); C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> = escuarato (dianion de 3,4-dihidroxi-3-ciclopenteno-1,2-diona); terpy = 2,2':6',2''-terpiridina; ta = tereftalato; SalNEt<sub>2</sub> = N-(2-(dietilamino)etil)-salicilidenaminato; tmtacn = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano; tfta = tetrafluorotereftalato. [b] tbp = biperámide trigonal; sp = pirámide de base cuadrada; n.d. = no determinado. [c] Distancia de enlace átomo de cobre-ligando terminal. [d] Distancia intramolecular entre los iones cobre(II) (distancia a lo largo del puente). [e] *J* es la separación energética entre los estados singulete y triplete. [f] Los términos AF y F hacen referencia a interacción antiferromagnética y ferromagnética, respectivamente. [g] Esta interacción es comúnmente intermolecular. This interaction is most likely intermolecular after the authors.



## Capítulo 11

Existen otros ejemplos donde la distancia intramolecular entre los centros paramagnéticos se hace mayor; así en el caso de la 4,4'-bipiridina esta distancia suele ser de unos 11 Å y débiles interacciones antiferromagnéticas son observadas<sup>12</sup>. Un compuesto interesante es el  $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{tempo})_2]$  donde radicales orgánicos tempo (tempo= 2,2,6,6-tetrametilpiridinil-1-oxi) interactúa a través de la unidad diamagnética  $\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$  en la que existe un enlace Rh-Rh<sup>13</sup>. La distancia entre los dos átomos de oxígeno del radical nitrosil es de 6.9 Å y la separación energética singulete-triplete de  $-478 \text{ cm}^{-1}$ . En este caso, y a pesar de la larga distancia entre los centros magnéticos, la interacción antiferromagnética es propagada sólo a través de los dos átomos de rodio. Todos los estudios que hemos visto sugieren que el acoplamiento antiferromagnético disminuye al aumentar el número de átomos que conforman el camino de intercambio y, en consecuencia, generalmente, al aumentar la separación entre los centros paramagnéticos. Un resumen de esta afirmación, así como de los ejemplos comentados, se visualiza en la tabla 11.I. De cualquier forma, hay que tener en cuenta que, cuando el número de átomos del camino de intercambio sea el mismo para dos ligandos puentes diferentes, la magnitud de la interacción puede ser diferente para los correspondientes complejos, debido a la diferente simetría de los orbitales moleculares y a la diferente naturaleza de los átomos dadores del ligando puente.

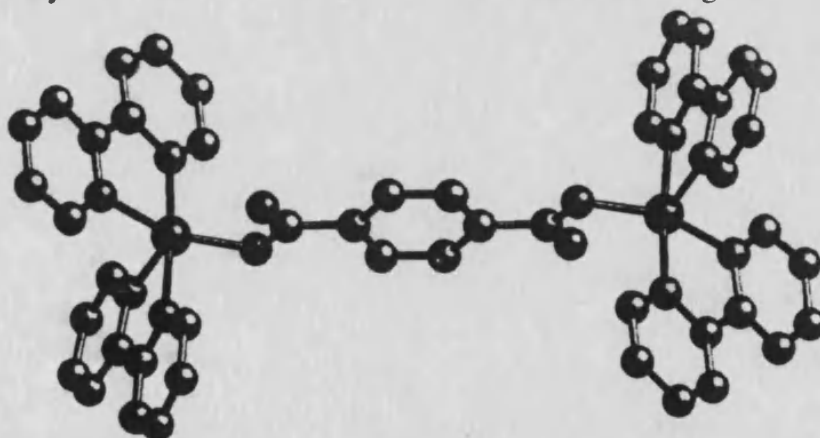
En esta línea, Chaudhuri *et al.*<sup>14</sup> aportaron un resultado espectacular. Estos sintetizan el complejo dinuclear de cobre (II) de fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{tmtacn})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})(\text{ClO}_4)_2]$  (figura 11.1), donde *tmtacn* es el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano y *ta* el dianion del ácido tereftálico. En este complejos los iones de cobre(II) están conectados magnéticamente a través del ligando tereftalato, que proporciona un camino de intercambio formado por ocho átomos y una distancia intramolecular entre los centros metálicos de 11.4 Å (ver figura 11.1). Lo espectacular del resultado es que este compuesto presenta una separación entre el estado singulete y el triplete de  $-140 \text{ cm}^{-1}$ , cuando la mayoría de compuestos de este tipo presentan valores de *J* inferiores a  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Recientemente, Chaudhuri *et al.*<sup>15</sup> han publicado otros complejos dinucleares con ligandos relacionados con el tereftalato y que transmiten una importante interacción magnética entre los centros paramagnéticos. Los autores encuentran que todos los compuestos que presentan una interacción antiferromagnética importante presentan un agua coordinada al ion cobre(II), la cual forma puentes de hidrógeno con el oxígeno del mismo grupo carboxilato del ligando tereftalato al que está coordinado el átomo de cobre (ver figura 11.1); y concluyen que la existencia de este puente de hidrógeno es el causante de la fuerte interacción magnética observada en estos compuestos.



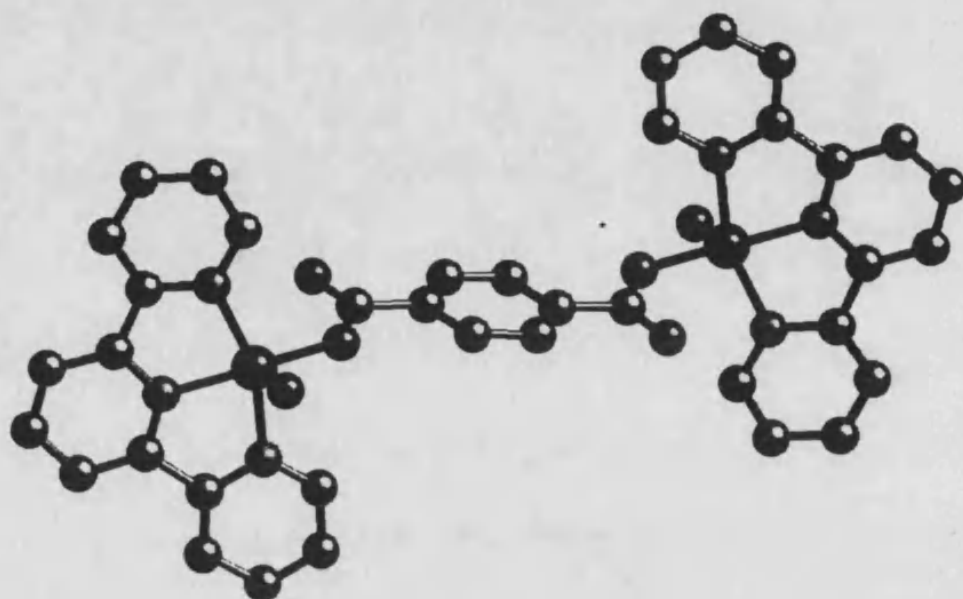
**Figura 11.1.** Estructura molecular de  $[\text{Cu}_2(\text{tmtacn})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ . Hemos excluido a los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.

**11.2. Estructura de los compuestos  $[\text{M}_2(\text{ta})\text{L}_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{Cu}$  (19-21),  $\text{Ni}$  (22),  $\text{Co}$  (23),  $\text{Mn}$  (24-26).**

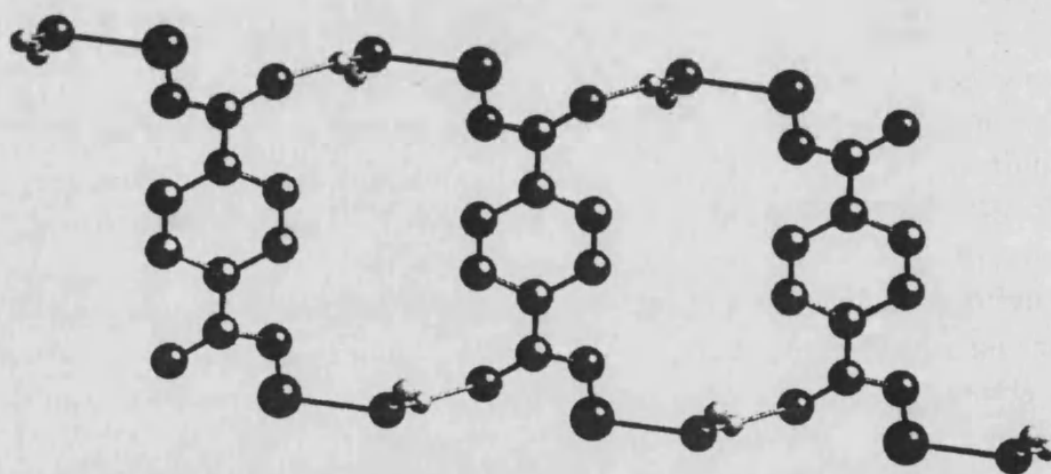
Con el objeto de comprobar y entender este interesante fenómeno (interacciones a través de puentes extensos) hemos sintetizado, estudiado las propiedades magnéticas de una familia de complejos metálicos con puente tereftalato y diferentes iones metálicos. Hemos resuelto la estructura cristalina de los compuestos  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  (19),  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  (20),  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{Cl})_2(\text{ta})]$  (21),  $[\text{Co}_2(\text{bipy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  (23),  $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  (24) y  $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  (26), donde bpy es 2,2'-bipiridina, terpy es 2,2',6',2"-terpiridina y phen es 1,10-fenantrolina. Del resto de los compuestos o se conocía la estructura ( $[\text{Ni}_2(\text{bipy})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , 22)<sup>16</sup> o no ha podido ser resuelta ( $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , 25). Las estructuras cristalinas de aquellos compuestos en las que ha sido posible resolverlas mediante difracción de rayos X sobre monocristal se muestran en las figuras 11.2 a 11.9.



**Figura 11.2.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , 19. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.



(a)



(b)

**Figura 11.3.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , **20**. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad. El dibujo (b) muestra la formación de puentes de hidrógeno (color rosa) entre las moléculas de agua coordinadas al ion cobre(II) y los átomos de oxígeno libres del ligando tereftalato.

Las estructuras de los compuestos **19- 24** tienen en común que representan a sistemas dinucleares discretos. Todos ellos presentan un ligando tereftalato que actúa de puente entre los dos iones metálicos, un ion perclorato como contraión (a excepción del compuesto **21**, que posee un ion cloruro coordinado al átomo de cobre), y los ligandos bipy (**19, 22 y 24**), terpy (**20**) y phen (**23**) como ligandos

terminales. En las estructuras de los compuestos **20** y **23** aparece una molécula de agua por ion metálico. En toda esta familia de compuestos existe un centro de inversión en el centro del anillo benceno del ligando tereftalato. Hay que remarcar que los compuestos **19**, **22**<sup>16</sup> y **24** son isoestructurales. Los grupos carboxilatos del tereftalato actúan como quelantes en la mayoría de los casos, pero en algunos casos, como en los compuestos **20** y **24**, actúan como monodentados. De este modo el ion metálico tiene una molécula de agua coordinada que forma puentes de hidrógeno con el oxígeno no coordinado del grupo carboxilato [2.746 Å y 177° para O(1b)⋯O(3) y O(1b)⋯H(1w)-O(3) en **20**, respectivamente], como en el complejo comentado anteriormente de Chaudhuri *et al*<sup>14</sup> (figura 11.1), llevando a una doble cadena a lo largo del eje *a*.. Este tipo de enlaces por puentes de hidrógeno son fuertes en el compuesto **24** [2.617 Å y 151° para O(3)⋯O(2) y O(3)-H(2w)⋯O(2), respectivamente].

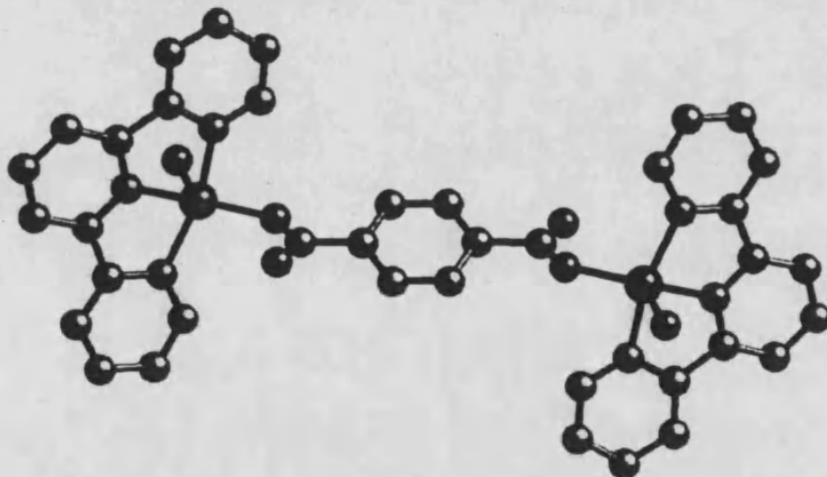


Figura 11.4. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{Cl})_2]$ , **21**. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.

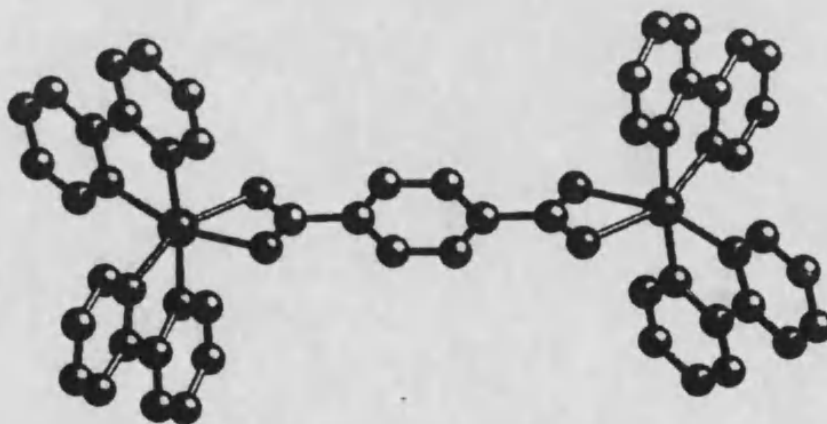


Figura 11.5. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{bipy})_2](\text{ClO}_4)_2$ , **22**. Estructura resuelta por *et al*. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.

En cambio, el complejo **26**<sup>17</sup> presenta una estructura que consiste en un polímero monodimensional de unidades catiónicas  $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4(\text{ta})]^{2+}$ . En la figura 11.9 se muestra una vista de la polimerización de las comentadas unidades catiónicas. En este complejo el ligando tereftalato actúa como un ligando tetrakis(monodentado), de forma que cada grupo carboxilato se coordina a dos iones manganeso(II), uno por cada átomo de oxígeno, adoptando una conformación syn-syn. Evidentemente existe una notable diferencia estructural entre este complejo y el resto de la serie. Especialmente, desde el punto de vista magnético, ya que en este complejo tendremos iones manganeso(II) unidos por puente carboxilato en conformación syn-syn, aparte del puente tereftalato.

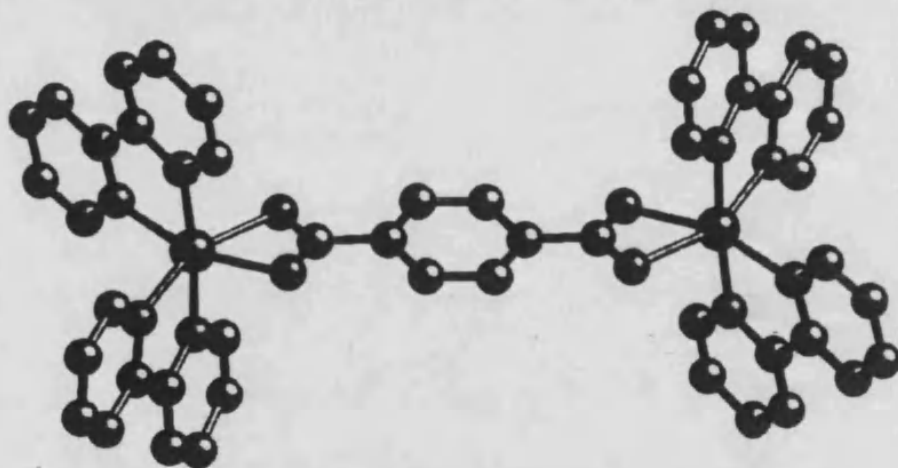


Figura 11.6. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Co}_2(\text{bipy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  **23**. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.

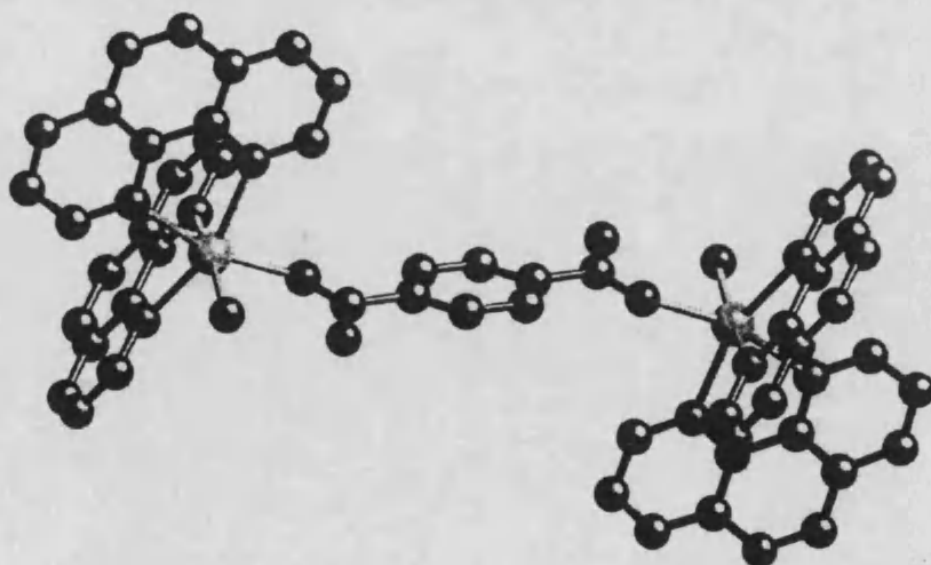
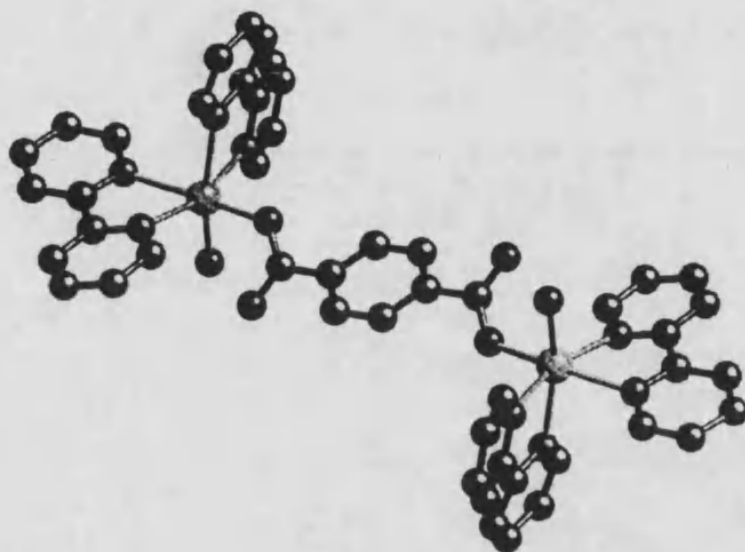
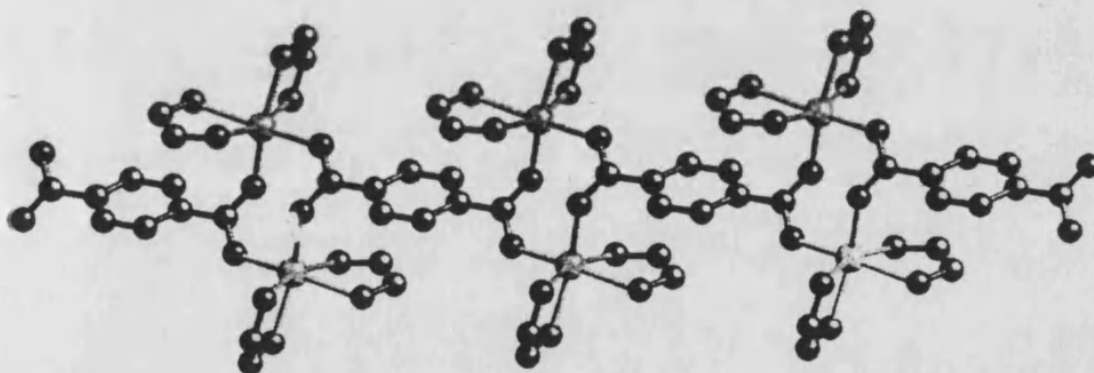


Figura 11.7. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Mn}_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$  **24**. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.



**Figura 11.8.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , 26. Hemos excluido a los contraiones y los átomos de hidrógeno por razones de mayor claridad.



**Figura 11.9.** Vista de la polimerización del compuesto 26 a través de los grupos puente carboxilato syn-syn. Una parte de los ligandos bipy se ha omitido para mayor claridad en el dibujo.

Únicamente no hemos podido resolver la estructura del compuesto 25, debido al método de síntesis empleado, puesto que se obtiene por deshidratación del compuesto 24. El análisis termogravimétrico del compuesto 24 mostró una pérdida de dos moléculas de agua en el intervalo de temperatura entre 30 y 60°C. El compuesto 24 también puede deshidratarse totalmente a vacío y temperatura ambiente. La relativa facilidad de deshidratación parece indicar que ésta es asistida por coordinación del grupo carboxilato.

Más detalles sobre las estructuras y síntesis de estos compuestos pueden obtenerse en los artículos 4, 16 y 17 del apéndice 6 (volumen II), así como en el apéndice 5.

11.3. Propiedades magnéticas de los compuestos 19-26.

Las curvas de  $\chi_M T$  y  $\chi_M$  vs T de los compuestos 19-26 se muestran en las figuras comprendidas entre la 11.10 y la 11.12. La curva correspondiente al compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{Cl})_2(\text{ta})]$ , 21, se muestra a parte para poder distinguir mejor las curvas de los compuestos 19, 20 y 21. Los datos experimentales de las correspondientes curvas  $\chi_M T$  vs T de los complejos de cobre(II) se han ajustado a la ecuación de Bleaney-Bowers<sup>18</sup>. En el caso del complejo de Ni<sup>II</sup>, 4, los datos magnéticos han sido tratados mediante la expresión teórica de un dinuclear de níquel(II) considerando el desdoblamiento a campo nulo.

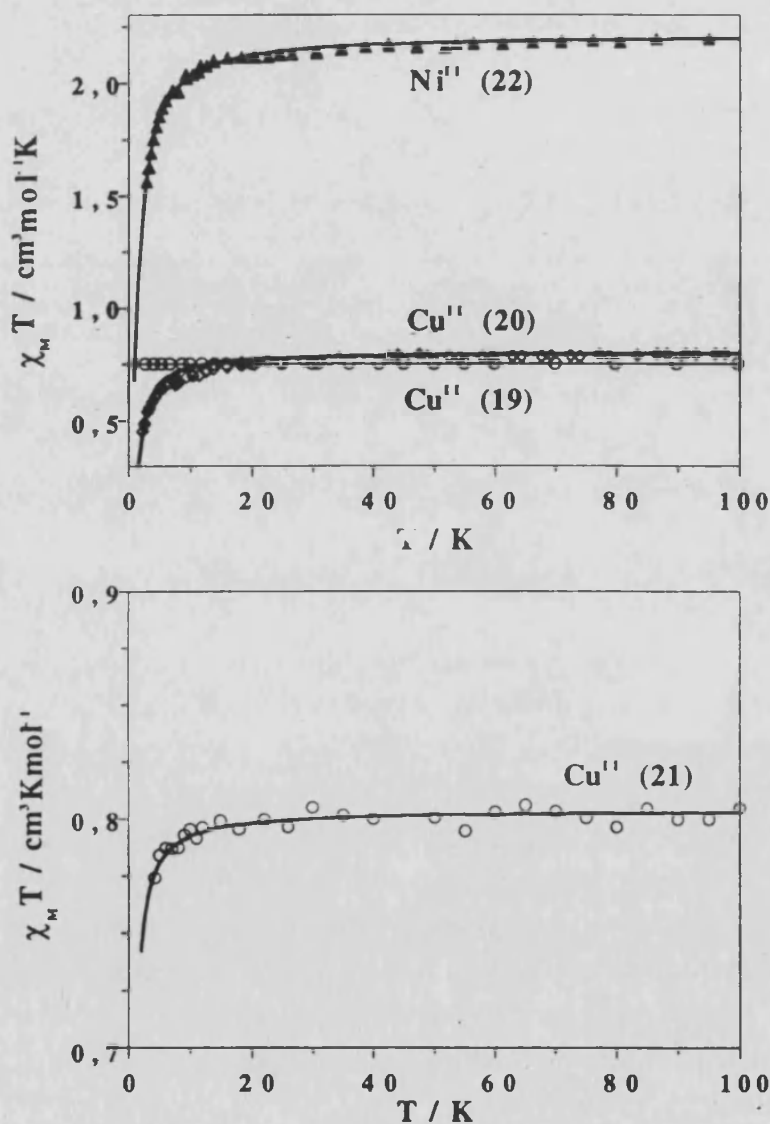


Figura 11.10. Curvas  $\chi_M T$  vs T de los compuestos 19, 20 y 22 (arriba) y 21 (abajo).

La dependencia térmica de  $\chi_M T$  para el compuesto de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , 23, se muestra en la figura 11.11. La curva de susceptibilidad no exhibe ningún máximo.

El valor de  $\chi_{MT}$  a temperatura ambiente es superior al esperado según la fórmula de espín-sólo, lo cual indica que existe una importante contribución orbital. De hecho, todos nuestros intentos de reproducir los datos de susceptibilidad mediante un hamiltoniano isotrópico de Heisenberg fueron infructuosos. Los datos experimentales se ajustaron según la teoría de Lines<sup>19</sup>. Los resultados del ajuste no fueron excesivamente satisfactorios, probablemente debido a que esta teoría no tiene en cuenta la distorsión sufrida por el ion cobalto(II) de espín alto. Los valores obtenidos del ajuste para los distintos parámetros son de 0.88 para el de factor de reducción orbital,  $-99 \text{ cm}^{-1}$  para el de acoplamiento espín-órbita y  $-0.36 \text{ cm}^{-1}$  para la constante de acoplamiento magnético. A temperatura inferior a 30K podemos asumir que únicamente el doblete de Kramer del cobalto(II) se encuentra poblado, por lo que el sistema lo podemos tratar como un dímero según el modelo de Ising<sup>20, 21</sup>. En la figura 11.11 se muestra la excelente calidad del ajuste. Tanto la aproximación de Lines como la de Ising llevan a valores de J prácticamente iguales.

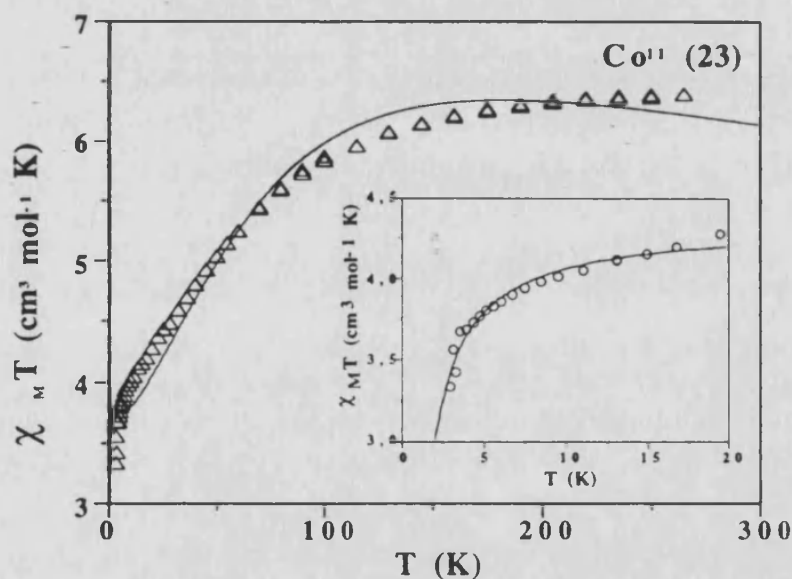


Figura 11.11. Representación gráfica de los valores  $\chi_{MT}$  vs T del complejo  $[\text{Co}_2(\text{bipy})_4(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , 23.

Los datos de susceptibilidad de los compuestos de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  24-26 se han ajustado a la ecuación obtenida mediante el uso de un hamiltoniano isotrópico de Heisenberg para un modelo de dinuclear de espines locales  $S=5/2$ . Aunque el compuesto 26 es un polímero con puente tereftalato y carboxilato (syn-syn), desde el punto de vista magnético se comporta como un dinuclear por puente carboxilato, tal como muestra el buen ajuste de los datos experimentales a la ley de susceptibilidad deducida del hamiltoniano  $\mathbf{H} = -JS_1S_2$  ( $S=5/2$ ). El valor de J obtenido es similar al de otros dinucleares de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  con carboxilato como puente.



Todo ello indica que el puente tereftalato contribuye muy poco a las propiedades magnéticas del compuesto 26.

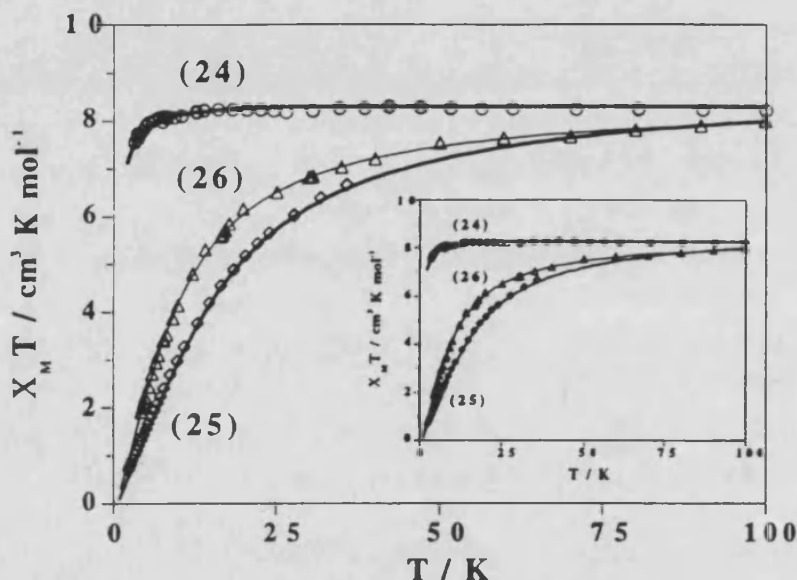


Figura 11.12. Curvas  $\chi_M T$  y  $\chi_M$  vs T de los compuestos de Mn<sup>II</sup> 24-26.

Los resultados de los ajustes llevados a cabo, junto con una relación de los parámetros estructurales más relevantes, los cuales se definen en la figura 11.13, se muestran en la tabla 11.II.

#### 11.4. Discusión de los resultados.

En la tabla 11.III hemos llevado a cabo un listado de una selección de datos magneto-estructurales para la serie de complejos de cobre(II) con tereftalato como ligando puente. En este listado observamos que la interacción entre los iones metálicos es muy débil ( $|J| < 4 \text{ cm}^{-1}$ ) excepto para los dos últimos compuestos de la tabla. En realidad, este resultado no es sorprendente debido a la larga distancia intramolecular metal-metal ( $> 10.6 \text{ \AA}$ ). Es interesante remarcar que este hecho no se limita sólo a los complejos de cobre(II) sino que también se manifiesta en complejos de iones diferentes con un mayor número de orbitales magnéticos, como así mostramos con los resultados de nuestro trabajo y que aparecen en la tabla 11.II. Llegado este punto creemos conveniente, a la luz de los datos de las tablas 11.II y 11.III, discutir sobre una serie de cuestiones:

- A) ¿existe una influencia entre los parámetros estructurales y la magnitud del acoplamiento magnético?;
- B) ¿cuál es la razón que provoca que la interacción magnética disminuya cuando el número de orbitales magnéticos aumenta?;

C) ¿es el compuesto 25 un caso particular y similar a los dos últimos de la tabla 11.III?

(A) En las tablas 11.II y 11.III se dan los valores de una serie de parámetros estructurales: distancias metal-metal intra- e intermoleculares y ángulos dihedros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que se definen en la figura 11.13, para una familia de compuestos<sup>15, 22-29</sup>. Es de esperar que, cuando las distancias intramoleculares metal-metal, así como los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , sean mayores, la interacción antiferromagnética disminuya. Por ello, hemos ordenado los complejos de la tabla 11.III en este sentido. Dado que la distancia intramolecular es prácticamente constante en esta serie y que los ángulos dihedros no muestran la tendencia esperada, podemos concluir que estos parámetros no juegan un papel relevante en la variación de la interacción de canje en estos compuestos. Tenemos que comentar que, debido a la muy débil interacción antiferromagnética observada y, en consecuencia, los no despreciables errores en los valores de la constante  $J$ , cualquier comentario e intento de encontrar una relación entre los valores de la tabla 11.III estará fuera de lugar. Según estos valores parece que, a pesar de la importante variación en las distancias intermoleculares metal-metal (de 8.8 Å a 4.4 Å), los valores de  $J$  no son sensibles a estos cambios, lo cual indica que la interacción débil que estamos encontrando en estos compuestos es de naturaleza intramolecular.

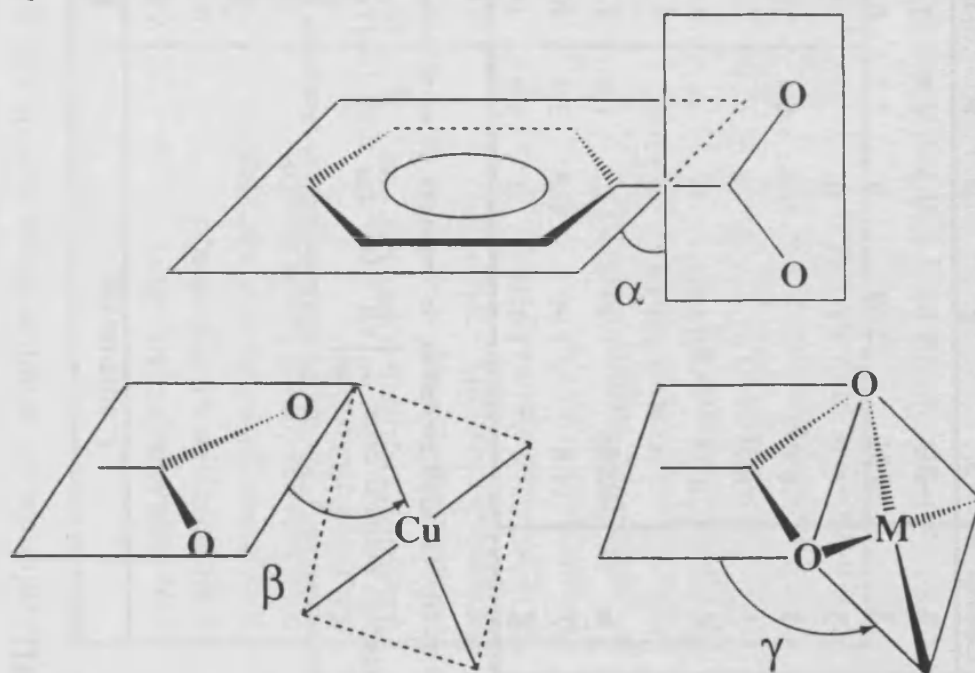


Figura 11.13. Parámetros estructurales característicos de la familia de homodinucleares con tereftalato como ligando puente.

Tabla 11.II. Información magneto-estructural de los compuestos 19-26.

Comp	J	g	$\rho$	R'	$-n^2J$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	d <sub>intra</sub>	d <sub>inter</sub>
1	-2.2	2.07	0.3	4.1	2.20	10.2	10.0		11.0	7.7
2	-0.01	2.09	0	2.2	0.01	9.6	23.1		10.9	7.3
3	0	2.11	0		0					
4	-0.6		0.2	6.4	2.40	5.2	1.4	7.9	9.5	7.3
	(D=2)									
5	-0.33	8.12(II) 1.29( $\perp$ )	0	11	2.97	5.7	2.3	9.6	10.8	7.4
6	-0.065	1.99	0	1.8	1.63	13.6	25.2	24.8	11.5	8.3
7	-1.6	1.99	0.8	3.2	40.0					
8	-1.4	1.97	0	5.9	35.0					

J en  $\text{cm}^{-1}$ .  $\rho$  es el porcentaje de impureza de mononuclear de cobre(II). R' es  $R \cdot 10^5$ , donde R es el factor de acuerdo definido como  $\sum_i [\chi_M^{\text{exptl}}(i) - \chi_M^{\text{calc}}(i)]^2 / \sum_i [\chi_M^{\text{exptl}}(i)]^2$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  vienen dados en grados y, las distancias, en Å. Los datos experimentales del compuesto 23 se han ajustado por el modelo de Ising.

Tabla 11.III. Información magneto-estructural de compuestos de cobre(II) con tereftalato como ligando puente.

Compuesto	J	$\alpha$	$\beta$	$d_{intra}$	$d_{inter}$	Ref.
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>4</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.22					22
[Cu <sub>2</sub> (salNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)]·H <sub>2</sub> O·MetOH	0.6	5.8	7.7	11.0	8.8	23
[Cu <sub>2</sub> (petdien) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0	25	1.5	10.7	8.1	24
[Cu <sub>2</sub> (3-pic) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)]·0,5(3-pic)0,5MetOH	0	3.6	3.5	10.6	4.4	25
[Cu <sub>2</sub> (terpy) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)]	0					--
[Cu <sub>2</sub> (terpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.01	9.6	23.1	10.9	7.3	26
[Cu <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)]	(*)	10.6	3.0	11.2	5.7	27
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>4</sub> ( $\mu$ -ta)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-0.88					22
[Cu <sub>2</sub> (phen) <sub>4</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-1.0					22
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>4</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-2.2	10.2	10.0	11.0	7.7	26
[Cu <sub>2</sub> (pmdien) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-2.7	10.4	6.9	11.1	7.8	24
[Cu <sub>2</sub> (tmtacn) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2MetOH	-2.8	18.4		11.2	8.0	28
[Cu <sub>2</sub> (dien) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-3.41	38.1	0.5	11.0	4.2	29
[Cu <sub>2</sub> (trien) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-4.4					22
[Cu <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-51.8					30
[Cu <sub>2</sub> (tmtacn) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -ta)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-140	8.8	6.1	11.3	7.6	28

(\*) débil antiferromagnético.  $\alpha$  y  $\beta$  vienen dados en grados, en cambio, las distancias vienen en Å y J en cm<sup>-1</sup>. Abreviaturas de ligando:  $\mu$ -ta= tereftalato puente; bipy=2,2'-bipiridina; salNEt<sub>2</sub>= N-(2-(diethylamino)etil)-salicilidenamino; petdien= N,N,N',N',N'',N''-pentaetildietiltriamina; 3-pic= 3-picolina; terpy= 2,2':6',2''-terpiridina; en= etilendiamina; phen= fenantrolina; pmdien= N,N,N',N',N'',N''-pentametildietiltriamina; tmtacn= 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano; dien= dietiltriamina; trien= trietil-tetramina.

## Capítulo 11

B) Cuando tenemos más de un electrón desapareado por centro metálico podemos descomponer la constante  $J$  experimental como una suma de contribuciones individuales<sup>30</sup>,  $J_{\mu\nu}$ :

$$J = \frac{1}{n^2} \sum_{\mu, \nu} J_{\mu\nu} \quad (11.1)$$

En la ecuación,  $n$  representa el número de electrones desapareados por centro metálico. De acuerdo con esta ecuación, la interacción antiferromagnética neta viene definida por  $n^2|J|$ , valor que también se incluye en la tabla 11.II. En general, para diferentes familias de compuestos homodinucleares con el mismo ligando puente y diferentes iones metálicos, los valores observados de  $n^2|J|$  no son constantes y suelen disminuir al pasar de cobre(II) a manganeso(II). Esta tendencia se suele explicar atendiendo a que el número de términos ferromagnéticos  $J_{\mu\nu}$  ( $\mu \neq \nu$ ) de la ecuación (11.1) y la energía de los orbitales  $d$  aumenta en ese sentido. La combinación de estos dos factores lleva a una progresiva disminución de la deslocalización de la densidad de espín sobre el camino de intercambio y, por tanto, a una disminución de los términos  $J_{\mu\nu}$ . Esto también se puede entender atendiendo a que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  suele ser el mejor orientado para el solapamiento con los orbitales del ligando puente y, por tanto, para la interacción magnética. Al obtener el valor de  $J$  nosotros lo que hacemos es promediar entre todos los términos existentes. Por lo tanto, si añadimos términos que, por el menor solapamiento de sus correspondientes orbitales  $d$  con los del ligando puente, son menos importantes estamos disminuyendo el valor de  $J$  y, como consecuencia,  $n^2|J|$ . Sin embargo, uno puede observar que  $n^2|J|$  aumenta en la serie de complejos de bipy (19, 22 y 23, de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$ , respectivamente). En esta familia de compuestos isoestructurales, el tereftalato adopta un modo de coordinación bis-bidentado como se muestra en la figura 11.14.

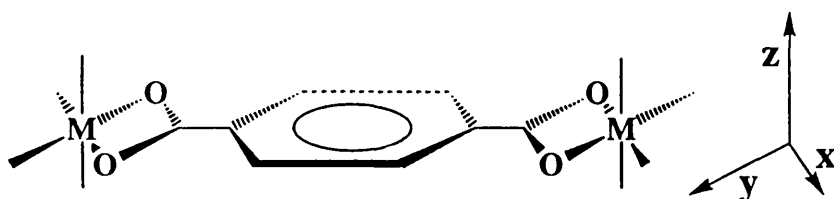


Figura 11.14. Esquema estructural de los compuestos 19, 22 y 23.

Pero en el complejo 19, por el efecto Jahn-Teller del ion cobre(II), una distancia  $\text{Cu-O}$ (carboxilato) es larga, con lo que el orbital magnético se sitúa en el plano  $xz$ , ortogonal al tereftalato, mientras que los otros dos tienen un orbital magnético en

## Capítulo 11

el plano del ligando tereftalato. Teniendo en cuenta que el valor de  $J$ , al menos la parte antiferromagnética es proporcional al cuadrado del solapamiento entre los orbitales magnéticos del ion metálico y los orbitales del ligando puente, es de esperar que en los compuestos la contribución antiferromagnética del orbital  $d_{x^2-y^2}$  de los complejos **22** y **23** sea cuatro veces la del complejo **19**. En realidad, por las razones que hemos comentado anteriormente esta relación sólo es del doble en el valor total de  $J$ .

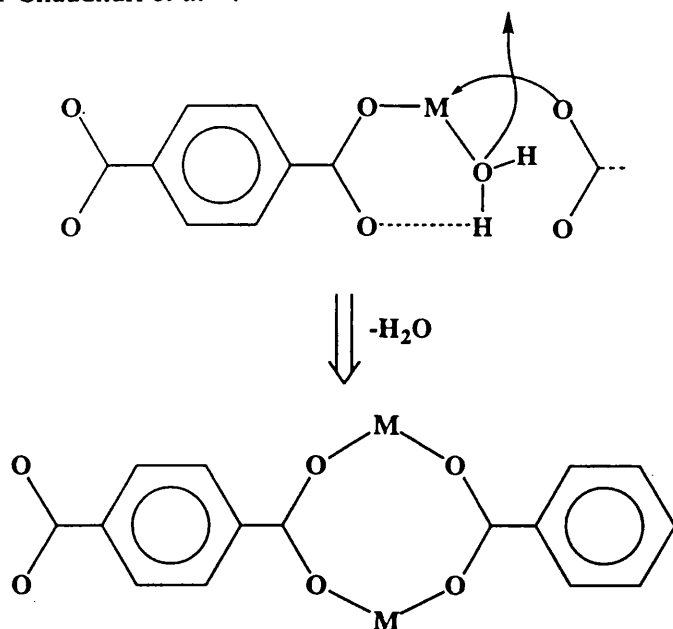
C) Entramos en una de las cuestiones más interesantes de este capítulo: el importante aumento en la magnitud del acoplamiento antiferromagnético al pasar del complejo **24** al **25**. El valor de la constante de intercambio en el compuesto **25** es muy similar a la del compuesto **26**<sup>17</sup>, el cual presenta un puente carboxilato (syn-syn), entre los iones  $Mn^{II}$ , responsable de la relativamente importante interacción magnética<sup>31-33</sup> (figura 11.9). Suele ser bastante común, y más aún en sistemas con grupos carboxilato, que la facilidad con que se pierden moléculas de agua de coordinación se debe a la asistencia del grupo carboxilato, el cual reemplaza la posición de coordinación del agua. Desde este punto de vista, el paso de **24** a **25** llevaría a una dimerización de los iones  $Mn^{II}$  por puente carboxilato en este último compuesto. Desafortunadamente, no conocemos la estructura molecular del complejo **25**, pero los datos de espectroscopía infrarroja de este compuesto, a nivel del carboxilato, son prácticamente idénticos a los del compuesto **26**. Ello sugiere que los compuestos **25** y **26** deben de poseer una estructura similar (figura 11.15). Ello explicaría las propiedades magnéticas del compuesto **25** (muy similares a las del compuesto **26**).

Es importante recalcar que el procedimiento habitual para realizar medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, implica hacer el vacío en la cámara en la que se encuentra la muestra y purgar con gas helio varias veces. Esto somete a vacío durante un cierto tiempo al producto a medir, el cual puede sufrir una parcial o total deshidratación, con los consiguientes cambios estructurales y magnéticos. El compuesto **24** es un claro ejemplo de este fenómeno. Cuando se midieron por primera vez las propiedades magnéticas de **24**, se obtuvo un importante acoplamiento antiferromagnético con un elevado porcentaje de impurezas paramagnéticas. Al repetir el estudio con otra muestra de **24** (debido a la elevada cantidad de impurezas monómeras), casualmente, nos dimos cuenta que el porcentaje de impurezas paramagnéticas, encontradas al evaluar los datos de susceptibilidad, era función del tiempo de exposición de la muestra al vacío. Ello fué un claro indicio de la existencia de un cambio estructural. El análisis termogravimétrico mostró la deshidratación de **24**. Las propiedades magnéticas de

## Capítulo 11

**24** se midieron sin realizar el vacío, y las de **25** se obtuvieron por dos vías: (1) después de calentar durante 1 hora el compuesto **24** (total formación de **25**), y (2), sometiendo a vacío al compuesto **24** durante 6 horas en el interior del criostato de la balanza magnética (temperatura ambiente). El comportamiento magnético de ambas muestras fué idéntico.

Curiosamente, el compuesto **24** presenta dos moléculas de agua de coordinación que forman puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno libre del grupo carboxilato al igual que el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{tmtacn})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>14</sup> y, como se supone para el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>15</sup> de la tabla 11.III. El caso es que estos dos compuestos presentan dos moléculas de agua coordinadas fáciles de eliminar (igual que en **24**) y, por tanto, son dos candidatos firmes para dar polímeros análogos a los de **26**. Los valores de la constante  $|J|$  encontrada para estos complejos son excesivamente grandes para esperar que la interacción magnética se dé a través del ligando tereftalato. En cambio, estos son más afines a los encontrados para los compuestos **25** y **26** y para compuestos en que la interacción entre iones cobre(II) se da a través de dos grupos carboxilato que adoptan una conformación syn-syn. Esto supone que la causa de la gran magnitud en la interacción antiferromagnética en estos compuestos no sea la propuesta por Chaudhuri *et al*<sup>15</sup>.



**Figura 11.15.** Esquema de polimerización por pérdida de moléculas de agua de compuestos de fórmula  $[\text{M}_2(\text{ta})\text{L}_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## Capítulo 11

Es evidente que esta hipótesis debería ser corroborada sintetizando el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{tmtacn})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ , obtenido por Chaudhuri *et al.*<sup>14</sup>, y realizar el estudio de sus propiedades magnéticas sin someterlo a vacío, así como realizar un estudio termogravimétrico del mismo. Desafortunadamente, este estudio no ha podido realizarse por no poder haber obtenido el dichoso producto de Chaudhuri *et al.* Sin embargo, nos gustaría dar una excusa para justificar nuestras "malas dotes" en síntesis. Hace algunos años, cuando quisimos obtener el ligando macrocíclico *tmtacn*, perdimos un tiempo precioso intentando reproducir la síntesis de dicho ligando, siguiendo la "receta" publicada por estos autores. Todo el esfuerzo fué inútil. La receta había sido publicada, no para facilitar la síntesis del ligando *tmtacn*, sino para desorientar al investigador interesado en dicha síntesis. Hace aproximadamente 1 año (la banda de Chaudhuri ya había publicado varios complejos polinucleares con este ligando), el profesor Wiegardt nos proporcionó la secreta y original receta (varias páginas en alemán). Con ella hemos podido obtener un poco de ligando *tmtacn*, pero no el correspondiente complejo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y tereftalato. La síntesis descrita para dicho complejo nos lleva, por ahora, a una mezcla de productos de naturaleza polímera.

Recientemente, Haase *et al.*<sup>34</sup> han llevado a cabo cálculos *ab initio* Møller-Plesset, basados en la teoría de perturbaciones, cuyos resultados están de acuerdo con los nuestros. Estos han calculado el valor de la constante J para uno de los compuestos problemáticos ( $[\text{Cu}_2(\text{tmtacn})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})](\text{ClO}_4)_2$ ). Los valores que obtiene se encuentran en el intervalo entre  $-0.085$  y  $0.057 \text{ cm}^{-1}$ . En definitiva, nosotros pensamos que los dos últimos compuestos de la tabla 11.III exhiben un acoplamiento magnético relativamente fuerte porque sufren el mismo fenómeno que el observado en los compuestos **24** y **25**: la pérdida de moléculas de agua coordinadas y la subsiguiente dimerización por el carboxilato en el proceso de vacío al que es sometido la muestra. De hecho, el alto porcentaje de impurezas paramagnéticas, que fueron detectadas por Chaudhuri *et al.*<sup>14</sup> en el estudio magnético del compuesto, pueden ser debidas a una deshidratación parcial de la muestra.

### 11.5. Estructura de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{isofalato})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27) y $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{ftalato})\text{Cl}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28).

Interesados en la influencia de la longitud del camino de intercambio en la interacción magnético, hemos sintetizado dinucleares de cobre(II) con ligandos puentes de la familia de tereftalato, que, debido a la posición relativa de los grupos carboxilatos en el anillo fenilo, tienen diferentes caminos de intercambio (ver



figura 11.16). De todos ellos el que proporciona un camino de intercambio menor es el ligando ftalato. Según esto deberíamos esperar que la interacción magnética disminuyese en el siguiente sentido<sup>35</sup>: ftalato, isoftalato y tereftalato. Para poder realizar este estudio hemos sintetizado dos compuestos de cobre(II) con los dos nuevos ligandos:  $[\text{Cu}_2(\text{bpca})_2(\text{isoftalato})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (27), y  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{ftalato})\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (28). Las estructuras moleculares de éstos se muestran en las figuras 11.17 y 11.18.

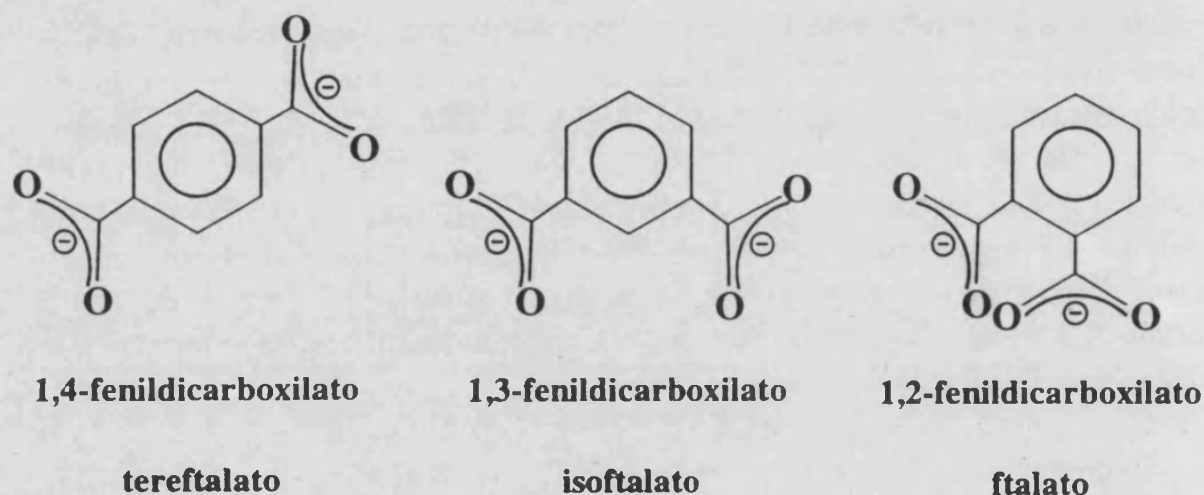


Figura 11.16. Ligandos puente de la familia de los fenildicarboxilatos.

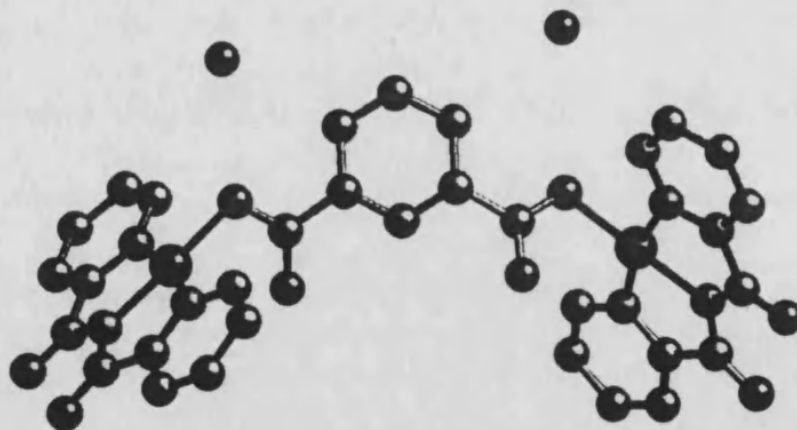


Figura 11.17. Estructura molecular del compuesto 27.

La estructura del complejo 27 consiste en una unidad dinuclear neutra de cobre(II) e isoftalato puente con el ligando tridentado bpca como ligando terminal. El ligando isoftalato actúa como bis(quelato) de forma asimétrica [las distancias de enlace Cu-O(1) y Cu-O(2) son 2.568 y 1.930 Å, respectivamente]. El átomo de cobre en este complejo exhibe una geometría distorsionada de pirámide de base cuadrada con los tres átomos de nitrógeno del ligando bpca y un átomo de oxígeno

del grupo carboxilato ocupando las posiciones ecuatoriales y otro oxígeno del carboxilato ocupando una posición axial.

La estructura del complejo **28** consiste en unidades dinucleares neutras de cobre(II), donde dos iones cobre(II) son unidos por el ligando ftalato y un cloruro y un ligando terpy, por átomo metálico, actúan como ligandos terminales. Además existen cuatro moléculas de agua de cristalización. Los entornos de los iones cobre(II) se pueden describir como una pirámide de base cuadrada distorsionada. Las posiciones de coordinación ecuatoriales son ocupadas por los nitrógenos del ligando terpy y un oxígeno del carboxilato, mientras que la posición axial la ocupa un cloruro.

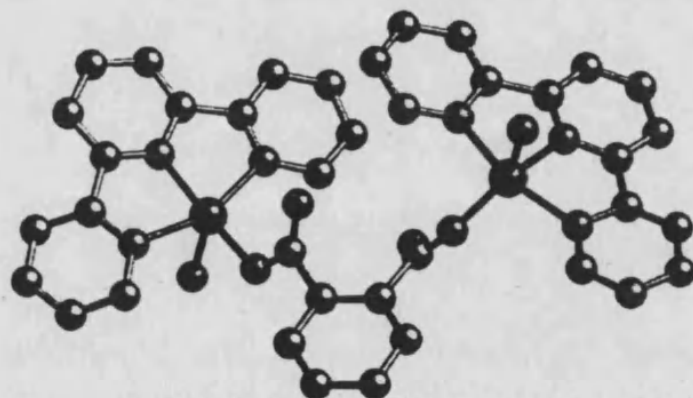


Figura 11.18. Estructura molecular del compuesto **28**.

Más información de estas estructuras se puede encontrar en el **artículo 17** del apéndice 6 (volumen II).

### 11.6. Propiedades magnéticas de **27** y **28**.

El comportamiento magnético de los compuestos **27** y **28**, en forma de  $\chi_{MT}$  vs  $T$ , se muestra en la figura 11.19. A 290K los valores de  $\chi_{MT}$  son 0.81 (**27**) y 0.84  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**28**), como se espera para dos iones cobre(II) que no interactúan. Estos valores permanecen constantes al enfriar las muestras, exhibiendo una ligera disminución a muy bajas temperaturas (los valores de  $\chi_{MT}$  son 0.806 (**27**, 4.2K) y 0.806  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**28**, 2.6K). Estos compuestos exhiben un comportamiento de casi ley de Curie con una ligera disminución en  $\chi_{MT}$  a bajas temperaturas, que puede ser atribuida a interacciones intra- y/o intermoleculares de naturaleza antiferromagnética.

Teniendo en cuenta la estructura dinuclear de los compuestos, hemos ajustados sus comportamientos magnéticos a la expresión de Bleaney-Bowers<sup>18</sup>.

Los resultados de los mejores ajustes son:  $J=-0.05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.08$  y  $R=7.3 \cdot 10^{-5}$  para 27 y  $J=-0.28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=2.11$  y  $R=5.0 \cdot 10^{-6}$  para 28.

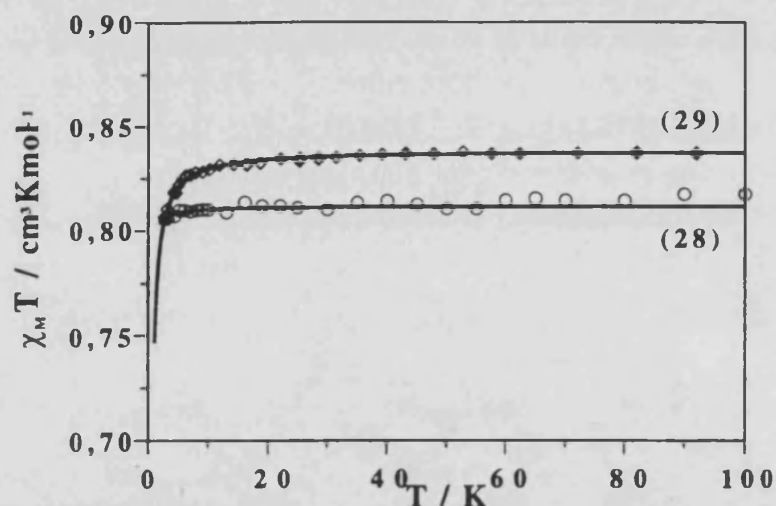


Figura 11.19. Comportamiento magnético en forma de  $\chi_M T$  vs T para los compuestos 27 y 28.

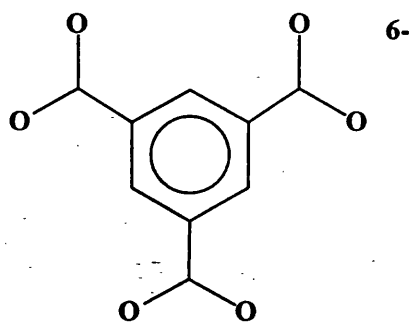
A la luz de estos resultados, podemos decir que los ligandos dicarboxilatos no son capaces de transmitir la interacción magnética entre iones metálicos, al menos de forma importante. Comparando nuestros resultados con los de complejos similares encontrados en la bibliografía encontramos que, en general, existe una concordancia. Tenemos que decir que los resultados del complejo 27 no se han podido comparar con ninguno de la bibliografía, puesto que este es el primer complejo de este tipo. Los compuestos con tereftalato ya los hemos estudiado en los apartados anteriores. Con respecto al compuesto 28, debemos comentar que sólo existen dos compuestos similares (con el ligando ftalato de puente):  $[\text{Cu}(\text{pip})_2(\text{ftalato})]_n$ <sup>36</sup> y  $[\text{Cu}_2(\text{dien})(\text{ftalato})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ <sup>37</sup>, donde pip y dien son los ligandos piperidina y dietilentriamina, respectivamente. En el primer compuesto, el grupo ftalato actúa como bis(quelato) asimétrico, llevando en este compuesto a una cadena de iones cobre(II) a lo largo del eje *c*. Los autores atribuyen la falta de interacción magnética en este compuesto a el débil solapamiento entre los orbitales magnéticos de los iones metálicos, ya que son casi paralelos. En el último compuesto, el ligando ftalato como un ligando monodentado a través de un grupo carboxilato, y como un bidentado asimétrico a través del otro carboxilato. Además, uno de los oxígenos del carboxilato quelante coordina a otro ion cobre(II) de modo monodentado, exhibiendo este carboxilato una conformación syn-anti. Esta característica estructural lleva a la formación de una cadena de iones cobre(II) con carboxilato como puente, donde existen fragmentos  $\text{Cu}(\text{dien}(\text{OCIO}_3))$  conectados a la cadena a través del otro carboxilato monodentado. Comúnmente, el grupo

## Capítulo 11

carboxilato coordinado en modo syn-anti proporciona interacciones de naturaleza ferromagnética, que sería el acoplamiento que los autores observan e incorrectamente asignaron al camino de interacción proporcionado por el ftalato.

### 11.7. Estructura y propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{trta})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ , (29).

En el mismo camino también iniciamos un estudio similar con el ligando puente 1,3,5-feniltricarboxilato, trta (esquema 11.I). En la figura 11.19 se muestra la estructura molecular del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{trta})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ , (29).



Esquema 11.I

La estructura del compuesto 29 consiste en unidades neutras dinucleares de cobre(II) unidos por dos ligandos trta. Existe un centro de inversión situado en el centro de la entidad dinuclear. El ligando trta posee un grupo carboxílico que, por el hecho de no estar desprotonado, no coordina a ningún ion metálico. Los otros dos grupos carboxilato actúan como ligandos monodentados. La geometría del entorno de coordinación de los iones metálicos es de pirámide de base cuadrada distorsionada. El plano basal de cada ion metálico está formado por 3 nitrógenos del ligando terpy (distancia Cu-N: 1.932, 2.034 y 2.051 Å) y un oxígeno de un grupo carboxilato (distancia Cu-O: 1.900 Å), mientras que la posición axial la ocupa un oxígeno de carboxilato del segundo ligando trta (distancia Cu-O: 2.18 Å). En un ligando puente trta un oxígeno de un carboxilato ocupa una posición ecuatorial del entorno de coordinación de un ion metálico y otro oxígeno del otro carboxilato ocupa la posición axial del segundo ion metálico. El plano medio del ligando trta se sitúa casi perpendicularmente al plano basal del ion metálico, del cual también forma parte el mismo ligando. Los planos basales de los iones metálicos son coplanares entre sí, al igual que ocurre entre los planos de los distintos ligandos trta. La distancia intermolecular más corta es de 7.898 Å y, la intramolecular, de 6.482 Å. La primera distancia es mayor que la observada en el compuesto 27

(7.451 Å), debido a que el compuesto **29** no es magnéticamente un dinuclear (una de las distancias Cu-O es muy larga). Existe un apilamiento por interacción  $\pi$  de los ligandos trta en la dirección  $(2/3a, b, 0)$ , existiendo una distancia entre los ligandos trta de 6.599 Å (la distancia mínima entre planos medios es de 2.850 Å). De la misma forma existe un apilamiento a lo largo del eje  $b$  por la existencia de interacciones  $\pi$  entre los ligandos terpy (separación de planos medios de dos ligandos terpy, 3.6 Å).

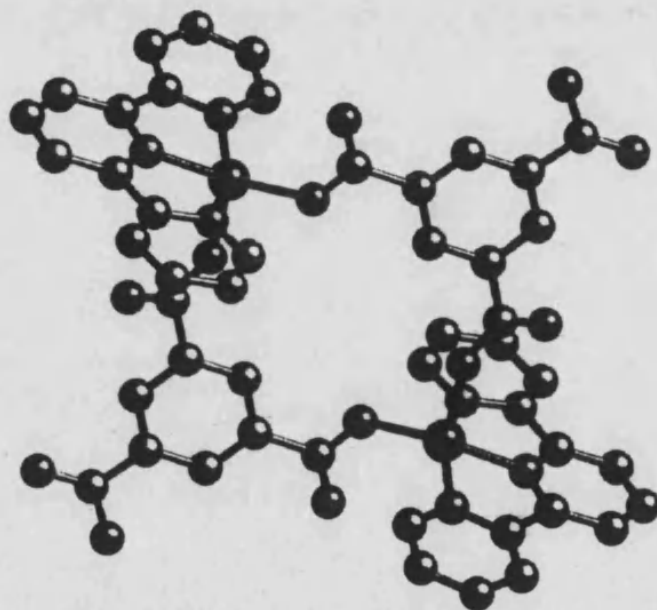


Figura 11.19. Estructura molecular del compuesto **29**.

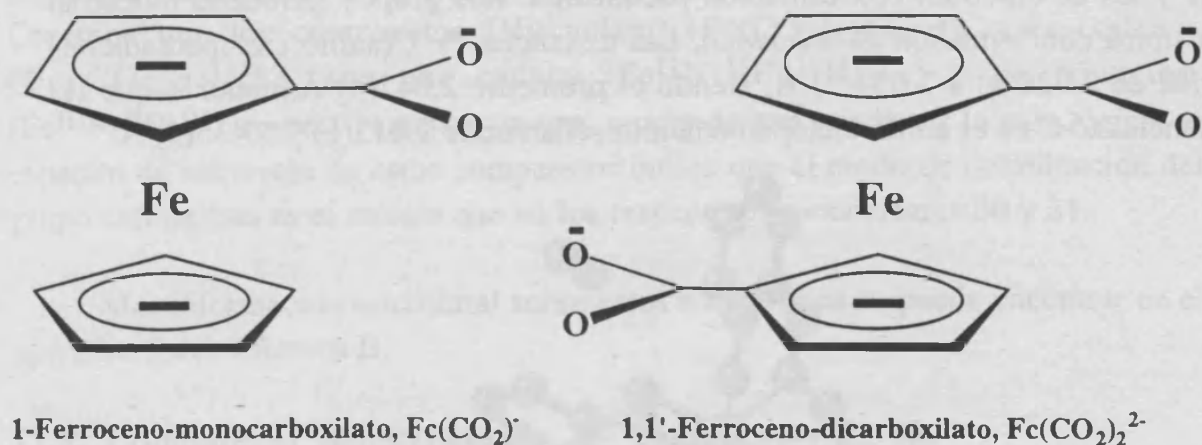
Según la estructura del compuesto **29**, éste debería comportarse magnéticamente como iones cobre(II) aislados. Esto es lo que se observa al realizar las medidas de susceptibilidad magnética. Este compuesto, por su estructura no nos sirve para poner de manifiesto la débil interacción que debe transmitir este tipo de ligandos dicarboxilatos.

Más información estructural sobre este compuesto se puede encontrar en el apéndice 5 del volumen II.

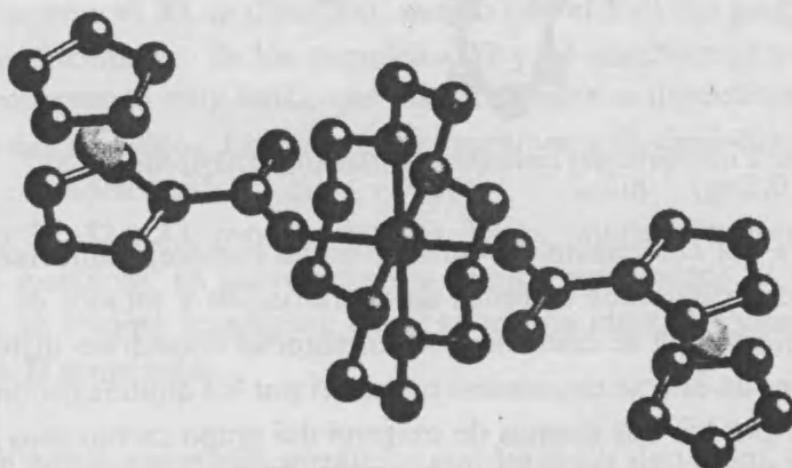
### 11.8. Estructura de los compuestos $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{FcCO}_2)_2]$ (**30**) y $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{FcCO}_2)] \cdot \text{MeOH}$ (**31**).

En el mismo camino, hemos intentado buscar interacciones magnéticas transmitidas por ligandos semejantes, aunque algo más complejos. Sintetizamos diversos compuestos con los ligandos 1-ferroceno-monocarboxilato y 1.1'-ferroceno-dicarboxilato,  $\text{FcCO}_2$  y  $\text{Fc}(\text{CO}_2)_2$ , respectivamente (esquema 11.II).

Con el primer ligando sintetizamos los siguientes mononucleares:  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{FcCO}_2)_2]$  (**30**) y  $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{FcCO}_2)] \cdot \text{MeOH}$  (**31**), donde el ligando cyclam es y el salen, . Las estructuras moleculares de estos dos compuestos aparecen en las figuras 11.20 y 11.21. También se han sintetizado con el ligando 1,1'-ferroceno-dicarboxilato el correspondiente compuesto unidimensional  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Fc}(\text{CO}_2)_2)_2]_n$  (**32**) y el trinuclear  $[\text{Fe}_2(\text{salen})_2(\text{Fc}(\text{CO}_2)_2)]$  (**33**).



Esquema 11.II



**Figura 11.20.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{FcCO}_2)_2]$ , **30**.

El compuesto **30** es un complejo trinuclear Fe(II)-Ni(II)-Fe(II) con el ion níquel(II) en un entorno de coordinación octaédrico. Las posiciones del plano basal están ocupadas por los átomos de nitrógeno del ligando cyclam y las dos apicales, por dos átomos de oxígeno de dos ligandos 1-ferroceno-monocarboxilato. Existe un centro de inversión situado en la posición ocupada por el átomo de níquel. Las distancias Ni-N(macrociclo) oscila entre 2.08 y 2.10 Å, valores esperados para un

ion níquel(II) magnético en un entorno octaédrico (recordemos que distancias Ni-N del orden de 1.95 ó 2.00 Å suelen ser las que presentan los compuestos con iones níquel(II) diamagnéticos). La distancia Ni-O es 2.110(2). La desviación mayor del ángulo ideal de un octaedro (90°) la encontramos en los ángulos N(1)-Ni(1)-N(2) y N(1)<sup>i</sup>-Ni(1)-N(2), (85.68(11) y 94.32(11), respectivamente). El ligando macrociclo adopta la conformación más estable: los anillos de 6 miembros en conformación de silla y los de cinco en conformación pseudosilla. Los grupos ferroceno muestran una típica conformación de sandwich. Las distancias Fe-C(anillo ciclopentadienil) varían de 2.028(4) a 2.054(3) Å, siendo el promedio 2.042(4) Å, mientras que las distancias C-C en el anillo ciclopentadienil oscilan entre 1.413(5) y 1.436(5) Å.

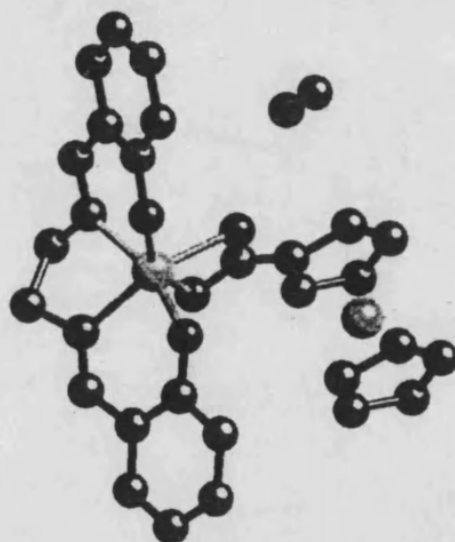


Figura 11.21. Estructura molecular del compuesto [Fe(salen)(FcCO<sub>2</sub>)]·MeOH, 31.

La estructura del compuesto **31** consiste en un complejo dinuclear con dos átomos de hierro con diferentes entornos de coordinación y estados de oxidación (II y III). El ion hierro(III) se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado, donde las posiciones de éste se encuentran ocupadas por los átomos dadores ONNO del ligando salen y por los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilato bidentado simétrico del ligando 1-ferroceno-monocarboxilato. El ligando salen puede actuar como un ligando plano cuadrado, sin embargo, en el presente compuesto, la presencia del ligando derivado de ferroceno fuerza al salen a tomar la conformación de paraguas o doblada. Este tipo de conformación aparece en compuestos como Fe(salen)acac y Fe(salen)(NO<sub>3</sub>), donde el segundo ligando (acetilacetato o nitrato) actúa como bidentado. Factores estéricos, por la presencia de los voluminosos grupos ferroceno, no parecen ser importantes, ya que no inducen a que el ligando salen coordine como bis(bidentado). La geometría alrededor del ion hierro(III) es irregular, mostrando ángulos de enlace bastante

## Capítulo 11

lejanos del ideal,  $90^\circ$ , [60.7(2), 76.5(2) Å para O(11)-Fe(2)-O(1) y N(3)-Fe(2)-N(2), respectivamente]. Las distancias Fe-O(salen) (1.900(4), 1.906(4) Å) son más cortas que las correspondientes Fe-O(1-ferroceno-monocarboxilato) (2.099(4), 2.188(4) Å).

Desgraciadamente, no se han podido obtener monocristales del tamaño adecuado para resolver las estructuras cristalinas de los compuestos **32** y **33**. Creemos que los compuestos [Ni(cyclam) (Fc(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, **32**, y Fe<sub>2</sub>(salen)<sub>2</sub> (Fc(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), **33**, son una cadena (Fe<sup>II</sup>Ni<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>Ni<sup>II</sup>..) y un trinuclear (Fe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>), respectivamente, ya que, aparte de que pueda ser lo más lógico, el espectro de infrarrojo de estos compuestos indica que el modo de coordinación del grupo carboxilato es el mismo que en los respectivos mononucleares **30** y **31**.

Más información estructural sobre estos compuestos se puede encontrar en el apéndice 5 del volumen II.

### 11.9. Propiedades magnéticas de los compuestos 31-33.

En la figura 11.22 se muestra las curvas de  $\chi_{MT}$  vs T de los compuestos **31**, **32** y **33**. Magnéticamente, en realidad, los complejos **30** y **31** son mononucleares, el **32**, un polímero y el **33** un dinuclear, puesto que el Fe<sup>II</sup> del grupo ferroceno no es activo magnéticamente. En los complejos **32** y **33** observamos una disminución de  $\chi_{MT}$  a temperaturas muy bajas, que son atribuidas al desdoblamiento a campo nulo de los iones metálicos. Los valores del parámetro de desdoblamiento a campo nulo, D, encontrados son  $-3.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $g=1.99$ ),  $-7.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $g=2.01$ ) y  $-4.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $g=1.96$ ) para **31**, **32** y **33**, respectivamente. Estos valores son normales para este tipo de iones metálicos. Es interesante ver que los compuestos **31** y **33**, ambos de hierro(III) en un entorno octaédrico, y que se supone idéntico, poseen unos valores del parámetro D semejantes.

Existen pocos complejos metálicos con ligandos derivados del ferroceno y, aún menos, con los ligandos que hemos tomado nosotros. Por lo tanto, es de esperar que existan pocos datos sobre propiedades magnéticas de complejos de este tipo. Hendrickson *et al*<sup>38</sup> estudiaron el compuesto [Ti<sub>2</sub>(Cp)<sub>4</sub>(Fc(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], donde Cp representa al ion ciclopentadienilo. Este presentaba un muy débil acoplamiento antiferromagnético entre los iones metálicos ( $J=-0.8 \text{ cm}^{-1}$ ). En cambio, en los compuestos (**31-33**) no existe ninguna interacción magnética. Luego, este tipo de ligandos tan extensos son pésimos transmisores de la interacción.



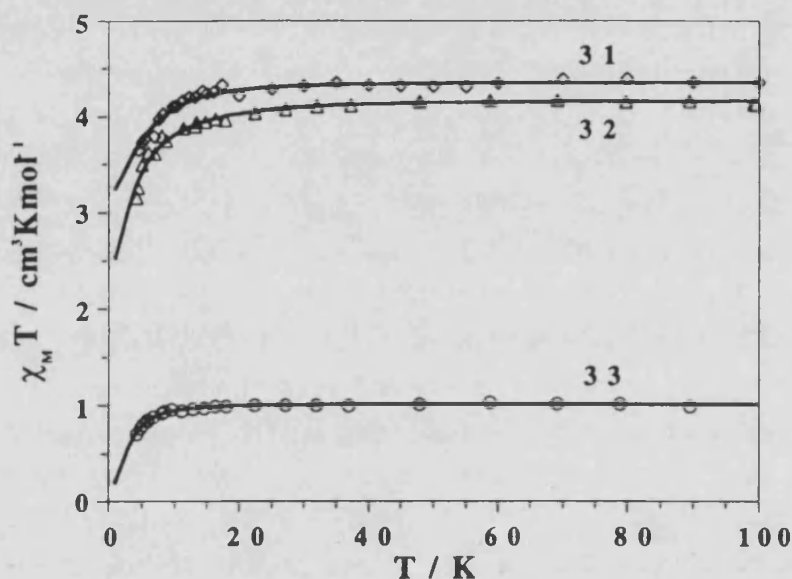


Figura 11.22. Curvas de  $\chi_M T$  vs  $T$  de los compuestos 31, 32 y 33. En el compuesto 33, los valores de  $\chi_M T$  representados son por un ion hierro(III).

### 11.10. Consideración final.

El otro punto de interés que tenía para nosotros este tipo de ligandos es la posible utilización para transmitir la interacción magnética mediante un mecanismo de polarización de espín en sistemas  $\pi$ .

De los ligandos tereftalato, isoftalato y ftalato, únicamente el isoftalato es el indicado para transmitir interacciones ferromagnéticas, según el mecanismo de polarización de espín, ya que proporcionan un número impar de átomos conformando el camino de intercambio. Si analizamos el diagrama de formación de los SOMO's correspondientes a los orbitales  $d_{xz}$  de un complejo homodinuclear (ver figura 11.23) observamos que este tipo de ligandos, al igual que otros semejantes que vimos en el capítulo 10, no permiten que el mecanismo SP sea eficaz, ya que los SOMO's no tienen carácter no enlazante y existe un solapamiento no nulo entre los orbitales del ligando y los  $d_{xz}$  de los iones metálicos, siendo los primeros, además, de energía diferentes por sus diferentes contribuciones enlazantes y antienlazantes. El que el valor de  $\Delta_{xz}$  sea pequeño no nos debe convencer de posibles interacciones ferromagnéticas en estos complejos, ya que únicamente indican que las interacciones en estos son débiles, tal y como hemos visto a lo largo de este capítulo. Por lo tanto, concluimos que no es ni siquiera tan sencillo encontrar un sistema inorgánico en el que el mecanismo SP se muestre como responsable del comportamiento magnético de los complejos inorgánicos.

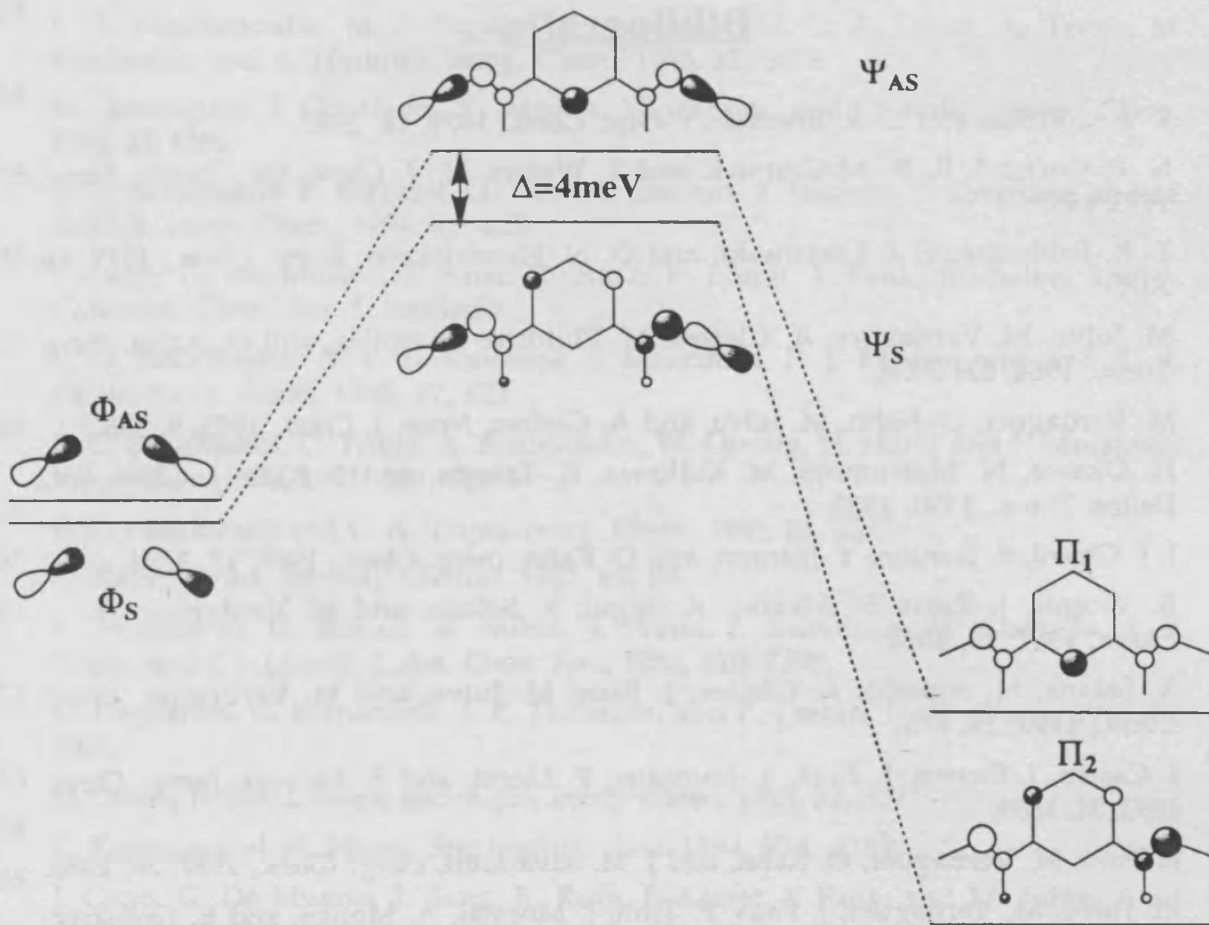


Figura 11.23. Diagrama de formación de los SOMO's ( $d_{xz}$ ) de un homodinuclear con isoftalato como ligando puente.

## Capítulo 11

### Bibliografía

- 1 R. E. Coffman and G. R. Buettner, *J. Phys. Chem.*, 1979, **18**, 2387.
- 2 N. F. Curtis, I. R. N. McCormick, and T. Waters, N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 1537.
- 3 T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1077.
- 4 M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.
- 5 M. Verdaguer, O. Kahn, M. Julve, and A. Gleizes, *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 325.
- 6 H. Okawa, N. Matsumoto, M. Koikawa, K. Takeda, and S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1383.
- 7 J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3034.
- 8 R. Vicente, J. Ribas, S. Alvarez, A. Seguí, X. Solans, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4004.
- 9 X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 775.
- 10 I. Castro, J. Sletten, J. Faus, Y. Journaux, F. Lloret, and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1889.
- 11 F. Tinti, M. Verdaguer, O. Kahn, and J. M. Savariault, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2380.
- 12 M. Julve, M. Verdaguer, J. Faus, F. Tinti, J. Moratal, A. Monge, and E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 3520.
- 13 T. R. Felthouse, T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, H. S. Shieh, and M. R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 8201.
- 14 P. Chaudhuri, K. Odr, K. Wiegardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, and J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3657.
- 15 K. S. Bürger, P. Chaudhuri, K. Wiegardt, and B. Nuber, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 583.
- 16 Z. L. Deng, J. Shi, Z. H. Jiang, D. Z. Liao, S. P. Yan, G. L. Wang, H. G. Wang, and R. J. Wang, *Polyhedron*, 1992, **11**, 885.
- 17 J. Cano, G. De Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3465.
- 18 B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 1952, **214**, 451.
- 19 M. E. Lines, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 2977.
- 20 E. Coronado, M. Drillon, P. R. Nugteren, L. J. de Jomgh, and D. Beltrán, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3907.
- 21 G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, and A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1175.
- 22 E. G. Bakalbassis, J. Mrozinski, and C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3684.

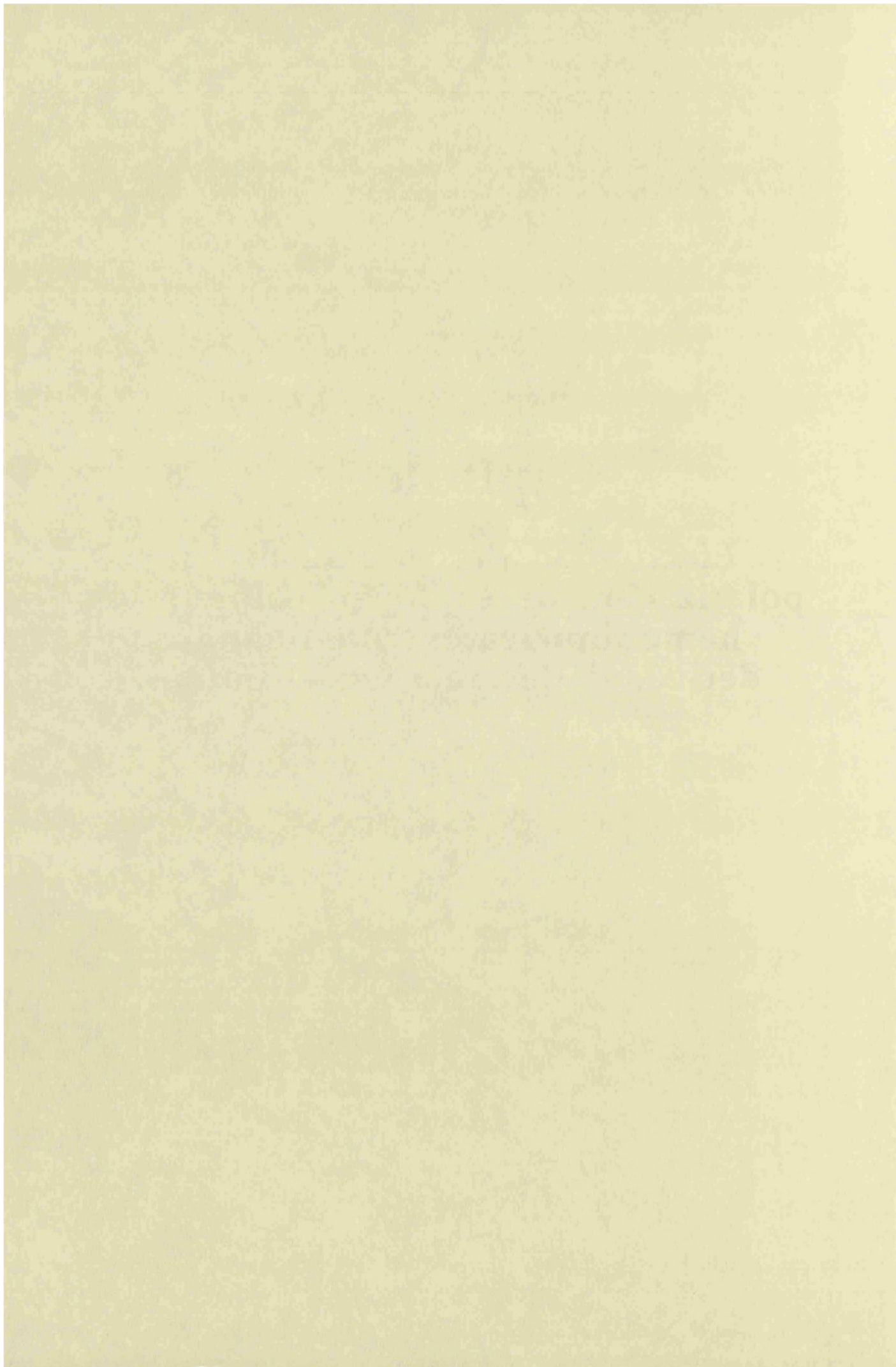
## Capítulo 11

- 233 C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, A. Terzis, M. Mentzafos, and A. Hountas, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5433.
- 244 M. Verdaguer, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4291.
- 255 E. G. Bakalbassis, P. Bergerat, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeannin, Y. Dromzee, and M. Guillot, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 625.
- 266 J. Cano, G. De Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, and A. Caneschi, *Chem. Eur. J.*, enviado.
- 277 E. G. Bakalbassis, A. P. Bozopoulos, J. Mrozinski, P. J. Rentzaperis, and C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 529.
- 288 E. G. Bakalbassis, C. Tsipis, A. Bozopoulos, W. Dreisig, H. Hartl, and J. Mrozinski, *Inorg. Chim. Acta*, 1991, **186**, 113.
- 299 E. G. Bakalbassis and C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4231.
- 300 O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)*, 1987, **68**, 89.
- 311 K. Wiegardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, and J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7398.
- 32 D. Deguenon, G. Bernardelli, J. P. Tuchages, and P. Castan, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3031.
- 33 H. Oshio, E. Ino, I. Mogi, and T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5697.
- 34 C. Erasmus and W. Haase, *Spectrochim. Acta*, 1994, **50A**, 2189.
- 35 J. Cano, G. De Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, and M. Julve, *Anal. Quím.*, enviado.
- 36 E. G. Bakalbassis and A. Terzis, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **218**, 167.
- 37 S. K. Shakhathreh, E. G. Bakalbassis, I. Brüdgam, H. Hartl, J. Mrozinski, and C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2801.
- 38 D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1979, **19**, 15.
- 39 O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834, y referencias.



# Capítulo 12

Efectividad del mecanismo de polarización de espín en compuestos homodinucleares con ligandos derivados de meta-fenildiiminas.



### 12.1. Introducción.

El trabajo que comentaremos en este capítulo surge de una colaboración con el profesor Mederos y miembros de su grupo de investigación (Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, Tenerife). Si queremos tener interacciones ferromagnéticas inducidas por el posible mecanismo de McConnell con ligandos derivados de un fenilo, deberemos de tomar un ligando que tenga los sustituyentes del fenilo por los cuales se coordinan los iones metálicos en posición meta, de modo que así exista un número impar de átomos conformando el camino de intercambio magnético. Ligandos de este pueden ser los de la familia meta-fenildiiminas (ver figura 12.1).

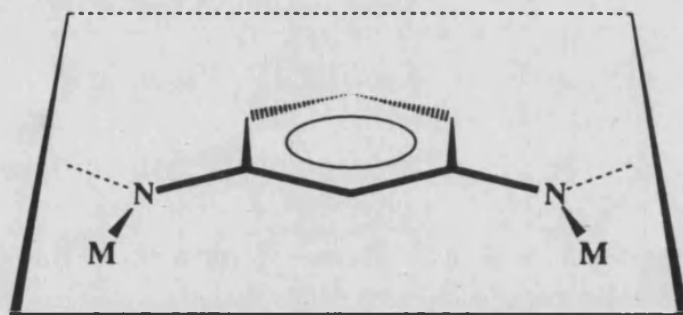
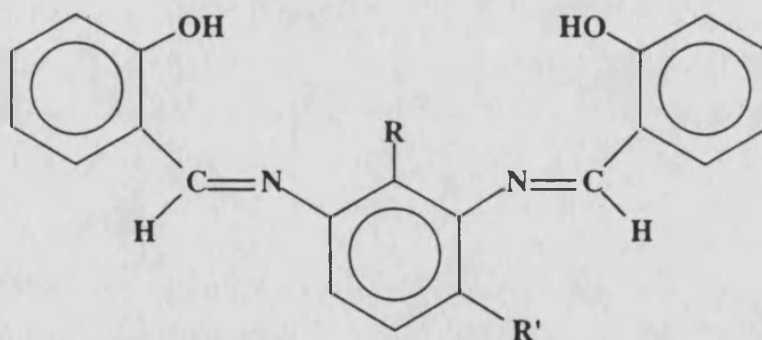


Figura 12.1. Esquema estructural de homodinucleares con meta-fenildiiminas como ligandos puente.



- |              |   |                |
|--------------|---|----------------|
| R= H; R'= H  | → | sal-m-phen     |
| R= H; R'= Me | → | sal-2,4-toluen |
| R= Me; R'= H | → | sal-2,6-toluen |

Figura 12.2. Ligandos utilizados en la síntesis de los complejos homodinucleares.

Este tipo de ligandos dará una estructura central de camino de intercambio similar a la que presenta el compuesto de hierro(III) y un ligando derivado del resorcinol, **a**, sintetizado por Oshio<sup>1</sup> y que presenta una interacción ferromagnética entre los iones hierro(III), tal como se mostró en el capítulo 10. En dicho capítulo



comentamos que los compuestos orgánicos equivalentes y los cálculos sobre ellos indicaban que la interacción magnética, en este tipo de geometría molecular, era de carácter antiferromagnético. Ahora tenemos que desvelar si la duda sobre la naturaleza de las propiedades magnéticas del compuesto de Oshio era fundada o no. Para ello hemos llevado a cabo la síntesis de homodinucleares de cobre(II), níquel(II) y cobalto(II) con los ligandos indicados en la figura 12.2.

### 12.2. Estructura molecular de $[\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2]\cdot\text{CHCl}_3$ (34).

La estructura molecular del compuesto  $[\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2]\cdot\text{CHCl}_3$  (34) consiste en una unidad dinuclear centrosimétrica con los centros metálicos conectados por dos grupos m-fenildiiminas<sup>2</sup>. El entorno de coordinación del ion cobalto(II) es tetraédrico ligeramente distorsionado, como así muestra el ángulo formado entre el plano OCoO y el plano NCoN, que es de 88.2°. El compuesto de cobre(II) con el mismo ligando<sup>3</sup>, sintetizado y caracterizado por Bear et al. y Jeter et al., presenta una distorsión mucho mayor del entorno tetraédrico del entorno metálico, correspondiéndole un valor de 43.6° para el mismo ángulo. Este achatamiento del tetraédro de entorno de coordinación en los complejos de cobre(II) es habitual debido al efecto Jahn-Teller<sup>4</sup>.

En el complejo de cobalto, cada anillo fenilo del puente forma un ángulo dihedro de 57.1° y 59.4° con los dos residuos quelato a los que están unidos. Estos anillos son paralelos entre ellos, siendo la distancia interplanar de 3.717 Å. Esta distancia es mayor en el complejo de cobre, 3.05 Å, debido a que la repulsión estérica entre los dos grupos del puente es menor. Por ello el complejo de cobalto está menos distorsionado.

Las distancias de enlace encontradas en el complejo de cobalto (Co-O y Co-N, 1.907 y 2.018 Å (promedio), respectivamente) son similares a las que presenta el complejo de cobre (Cu-O y Cu-N, 1.90 y 1.97 Å (promedio), respectivamente). Mientras que los complejos con ligandos meta- son generalmente dinucleares, los complejos con ligandos orto-, debido a la gran proximidad de los átomos de nitrógeno, son mayoritariamente mononucleares. Así el complejo  $\text{Co}_2(\text{sal-o-phen})_2$  es un mononuclear con un entorno de coordinación plano cuadrado para el átomo de cobalto, donde las distancias promedio encontradas son 1.87 y 1.84 Å para los enlaces Co-N y Co-O, respectivamente. Estas distancias son más cortas que las correspondientes al complejo  $[\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2]\cdot\text{CHCl}_3$ .

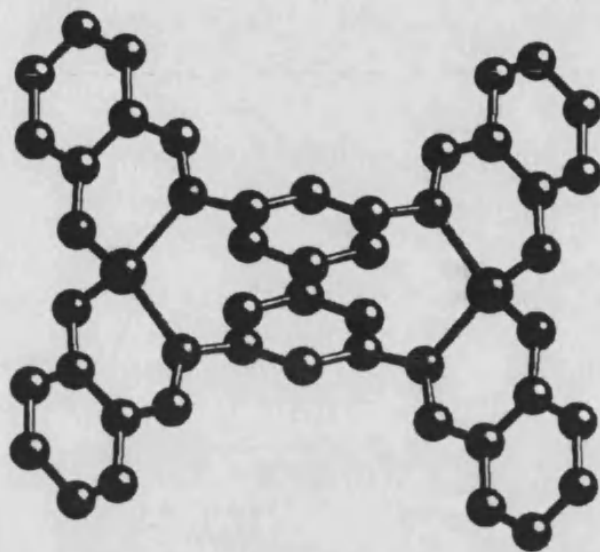


Figura 12.3. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Co}_2(\text{sal-m-phen})_2] \cdot \text{CHCl}_3$ . Se ha omitido la molécula de cloroformo para mayor claridad en la estructura.

En el artículo 15 del apéndice 6 (volumen II) se facilita más información estructural y en el apéndice 4 (pág. 9 del volumen II) las síntesis de los compuestos.

### 12.3. Propiedades magnéticas de 34 a 41.

Las propiedades magnéticas de los distintos complejos en forma de  $\chi_M$ , para los de níquel(II), o  $\chi_{MT}$ , para los de cobre(II) y cobalto(II), respecto a la temperatura se muestran en las figuras 12.4 a 12.6.

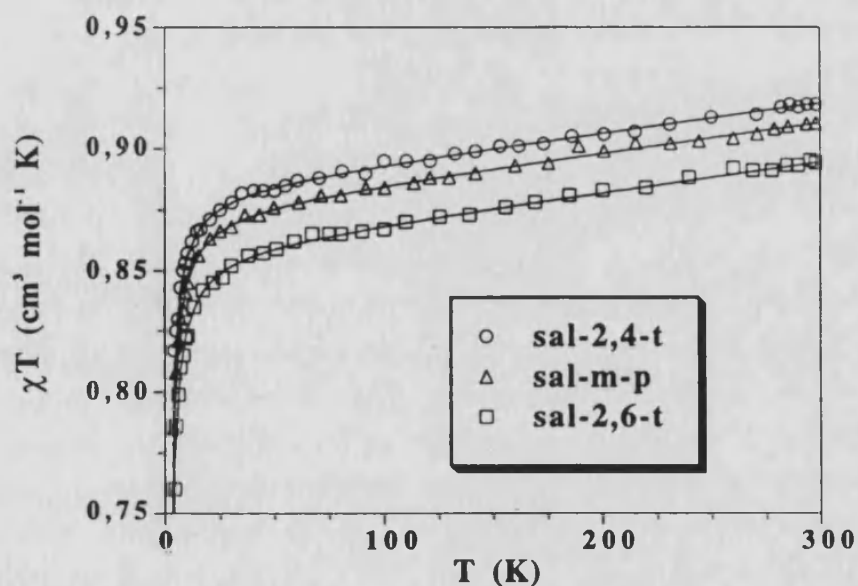


Figura 12.4. Curvas  $\chi_{MT}$  vs T para los compuestos homodinucleares de cobre(II).

Los valores de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente en todos los casos corresponde al valor esperado para dos iones no acoplados que se encuentran en un entorno tetraédrico. Estos valores disminuyen gradualmente hasta 50K, mostrando una disminución brusca de estos a temperaturas más bajas. Este comportamiento es característico de la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas intramoleculares. Esto se manifiesta en que las curvas de susceptibilidad muestren un máximo a 8K en los complejos de níquel(II) y en que no sea observado para los complejos de cobre(II) y cobalto(II) a temperaturas superiores a 4.3K.

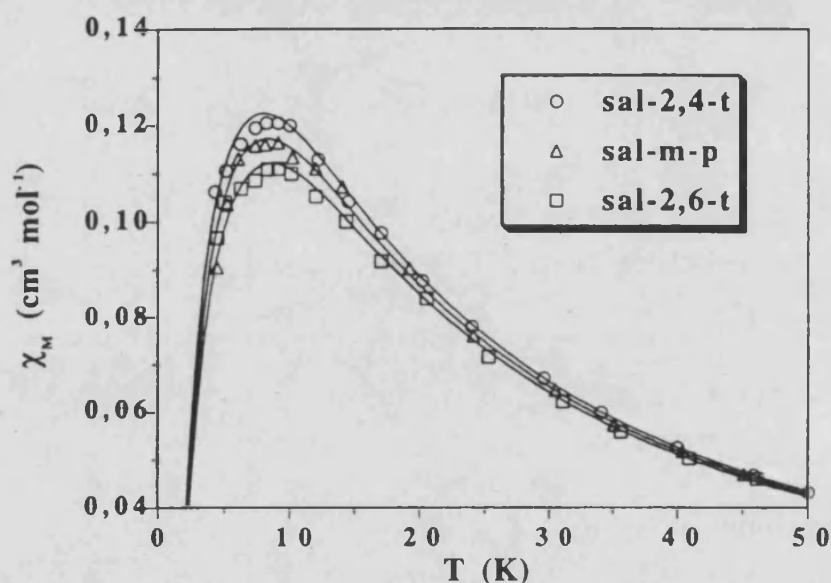


Figura 12.5. Curvas  $\chi_M$  vs T para los compuestos homodinucleares de níquel(II).

Para el ajuste de los datos experimentales hemos considerado un hamiltoniano de interacción de espín isotrópico para los dinucleares de cobalto(II), ya que el ion metálico, al encontrarse en un entorno tetraédrico, posee un estado fundamental,  $^4A_2$  no degenerado orbitalmente. En cambio, por la misma razón, no ocurre lo mismo con los iones cobre(II) y níquel(II) cuyos estados fundamentales son  $^2T_2$  y  $^3T_1$ , respectivamente. Sin embargo, las distorsiones en la simetría tetraédrica de estos iones provoca una significativa disminución del momento orbital de los estados tripletes orbitales, con lo que podemos utilizar la fórmula de espín-sólo como correcta. Para los complejos de níquel(II) y cobalto(II) se ha introducido un término en el hamiltoniano que da cuenta del desdoblamiento a campo nulo de los microestados<sup>5,6</sup>. Los valores de los parámetros utilizados en el ajuste se muestran en la tabla 12.I. Los correspondientes a los complejos de cobalto(II) se han obtenido sin considerar el efecto del desdoblamiento a campo nulo, puesto que se observó que este parámetro era muy pequeño y no afectaba a los valores del factor g y de la constante J.

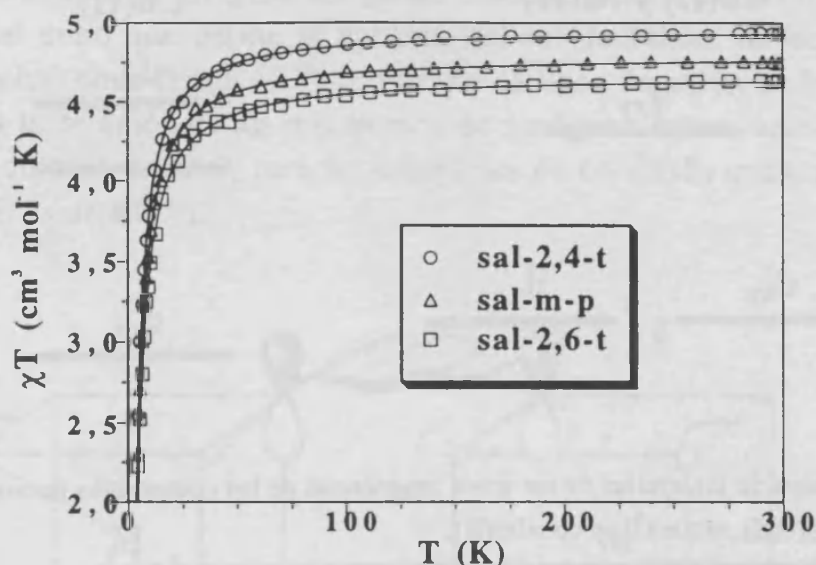
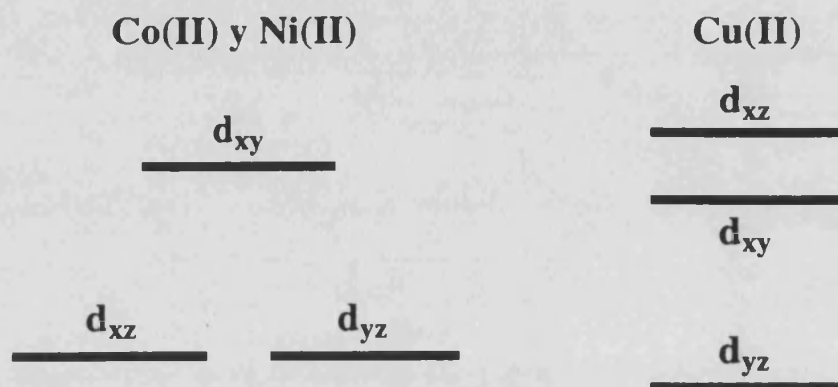


Figura 12.6. Curvas  $\chi_{MT}$  vs T para los compuestos homodinucleares de cobalto(II).

#### 12.4. Discusión de las propiedades magnéticas.

Es en este momento cuando debemos dar respuesta a dos cuestiones: ¿cuál es la causa que induce la variación observada del acoplamiento magnéticos con la naturaleza de los iones metálicos?, y, ya que las interacciones magnéticas observadas son de carácter antiferromagnético, ¿es efectivo el mecanismo de polarización de espín o McConnell?

Abordemos la primera cuestión. Es poco habitual el estudio de acoplamientos magnéticos entre centros paramagnéticos en entornos tetraédricos<sup>7,8</sup>. En esta situación los orbitales magnéticos de los iones cobre(II), níquel(II) y cobalto(II) son de simetría  $t_2$  y, por tanto, la interacción  $\pi$  con los ligandos puede ser de gran importancia. Los orbitales moleculares ocupados de energía superior (HOMO's) de los ligandos meta-fenildiimina son de simetría  $\pi$ . Eligiendo adecuadamente los ejes de referencia (ver figura 12.7), uno puede observar que el solapamiento entre los orbitales  $d_{xy}$  y los HOMO's  $\pi$  del ligando puente es mayor que el asociado con los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ . De este modo, los orbitales  $t_2$  del metal se dispondrán, energéticamente, del siguiente modo:



**Tabla 12.I.** Resultados de los ajustes de los datos magnéticos de los compuestos homodinucleares de cobre(II), níquel(II) y cobalto(II).

Ligando	Metal	-J y (D)/cm <sup>-1</sup>	g	R'	-n <sup>2</sup> J
<b>sal-2,4-toluen</b>	<b>Cu</b>	0.9	2.17	8.4	0.9
	<b>Ni</b>	2.7 (1.2)	2.20	8.7	10.8
	<b>Co</b>	1.2	2.30	4.1	10.8
<b>sal-m-phen</b>	<b>Cu<sup>a</sup></b>	1.0	2.16	5.1	1.0
	<b>Ni</b>	2.8 (0.8)	2.19	5.8	11.2
		3.2 (0.7) <sup>b</sup>	2.36 <sup>b</sup>	---	12.8 <sup>b</sup>
	<b>Co</b>	1.3	2.26	5.1	11.7
<b>sal-2.6-toluen</b>	<b>Cu</b>	1.1	2.14	6.2	1.1
	<b>Ni</b>	2.9 (1.0)	2.18	3.1	11.6
	<b>Co</b>	1.4	2.23	2.0	12.6

<sup>a</sup> Valores tomados de la referencia (7). <sup>b</sup> Valores para el derivado trihidrato de [Ni<sub>2</sub>(sal-m-phen)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O de la referencia (8). En la tercera columna se proporcionan entre paraéntesis los valores de la constante de desdoblamiento a campo nulo, D. R'=R\*10<sup>-5</sup>.

En este sentido, las configuraciones de los complejos de Ni<sup>II</sup> y Co<sup>II</sup> serán: (e)<sup>4</sup>(d<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub>)<sup>3</sup>(d<sub>xy</sub>)<sup>1</sup> y (e)<sup>4</sup>(d<sub>xz</sub>,d<sub>yz</sub>)<sup>2</sup>(d<sub>xy</sub>)<sup>1</sup>, respectivamente. El orbital magnético d<sub>xy</sub> será el principal responsable de la interacción<sup>9</sup>. En los complejos de cobre(II) aparece una distorsión del entorno tetraédrico del ion metálico consistente en

desplazar los átomos de oxígeno del grupo fenolato para situarlos en el centro de una arista del cubo que define el entorno del ion metálico, tal como se indica mediante flechas en la figura 12.7, con lo que la línea de unión de los dos átomos de oxígeno y la de unión de los dos átomos de nitrógeno forma, aproximadamente,  $45^\circ$  (ángulo diedro de  $43.6^\circ$  para los complejos de cobre(II), mientras que para el de cobalto(II) es de  $88.2^\circ$ ).

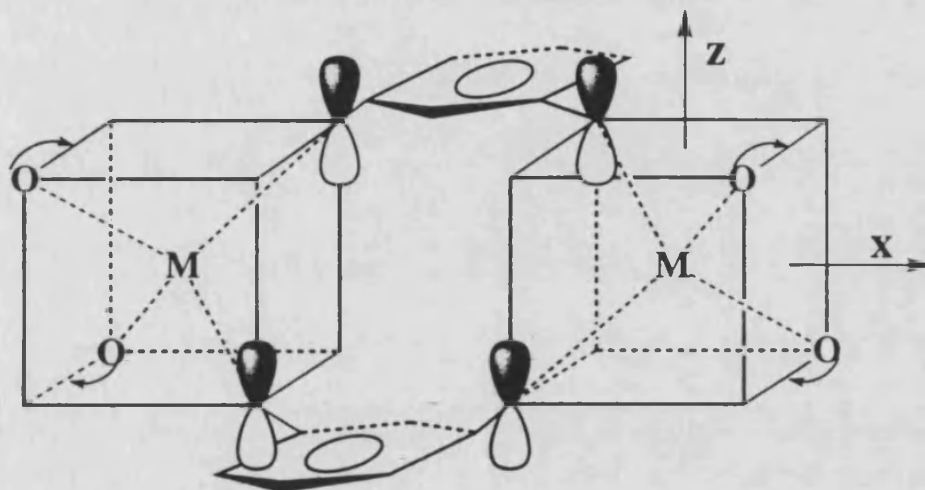


Figura 12.7. Esquema del cambio estructural entre los complejos de cobalto(II) y los de cobre(II) (ver texto).

Esta distorsión en los complejos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  provoca que exista una mayor interacción entre el orbital  $d_{xz}$  y los átomos de oxígeno de los grupos fenolatos, de forma que este orbital se desestabiliza energéticamente. De este modo, la configuración electrónica de los complejos de cobre(II) es  $(e)^4(d_{yz})^2(d_{xy})^2(d_{xz})^1$ ; pasando el orbital  $d_{xz}$  a ser el magnético en estos complejos. Por lo tanto, debido a que el orbital  $d_{xz}$  implique interacciones más débiles que el  $d_{xy}$ , es de esperar que la interacción en los complejos de cobre(II) sea bastante más débil que en los de níquel(II) y cobalto(II).

Realizando, como en el capítulo anterior, una descomposición de la constante  $J$  en función de los diferentes términos<sup>10</sup> proporcionados por los distintos orbitales magnéticos y despreciando los términos ferromagnéticos,  $\mu \neq \nu$ , (estos decaen rápidamente al aumentar la extensión del ligando puente<sup>11</sup>) llegamos a las siguientes relaciones:

$$J_{\text{CoCo}} \approx \frac{1}{9} [J_{xy,xy} + J_{xz,xz} + J_{yz,yz}] = -1.3 \text{ cm}^{-1} \quad (12.1)$$

$$J_{NiNi} = \frac{1}{4} \left[ J_{xy,xy} + \frac{1}{2} (J_{xz,xz} + J_{yz,yz}) \right] = -2.9 \text{cm}^{-1} \quad (12.2)$$

$$J_{CuCu} = J_{xz,xz} = -1 \text{cm}^{-1} \quad (12.3)$$

Como hemos señalado anteriormente, podemos establecer que  $J_{xy,xy} \gg J_{xz,xz} \sim J_{yz,yz}$  y, en consecuencia, llegamos a que:

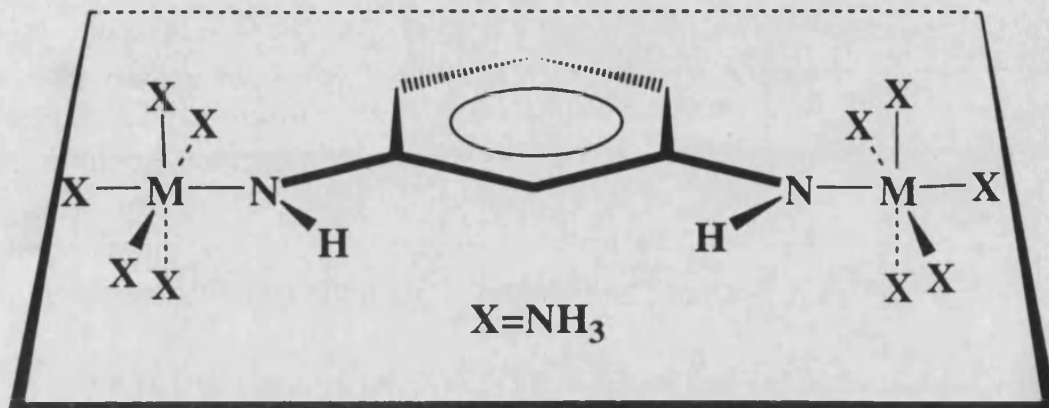
$$9J_{CoCo} \approx J_{xy,xy} \approx -11.7 \text{cm}^{-1} \quad (12.4)$$

$$4J_{NiNi} \approx J_{xy,xy} \approx -11.6 \text{cm}^{-1} \quad (12.5)$$

$$J_{CuCu} \approx J_{xz,xz} \approx -1 \text{cm}^{-1} \quad (12.6)$$

lo cual está de acuerdo con las conclusiones teóricas y experimentales a las que habíamos llegado. El valor de  $J_{xz,xz}$  para los complejos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  debe de ser mayor que el correspondiente a los de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$  ya que en el primero, por el hecho de que los átomos de oxígeno fenolato apuntan al orbital  $dxz$ , este sufre una mayor hibridación más, deslocalizando mejor la densidad electrónica sobre los átomos de nitrógeno imina del puente.

Con esto hemos llegado a que cualquier interacción, incluso la  $J_{xz,xz}$ , son de naturaleza antiferromagnética, lo cual implica que el mecanismo de McConell no es efectivo en estos casos, en concordancia con las previsiones teóricas. Al igual que hicimos para los sistemas orgánicos, hemos realizado cálculos HE para comprender los resultados obtenidos<sup>12,13</sup>. Para ello hemos escogido el modelo dinuclear de manganeso<sup>II</sup> en un entorno de coordinación octaédrico y analizado únicamente la vía  $\pi$  de intercambio (ver esquema 12.I). En el diagrama de la figura 12.8 se muestra que, por las mismas razones que aducimos en el capítulo 10, los únicos orbitales adecuados para validar el mecanismo de McConell llevan a una interacción antiferromagnética, al contrario de lo que se debería esperar aplicando las reglas de alternancia de espines  $\alpha$  y  $\beta$ .



Esquema 12.I

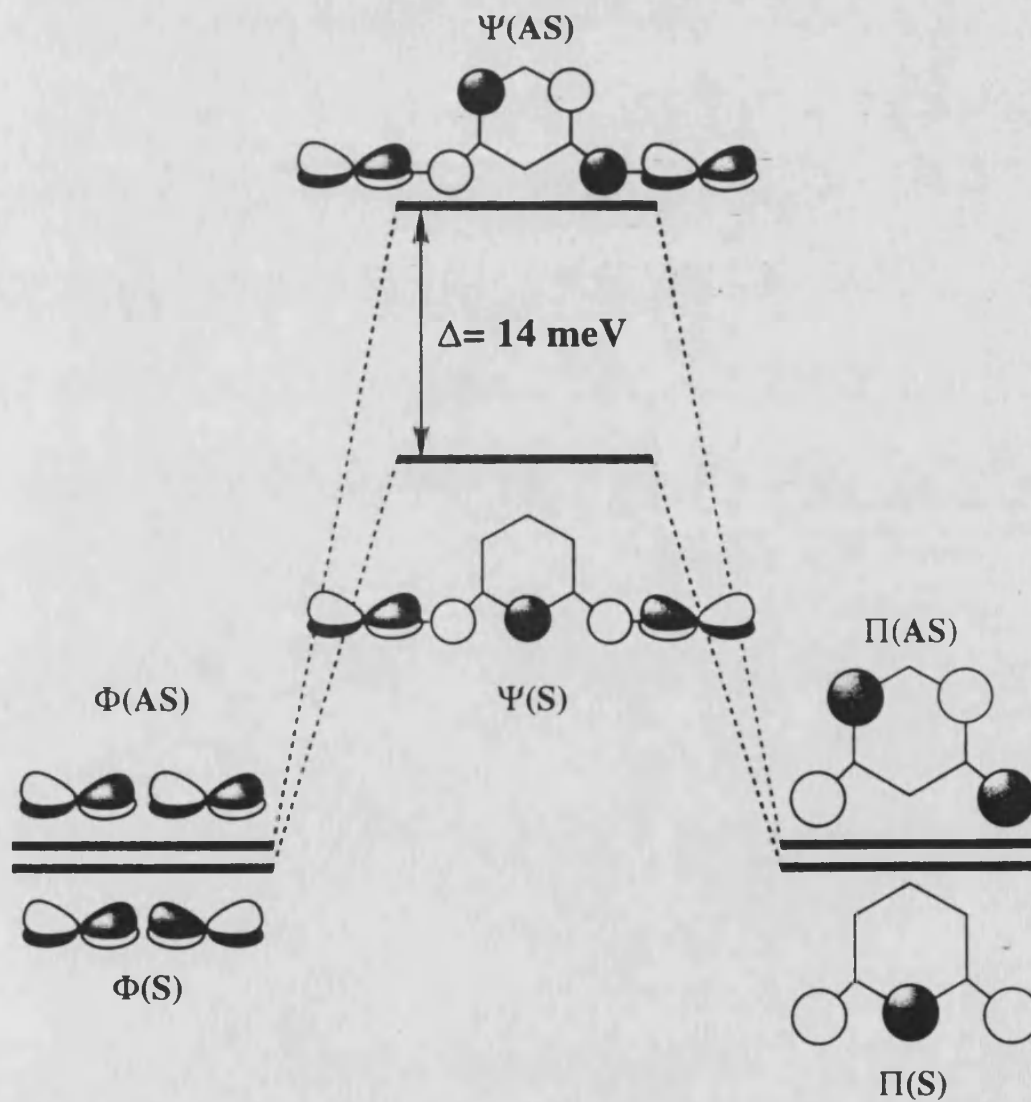
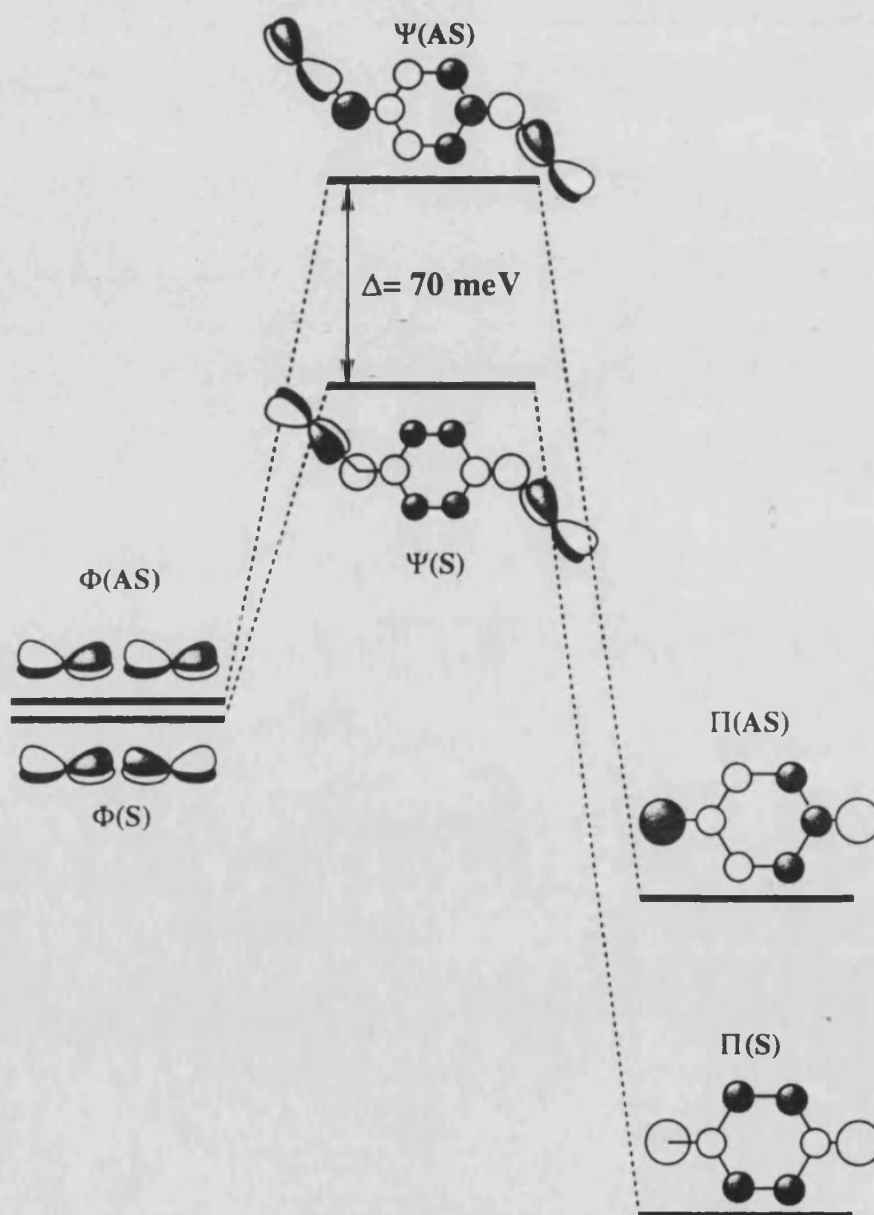


Figura 12.8. Diagrama de interacción para la formación de los SOMO's de tipo  $\pi$  en complejos homodinucleares con meta-fenildiiminas.



Si comparamos este diagrama con el de la figura 12.9, el cual es el equivalente para el ligando puente para-fenildiimina, observamos que, si bien, es de esperar que en ambos casos tengamos una interacción antiferromagnética por la vía  $\pi$ , probablemente, esta será mayor en los dinucleares con para-fenildiimina. Así se observa en el valor de  $\Delta$ , que es mayor en el segundo caso. En gran parte esto es debido a que, si  $\Delta$  es distinto de cero porque existe un solapamiento entre fragmentos, en el primer caso los orbitales del ligando son degenerados, en cambio, en el segundo caso no.



**Figura 12.9.** Diagrama de interacción para la formación de los SOMO's de tipo  $\pi$  en complejos homodinucleares con para-fenildiiminas.

**Bibliografía**

- (1) H. Oshio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 240 (1991).
- (2) R. Hernández-Molina, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, F. Lloret, J. Cano, C. Ruíz-Pérez, and X. Solans, *Inorg. Chim. Acta*, enviado. (1996).
- (3) C. A. Bear, J. M. Waters, and T. N. Waters, *J. Chem. Soc. A*, 2494 (1970).
- (4) K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorg. Chem. W. B. Saunders Co, Philadelphia* (1977).
- (5) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, and A. Derory, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1179 (1993).
- (6) A. P. Ginsberg, R. L. Martin, R. W. Brookes, and R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.*, 11, 2884 (1972).
- (7) D. Y. Jeter and W. E. Haltfield, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 440 (1972).
- (8) E. F. Hasty, L. J. Wilson, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 17, 1834 (1978).
- (9) O. Kahn and M. F. Charlot, *Nouv. J. Chim.*, 4, 567 (1980).
- (10) O. Kahn, *Struct. Bonding*, 68, 89 (1987).
- (11) O. Kahn, *Comments Inorg. Chem.*, 3, 105 (1984).
- (12) C. Mealli and M. Proserpio, , 1992.
- (13) C. Mealli and M. Proserpio, *J. Chem. Educ.*, 67, 339 (1990).



13.1. Introducción. Elección de ligandos óptimos.

Hasta el momento no hemos conseguido ningún resultado positivo en lo que respecta a obtener interacciones ferromagnéticas en sistemas inorgánicos gobernados por el mecanismo de McConnell. Para disponer de una mayor seguridad en el resultado, hemos elegido el sistema orgánico simple y lo hemos adaptado a la química inorgánica. Uno de estos sistemas orgánicos es el de la familia benzimidazol. La forma más simple de transformarlo en sistema inorgánico es utilizar ligandos hexadentados (pirazina, pirimidina y piridoxina, ver figura 13.1) a los cuales coordinamos diferentes iones metálicos. Dado que, probablemente, el mecanismo de polarización de espín en el sistema orgánico es el mismo que en el sistema inorgánico, los resultados serán débiles, pero al menos nos servirán para comprobar la hipótesis de la existencia de interacciones ferromagnéticas en los primeros casos.

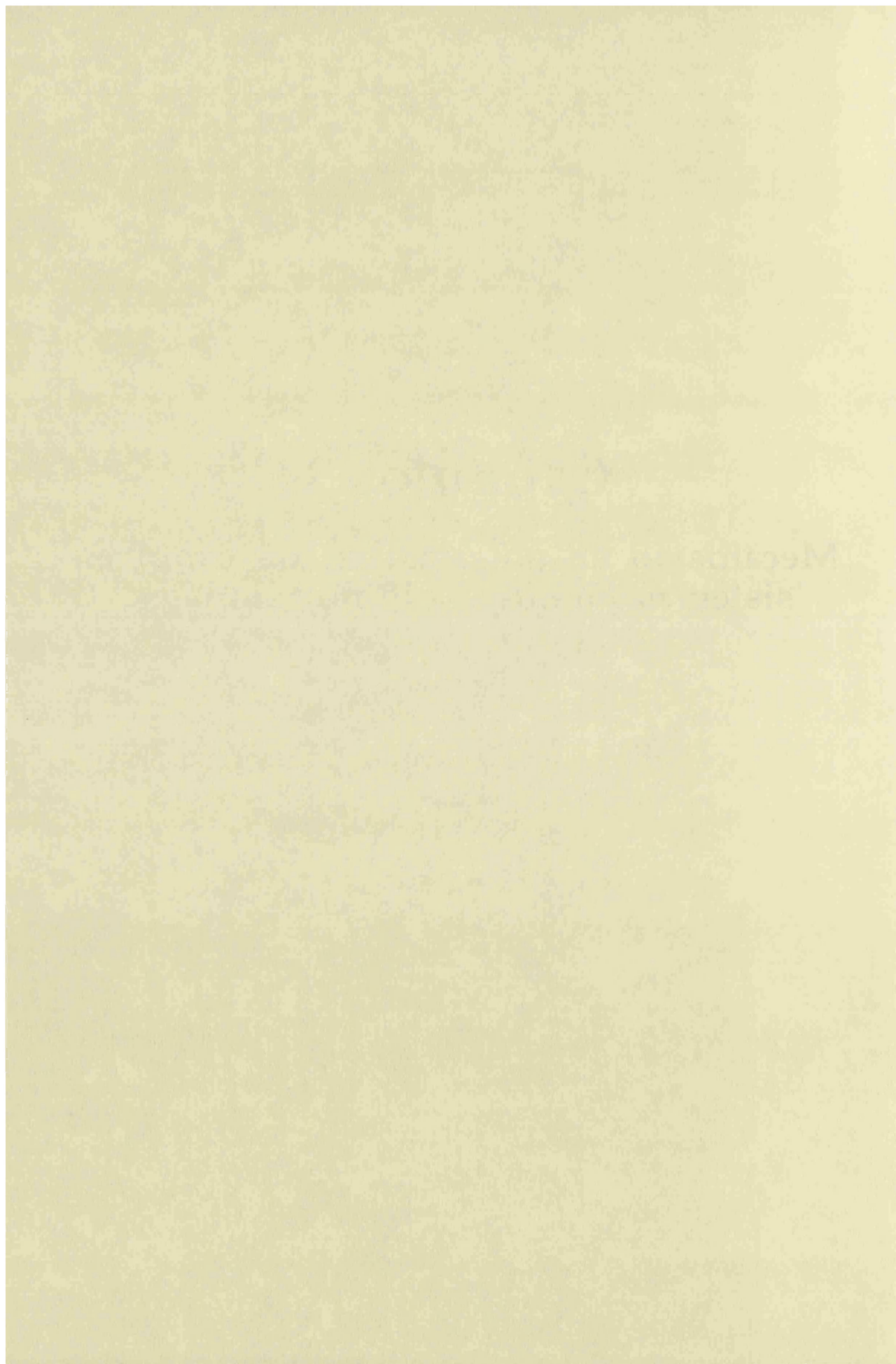
# Capítulo 13

## Mecanismo de polarización de espín en sistemas mono- y bidimensionales.



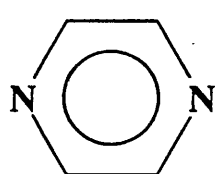
Figura 13.1. Sistema orgánico de los ligandos pirazina, pirimidina y piridoxina.

El ligando pirazina y sus derivados se han utilizado para formar, con diferentes iones metálicos, especies d<sup>1</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>2</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>3</sup> (ion Cr<sup>3+</sup>), d<sup>4</sup> (ion Mn<sup>2+</sup>), d<sup>5</sup> (ion Fe<sup>3+</sup>), d<sup>6</sup> (ion Co<sup>2+</sup>), d<sup>7</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>8</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>9</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>10</sup> (ion Zn<sup>2+</sup>), d<sup>11</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>12</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>13</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>14</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>15</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>16</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>17</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>18</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>19</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>20</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>21</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>22</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>23</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>24</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>25</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>26</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>27</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>28</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>29</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>30</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>31</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>32</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>33</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>34</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>35</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>36</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>37</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>38</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>39</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>40</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>41</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>42</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>43</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>44</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>45</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>46</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>47</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>48</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>49</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>50</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>51</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>52</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>53</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>54</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>55</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>56</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>57</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>58</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>59</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>60</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>61</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>62</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>63</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>64</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>65</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>66</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>67</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>68</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>69</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>70</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>71</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>72</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>73</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>74</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>75</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>76</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>77</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>78</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>79</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>80</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>81</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>82</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>83</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>84</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>85</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>86</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>87</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>88</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>89</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>90</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>91</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>92</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>93</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>94</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>95</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>96</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>97</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>98</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>), d<sup>99</sup> (ion Cu<sup>2+</sup>), d<sup>100</sup> (ion Ni<sup>2+</sup>).

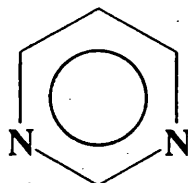


### 13.1. Introducción. Elección de ligandos óptimos.

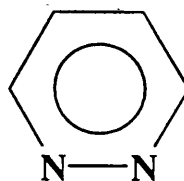
Hasta el momento no hemos conseguido ningún resultado positivo en lo que respecta a obtener interacciones ferromagnéticas en sistemas inorgánicos gobernadas por el mecanismo de McConell. Para disponer de una mayor seguridad en el resultado hemos elegido un sistema orgánico simple y lo hemos adaptado a la química inorgánica. Uno de estos sistemas orgánicos es el de los fenildicarbenos. La forma más simple de transformarlo en sistema inorgánico es utilizar ligandos benzodiazinas (pirazina, pirimidina y piridazina (ver figura 13.1) a los cuales coordinamos diferentes iones metálicos. Dado que, probablemente, el mecanismo de polarización de espín es el responsable de las interacciones magnéticas, las cuales serán débiles, hemos preferido llevar a cabo la síntesis de compuestos mono- y bidimensionales a la de dinucleares puesto que en los primeros es más fácil de constatar la naturaleza de la interacción cuando esta es débil, especialmente cuando está es ferromagnética.



**Pirazina, pyz**



**Pirimidina, pym**



**Piridazina, pyd**

Figura 13.1. Esquema estructural de los ligandos pirazina, pirimidina y pirimidina.

El ligando pirazina y sus derivados se han utilizado para formar, con diferentes iones metálicos, especies discretas<sup>1-6</sup> (mono y dinucleares), compuestos mono-<sup>2, 4, 7-21</sup>, bidimensionales<sup>22-31</sup> regulares o irregulares<sup>11, 32</sup>, por actuar el ligando pirazina como unión entre cadenas formadas con otro ligando puente. Con el ligando piridazina también existe bastante trabajo realizado (ver bibliografía del capítulo 9). Gran parte de este trabajo se ha basado en la obtención de especies discretas de diferente nuclearidad. En cambio, el ligando pirimidina<sup>7, 33-36</sup> ha sido poco utilizado como ligando al que se coordinen iones metálicos. No de todos los complejos obtenidos con estos ligandos se han estudiado sus propiedades magnéticas. Pero, en resumen, podemos decir que prácticamente no existen datos de compuestos con pirimidina, los compuestos con piridazina presentan interacciones atiferromagnéticas fuertes y, en cambio, los compuestos con pirazina presentan interacciones, también atiferromagnéticas, pero débiles. Existe un hecho destacable: en los compuestos de cobre(II)<sup>1, 3, 5, 9, 13, 14, 22, 26, 37</sup> con

## Capítulo 13

pirazina el valor de la constante  $-J$  oscila entre 12.6 y 0.7  $\text{cm}^{-1}$ , siendo más habitual el intervalo comprendido entre 8 y 4; en cambio, los compuestos con rutenio(III)<sup>8</sup> y, en especial los de hierro(II)<sup>25, 27</sup>, presentan unos valores de  $J$  de orden similar a los de cobre(II). Esto provoca que los valores de  $-n^2J$  para los complejos de hierro(II) sean de hasta cinco veces los de cobre(II). Teniendo en cuenta que, como hemos comentado en otros capítulos, lo habitual es lo contrario, debido a diversos factores. Ello parece indicar que las interacciones a través de la vía  $\pi$  en los casos de hierro(II) tengan una importancia especial, que puede ser causada por un fenómeno de efectividad del mecanismo de McConell en estos compuestos. Esto, evidentemente, es un dato alentador. Si además añadimos que los únicos datos magnéticos de compuestos con pirimidina son con titanio(III) (orbitales  $t_{2g}$ ) e indican la existencia de interacciones ferromagnéticas (figura 10.28 del capítulo 10), casi podemos asegurar que estos son los ligandos adecuados para llevar a cabo el estudio que nos hemos propuesto.

Para estudiar detalladamente la validez o no del mecanismo PS en estos sistemas sintetizaremos una serie de compuestos con los ligandos pirazina, pirimidina y piridazina y con diferentes metales divalentes, de forma que iremos introduciendo un mayor número de orbitales magnéticos en cada nuevo compuesto. De este modo podremos analizar la influencia de cada uno de los orbitales magnéticos en la naturaleza de la interacción magnética. Al estudiar diversos ligandos podremos comprobar mejor si el mecanismo PS es operante, puesto que una disminución en una interacción antiferromagnética, al pasar de un compuesto con un ion metálico y pirazina a otro con el mismo metal pero con pirimidina de ligando puente, demostraría que sí actúa el mecanismo PS, puesto que es de esperar que en los complejos de pirimidina, por ofrecer un camino de canje menor que la pirazina, la interacción antiferromagnética sea más importante, al igual que lo será, y lo es, en los de piridazina. En pocas palabras que en un complejo metálico existen diferentes contribuciones  $J_{\mu\mu}$  y únicamente una es la adecuada para que la polarización de espín se manifieste, por lo tanto, existirá una lucha por gobernar la naturaleza de la interacción, no teniendo por qué ser ferromagnética aunque esté actuando el mecanismo de McConell<sup>38</sup> (en el caso de compuestos con iones metálicos con orbitales de simetría  $\pi$  y pirimidina como ligando puente).

### ***13.1.1. Predicción de las propiedades magnéticas mediante cálculos HE.***

En primer lugar, y a modo de predicción de las propiedades magnéticas, no utilizaremos la regla simple de alternancia de espín, de la cual ya conocemos sus

inconsistencias, sino que, al igual que hicimos con los sistemas orgánicos, realizaremos unos sencillos cálculos HE sobre nuestros modelos. Los resultados se muestran en las figuras 13.2 y 13.3.

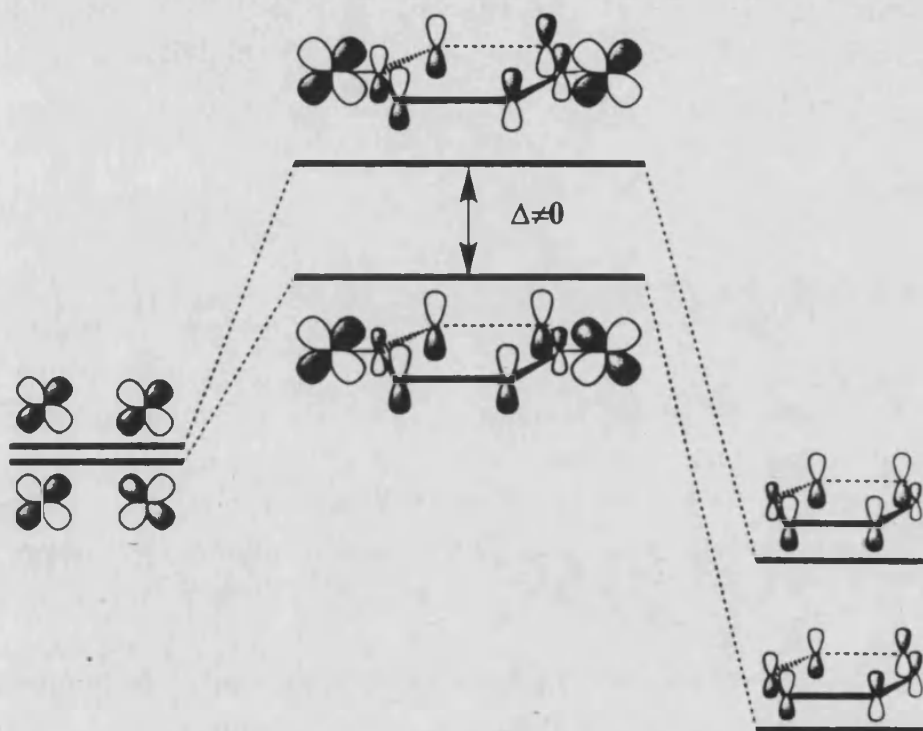


Figura 13.2. Diagrama de interacción de formación de los SOMO's con participación de los orbitales  $d_{xz}$  de los iones metálicos en un complejo con pirazina.

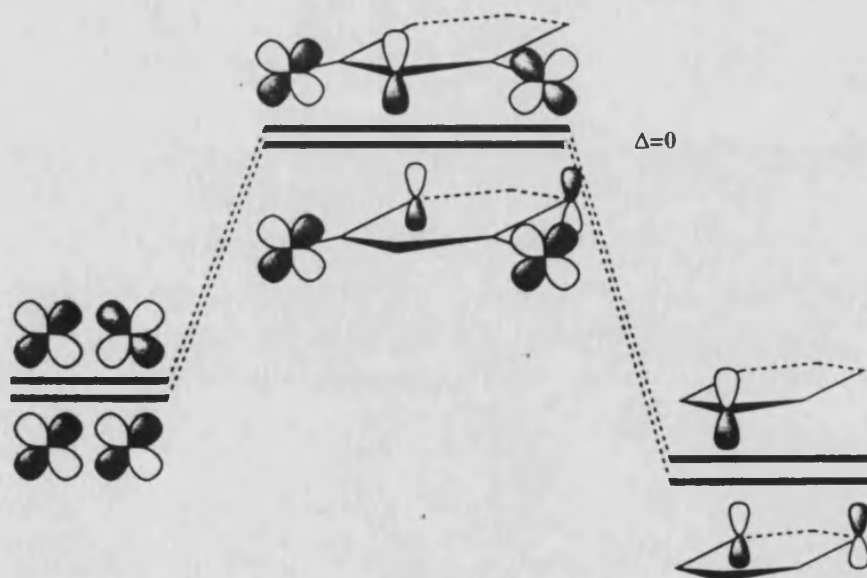


Figura 13.3. Diagrama de interacción de formación de los SOMO's con participación de los orbitales  $d_{xz}$  de los iones metálicos en un complejo con pirimidina.



## Capítulo 13

El resultado es semejante al de los compuestos fenildicarbenos estudiados en el capítulo 10. Las mismas discusiones hechas allí son válidas aquí, por lo tanto, no entraremos en detalles y concluiremos que es de esperar que con el ligando pirimidina transmite una interacción ferromagnética entre orbitales magnéticos  $d_{xz}$  (figura 13.3) y, en cambio, la pirazina, antiferromagnética (figura 13.2).

### 13.2. Compuestos monodimensionales.

#### 13.2.1. Diseño y síntesis. Estructuras propuestas.

Una vez tenemos un cierto aval teórico de que podemos alcanzar nuestro fin por este camino, pasamos a la síntesis de diversos compuestos. En primer lugar, estudiaremos sistemas monodimensionales. Diseñamos y obtuvimos estos compuestos monodimensionales utilizando complejos  $M(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (donde  $M$  es un ion metálico divalente y  $\text{hfac}$  el anión hexafluoroacetilacetato), que al perder las dos moléculas de agua, dejan dos posiciones de coordinación libres y, por tanto, una vía para la polimerización. Esta es conseguida utilizando un ligando bis-monodentado como los pueden ser la pirazina, pirimidina y piridazina (como muestra la figura 13.4) (ver síntesis en pág. 10, apéndice 4, volumen II). Presentaremos los resultados que son definitivos aunque seguimos trabajando para completar la serie de compuestos. Presentaremos los correspondientes compuestos con pirazina (pyz), pirimidina (pym) y piridazina (pyd) de fórmula  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$  (42, 43 y 44, respectivamente), donde podremos observar el efecto de la vía  $\pi$  en la interacción magnética, y, luego el compuesto  $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{pym})]_n$ , (45), para poder comparar la vía  $\sigma$  de canje con la  $\pi$ .

Desgraciadamente de ninguno de estos compuestos hemos podido obtener estructura cristalina, aunque suponemos que serán semejantes a la del compuesto  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pyz})]_n$  resuelta por Kogane *et al*<sup>34</sup> y por Romero *et al*<sup>34</sup>. De cualquier forma, en los compuestos con pirazina el infrarrojo nos muestra que este ligando está actuando como bis-monodentado. En los casos con pirimidina el análisis espectroscópico es algo más complejo, aunque el resultado final sigue siendo el mismo.

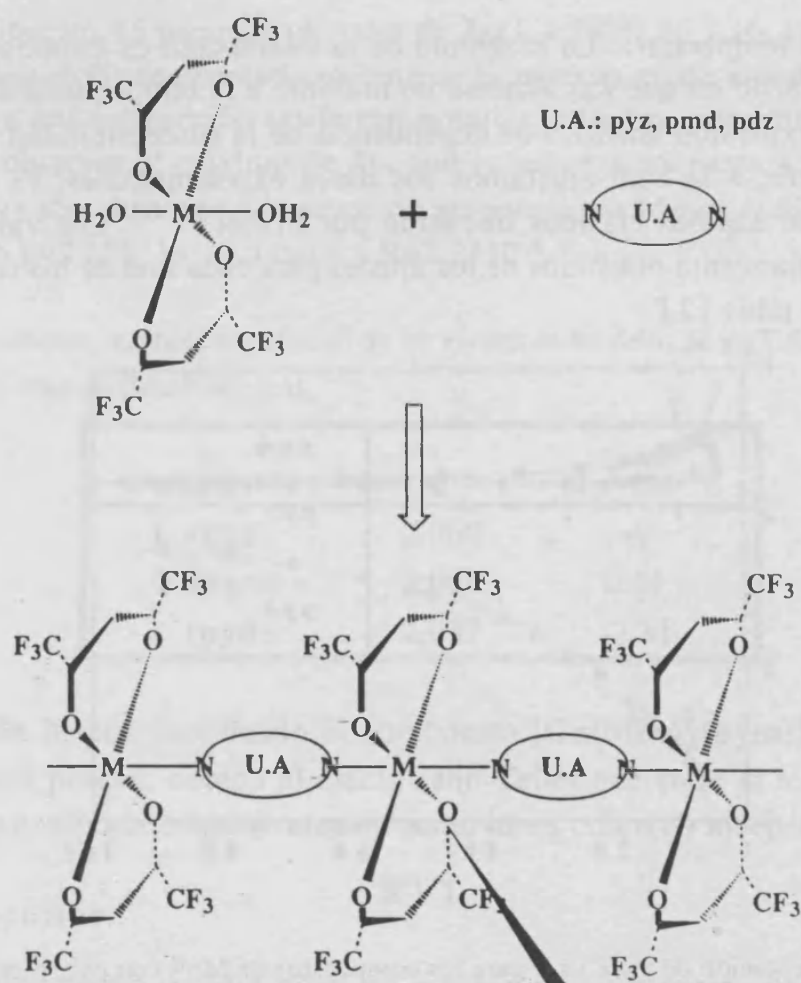


Figura 13.4. Esquema de reacción para obtener los compuestos  $[Mn(hfac)_2L]_n$ . UA es la unidad de acoplamiento o ligando puente.

### 13.2.2. Propiedades magnéticas.

Las curvas de  $\chi_M T$  vs T de los compuestos con manganeso(II), **42**, **43** y **44** se muestran en la figura 13.5, y la del compuesto de níquel(II), **45**, en la figura 13.6. Los compuestos **42** y **43** muestran a 298K un valor de  $\chi_M T$  (4.45 y 4.5  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , respectivamente) que se corresponde al de un ion metálico no acoplado (4.375  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ); en cambio, el compuesto **43** muestra un valor inferior (4.15) debido al comportamiento antiferromagnético acusado de éste. El compuesto **42** tiene un comportamiento magnético de ley de Curie hasta 4.2K. Por el contrario el compuesto **43** presenta un aumento de  $\chi_M T$  a temperaturas bajas característico de una interacción ferromagnética. Finalmente,  $\chi_M T$  disminuye bruscamente por debajo de 6K debido, posiblemente, a una interacción intermolecular entre cadenas. Como ya hemos mencionado anteriormente, el compuesto **44** presenta una interacción antiferromagnética, por lo que  $\chi_M T$

disminuye con la temperatura. La magnitud de la interacción es importante, y ello se pone de manifiesto en que  $\chi_M$  alcanza un máximo a la temperatura de 60K. La correspondiente expresión analítica de dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, a la cual ajustamos los datos experimentales, es la de una cadena infinita de espines clásicos deducida por Fisher<sup>39, 40</sup>. Los valores de la constante de acoplamiento obtenidos de los ajustes para cada uno de los compuestos se muestran en la tabla 13.I.

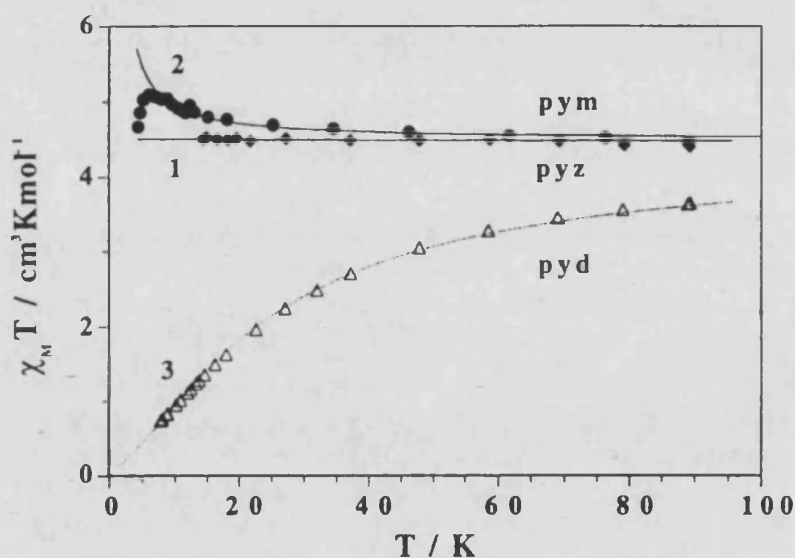


Figura 13.5. Representación de  $\chi_M T$  vs T para los compuestos de  $Mn^{II}$  con pyz, pym y pyd (42, 43 y 44).

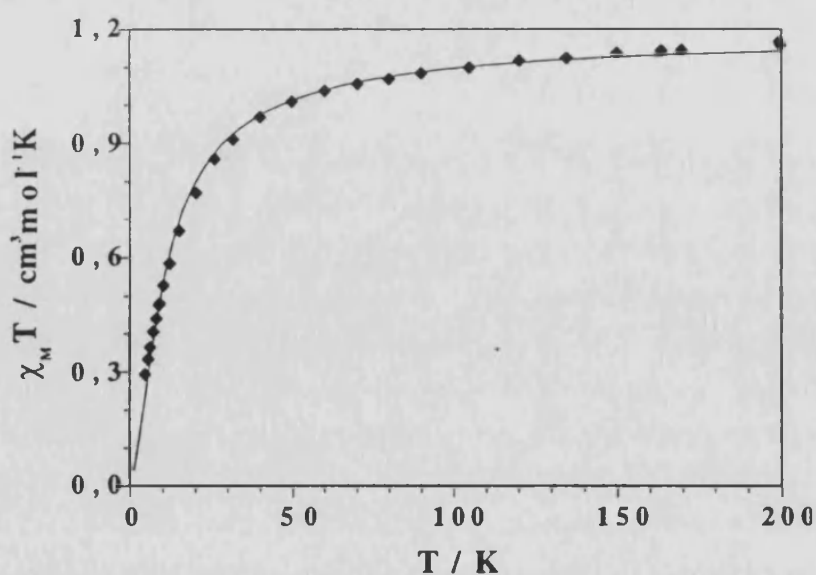


Figura 13.6. Representación de  $\chi_M T$  vs T para el compuesto  $[Ni(hfac)_2(pym)]_n$ , 45.

## Capítulo 13

El compuesto **45** presenta un valor de  $\chi_{MT}$  a 298K de 1.16, valor razonable para un ion níquel(II) no acoplado. Al enfriar la muestra existe una disminución en  $\chi_{MT}$  debido a una interacción antiferromagnética entre los iones metálicos. No se ha llegado a observar el máximo de  $\chi_M$  con la temperatura hasta 4.5K. Los datos experimentales son ajustados a la ecuación propuesta por Meyer *et al.*, y los valores obtenidos son  $g=2.151$ ,  $J=-10.5 \text{ cm}^{-1}$  y  $R=2.2 \cdot 10^{-4}$ .

**Tabla 13.I.** Constantes magnéticas obtenido de los ajustes de los datos de  $\chi_{MT}$  de los compuestos de fórmula  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$ .

Compuesto	g	J / $\text{cm}^{-1}$
<b>1</b> (pyz)	2.060	~0
<b>2</b> (pym)	2.064	0.11
<b>3</b> (pyd)	2.037	-2.31

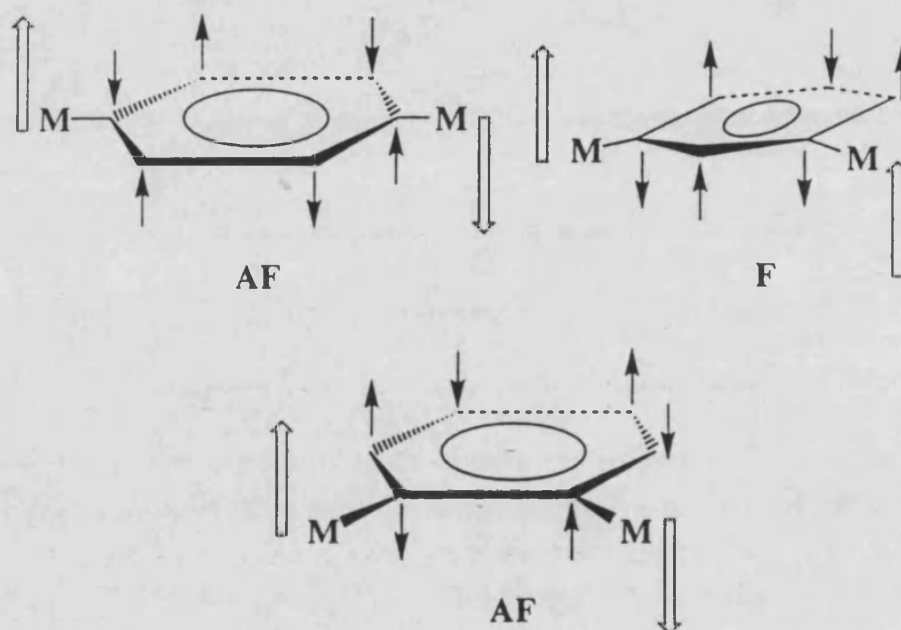
También hemos sintetizado el compuesto  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{pym})]_n$ , **46**, pero es de poco interés porque, debido al efecto Jahn-Teller que sufre el ion cobre(II), el compuesto se comporta magnéticamente como iones cobre(II) independientes.

### 13.2.3. Discusión.

Si el mecanismo de McConell no actuase cabría esperar que el valor de la constante  $|J|$ , en los compuestos de manganeso(II), siguiese el siguiente orden de menor a mayor: **42**<**43**<**44** (pyz<pym<pyd), de acuerdo con el número de átomos que conforman el camino de intercambio. Sin embargo,, el compuesto **43** se desvía de la anterior serie, presentado un comportamiento ferromagnético, ya que el término  $J_{xz,xz}$  es lo suficientemente grande para compensar los cuatros términos restantes, todos de carácter antiferromagnético. Esto, en una situación habitual, se explicaría mediante el esquema de topología de densidades de espín de la figura 13.7, pero, como ya hemos comentado en el capítulo 10, hay que ir con sumo cuidado con estas representaciones, y, por tanto, no profundizaremos más en ello.

También resulta muy interesante el resultado obtenido para el compuesto **45**, que en principio, es similar estructuralmente al **43**. Este presenta una interacción antiferromagnética, al contrario que el **43**, debido a que el ion níquel(II) no presenta ningún orbital magnético adecuado para interaccionar de manera importante con los orbitales de tipo  $\pi$  del ligando pirimidina, y, en consecuencia, no posee ningún término  $J_{\mu\mu}$  ferromagnético. Este resultado muestra la

importancia que tiene el poseer un orbital magnético adecuado por el que actúe el mecanismo PS y que exista un mínimo de orbitales magnéticos para encontrar interacciones ferromagnéticas en sistemas inorgánicos con ligandos puentes como la pirimidina o cualquier otro en que queramos que el mecanismo PS sea el responsable del comportamiento magnético de un compuesto.



**Figura 13.7.** Esquema que representa el mecanismo de McConnell los compuestos con ligandos puentes pirazina, pirimidina y piridazina. AF indica que la interacción es antiferromagnéticas y F, ferromagnética.

### 13.3. Compuestos bidimensionales.

#### 13.3.1. Introducción. Diseño de los compuestos.

Parece ser que hemos conseguido nuestro propósito. Hemos podido demostrar que el mecanismo PS también puede estar presente en compuestos con iones metálicos como centros paramagnéticos. Pero, para que esto no parezca una coincidencia debemos de seguir trabajando en obtener un mayor número de ejemplos de ello. Es por esto que, como ya hemos comentado, continuamos intentando la síntesis de los compuestos que faltan de la familia  $[M(II)(hfac)_2(L)]_n$ . Pero, existe otro modo de conseguir ejemplos. Este es pasar a la síntesis de compuestos bidimensionales de fórmula  $[M(II)(L)_2(X)_2]$ . En estos casos L será de nuevo pirazina y pirimidina, pero no piridazina puesto que nos lleva a compuestos monodimensionales o trinucleares (ver capítulo 9). Pero, veamos los resultados obtenidos cuando X es el ion tiocianato. Hemos llevado a cabo la síntesis de los

## Capítulo 13

compuestos con cobre(II) (**47** y **48**), níquel(II) (**49** y **50**), cobalto(II) (**51** y **52**), hierro(II) (**53** y **54**) y manganeso(II) (**55** y **56**) (pirazina, pirimidina, respectivamente). La síntesis se encuentra descrita en el apéndice 4 (pág. 10, volumen II), mientras que la información estructural se proporciona en el apéndice 5.

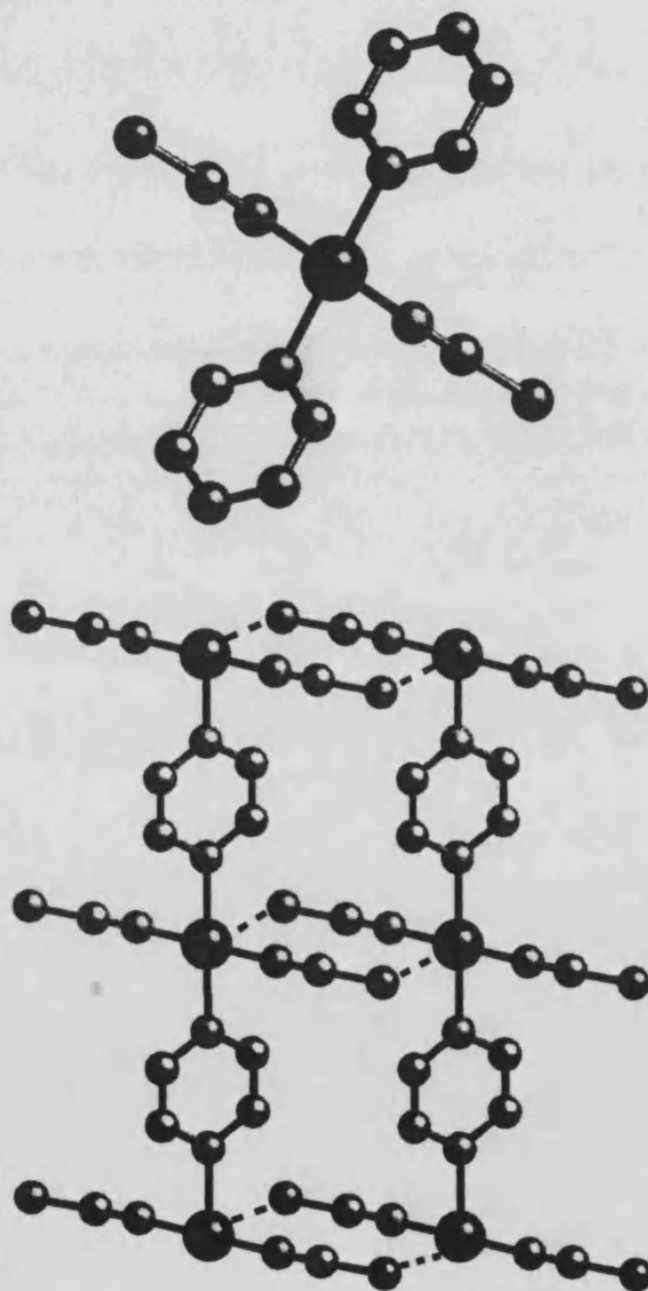
### 13.3.2. Estudio estructural.

El compuesto de fórmula  $[\text{Fe(II)(pyz)}_2(\text{SCN})_2]$ , **53**, ya se estudió tanto estructural como magnéticamente en nuestro laboratorio hace algunos años<sup>25</sup>. Nosotros presentamos las estructuras de los compuestos **47**, **51**, **52**, **55** y **56**. Del resto de los compuestos no se han podido obtener cristales de un tamaño adecuado, aunque si hemos comprobado por difracción de rayos X en polvo que los compuestos de níquel, cobalto, hierro y manganeso son isoestructurales.

El compuesto de cobre(II), **47**, corresponde, estructuralmente, a cadenas de iones cobre(II) unidos por el ligando pirazina (ver figura 13.8). De este modo este ligando siempre ocupa dos posiciones del entorno de coordinación del ion metálico. Las dos posiciones ecuatoriales vienen ocupadas por nitrógenos de aniones tiocianato. En las posiciones apicales del ion cobre(II) tenemos, a distancia larga, por el efecto Jahn-Teller, dos azufres de los iones tiocianato, de modo que tenemos que dos tiocianatos actuando como  $\mu$ -1,3 unen las cadenas  $[\text{Cu(py)}_2]^{2+}$ . De esta forma tenemos que, estructuralmente, el compuesto **47** es un plano, aunque, magnéticamente, se comportará como un compuesto monodimensional, siendo el ligando pirazina el único responsable de la transmisión de la interacción magnética.

En los restantes compuestos ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , **49** a **56**) el ion metálico está rodeado por 4 ligandos (pirazina o pirimidina) en las posiciones ecuatoriales, conformando una estructura bidimensional regular para el compuesto, y dos iones tiocianato terminales, coordinados por los átomos de nitrógeno, en las posiciones axial. El entorno metálico es el de un octaedro comprimido a lo largo del eje axial, como así muestran las distancias M-N (M-Neq: 2.210 y 2.261 Å (Co); 2.246 (Fe); 2.313 y 2.360 Å (Mn); M-Nax: 2.047 y 2.026 Å (Co); 2.071 Å (Fe); 2.141 y 2.123 Å (Mn)). En los compuestos con pirazina este ligando se sitúa formando un ángulo de 65.4° (compuesto **51**) con la lámina bidimensional que presenta el compuesto (el plano de iones  $\text{Co}^{\text{II}}$ ); además, el plano ecuatorial del ion metálico se encuentra prácticamente en dicho plano (1.5°, compuesto **51**), aunque dichos planos para todos los iones de la lámina son coplanares. Por el contrario en los complejos con pirimidina, los planos ecuatoriales de dos iones metálicos que toman posiciones

opuestas en un anillo de la lámina bidimensional son coplanares, y, en cambio, los de dos átomos metálicos adyacentes son casi perpendiculares ( $80.7^\circ$  para el compuesto de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , **52**). Por el contrario, en estos complejos, el plano de la lámina forma con los ecuatoriales de los iones metálicos un ángulo distinto de cero ( $40.4^\circ$  para el compuesto **52**) y con la pirimidina de  $90^\circ$ . Las distancias entre los iones metálicos de distintas láminas son grandes (  $6.307$  y  $8.487 \text{ \AA}$  (Co);  $7.155 \text{ \AA}$  (Fe);  $7.181$  y  $9.013 \text{ \AA}$  (Mn)).



**Figura 13.8.** Estructura del compuesto **47**. Arriba se muestra una vista del entorno de coordinación del ion metálico; abajo, una vista de la formación de una capa.

En las figuras 13.9 a 13.12 se muestran las estructuras de los compuestos de cobalto(II) y una vista de la disposición de las láminas. A pesar de haber resuelto las estructuras de algunos de los restantes compuestos, no los mostraremos, puesto que estos son isoestructurales con los primeros.



Figura 13.9. Vista del entorno estructural del ion cobalto(II) en el compuesto 51.

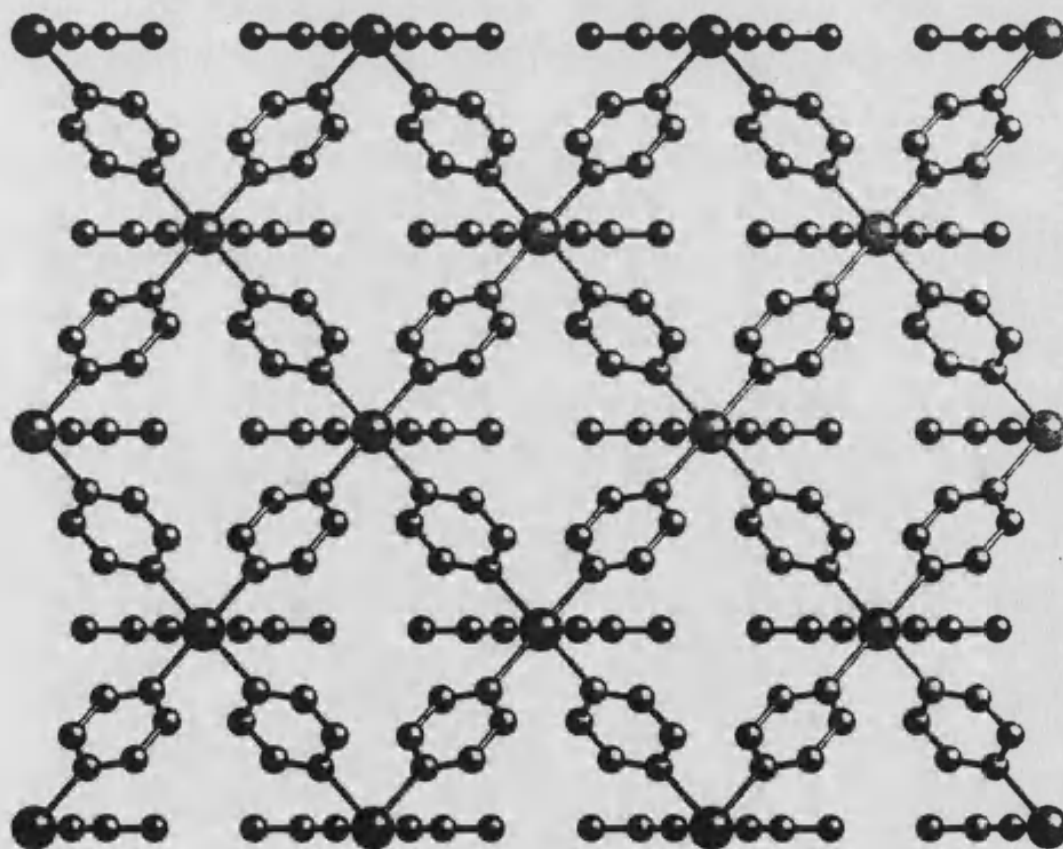


Figura 13.10. Vista desde la dirección perpendicular de una lámina del compuesto 51.



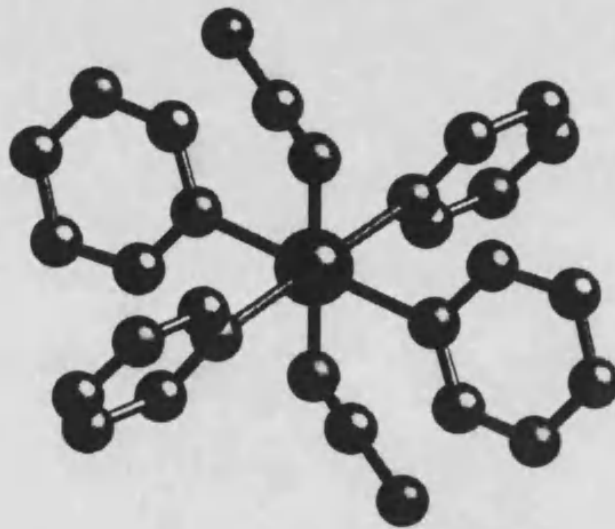


Figura 13.11. Vista del entorno estructural del ion cobalto(II) en el compuesto 52.

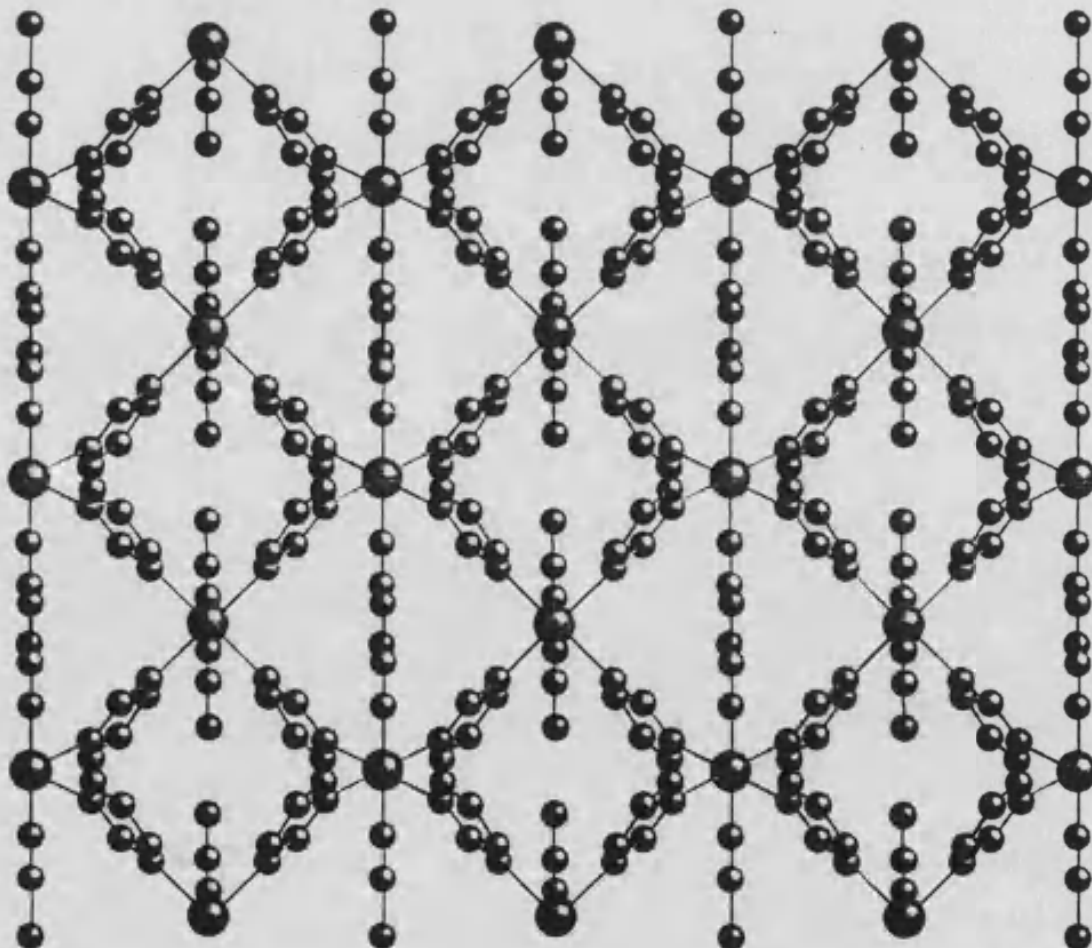


Figura 13.12. Vista desde la dirección perpendicular de una lámina del compuesto 52.

### 13.3.3. Estructura del complejo monómero $\text{Co}(\text{pyz})_4(\text{SCN})_2$ .

Puesto que los iones cobalto(II) octaédricos presentan importantes contribuciones orbitales, para comprender mejor el comportamiento magnético de los compuestos con este ion, hemos llevado a cabo la síntesis del compuesto  $[\text{Co}(\text{pyz})_4(\text{SCN})_2]$  (57), cuya estructura se muestra en la figura 13.13. En éste, el ion cobalto(II) tiene un entorno de coordinación similar al de los compuestos 51 y 52. Este es el de un octaedro comprimido en el que las posiciones ecuatoriales la ocupan átomos de nitrógeno de los ligandos piridazina y, las axiales, átomos de nitrógeno del ion tiocianato. El ligando piridazina, al ser muy semejante al de pirimidina, nos lleva a que los entornos de coordinación sean aún más semejantes. Las distancias M-N son similares a la de los compuestos 51 y 52 (M-Neq: 2.199 y 2.207 Å; M-Nax: 2.057 Å), aunque un poco mayores las ecuatoriales en este compuesto debido a la mayor basicidad del ligando piridazina respecto al ligando pirimidina. En este caso el plano del ligando piridazina forma un ángulo de  $39.98^\circ$  con el plano ecuatorial del átomo de cobalto y es coplanar con el ligando del mismo tipo que está situada en posición opuesta respecto al átomo metálico.

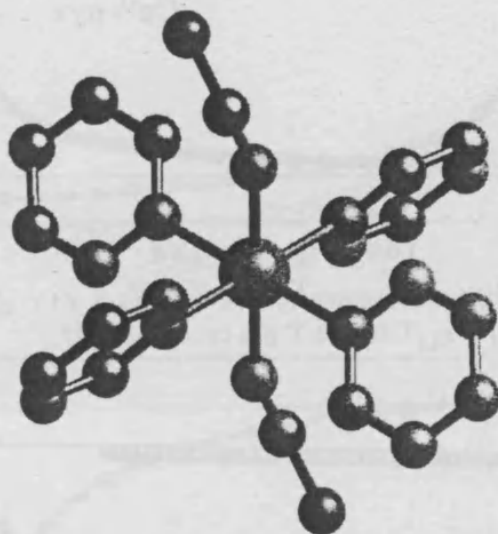


Figura 13.13. Estructura cristalina del compuesto mononuclear de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , 57.

### 13.3.4. Propiedades magnéticas de los compuestos bidimensionales de $\text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Ni}(\text{II})$ , $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$ con $\text{Pyz}$ y $\text{Pym}$ .

Las curvas de  $\chi_{\text{M}}$  y  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  de los compuestos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con  $\text{pyz}$  y  $\text{pym}$ , 47 y 48, se muestran en las figuras 13.14 y 13.15. Estas muestran una disminución de  $\chi_{\text{M}}T$  con la temperatura, indicando la existencia de interacciones antiferromagnéticas en ambos compuestos. El compuesto 47 presenta un máximo

de  $\chi_M$  a 7K, en cambio, el compuesto **48** no presenta ninguno a temperaturas superiores a 2.4K. Esto indica que en ambos compuestos la interacción es muy débil, siéndolo aún más en el compuesto con pym, **48**. Los datos experimentales fueron ajustados a la ley de una cadena antiferromagnética de espines locales  $S=1/2$  desarrollada por Bonner y Fischer<sup>41</sup>. Los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 13.II.

Puesto que no se conoce la estructura del complejo de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -pym, es difícil comparar su comportamiento magnético con el del complejo de pirazina. Muy probablemente, en este último, el ligando pirimidina no una iones cobre(II) en el plano ecuatorial.

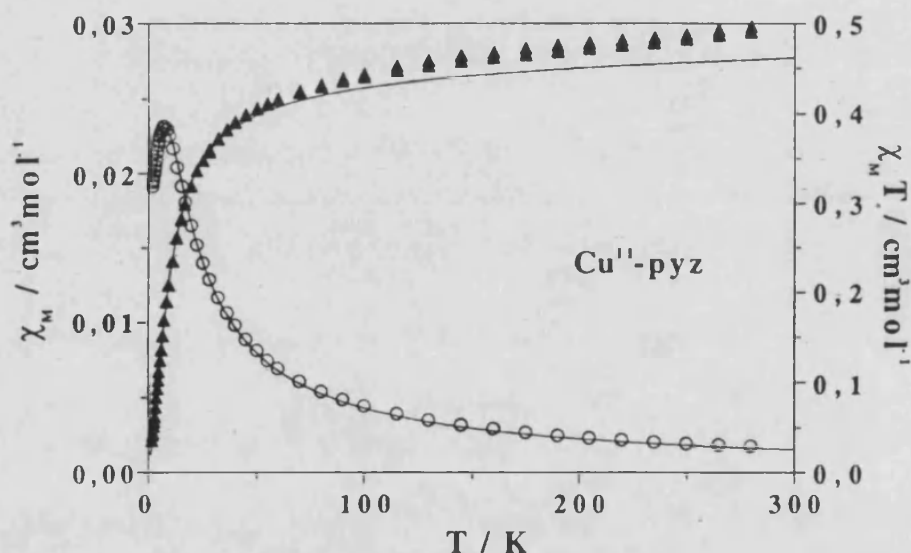


Figura 13.14. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto 47.

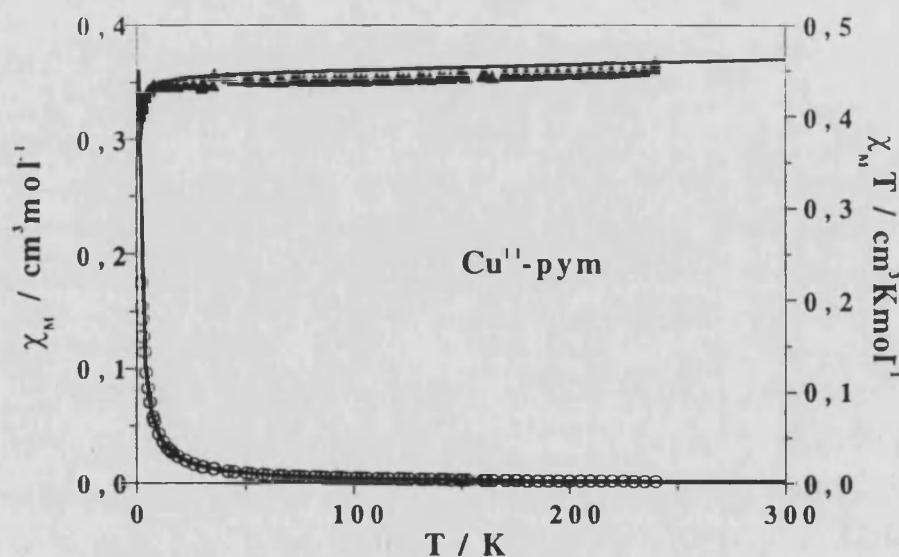


Figura 13.15. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto 48.

Las curvas de  $\chi_M$  y  $\chi_M T$  vs T de los compuestos de Ni<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup> y Mn<sup>II</sup>, con pyz y pym, 49, 50, 53-56, se muestran en las figuras de la 13.16 a la 13.21. Estos compuestos toman valores de  $\chi_M T$ , a temperatura ambiente, cercanos a los esperados para los iones magnéticamente aislados.  $\chi_M T$  disminuye con la temperatura, muestra clara de que las interacciones son de naturaleza antiferromagnética. A excepción del compuesto Mn-pyz, 55, la curva de  $\chi_M$  muestran máximos a 2.4K (49), 15.5K (50), 8.5K (53), 10K (54), 4K (56). Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación propuesta por Lines<sup>42,43</sup> para un plano regular cuadrático tratado con un modelo de interacciones de Heisenberg. Los resultados de los ajustes aparecen en la tabla 13.II.

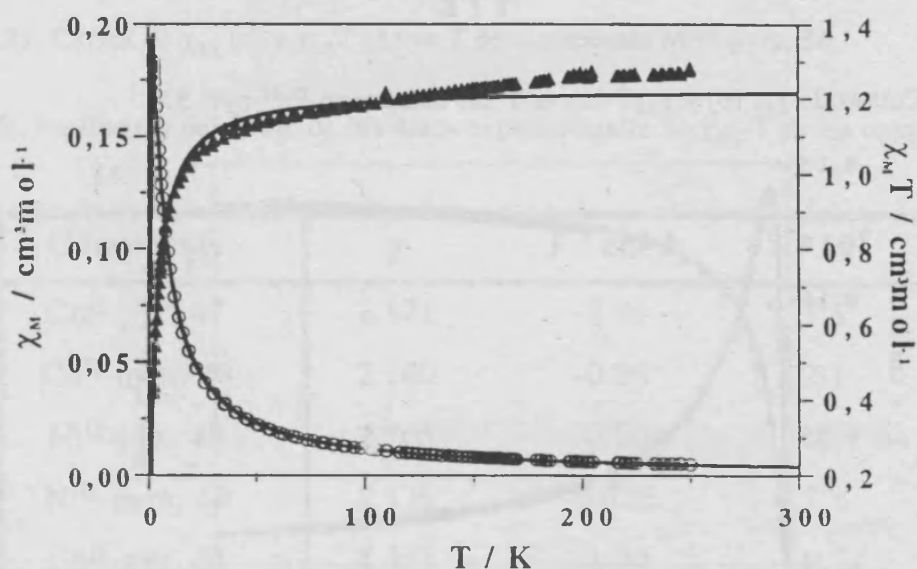


Figura 13.16. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto Ni<sup>II</sup>-pyz, 49.

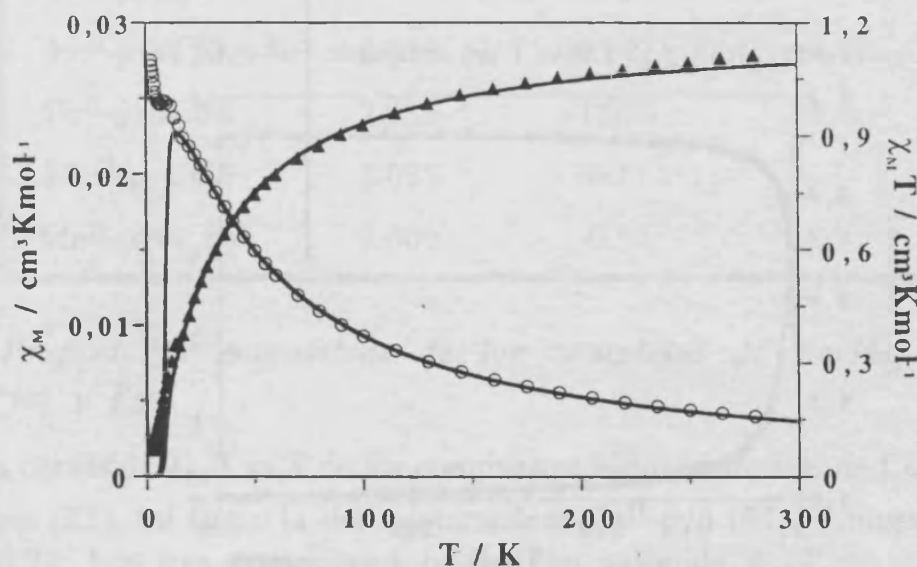


Figura 13.17. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto Ni<sup>II</sup>-pym, 50.

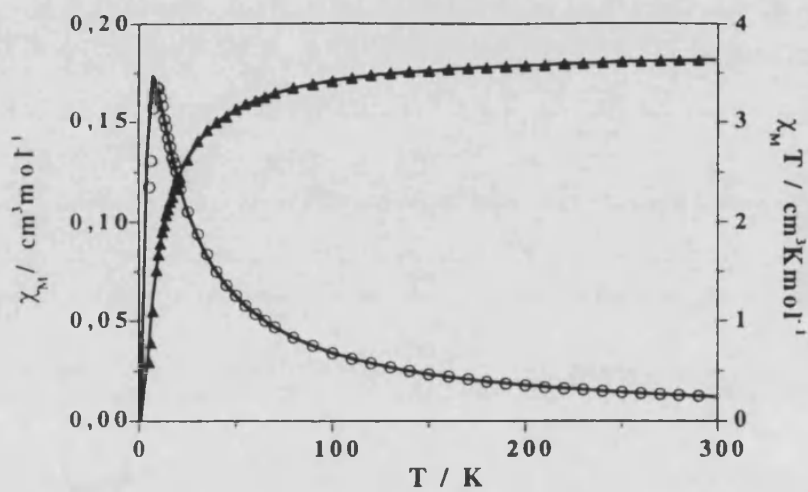


Figura 13.18. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto FeII-pyz, 53.

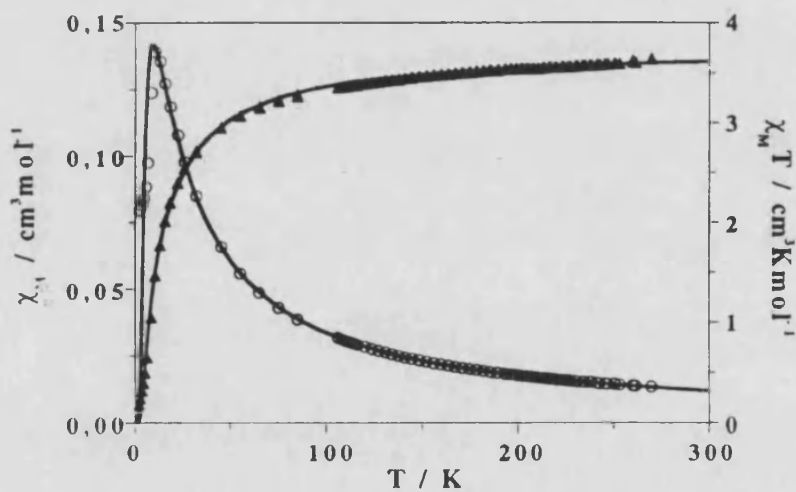


Figura 13.19. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto FeII-pym, 54.

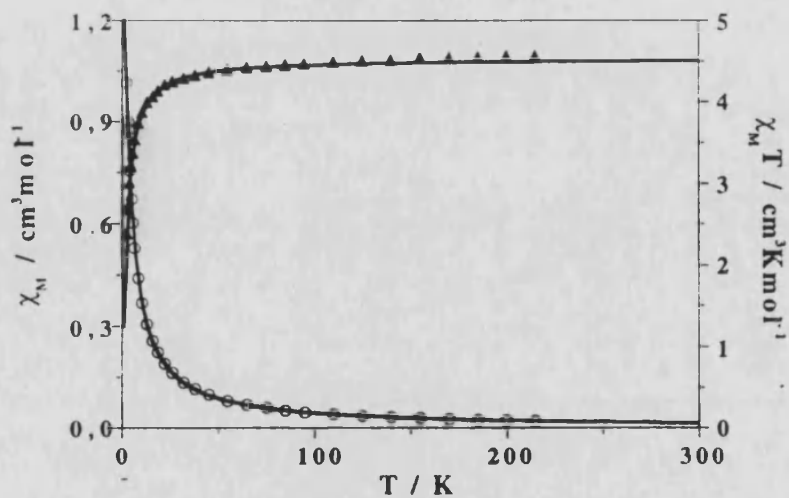


Figura 13.20. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto MnII-pyz, 55.

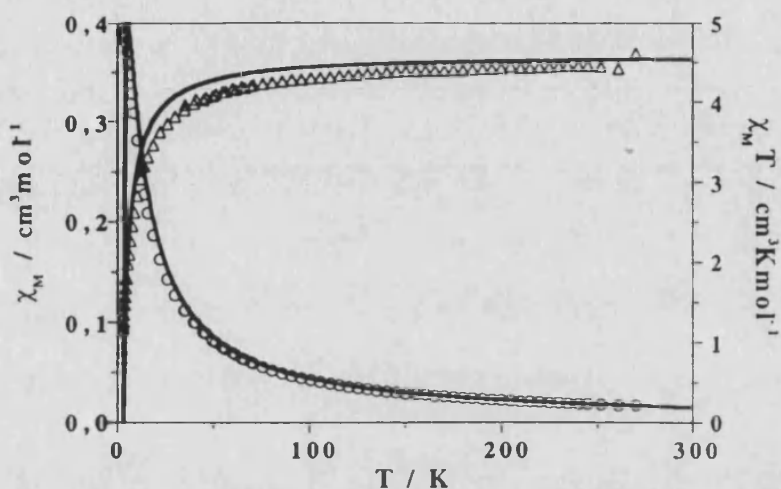


Figura 13.21. Curvas de  $\chi_M$  (o) y  $\chi_M T$  ( $\Delta$ ) vs T del compuesto Mn<sup>II</sup>-pym, 56.

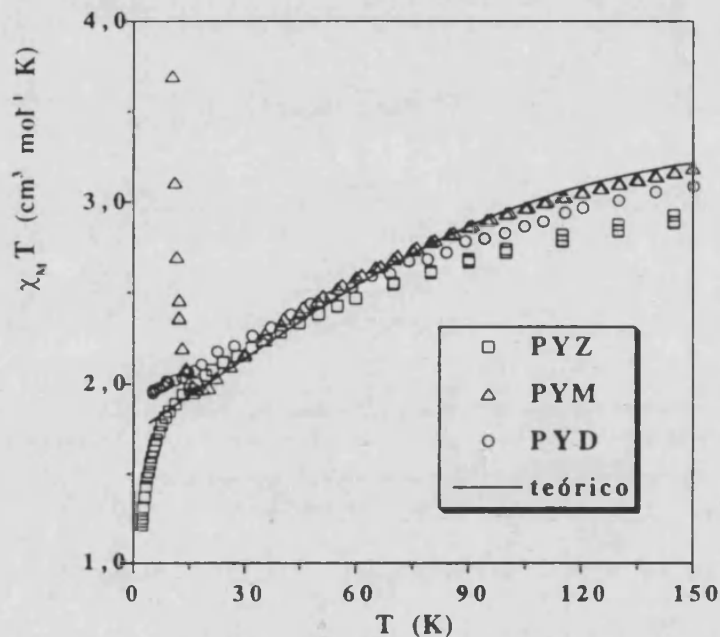
Tabla 13.II. Parámetros del ajuste de los datos experimentales de  $\chi_M$ -T de los compuestos 47-56.

Compuesto	g	J / cm <sup>-1</sup>	R*10 <sup>5</sup>
Cu <sup>II</sup> -pyz, 47	2.171	-7.96	5.8
Cu <sup>II</sup> -pym, 48	2.180	-0.26	2.1
Ni <sup>II</sup> -pyz, 49	2.205	-0.80	6.2
Ni <sup>II</sup> -pym, 50	2.179	-6.726	2.1
Co <sup>II</sup> -pyz, 51	4.781	-1.00	6.7
Co <sup>II</sup> -pym, 52	-----	>0	---
Fe <sup>II</sup> -pyz, 53	2.234	-0.821	14.0
Fe <sup>II</sup> -pym, 54	2.252	-1.059	36.0
Mn <sup>II</sup> -pyz, 55	2.035	-0.11	1.1
Mn <sup>II</sup> -pym, 56	2.069	-0.33	5.9

13.3.5. Propiedades magnéticas de los complejos de Co(II) con Pyz, Pym y Pyd.

Las curvas de  $\chi_M T$  vs T de los compuestos bidimensionales de Co<sup>II</sup> con pyz (51) y pym (52), así como la del mononuclear Co<sup>II</sup>-pyd (57) se muestran en la figura 13.22. Los tres compuestos poseen un valor de  $\chi_M T$ , a temperatura ambiente, bastante superior al proporcionado por la ecuación de espín-sólo ( $\chi_M T \approx$

$1.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ), debido a la existencia de una contribución orbital de primer orden al estado fundamental. Hasta aproximadamente 20K, el valor de  $\chi_M T$  disminuye con la temperatura para todos ellos. Esta disminución de  $\chi_M T$  se atribuye al acoplamiento espín-órbita de primer orden sufrido por los iones cobalto(II) en simetría octaédrica.



**Figura 13.22.** Curvas de  $\chi_M T$  vs T de los compuestos 51 52 y 57. En línea continua se representa el comportamiento teórico de un monómero de  $\text{Co}^{II}$  con  $\lambda = -126 \text{ cm}^{-1}$  y  $\kappa = 0.75$ .

En la Figura 13.22 se indica, mediante una línea continua, el comportamiento de un ión  $\text{Co}^{II}$  en simetría octaédrica con un parámetro de acoplamiento spin-orbita de  $\lambda \approx -126 \text{ cm}^{-1}$  (para el ión libre,  $\lambda \approx -170 \text{ cm}^{-1}$ ) y un factor de reducción orbital,  $\kappa \approx 0.75$ . La reducción, aproximadamente de un 75%, de los parámetros  $\lambda$  y  $\kappa$  respecto al ión libre, está de acuerdo con el carácter relativamente covalente de los ligandos y la existencia de enlaces  $\pi$ . Las desviaciones de los puntos experimentales, respecto a los teóricos, debe atribuirse a las diferentes distorsiones axiales que presentan los compuestos y que desdoblan el triplete orbital fundamental  ${}^4T_{1g}$ .

Por debajo de 20 K, los valores de  $\chi_M T$  para el complejo de pyz, disminuyen rápidamente mientras que, para los de pym aumentan rápidamente respecto a los del monómero con pyd. Ello sugiere la existencia de débiles interacciones magnéticas intramoleculares de tipo antiferro y ferromagnéticas, respectivamente.

En la Figura 13.23 se muestra la curva completa de  $\chi_M T$  en función de T para el compuesto con pyz. Se puede observar que a T ambiente  $\chi_M T \approx 3.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y que a 2.5 K este se reduce a 1.2. La curva  $\chi_M$  en función de T no muestra ningún máximo, al menos hasta 2.5 K. Puesto que, a T inferiores a 20 K podemos suponer que tan sólo el doblete de Kramer fundamental está poblado térmicamente, hemos analizado los datos magnéticos mediante la ley de susceptibilidad, deducida a partir de series de expansión a alta temperatura, para un plano de spines efectivos 1/2 (modelo Ising) en simetría cuadrada<sup>43,44</sup>. Los valores de g y J así deducidos fueron 4.78 y -1  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Tabla 13.II).

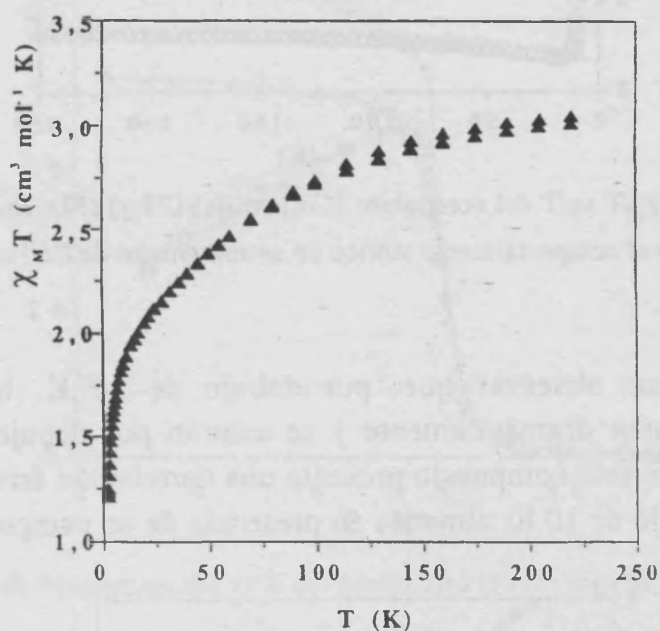


Figura 13.23. Curva de  $\chi_M T$  vs T del compuesto  $[\text{Co}(\text{pyz})_2(\text{SCN})_2]_n$  (51).

En la Figura 13.24 se muestra la curva completa correspondiente al compuesto con pym. Se puede observar que, hasta 15 K, sigue la ley de un ión Co(II) aislado magnéticamente (línea continua). Por debajo de 15 K, los valores  $\chi_M T$  aumentan muy rápidamente hasta alcanzar un valor de  $25.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 7.5 K. Por debajo de esta temperatura los valores de  $\chi_M T$  disminuyen linealmente con la T. Esta disminución se debe a la saturación magnética de compuesto en presencia del campo aplicado de 1000 G. Esta saturación queda claramente de manifiesto al observar la curva de  $\chi_M$  de la Figura 13.25.



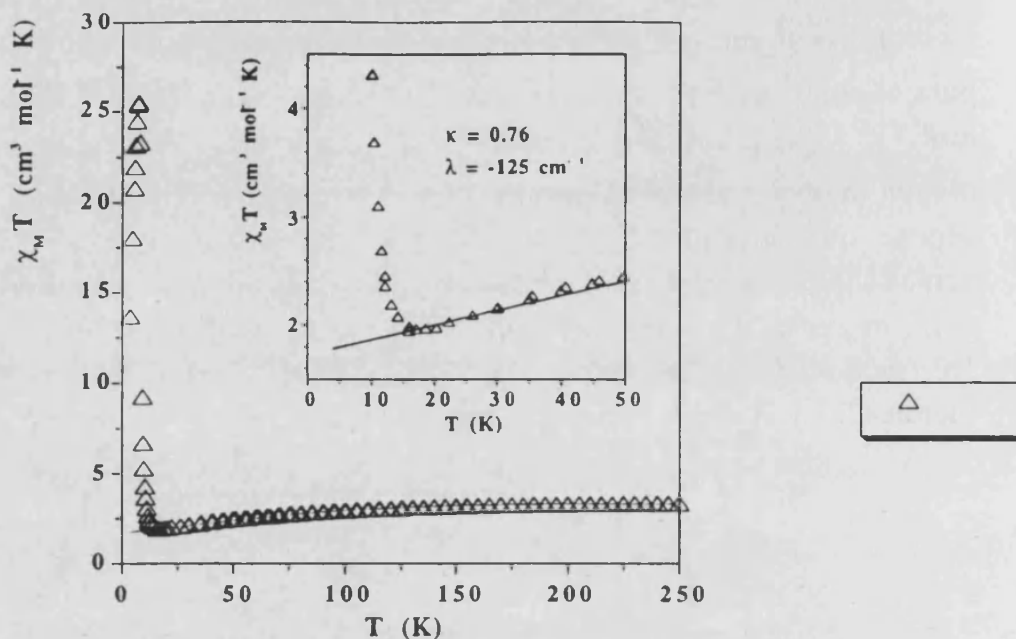


Figura 13.24. Curvas de  $\chi_M T$  vs T del compuesto  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52). En línea continua se representa el comportamiento teórico de un monómero de  $\text{Co}^{\text{II}}$  con  $\lambda = -126 \text{ cm}^{-1}$  y  $\kappa = 0.75$ .

En ella podemos observar que, por debajo de 10 K, los valores de susceptibilidad aumentan dramáticamente y se saturan por debajo de 8 K. Ello claramente muestra que este compuesto presenta una correlación ferromagnética de largo alcance por debajo de 10 K, al menos en presencia de un campo de 1000G.

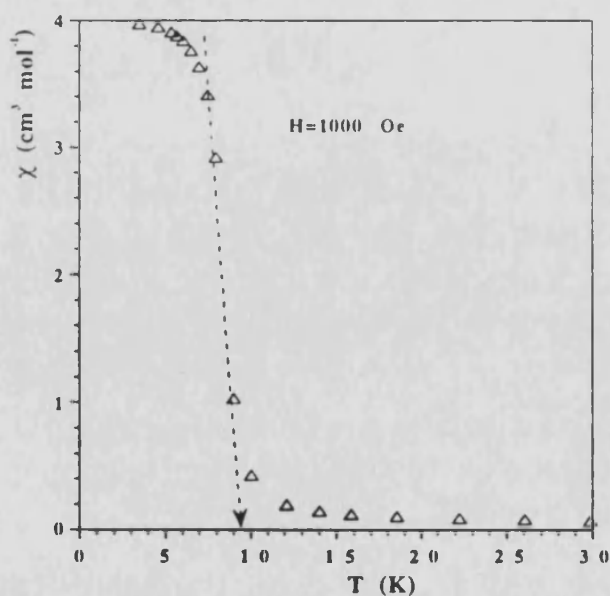


Figura 13.25. Curva de  $\chi_M$  vs T del compuesto  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52) en presencia de un campo aplicado de 1000G.

Con objeto eliminar la posibilidad de un comportamiento metamagnético, se estudió la magnetización en función de la temperatura a varios campos, tanto enfriando la muestra en presencia de un campo pequeño (curva de *field cold*, FC), como enfriando a campo cero y calentando en presencia de campo (curvas de *zero field cold*, ZFC). En la Figura 13.26 se muestran estos resultados obtenidos para dos campos (15 y 70 G). En ella se muestra que por debajo de 8.5 K el compuesto presenta un momento magnético permanente.

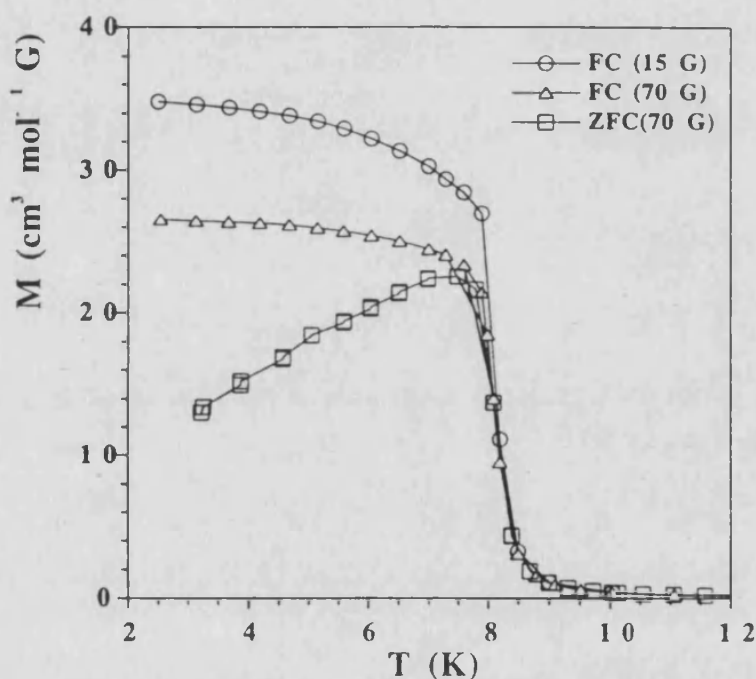


Figura 13.26. Curva de Magnetización vs T del compuesto  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52).

En la Figura 13.27 se muestra la dependencia de la magnetización en función del campo magnético aplicado a diferentes temperaturas. Por debajo de la temperatura crítica ( $T < 8.5$  K), existe una gran dependencia del campo y el compuesto presenta saturación para campos tan pequeños como 250 G; sin embargo, la magnetización sigue aumentando lenta y linealmente con el campo hasta llegar 2.5 Teslas y una magnetización de  $5080 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ G}$  (aproximadamente 0.9 MB). En este punto, las diferentes isothermas se cruzan y presentan un cambio de pendiente positivo. La magnetización aumenta más y más rápidamente con el campo y las diferentes isothermas vuelven a presentar un punto de cruce a 7 Teslas (el campo aplicado más alto utilizado).

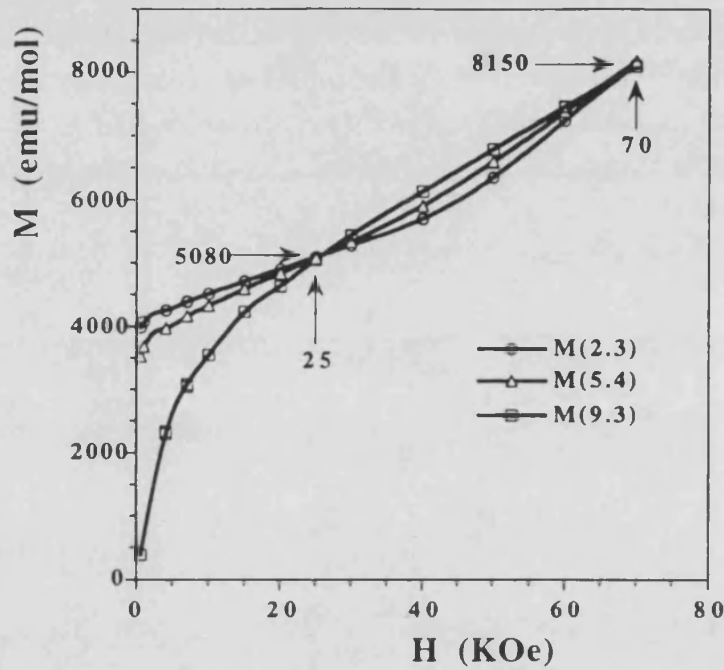


Figura 13.27. Curva de Magnetización vs H del compuesto  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52) a diferentes temperaturas.

La dependencia de la magnetización con el campo no es reversible y presenta un ciclo de histéresis, tal como muestra la Figura 13.28, con un campo coercitivo de 130 G y una magnetización remanente de 0.3 BM.

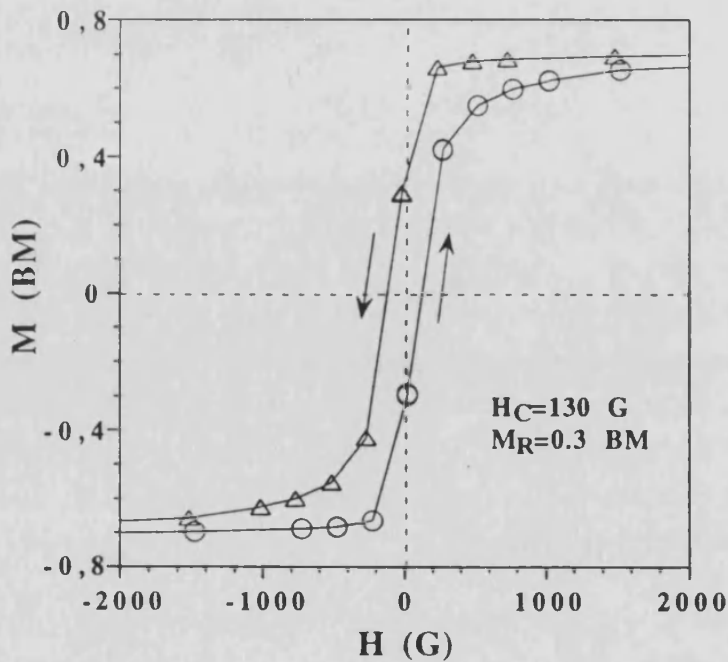


Figura 13.28. Ciclo de Histéresis del compuesto  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52) a 4 K.

La primera saturación aparente, a aproximadamente 0.8 MB, es mucho más pequeña que la esperada para un ión Co(II) de spin alto (mayor de 3 MB). Ello indica que los planos ferromagnéticos interaccionan antiferromagnéticamente entre sí, pero los spines no se orientan antiparalelamente, si no que forman un ángulo, tal como se indica en la Figura 13.29. Puesto que las interacciones dentro de un plano son de naturaleza ferromagnética, los vectores de spin deben de ser paralelos a dicho plano (debido a la cooperatividad entre las interacciones de canje y las dipolares) y antiparalelos entre planos vecinos, dada la interacción antiferromagnética interplanar de naturaleza dipolar (Figura 13.29a). Sin embargo, debido a la gran anisotropía del Co(II), los vectores de spin forman un ángulo entre ellos, dando lugar a un momento magnético no nulo (Figura 13.29b) y responsable del momento magnético permanente del compuesto por debajo de 8.5 K.

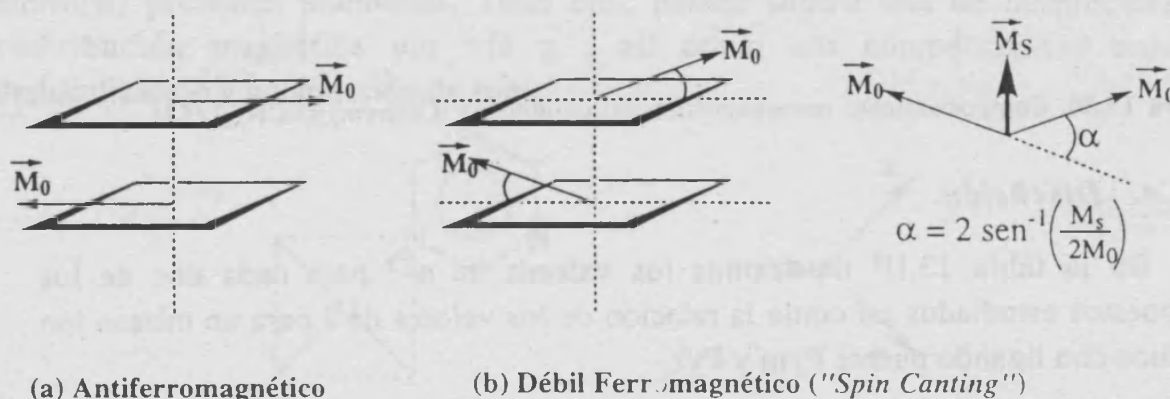


Figura 13.29. Visualización de la interacción entre los planos de [Co(pym)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>] (52) (a) caso antiferromagnético y (b) caso de débil ferromagnetismo debido al ángulo que forman los vectores de spin (*spin canting*).

Aunque no conocemos el valor de la magnetización de saturación del compuesto (por no disponer de campos más elevados de 7 Teslas) es de esperar que ésta sea superior a 3 MB (correspondiente al spin sólo). En este sentido y dado que  $M_S$  es aproximadamente 0.8 MB, se obtiene un valor de  $\alpha \approx 15^\circ$ .

Como se ha indicado anteriormente, para campos superiores a 2.5 Teslas, la curva de magnetización incrementa su pendiente y pierde la linealidad con el campo. Este comportamiento es el esperado para un compuesto metamagnético con un campo crítico igual o superior a 7 Teslas. Eso último debe de ser confirmado mediante medidas de magnetización a campos más elevados, de tal forma que pueda confirmarse que alrededor de 7 Teslas vuelven a cruzarse las curvas de magnetización.

En resumen, el compuesto bidimensional  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52) presenta interacciones ferromagnéticas intramoleculares formando así planos ferromagnéticos, los cuales interaccionan antiferromagnéticamente llevando a un *spin canting* ( $\alpha = 15^\circ$ ) responsable del carácter ferromagnético débil a  $T < 8.5$  K. La interacción antiferromagnética entre planos es superada por campos magnéticos superiores a 7 Teslas, los cuales llevan a un orden ferromagnético (Figura 13.10).

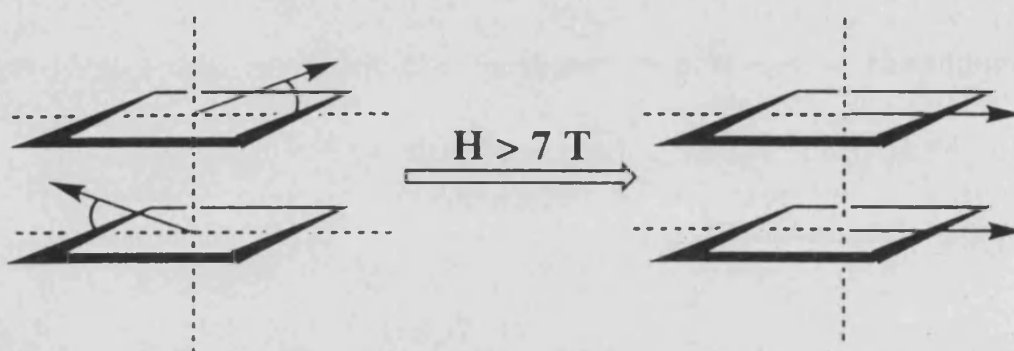


Figura 13.30. Comportamiento metamagnético del compuesto  $[\text{Co}(\text{pym})_2(\text{SCN})_2]$  (52).

#### 13.3.4. Discusión.

En la tabla 13.III mostramos los valores de  $n^2J$  para cada uno de los compuestos estudiados así como la relación de los valores de  $J$  para un mismo ión metálico con ligando puente Pym y Pyz.

Tabla 13.III. Valores de  $n^2J$  de los compuesto 6 a 15.

M(II)	Ligandos puente		
	Pirazina	Pirimidina	$J_{\text{pym}} / J_{\text{pyz}}$
Cu	-8.0	---	
Ni	-3.2	-26.9	8.4
Co	-9.0	>0	>0
Fe	-16.3	-16.9	1.0
Mn	-2.7	-8.3	3.1

Es un hecho habitual que el valor de  $n^2J$ , hablando siempre en valor absoluto, no se mantiene constante, si no que decrece al retroceder en la serie de metales de transición del sistema periódico; es decir, al pasar de Cu(II) a Mn(II). Ello se atribuye, en particular, a que los orbitales d son menos estables

energéticamente en los iones metálicos del inicio de la serie, incrementando así la diferencia en energía con los orbitales del ligando puente e interaccionando menos con ellos. Si embargo, la tabla 13.III muestra que los valores de  $n^2J$  de los compuestos con ligando piridazina no siguen la tendencia prevista, siendo los compuestos de cobalto(II) y hierro(II) los que se desvían de la previsión. Algo similar ocurre con los compuestos con el ligando puente pirimidina, agravado por el hecho de que el compuesto de cobalto(II) presenta una interacción ferromagnética entre los iones metálicos. Por otra parte, es de esperar que, cuando menor sea el número de átomos que constituyen el puente, mayor sea la interacción magnética entre los iones metálicos. En este sentido, para un mismo ion metálico, la interacción magnética a través del ligando pirimidina debería ser más importante que a través del ligando piridazina. Esto es lo que ocurre para la mayoría de los compuestos de la tabla 13.III, aunque de nuevo, los compuestos de cobalto(II) e hierro(II) presentan anomalías. Todo ello, parece sugerir una no despreciable contribución magnética por vía  $\pi$ , así como una competitividad entre deslocalización y polarización de spin.

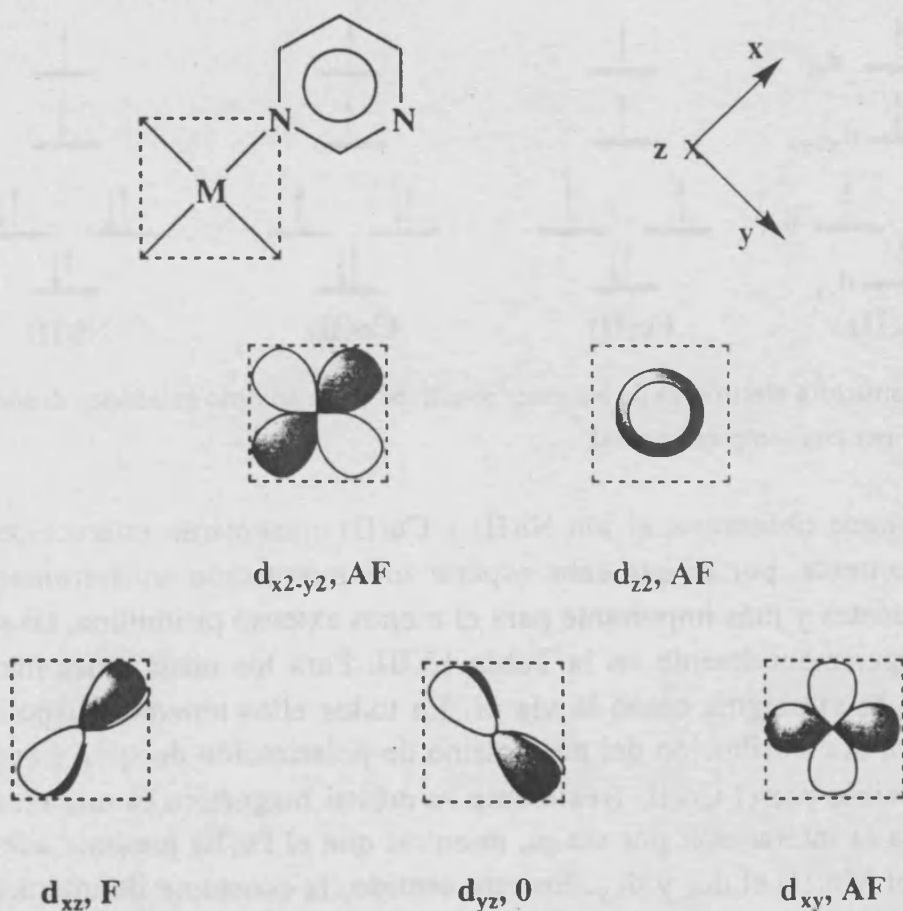


Figura 13.31. Las diferentes contribuciones de los orbitales a la interacción magnética. AF es antiferromagnética, F, ferromagnética y 0, interacción nula.

### Capítulo 13

En la figura 13.31 se representan los diferentes orbitales magnéticos implicados en la interacción magnética, tanto por vía sigma ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) como por vía pi ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ). En principio, el mecanismo de polarización de spin requiere una interacción magnética entre los orbitales del metal y los orbitales pi del anillo aromático del puente. En este sentido, tan solo el orbital  $d_{xz}$  es capaz de realizar tal interacción, la cual sería de naturaleza ferromagnética en el caso de la pirimidina como ligando puente y antiferromagnética en el caso de la pirazina. Los restantes orbitales magnéticos ofrecerán interacciones antiferromagnéticas débiles dada la extensión del puente (si las interacciones entre orbitales diferentes las consideramos despreciables).

En la Figura 13.32 se muestra la estructura electrónica de los iones metálicos en un entorno de coordinación octaédrica con compresión axial. El caso del Cu(II) es diferente, tal como hemos discutido anteriormente, y su único orbital magnético es el  $d_{x^2-y^2}$ .

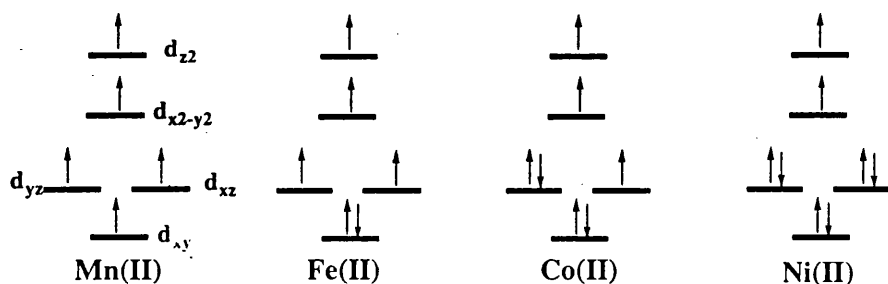


Figura 13.32. Estructura electrónica de los iones metálicos en un entorno octaédrico distorsionado por una compresión axial.

Como puede observarse el ión Ni(II) y Cu(II) presentarán interacciones por vía sigma solamente, por lo que cabe esperar una interacción antiferromagnética para ambos puentes y más importante para el menos extenso pirimidina, tal y como se observa experimentalmente en la Tabla 13.III. Para los otros iones metálicos tenemos tanto la vía sigma como la vía pi. En todos ellos tenemos disponible el orbital  $d_{xz}$  para la contribución del mecanismo de polarización de spin, siendo éste el único disponible por el Co(II) (realmente su orbital magnético es una mezcla de  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) para la interacción por vía pi, mientras que el Fe(II) presenta además el orbital  $d_{yz}$  y el Mn(II) el  $d_{yz}$  y  $d_{xy}$ . En este sentido, la constante de interacción  $J$ , despreciando los términos cruzados  $J_{ij}$ , viene dada por las ecuaciones 13.1-13.4.

$$J_{Ni} = J_{x^2-y^2, x^2-y^2} + J_{z^2, z^2} \quad (13.1)$$

### Capítulo 13

$$J_{\text{Co}} = J_{x^2-y^2, x^2-y^2} + J_{z^2, z^2} + 1/2 J_{xz, xz} + 1/2 J_{yz, yz} \quad (13.2)$$

$$J_{\text{Fe}} = J_{x^2-y^2, x^2-y^2} + J_{z^2, z^2} + J_{xz, xz} + J_{yz, yz} \quad (13.3)$$

$$J_{\text{Mn}} = J_{x^2-y^2, x^2-y^2} + J_{z^2, z^2} + J_{xz, xz} + J_{yz, yz} + J_{xy, xy} \quad (13.4)$$

En el caso de la pirazina como ligando puente, todos los términos  $J_{ij}$  son antiferromagnéticos, por lo que los altos valores de  $n^2J$  para el Fe(II) y Co(II) deben de atribuirse a una participación importante de los orbitales de la vía pi, especialmente el orbital  $d_{xz}$  que contribuiría antiferromagnéticamente mediante la polarización de spin. En el caso de la pirimidina, éste último orbital contribuiría ferromagnéticamente. Ello explica la atenuación de la interacción antiferromagnética del sistema Fe(II)-pym, que llega a ser similar a la del sistema Fe(II)-pyz, y el ferromagnetismo observado en el sistema Co(II)-pym.



## Capítulo 13

### Bibliografía

- 1 J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, J. Trotter, and R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1237.
- 2 T. Fetzter, R. Jooss, and T. Debaerdemaeker, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1994, **620**, 1750.
- 3 P. O. Lumme and H. Knuutila, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1553.
- 4 R. C. E. Belford, D. E. Fenton, and M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1974, 17.
- 5 J. Suárez-Varela, E. Colacio, A. Romerosa, A.-R. J. C., M. A. Hidalgo, and J. Romero, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **217**, 39.
- 6 D. Xu, C. Cheng, Y. Xu, K. Zhou, and H. Jiegou, *J. Struct. Chem.*, 1987, **6**, 39.
- 7 T. Kogane, K. Kobayashi, M. Ishii, R. Hirota, and M. Nakahara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 13.
- 8 F. D. Cukiernik, A. M. Giroud-Godquin, P. Maldivi, and J. C. Marchon, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **215**, 203.
- 9 W. Richardson, J. R. Wasson, and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1976, **16**, 484.
- 10 R. R. Romero and L. C. Porter, *Acta Cryst.*, 1993, **C49**, 1487.
- 11 S. Kitagawa, S. Kawata, M. Kondo, Y. Nozaka, and M. Munakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 3387.
- 12 F. H. Cano, S. Martínez-Carrera, and S. García-Blanco, *Acta Cryst.*, 1970, **B26**, 979.
- 13 T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, and J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4384.
- 14 J. S. Haynes, J. R. Sams, and R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3740.
- 15 O. S. Jung and C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2229.
- 16 L. R. McGillivray, S. Subramanian, and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1325.
- 17 M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, and H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1549.
- 18 M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Nakamura, S. Akiyama, and S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1284.
- 19 F. Kubel and J. Strahle, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1981, **36**, 441.
- 20 F. Kubel and J. Strahle, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1983, **38**, 258.
- 21 F. D. Ayres, P. Pauling, and G. B. Robertson, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1303.
- 22 J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2679.
- 23 P. W. Carreck, M. Goldstein, E. M. McPartlin, and W. D. Unsworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 1634.
- 24 D. P. Drolet, A. J. Lees, and A. D. Katnani, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **150**, 197.
- 25 J. A. Peal, G. De Munno, M. C. Muñoz, and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 2701.
- 26 J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, and J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 1987, **65**, 420.
- 27 J. S. Haynes, A. Kostikas, J. R. Sams, A. Simopoulos, and R. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2630.
- 28 J. M. Moreno, J. Suarez-Varela, E. Colacio, J. C. Avila-Rosón, M. A. Hidalgo, and D. Martín-Ramos, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 1591.

### Capítulo 13

- 29 M. Goldstein, F. B. Taylor, and W. D. Unsworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 418.
- 30 T. Otieno and R. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, 1995, 73, 275.
- 31 T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, and J. Trotter, *Inorg. chem.*, 1995, 34, 1718.
- 32 S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 4790.
- 33 L. C. Francesconi, D. R. Corbin, D. N. Hendrickson, and G. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 3074.
- 34 T. Kogane, K. Kobayashi, M. Ishii, R. Hirota, and M. Nakahara, *Chem. Lett.*, 1991, 419.
- 35 G. Smith, E. J. O'Reilly, C. H. L. Kennard, and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 243.
- 36 G. Smith, C. H. L. Kennard, and K. A. Byriel, *Polyhedron*, 1991, 10, 873.
- 37 H. W. Richardson and W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 835.
- 38 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1910.
- 39 M. E. Fisher, *J. Math. Phys.*, 1963, 4, 124.
- 40 M. E. Fisher, *Am. J. Phys.*, 1964, 32, 343.
- 41 J. C. F. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev. A*, 1964, 135, 640.
- 42 J. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, 31, 101.
- 43 R. Navarro, "Application of High- and Low-Temperature Series Expansions to Two-Dimensional Magnetic Systems" en "Magnetic Properties of Layered Metal Compounds", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990. Sus referencias.
- 44 M. F. Sykes, D. S. Gaunt, P. D. Roberts, and J. A. Wyles, *J. Phys.*, 1972, 45, 624, y sus referencias.



**Conclusiones  
y  
perspectivas.**

the 1990s, the number of people in the world who are illiterate has increased from 1.2 billion to 1.5 billion.

There are many reasons for this. One is that the population of the world is growing so fast that the number of people who are illiterate is increasing. Another reason is that the quality of education is so poor that many people who are literate are unable to read and write. A third reason is that many people who are literate are unable to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers.

Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

There are many ways to improve literacy. One way is to provide more schools and teachers. Another way is to improve the quality of education. A third way is to provide more opportunities for people to use their skills in a way that is useful to them.

## Conclusiones y perspectivas

En este último apartado queremos exponer unas pocas conclusiones a las cuales hemos llegado con el trabajo implicado en esta tesis doctoral. Asimismo, también queremos comentar algunos proyectos que estamos poniendo en marcha o que ya han dado unos primeros resultados.

Como ha sido la costumbre a lo largo de esta tesis no intentaremos dar un resumen-compendio de enunciados más o menos extenso y aburrido de los resultados comentados en los capítulos anteriores. Sólo comentaremos que existen un gran número de correlaciones entre parámetros estructurales y magnéticos que se pueden explicar de forma sencilla mediante la visualización de orbitales moleculares y obtención de variables asociados a ellos. Ello ha implicado la utilización de métodos de cálculos rápidos y sencillos como el de Hückel extendido. Pero también se ha visto que estos no siempre son adecuados para estudiar ciertos fenómenos y ciertos sistemas. Por ello, junto con la existencia de métodos mejores, que proporcionan información adicional y, ahora, relativamente accesibles, ha llegado el momento de introducirse en el estudio y uso de metodologías *ab initio* para analizar las propiedades magnéticas y su correlación con los parámetros estructurales.

Por otra parte, creemos que existe mucho trabajo por llevar a cabo, tanto desde un punto de vista experimental como teórico, en sistemas cuyas propiedades magnéticas se basan, presumiblemente, en el mecanismo de polarización de espín.

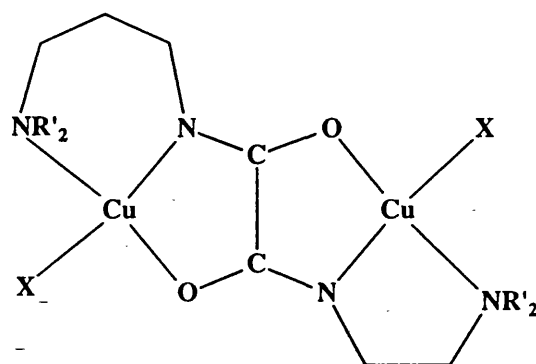
También, hemos llegado a la conclusión que no siempre hay que buscar sistemas complejos para encontrar fenómenos físicos interesantes. A veces los sistemas más accesibles y sencillos proporcionan los comportamientos y estudios más interesantes. Sólo hay que imaginarlos para encontrarlos.

De cualquier forma, la principal conclusión a la cual hemos llegado, después de todos los capítulos precedentes, es que el trabajo desarrollado sólo representa un montoncito de arena dentro de una inmensa playa y que, al final, uno se queda con la esperanza que éste sirva de ayuda para que nuevos investigadores profundicen mucho más y mejor en cada uno de los temas que hemos abordado.

Uno de los primeros proyectos, y probablemente, de los más sencillos de desarrollar, está basado en el trabajo presentado en el capítulo 8. Allí, veíamos como podíamos tener los complejos dinucleares de cobre(II) con ligando puente trans-oxamido, que denominábamos complejos 5-6 o 5-5, dependiendo del número de átomos que conforman los ciclos quelados que se forman en la

### Conclusiones y perspectivas

coordinación del ion metálico al ligando. Cada uno de estos tipos de complejos presentan diferente magnitud en la interacción magnética. La idea que surge es la síntesis de ligandos oxamidos capaces de dar compuestos asimétricos, de forma que el entorno de un ion cobre(II) sea el de un complejo 5-5 y el del otro ion el de un complejo 5-6 (complejos (5-5,5-6)) (ver figura C.1). De esta manera es previsible que obtengamos una interacción magnética de magnitud intermedia entre los casos relacionados.



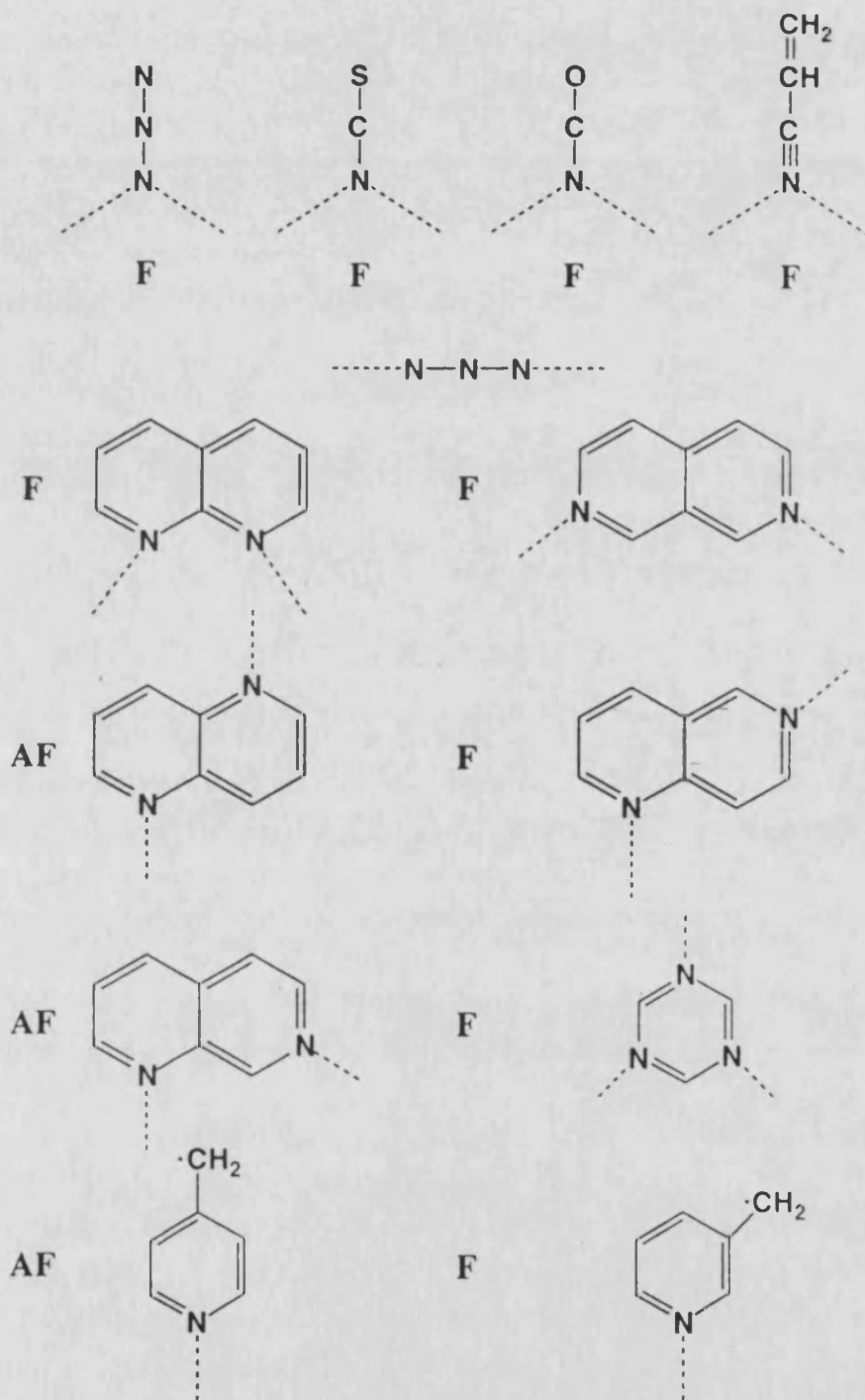
complejo (5-5,5-6)

Figura C.1. Esquema de la estructura molecular de los complejos (5-5,5-6).

Gran parte de los proyectos que queremos o estamos llevando a cabo se centran en la síntesis de compuestos con ligandos puentes pirazina, pirimidina y piridazina.

De manera similar a lo comentado en el capítulo 9, podemos llevar a cabo la síntesis de compuestos trinucleares  $M_3(\text{pdz})_6X_6$ . En primer lugar, utilizaremos el ion  $\text{SCN}^-$  para completar la serie de compuestos con  $M=\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  y  $\text{Fe(II)}$ . Al tener la serie completa podremos estudiar el efecto del tipo y número de orbitales magnéticos en la naturaleza y magnitud del acoplamiento magnético. Como comentamos en el capítulo 9, es de esperar que veamos una transición de interacciones ferromagnéticas a antiferromagnéticas al descender en la serie de transición de iones metálicos. Un caso especial puede ser el compuesto con el ion hierro(II), ya que el ion metálico central del compuesto trinuclear lineal, por el tipo de ligandos que forman su entorno de coordinación, puede presentar el fenómeno de transición de espín. Del mismo modo, nos hemos enfrascado en la síntesis de los compuestos equivalentes donde el ligando X es  $\text{NCO}^-$  o  $\text{N}_3^-$ . Hemos empezado a tener los primeros resultados, a nivel de síntesis, de estos compuestos.

### Conclusiones y perspectivas



**Figura C.2.** Algunos ligandos puente interesantes que pueden dar compuestos inorgánicos con iones metálicos con orbitales magnéticos  $t_{2g}$  donde sus propiedades magnéticas vengán regidas por el mecanismo de polarización de espín. En líneas discontinuas se marcan la coordinación de los iones metálicos. La naturaleza esperada de la interacción magnética para cada caso se indica con las siglas AF y F que indican antiferromagnética y ferromagnética, respectivamente.



### Conclusiones y perspectivas

Con respecto al tema del mecanismo de polarización de espín, continuaremos con la síntesis de los correspondientes planos  $M(L)_2(X)_2$ , donde L puede ser pirazina o pirimidina, y M, Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), y Mn(II). El proyecto que queremos llevar a cabo, del cual también estamos recogiendo los primeros resultados, consiste en sustituir los iones, que actúan de ligandos terminales, por  $NCO^-$ ,  $SeCN^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ , etc. Así, intentaremos reproducir el fenómeno observado en el caso en que X era  $SCN^-$ . Al mismo tiempo buscamos iones X más voluminosos que permitan aislar, en mayor grado, a los planos, y, así, debilitar al máximo la interacción entre planos. También estamos abordando la síntesis de compuesto donde X son iones haluros, ya que estos en ocasiones actúan de ligando puente dando compuestos bidimensionales no regulares, de los que ya se conocen algunos casos con estos sistemas.

De igual forma podemos buscar la síntesis de los planos  $M(L)_2(X)_3$  en los que M puede ser Cr(III), Mo(III), etc. o los que correspondientes en que coordinamos el ion vanadilo al ligando L, que de nuevo es pirazina y pirimidina.

Continuando con el mismo tema intentamos la síntesis de nuevos planos, así como especies discretas, donde el mecanismo de polarización de espín pueda ser efectivo. Para ello hemos hecho una pequeña selección de ligandos puentes (ver figura C.2), en virtud de las propiedades magnéticas que presentan los compuestos orgánicos equivalentes en estructura. En esta selección se han tomado tanto los ligandos que llevan a interacciones ferromagnéticas como los que llevan a interacciones antiferromagnéticas para poder realizar un estudio comparativo.

Hemos realizado las primeras pruebas para extender este tipo de sistemas a tres dimensiones. Los compuestos obtenidos tienen la siguiente fórmula molecular  $M(L)(N_3^-)X$ , donde M son iones metálicos divalentes y X iones tipo  $ClO_4^-$  y  $NO_3^-$ . La estructura de estos compuestos es previsible que sea la de los conocidos planos de metales divalente y ligandos pirazina o pirimidina conectados mediante el ligando 1,3- $\mu$ -azido. Para compensar cargas tendremos un ion nitrato o perclorato en los huecos cúbicos que se forman en la estructura (ver figura C.3).

Continuaremos trabajando con los ligandos pirazina y pirimidina como unidades de ensamblaje de cadenas ferrimagnéticas para obtener órdenes bidimensionales antiferro- y ferromagnéticos, respectivamente. De la misma forma extenderemos esto a la unión de planos heterodinucleares para obtener los correspondientes órdenes tridimensionales.

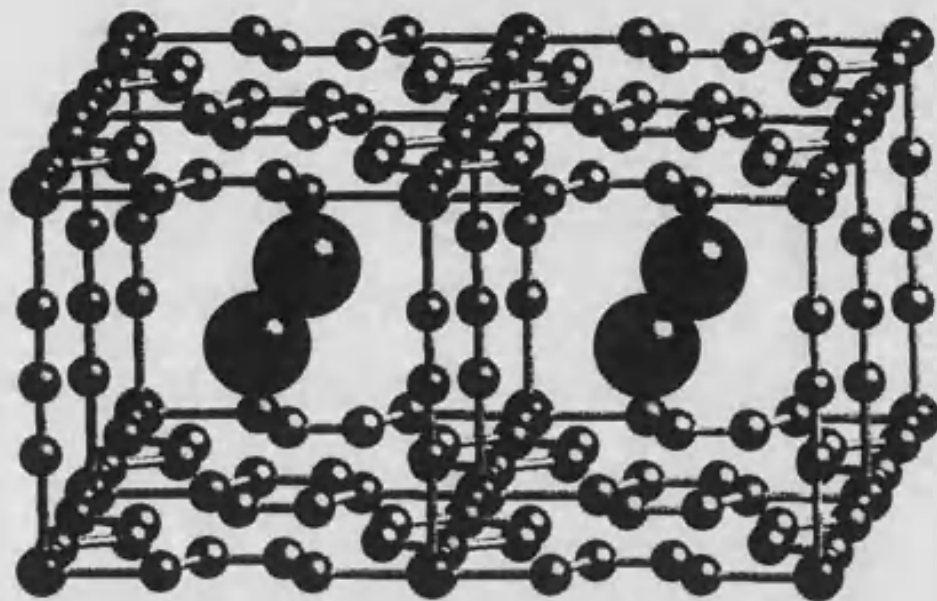


Figura C.3. Esquema de la estructura de los compuestos  $M(L)(N_3^-)X$ .

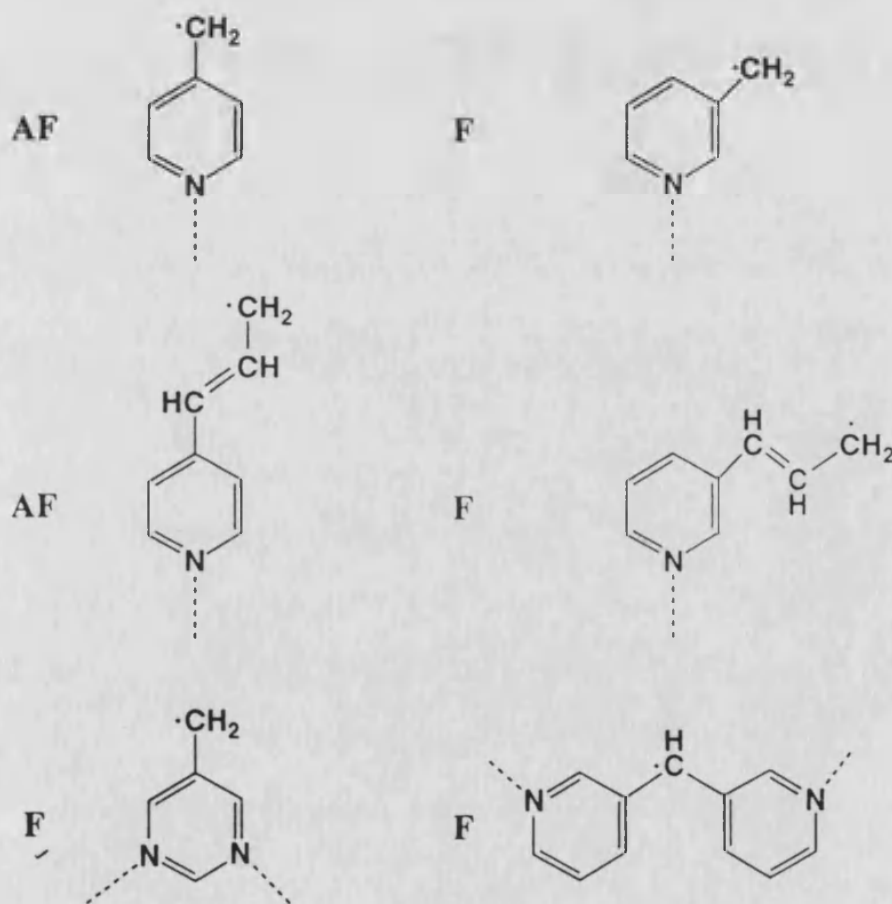


Figura C.4. Sistemas metal-radical donde el mecanismo de McConnell juega un papel importante para determinar la naturaleza de las interacciones magnéticas.

### Conclusiones y perspectivas

Queremos abordar la síntesis de compuestos como los de la figura C.4 que presenten interacciones metal-radical gobernadas por el mecanismo de polarización de espín. También utilizaremos iones metálicos con orbitales magnéticos eg para obtener interacciones ferromagnéticas por ortogonalidad estricta entre los orbitales magnéticos.

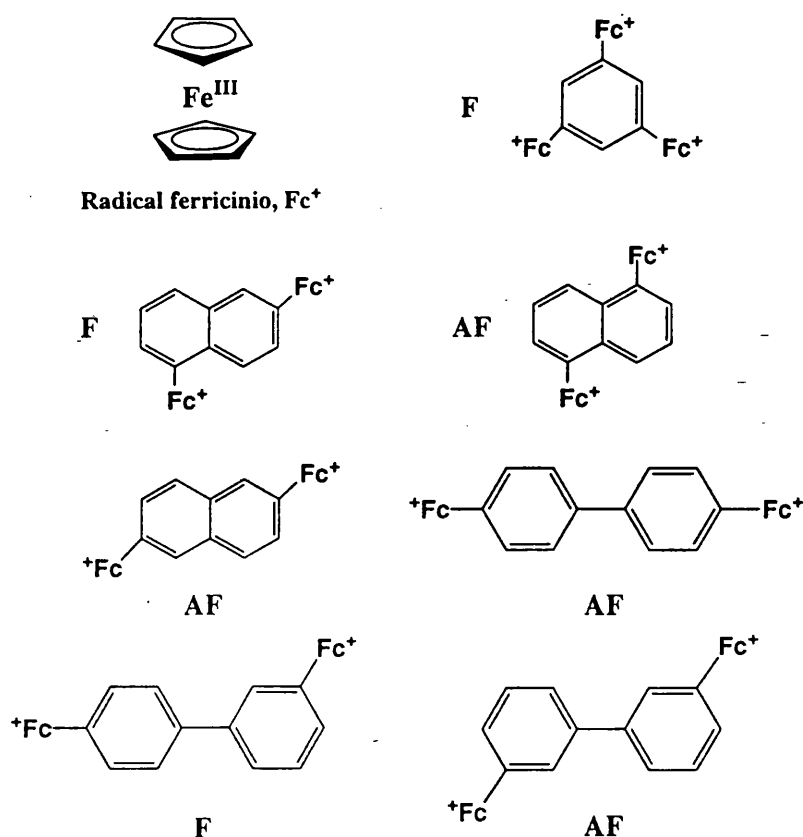


Figura C.5. Esquema del ion-radical ferricinio. Algunos ejemplos de di- y triradicales con ferricinio.

Entrando en el mundo de los radicales, queremos llevar a cabo la síntesis de sistemas di- y triradicales similares a los orgánicos, pero en estos el radical será inorgánico. Para ello usaremos el radical ferricinio (ver figura C.5). De igual manera que en los sistemas orgánicos, observaremos como actúa el mecanismo de polarización de espín sobre las propiedades magnéticas de los compuestos. Esta parte de las futuras investigaciones la desarrollaremos en conjunto con los profesores Martínez y Soto de la Universidad Politécnica de Valencia.

## Conclusiones y perspectivas

Queremos aprovechar también la posibilidad de algunos ligandos derivados de ferroceno a los cuales se pueden coordinar iones metálicos paramagnéticos formando complejos metálicos precursores de posibles especies oxidadas que impliquen interacción magnética entre los iones metálicos y el radical ferricinio. Sobre este tema llevamos un tiempo preparando nuevos ligandos (derivados de ferroceno) y complejos ferroceno-metal.

En las figuras C.6, C.7 y C.8 mostramos las estructuras cristalinas de algunos de los nuevos ligandos que hemos obtenido.

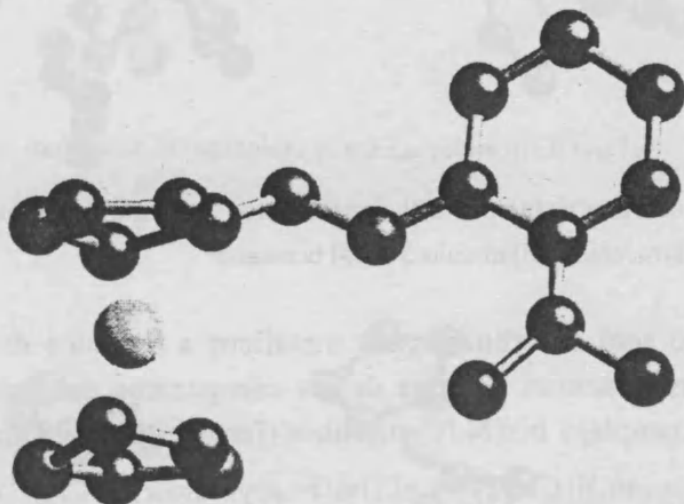


Figura C.6. Estructura cristalina del ácido 2-ferrocenilmetilamino benzoico<sup>1</sup>.

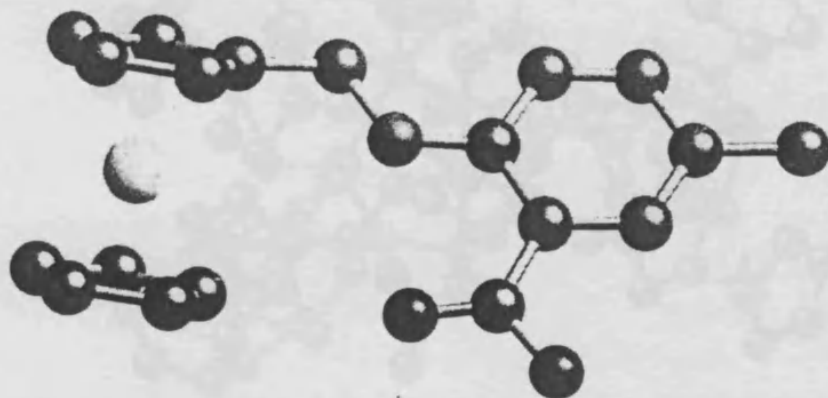
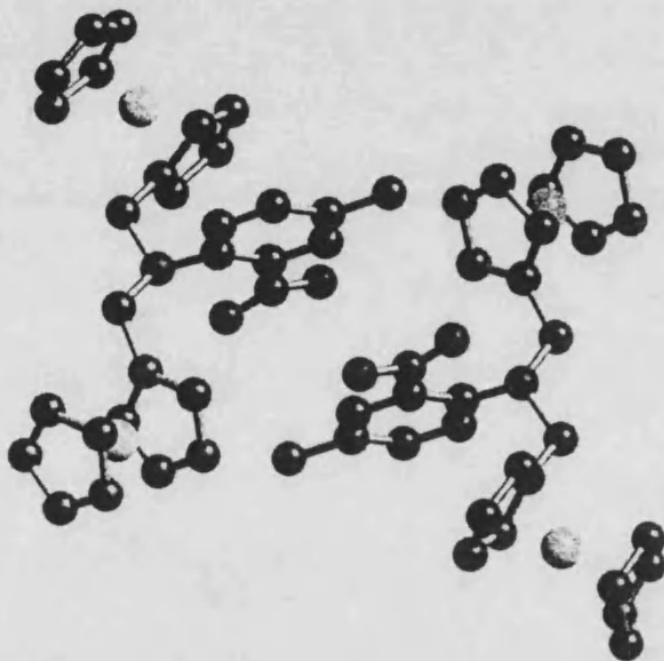
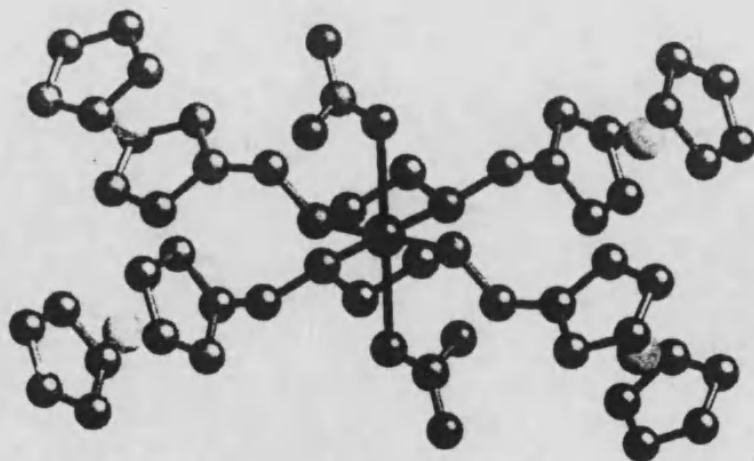


Figura C.7. Estructura cristalina del ácido 2-ferrocenilmetilamino-5-metil benzoico<sup>2</sup>.



**Figura C.8.** Estructura cristalina del perclorato del monohidrato ácido de 2-bis(ferrocenilmetil)amonio-5-metil benzoico<sup>2</sup>.

El paso previo será coordinar iones metálicos a ligandos de este tipo. Una muestra de esto la representan algunos de los compuestos del capítulo 11. Otros ejemplos serían el complejo bis[N,N'-etilenbis((ferrocenilmetil)(amina)) cobre(II) nitrato, el  $[\text{Cu}(\text{Fc}_4\text{cyclam})][\text{ClO}_4]_2$  y el  $[\text{Ni}(\text{Fc}_4\text{cyclam})(\text{MeCN})][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ , cuyas estructuras se presentan en las figuras C.10, C.11 y C.12, respectivamente.



**Figura C.9.** Estructura cristalina del complejo bis[N,N'-etilenbis((ferrocenil metil)(amina)) cobre(II) nitrato<sup>3</sup>.

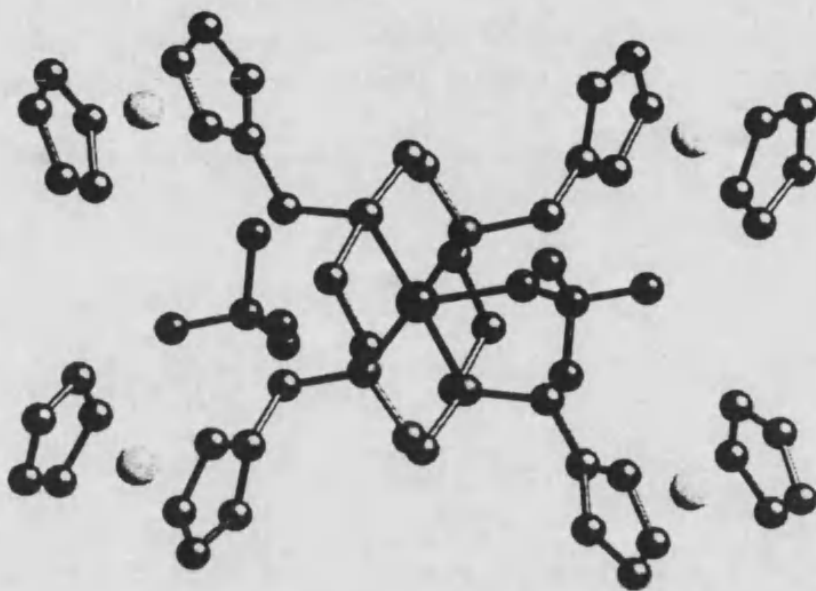


Figura C.10. Estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{Fc}_4\text{cyclam})][\text{ClO}_4]_2^+$ .

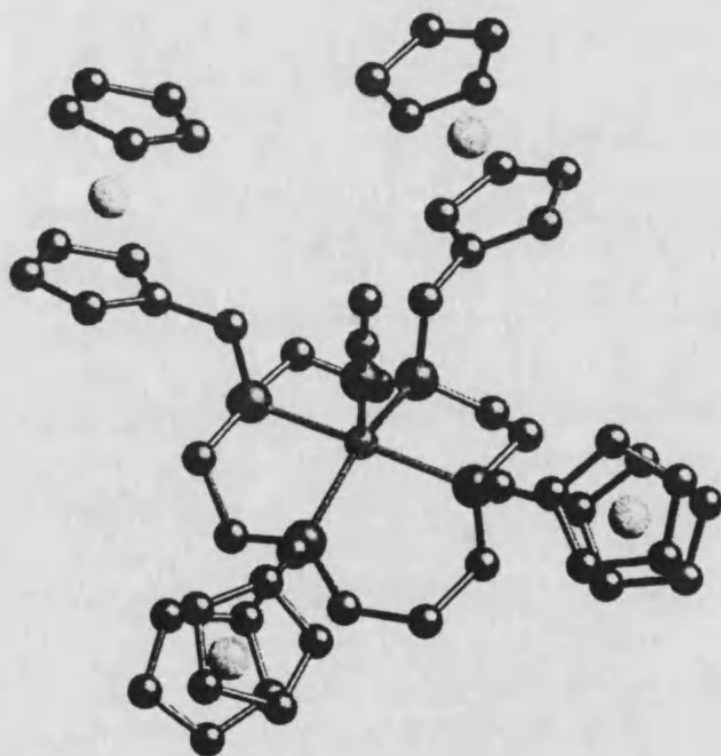


Figura C.11. Estructura molecular de  $[\text{Ni}(\text{Fc}_4\text{cyclam})(\text{MeCN})][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}^+$ .

## Conclusiones y perspectivas

En la mayoría de estos casos, solemos realizar un estudio en disolución para conocer los intervalos de pH favorables para la obtención de cada uno de los complejos posibles.

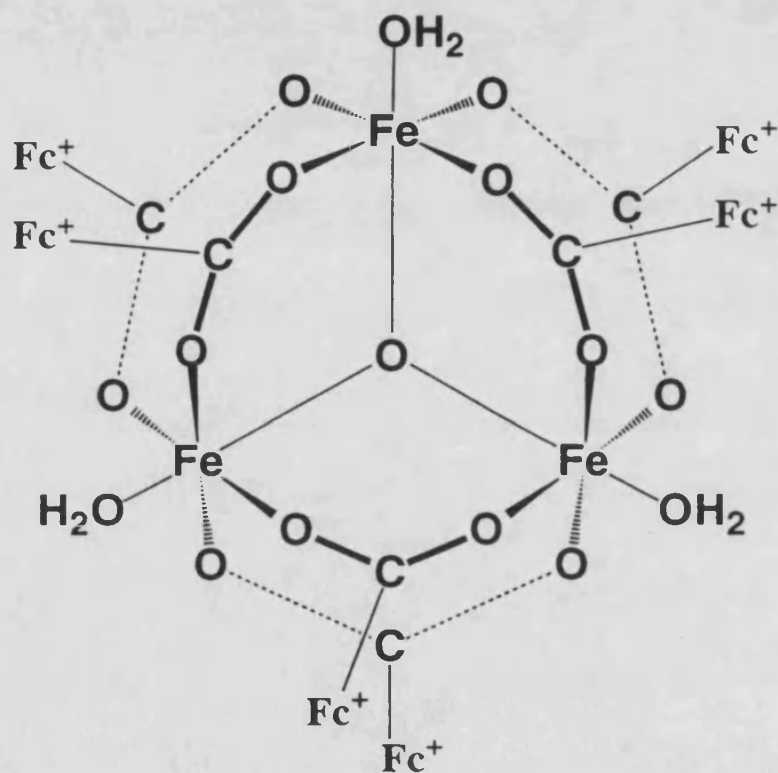


Figura C.12. Esquema estructural del compuesto  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{FcCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3] (\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ . Fc<sup>+</sup> representa al radical ferricinio.

Con el ligando ferroceno carboxilato hemos intentado obtener clusters metálicos. Nuestro primer intento nos ha llevado a un cluster de hierro, donde existen tantos iones hierro(II) como ferricinios carboxilatos y tantos iones hierro(III) como ferrocenos carboxilato. El análisis apoyado con el infrarrojo indica que la fórmula molecular de este compuesto es  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{FcCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3] (\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$ . La existencia de radical ferricinio se muestra por el color azul intenso, casi negro, del compuesto. La estructura de este compuesto debe ser, por semejanza con un cluster de estequiometría semejante con acetato, la de la figura C.12. Lo que no podemos saber en principio, es la proporción de iones de hierro(II), hierro(III) y ferricinio, entre otros motivos por la dificultad que tenemos en la obtención de monocristales suficientemente grandes para el estudio por difracción de rayos X. El comportamiento de este compuesto es el típico de los clusters de acetato anteriormente mencionados. El interés de estos compuestos en utilizar ligandos que puedan conectar a clusters metálicos. Evidentemente, podríamos utilizar ligandos como el tereftalato para este fin, pero este transmite

### Conclusiones y perspectivas

muy mal el canje magnético. Es por ello, que nos interesa un ligando paramagnético que interaccione con clusters paramagnéticos, de forma que, bien por una interacción ferromagnética o por una antiferromagnética que proporcione una resultante ferrimagnética, consiga el orden paralelo de los espines de todos los clusters paramagnéticos. Con este fin, estamos trabajando con el ligando iónico ferricinio dicarboxilato, que ya conocemos del capítulo 11, y clusters de manganeso que proporcionan un estado fundamental de multiplicidad bastante elevada.

Interesados en la interacción metal-radical hemos comenzado el estudio de complejos metálicos de ligandos tipo  $\text{Fc(terpy)}$ ,  $\text{Fc(terpy)}_2$ ,  $\text{Fc(bipy)}$ ,  $\text{Fc(bipy)}_2$ , etc.(ver figura C.13). De nuevo intentamos obtener primero los complejos metálicos para, posteriormente, generar el correspondiente radical por oxidación del ferroceno a ferricinio.

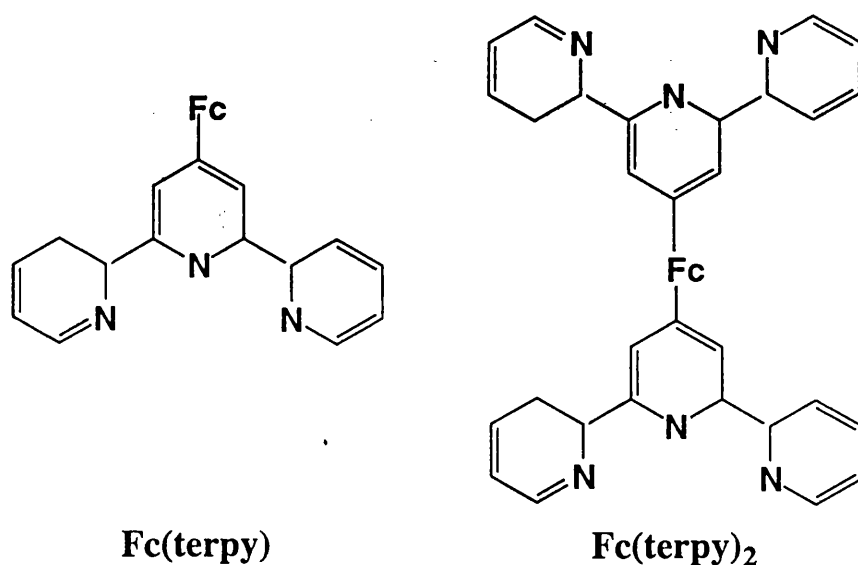


Figura C.13. Esquema estructural de los ligandos  $\text{Fc(terpy)}$ ,  $\text{Fc(terpy)}_2$ .

De forma similar hemos llevado un estudio de complejos de cobalto(II) con los ligandos  $\text{Fc(terpy)}$  y  $\text{Fc(terpy)}_2$ . El interés de estos sistemas consiste en que, conociendo que los compuesto  $[\text{Co(II)(Fc(terpy))}_2]\text{X}_2$ , donde X representa al contraion, presentan el fenómeno de transición de espín, podemos estimar el efecto electrónico y estérico que proporciona el ferroceno sobre el mencionado fenómeno físico, de gran interés científico y tecnológico en la última década. Al mismo tiempo hemos sintetizado complejos  $[\text{Co(II)(Fc(terpy))}_2]\text{X}_2$  con diferentes



### Conclusiones y perspectivas

contraiones para estimar el efecto estérico sobre el fenómeno de transición de espín. Así, en la figura C.15 se presentan las curvas de  $\chi_M T$  vs T para cada uno de estos compuestos. En esta figura se puede observar que la transición de estos compuestos se da alrededor de la temperatura ambiente, si bien cada uno de ellos presenta una temperatura crítica diferente que va relacionada con el tamaño del contraion. Así, observamos que cuando mayor es éste la transición se da a temperaturas menores, puesto que, debido a que el tamaño de red viene dado prácticamente por el tamaño del complejo, el cambio de volumen de red es menor cuando X es grande y, en consecuencia, también el factor entrópico, que es uno de los que gobierna la transición. De cualquier forma, esto, de momento, sólo es una especulación que se está estudiando. De este modo, el complejo en el que X es  $\text{BF}_4$  transita a mayor temperatura que el  $\text{B}\phi_4$ , donde f representa un grupo fenilo. En la figura C.14 mostramos, para que sirva de ejemplo de toda la familia, la estructura del compuesto  $[\text{Co(II)(Fc(terpy))}_2](\text{SCN})_2$ .

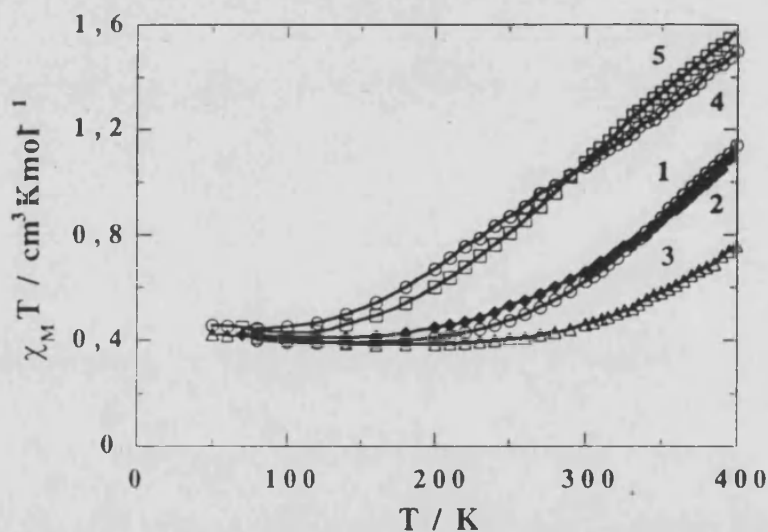


Figura C.14. Curvas de  $\chi_M T$  vs T de los compuestos  $[\text{Co(II)(Fc(terpy))}_2]\text{X}_2$ . X es  $\text{NO}_3$  en (1),  $\text{ClO}_4$  en (2),  $\text{BF}_4$  en (3),  $\text{B}\phi_4$  en (4),  $\text{PF}_6$  en (5).

El paso siguiente será el de oxidación del ferroceno para estimar el efecto electrónico sobre la transición de espín que provoca el tener un ferricinio en vez de un ferroceno. Al mismo tiempo podemos jugar con la existencia de un proceso de transición de espín y uno de acoplamiento magnético simultáneamente, si es posible.

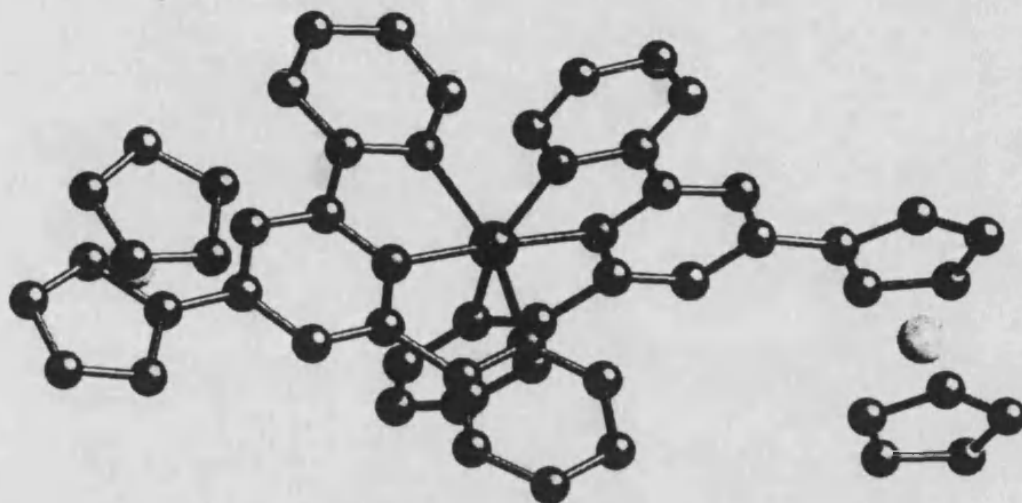


Figura C.15. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Co(II)(Fc(terpy))}_2](\text{SCN})_2$ . Excluimos los contraiones tiocianato para mayor claridad en el dibujo.

Finalmente, el mismo trabajo estamos intentado llevarlo a cabo con el ligando  $\text{Fc(terpy)}_2$ .

También estamos estudiando en el campo de las transiciones de espín cual es la influencia otros sustituyentes de la terpiridina sobre la transición.

En la década pasada hubo un gran interés en estudiar las interacciones magnéticas intermoleculares entre radicales basadas en el llamado mecanismo de McConell II. Últimamente parece que se ha abandonado algo este interesantísimo tema de trabajo sin haber comprendido completamente las propiedades magnéticas de estos sistemas, al menos en lo que respecta a los sistemas con metallocenos. Nosotros seguimos interesados en ello. Aunque también es verdad que en este estudio nos hemos encontrado en ocasiones con algunas sorpresas, como ocurre con la reacción entre el aceptor electrónico TCNE y el ligando bis[N,N'-etilenbis((ferrocenilmetil)(amina))], en la cual se obtiene un compuesto que no contiene ningún tipo de radical. En la parte central de la molécula existe una polarización pronunciada de la carga observada mediante la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Esta polarización implica la existencia de un momento dipolar en la molécula y, en consecuencia, aparecen propiedades de óptica no lineal en el compuesto, si bien no importantes, que se traduce en la generación de un segundo armónico cuya señal era de 2/3 respecto a la presentada por la urea. La estructura molecular del compuesto se muestra en la figura C.16.

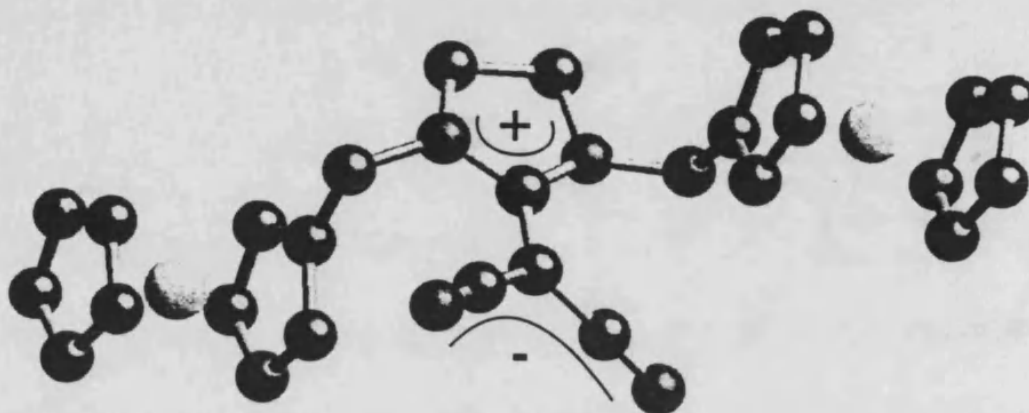


Figura C.16. Estructura cristalina del compuesto 2-Diacianometileno-1,3-bis (ferrocenilmetil)-1,3-diazolidina<sup>5</sup>.

Cambiando de punto de vista y objetivos en el magnetismo molecular, seguimos trabajando en el campo de las correlaciones magneto-estructurales. Para profundizar más y mejor en este tema de trabajo estamos interesados en el desarrollo de herramientas de cálculo más fiables para abordar este tipo de trabajo. Esto se está llevando a cabo en el seno del grupo de investigación del profesor Santiago Alvarez. Intentamos obtener una metodología que nos proporcione valores de constantes de acoplamiento magnético fiables tanto para modelos como para sistemas completos. Al mismo tiempo se está profundizando en el cálculo preciso de densidades de espín para comprender que mecanismos gobiernan el signo y valor de las densidades de espín y cómo se relacionan estas con la magnitud de la interacción magnética entre centros paramagnéticos. Sobre este trabajo ya existen algunos resultados, algunos de ellos de pronta publicación.

Esta nueva metodología de cálculo nos será de gran utilidad en el estudio de los compuestos en los que, aparentemente, sus propiedades magnéticas vienen gobernadas por el mecanismo de polarización de espín. En realidad, intentaremos continuar con el trabajo mostrado en el capítulo 10 ampliándolo a sistemas con iones metálicos. El fin será comprender tanto las propiedades magnéticas como la topología de espín en estos sistemas. De este modo abordamos uno de los campos más incipientes y fascinantes del magnetismo molecular.

Como queremos ir ampliando el estudio de correlaciones magneto-estructurales a sistemas con más de un electrón desapareados por centro paramagnético nos vamos a ver involucrados en la mejora de la metodología de cálculo.

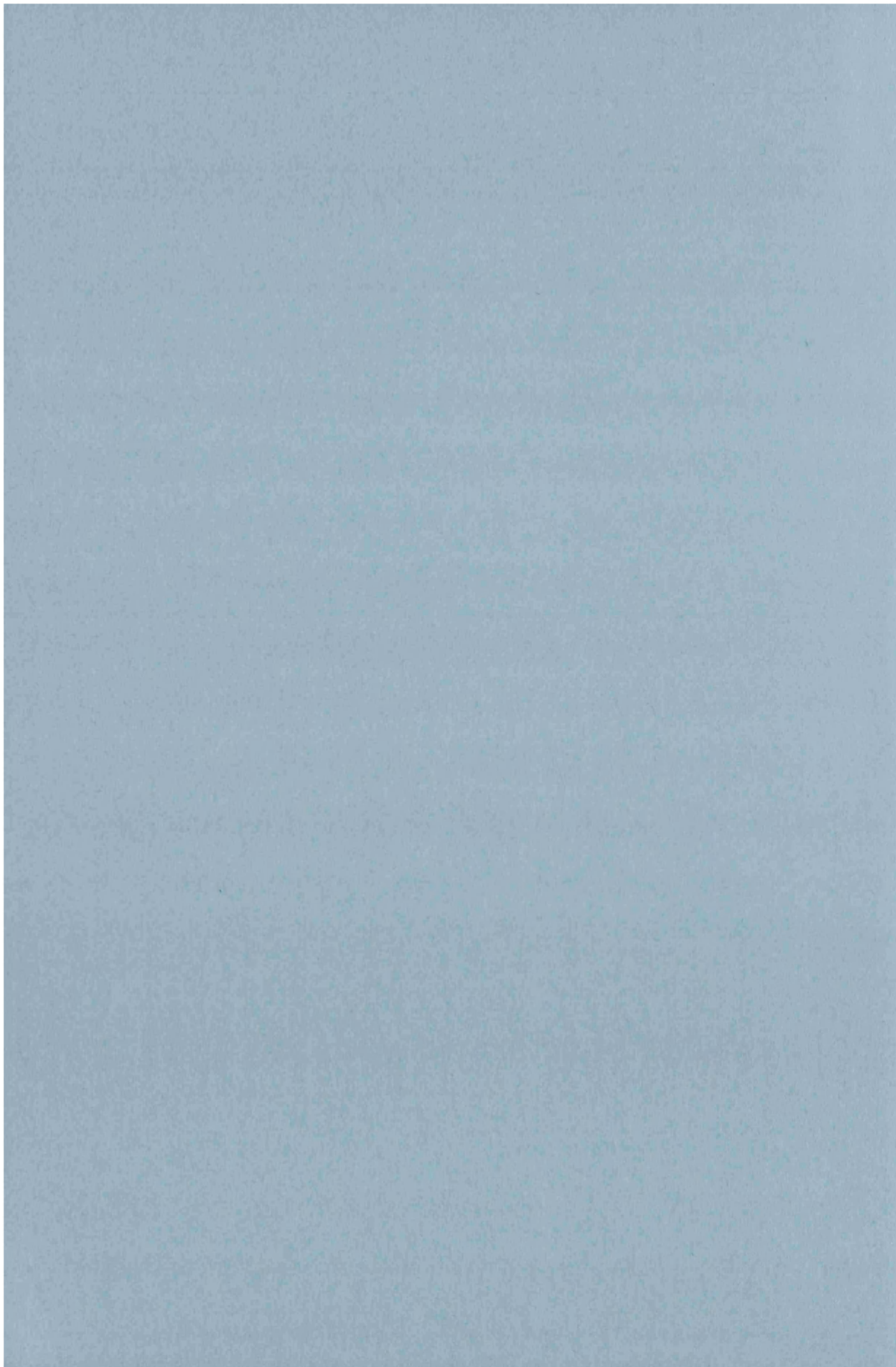
## Conclusiones y perspectivas

### **Bibliografía**

- <sup>1</sup> A. Benito, J. Cano, R. Martínez Máñez, J. Soto, J. Payà, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, and M. M. D., *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **210**, 233.
- <sup>2</sup> J. Cano, A. Benito, R. Martínez Máñez, J. Soto, J. Payà, F. Lloret, M. Julve, M. M. D., and E. Sinn, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 45.
- <sup>3</sup> A. Benito, J. Cano, R. Martínez Máñez, J. Soto, J. Payà, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, and M. M. D., *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1197.
- <sup>4</sup> M. J. L. Tendero, A. Benito, J. Cano, J. M. Lloris, R. Martínez Máñez, J. Soto, A. J. Edwards, P. R. Raithby, and M. A. Rennie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1643.
- <sup>5</sup> A. Benito, J. Cano, R. Martínez Máñez, J. Soto, J. Payà, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, M. M. D., and E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1999.



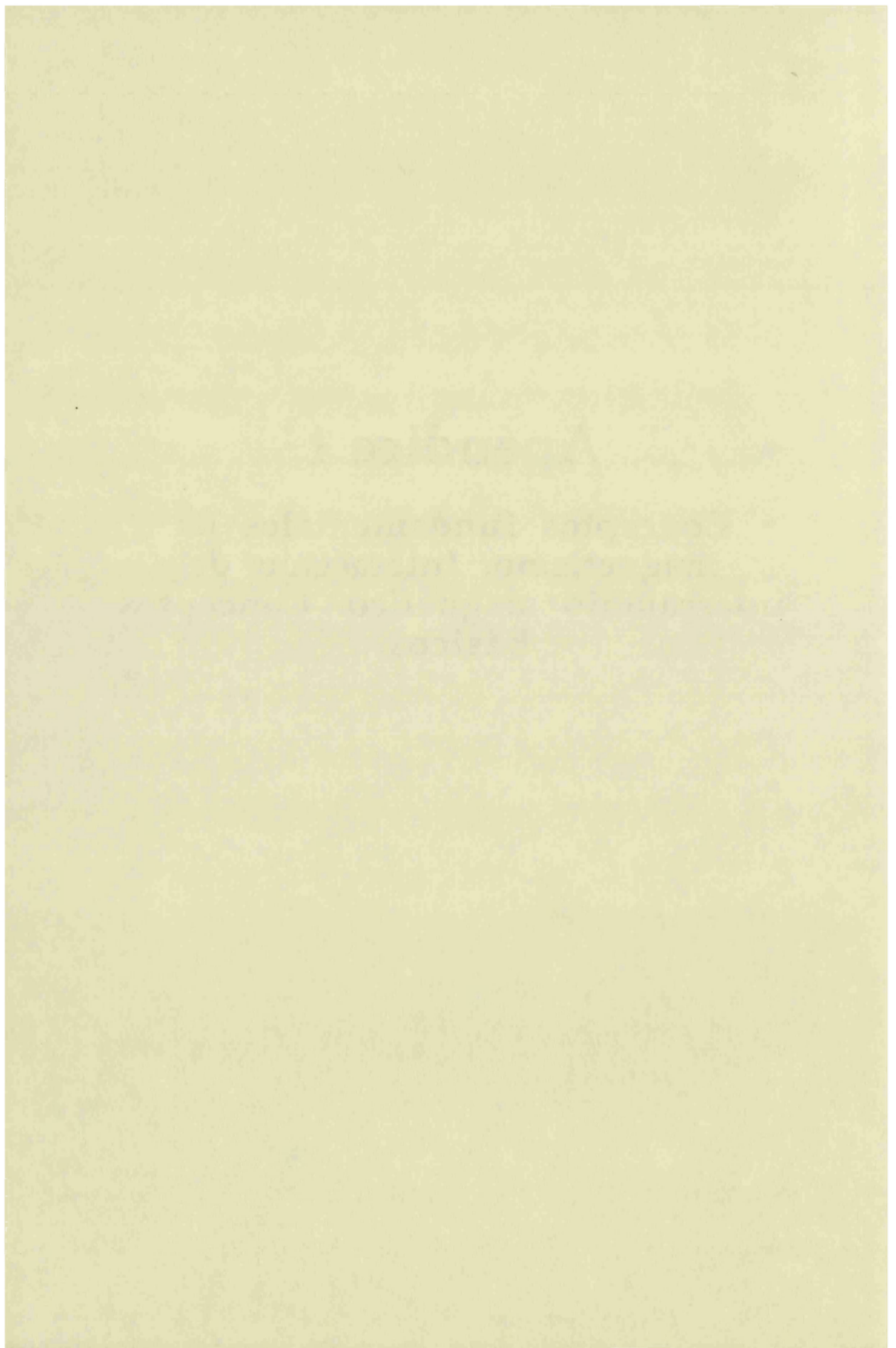
# Apéndices



# Apéndice 1

Conceptos fundamentales en magnetismo. Interacción de intercambio magnético. Conceptos básicos.





## Apéndice 1

### A.1.1. Sistemas mononucleares

En presencia de un campo magnético homogéneo,  $H$ , una muestra que contiene un mol de un complejo molecular paramagnético adquiere una magnetización molar  $M$  que se relaciona con  $H$  a través de

$$\frac{\partial M}{\partial H} = \chi_M \quad (\text{a.1.1})$$

donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad magnética molar, expresada en  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . En general,  $\chi_M$  es un tensor con valores principales  $\chi_u$  ( $u=x, y, z$ ) que, si la muestra es magnéticamente isotrópica, pasa a ser una magnitud escalar. Además, en un amplio intervalo de campo magnético  $\chi_M$  es independiente de  $H$ , por lo que la magnetización molar es lineal con el campo magnético aplicado, i. e.

$$M = \chi_M H \quad (\text{a.1.2})$$

donde  $M$  viene expresado en  $\text{cm}^3\text{Gauss mol}^{-1}$  o, más comúnmente, en magnetones de Bohr por mol,  $\beta\text{mol}^{-1}$  ( $1\beta\text{mol}^{-1}=5585 \text{ cm}^3\text{Gauss mol}^{-1}$ ).

La susceptibilidad magnética molar o su equivalente, la magnetización molar, refleja el modo en que un campo magnético aplicado interacciona con los momentos angulares asociados a cada uno de los estados poblados térmicamente de la molécula. Así, según la mecánica clásica, cuando una muestra es perturbada por un campo magnético externo, su magnetización se relaciona con la variación de la energía mediante la ecuación (a.1.3)

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad (\text{a.1.3})$$

En mecánica estadística, una molécula con un espectro de energía  $E_n$  ( $n= 1, 2, \dots$ ) En presencia de un campo magnético  $H$ , posee una magnetización molar  $M$  dada por la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann

$$M = N \frac{\sum_n \left( \frac{\partial E_n}{\partial H} \right) e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (\text{a.1.4})$$

## Apéndice 1

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $T$  la temperatura y  $k$  la constante de Boltzmann ( $0.6950388 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

La susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ , se deduce a partir de esta expresión de acuerdo con la ecuación (a.1.1) o, si  $H \ll kT$ , mediante la ecuación (a.1.2). En este último caso, la susceptibilidad magnética puede aproximarse a través de la siguiente expresión, conocida como ecuación de Van Vleck,

$$M = N \frac{\sum_n \left[ \frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}} \quad (\text{a.1.5})$$

donde  $E_n^{(0)}$  es la energía del nivel  $n$  en ausencia de campo, y  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  son los términos en la expansión de la energía  $E_n$  en potencias crecientes de  $H$ , según

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots \quad (\text{a.1.6})$$

también conocidos como coeficientes de Zeeman de primer y segundo orden, respectivamente. La energía Zeeman de segundo orden ( $E_n^{(2)}H^2$ ) contribuye a la susceptibilidad magnética como un término independiente de la temperatura (paramagnetismo independiente de la temperatura). La ecuación (a.1.5) puede escribirse como (a.17).

$$\chi_M = \frac{N}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}} + \text{TIP} \quad (\text{a.1.7})$$

A partir de este momento consideraremos que  $\chi_M$  ha sido corregida por este término TIP, así como por la susceptibilidad diamagnética.

Examinemos en primer lugar la situación más sencilla, correspondiente a la de un complejo con un único centro magnético y con sólo momento angular de espín  $S$  en su estado fundamental (i.e. el momento angular orbital  $L$  es cero, de

## Apéndice 1

manera que no hay acoplamiento espín-órbita de primer orden). Este es el caso de la mayoría de los iones metálicos con los que hemos trabajado.

La interacción del campo magnético  $H$  con el momento angular de espín  $S$  de la molécula, también conocido como el efecto Zeeman, se describe en notación vectorial mediante el hamiltoniano siguiente:

$$H_{ZE} = \beta g S \cdot H \quad (\text{a.1.8})$$

donde  $g$  es el factor giromagnético o factor  $g$  (2.0023 para el electrón libre). Las energías de cada una de las  $2S+1$  componentes son

$$E_n = M_S \beta g H \quad (\text{a.1.9})$$

con  $M_S$  variando de uno en uno desde  $-S$  a  $+S$ , y donde la dirección del campo magnético aplicado se ha elegido arbitrariamente a lo largo del eje  $z$ . En este caso es posible aplicar la expresión simplificada de la ecuación de Van Vleck (ecuación (a.1.7)), lo que conduce a

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad (\text{a.1.10})$$

correspondiente a la conocida ley de Curie. La susceptibilidad magnética molar varía según el cociente  $C/T$ , donde la constante  $C$  depende de la multiplicidad de espín del estado fundamental ( $N\beta^2/3k$  es 0.12505, un valor muy próximo a  $1/8$ ). Para un sistema que obedece la ley de Curie, la representación del producto  $\chi_M T$  frente a  $T$  es una recta horizontal, con un valor de  $\chi_M T$  constante e igual a  $C$ . Esta ley sólo es válida cuando el cociente  $H/kT$  es pequeño. La magnetización molar  $M$  es entonces lineal con  $H$ . Cuando  $H/kT$  aumenta, la ecuación (a.1.5) pierde su validez y  $M$  se calcula mediante la ecuación (a.1.4), que en el caso de una molécula con sólo momento angular de espín, conduce a

$$M = Ng\beta S B_S(y) \quad (\text{a.1.11})$$

con

$$y = \frac{g\beta S H}{kT} \quad (\text{a.1.12})$$

## Apéndice 1

donde  $B_S(y)$  es la función de Brillouin definida como

$$B_S(y) = \left[ \frac{(2S+1)}{2S} \right] \coth \left[ \frac{y(2S+1)}{2S} \right] - \frac{1}{2} S \coth \left( \frac{y}{2S} \right) \quad (\text{a.1.13})$$

Cuando  $H/kT$  y, por tanto  $y$ , es pequeño,  $B_S(y)$  se puede reemplazar por

$$B_S(y) = \frac{y(S+1)}{3S} \quad (\text{a.1.14})$$

de manera que la susceptibilidad magnética molar en la ec. (a.1.2) viene dada por la ley de Curie (ec. (a.1.10)). Cuando, por el contrario,  $H/kT$  aumenta,  $B_S(y)$  tiende a la unidad y  $M$  tiende al valor correspondiente a la saturación  $M_S$  dado por

$$M_S = Ng\beta S \quad (\text{a.1.15})$$

de manera que si  $M_S$  se expresa en magnetones de Bohr por mol, su valor viene dado por  $gS$ .

Esta situación general se modifica cuando la multiplicidad de espín del estado fundamental es mayor que 2. Entonces la interacción de éste con los estados excitados más próximos en energía, a través del acoplamiento espín-órbita de segundo orden, puede provocar un desdoblamiento de las componentes  $M_S$  en ausencia de un campo magnético aplicado. Este fenómeno, conocido por ello como desdoblamiento a campo nulo, se traduce en una anisotropía magnética del ion metálico, y se expresa mediante el hamiltoniano siguiente

$$H_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{a.1.16})$$

donde  $\mathbf{D}$  es el tensor de anisotropía. El hamiltoniano de espín total, teniendo en cuenta la perturbación de Zeeman, es entonces

$$H = \beta g \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{a.1.17})$$

donde  $g$  es el tensor  $g$ , que tiene en cuenta la anisotropía local del ion metálico. Si los tensores  $g$  y  $\mathbf{D}$  poseen el mismo eje principal, la ec. (a.1.17) se puede escribir como

$$H = \beta g_u S_u H_u + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E[S_x^2 - S_y^2] \quad (\text{a.1.18})$$

## Apéndice 1

donde el índice  $u$  ( $u=x, y, z$ ) denota la dirección del campo magnético aplicado.  $D$  y  $E$  son los parámetros de desdoblamiento a campo nulo axial y rómbico, respectivamente. El valor medio del factor  $g$  viene dado por

$$g^2 = \frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3} \quad (\text{a.1.19})$$

Este efecto puede ser importante para algunos iones metálicos de transición tales como níquel(II), cromo(III) o hierro(III) en simetría octaédrica, aunque en la mayor parte de las ocasiones es despreciable.

### A.1.2. Acoplamiento espín-órbita de primer orden.

Hasta el momento hemos considerado que únicamente el estado fundamental del ion metálico  $2S+1\Gamma$  está poblado térmicamente y que este estado no lleva asociado un acoplamiento espín-órbita de primer orden. Esto significa que los valores promedios,  $\langle L_u \rangle$  ( $u= x, y, z$ ) de las tres componentes del momento orbital,  $L$ , son nulos. Tal situación es observada cuando todos los elementos de la matriz  $\langle \Psi_i / L_u / \Psi_j \rangle$  son nulos, siendo  $\Psi_i$  una de las funciones de onda asociadas con el estado  $S+1\Gamma$ .  $L_u$  tiene las mismas propiedades de transformación que el operador rotación  $R_u$  en el grupo puntual de la molécula. Esta transformación viene representada por la especie irreducible  $\Gamma_u^{\text{orb}}$  de este grupo. La condición para que  $\langle L_u \rangle$  sea cero es que el producto directo  $\Gamma_i \times \Gamma_j$  no contenga la especie irreducible  $\Gamma_u^{\text{orb}}$ . Cuando esta condición no se cumple, al menos para una de las direcciones, el momento orbital no puede ser ignorado. Este acopla con el momento de espín, que parcialmente elimina la degeneración existente en el estado  $2S+1\Gamma$ , llevando a un comportamiento magnético distinto del que podíamos prever con lo visto hasta el momento. Cuando esto ocurre decimos que existe un acoplamiento espín-órbita de primer orden. En estos casos la anisotropía magnética adquiere mayor importancia, el valor promedio de la susceptibilidad puede no seguir una ley de Curie, incluso a relativamente alta temperatura.

En estos casos, e ignorando el acoplamiento espín-órbita de segundo orden, el hamiltoniano que debemos tener en cuenta cuando aplicamos un campo magnético externo es

$$\mathbf{H} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \mathbf{H} \quad (\text{a.1.20})$$

donde  $\lambda$  es el parámetro que gobierna el acoplamiento espín-órbita. Este número es positivo si la capa de electrones  $d$  se encuentra menos de semillena, y negativo en

## Apéndice 1

caso contrario. Del hamiltoniano de la ecuación (a.1.20) el primer término es el que corresponde al acoplamiento espín-órbita de primer orden, mientras que el otro corresponde a la perturbación Zeeman (este segundo término se puede considerar como una perturbación que actúa en los estados propios de  $\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ ).

En principio, la determinación de los valores propios del hamiltoniano (ec. (a.1.20)) requiere el cálculo de integrales del tipo  $\langle\Psi_i/\mathbf{L}_u/\Psi_j\rangle$ . Si la función de onda es expresada como el producto antisimétrico de orbitales  $\varphi_u$ , las integrales  $\langle\Psi_i/\mathbf{L}_u/\Psi_j\rangle$  se reducen a una suma de integrales monoeléctricas  $\langle\varphi_\mu/\mathbf{L}_u/\varphi_\nu\rangle$ . Para un ion metálico paramagnético coordinado a ligandos,  $\varphi_\mu$  podemos expresarla como una combinación lineal de orbitales atómicos

$$\varphi_\mu = \sqrt{1-x^2}d_\mu - x\phi_\mu \quad (\text{a.1.21})$$

donde  $d_\mu$  es un orbital d del metal y  $\phi_\mu$  es una combinación lineal de orbitales de los ligandos. Si despreciamos integrales del tipo  $\langle d_\mu/\mathbf{L}_\mu/\mathbf{L}_\nu\rangle$  y  $\langle\phi_\mu/\mathbf{L}_\mu/\phi_\nu\rangle$  tenemos que

$$\langle\varphi_\mu/\mathbf{L}_\mu/\varphi_\nu\rangle = \kappa \langle d_\mu/\mathbf{L}_\mu/d_\nu\rangle \quad (\text{a.1.22})$$

con

$$\kappa = 1 - x^2 \quad (\text{a.1.23})$$

donde  $\kappa$  es el factor de reducción orbital. Así, la deslocalización de los electrones desapareados desde el metal hacia los ligandos reduce la contribución orbital. Teniendo en cuenta este efecto, el hamiltoniano puede ser reescrito del siguiente modo:

$$\mathbf{H} = \kappa\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \beta(\kappa\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})\mathbf{H} \quad (\text{a.1.24})$$

y de este modo las funciones propias son expresadas como orbitales d puros.

Los compuestos mononucleares de cobalto(II) de espín alto, en un entorno de coordinación octaédrico, se desvían de la ley de Curie. Si la simetría de la molécula fuese puramente  $O_h$ , el estado fundamental sería  ${}^4T_{1g}$ . En los compuestos reales, generalmente, existen distorsiones axiales que provocan el desdoblamiento del triplete orbital en un singulete y un doblete,  ${}^4A_{2g}$  y  ${}^4E_g$ . Estos son desdoblados por el acoplamiento espín-órbita de tal forma que tenemos el espectro energético

mostrado en la figura a.11.2. Si la simetría de la distorsión fuese rómbica en vez de axial entonces el estado  ${}^4E_g$  se desdoblaría en dos singuletes orbitales, produciendo cada uno de ellos los correspondientes dobletes de Kramer.

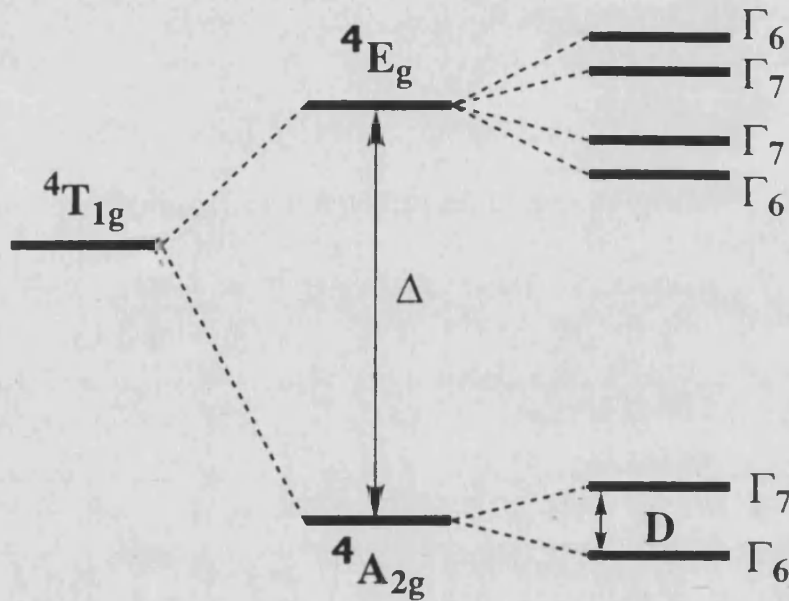


Figura a.1.2. Espectro de energía para un ion Co(II) de espín alto en simetría tetragonal (elongación axial).

Cuando  $\Delta$  es bastante grande, sólo los dos dobletes de Kramer más estables energéticamente,  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_7$ , derivados del estado  ${}^4A_{2g}$ , están térmicamente poblados. La separación energética entre  $\Gamma_6$  y  $\Gamma_7$ ,  $D$ , puede ser considerada como un desdoblamiento a campo nulo de un estado cuadruplete. Así las propiedades magnéticas pueden ser interpretadas mediante las ecuaciones

$$\chi_x = \frac{Ng_x^2\beta^2}{3kT} \frac{1 + (3/4)(D/kT) \left(1 - e^{-\frac{2D}{kT}}\right)}{\left(1 + e^{-\frac{2D}{kT}}\right)} \quad (\text{a.1.25})$$

$$\chi_z = \frac{Ng_z^2\beta^2}{4kT} \frac{1 + 9e^{-\frac{2D}{kT}}}{1 + e^{-\frac{2D}{kT}}} \quad (\text{a.1.26})$$



## Apéndice 1

$$\chi = \frac{\chi_z + 2\chi_x}{3} \quad (\text{a.1.27})$$

derivadas de utilizar el hamiltoniano

$$H = D(S_z^2 - 5/4) + \beta S \cdot g \cdot H \quad (\text{a.1.28})$$

En el caso en que tengamos una distorsión tetragonal que implique una compresión a lo largo del eje z, tendremos que el espectro energético de la figura a.1.2 estará invertido, siendo el nivel más estable el  $^4E_g$ , el cual, al desdoblarse nos proporciona dos dobletes de Kramer. Esta es la situación que tenemos en los compuestos de cobalto(II) del capítulo 14. Para obtener una expresión analítica de la dependencia de  $\chi$  con la temperatura, de un mononuclear de cobalto(II) con compresión axial, debemos calcular la energía de cada uno de los posibles microestados y aplicar la ecuación de Van Vleck. En un intervalo de temperaturas bajas podemos considerar que tenemos únicamente poblado térmicamente un doblete de Kramer con un momento angular de espín efectivo,  $S_{\text{ef}}$ , igual a 1/2. De este modo, podemos incorporar más fácilmente la perturbación Zeeman, que desdoblará el doblete de Kramer en dos componentes. Así, las propiedades magnéticas vendrán dadas por el hamiltoniano, mucho más simple,

$$H = \beta S' \cdot g' \cdot H \quad (\text{a.1.29})$$

donde  $g'$  es el tensor Zeeman asociado con el espín efectivo  $S_{\text{ef}}=1/2$ . En los valores propios del tensor  $g'$  viene incluida la influencia del momento orbital, por ello estos valores son muy superiores a la constante giromagnética de un electrón, 2.

### A.1.3. Interacciones intermoleculares. Ley de Curie-Weiss.

Hasta ahora, hemos supuesto que los complejos magnéticos no interaccionan unos con otros; sin embargo, aún estando físicamente separados en el retículo cristalino, raramente están perfectamente aislados desde el punto de vista magnético. Este problema puede tratarse de forma simplificada dentro de la aproximación de campo molecular mediante el hamiltoniano siguiente:

$$H_{\text{inter}} = -zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (\text{a.1.30})$$

donde  $J$  es el parámetro de interacción entre las especies magnéticas y  $z$  es el número de vecinos más próximos alrededor de una de ellas en el sólido cristalino.

### Apéndice 1

$\langle S_z \rangle$  es el valor medio de la componente  $S_z$  del operador de espín. El hamiltoniano de espín total, teniendo en cuenta la perturbación Zeeman, es entonces

$$H = \beta g S_z H - zJ \langle S_z \rangle S_z \quad (\text{a.1.31})$$

donde se supone que el tensor  $g$  es isotrópico.  $\langle S_z \rangle$  se calcula a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann según

$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_n M_S e^{\frac{-E_n}{kT}}}{\sum_n e^{\frac{-E_n}{kT}}} \quad (\text{a.1.32})$$

con energías  $E_n$  dadas por la ec.(a.1.21) como

$$E_n = M_S (\beta g H - zJ \langle S_z \rangle) \quad (\text{a.1.33})$$

lo que conduce a la expresión siguiente

$$\langle S_z \rangle = \frac{-g\beta H S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (\text{a.1.34})$$

En la aproximación de campo molecular la magnetización molar se puede expresar como

$$M = -Ng\beta \langle S_z \rangle \quad (\text{a.1.35})$$

donde el signo negativo proviene de la carga negativa del electrón, de forma que la expresión de  $\chi_M$ , a partir de la ec. (a.1.1), es

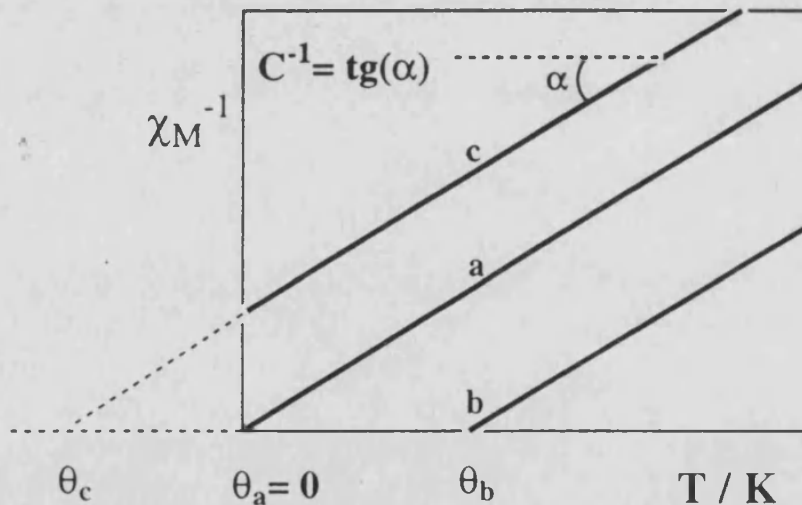
$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT - zJS(S+1)} \quad (\text{a.1.36})$$

conocida como ley de Curie-Weiss.  $\chi_M$  varía entonces según el cociente  $C/(T-\theta)$ , donde  $C$  es la constante de Curie y  $\theta$  es la temperatura de Weiss (o constante de Weiss) definidas como

## Apéndice 1

$$C = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S+1) \qquad \theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \qquad (\text{a.1.37})$$

Así, para un sistema que obedece la ley de Curie-Weiss, la representación de la inversa de  $\chi_M$  vs  $T$  es una línea recta de pendiente  $1/C$  y ordenada en el origen  $-\theta/C$ . El punto de corte de  $\chi_M^{-1}$  nos proporciona tanto el signo como el valor de  $\theta$  (figura a.1.1). Un valor nulo de  $\theta$ , correspondiente a la ley de Curie, indica que las especies paramagnéticas están perfectamente aisladas; por el contrario,  $\theta$  positivo indica una interacción intermolecular ferromagnética, i.e. los espines de cada especie tienden a alinearse unos con otros de forma paralela; mientras que un valor negativo para  $\theta$  indica una interacción intermolecular antiferromagnética, i.e. los espines de cada especie paramagnética se alinean unos con otros antiparalelamente. No obstante, la desviación respecto de la ley de Curie puede tener otros orígenes, v.g. el desdoblamiento a campo nulo, cuyo efecto sobre la susceptibilidad magnética molar es similar al de  $\theta < 0$ , o la existencia de una contribución orbital ( $L \neq 0$ ).



**Figura a.1.1.** Representación esquemática de la dependencia de la inversa de la susceptibilidad,  $\chi_M^{-1}$ , con la temperatura,  $T$ , para un complejo mononuclear que obedece la ley de Curie-Weiss: (a)  $\theta = 0$ , (b)  $\theta > 0$  (acoplamiento ferromagnético) y (c)  $\theta < 0$  (acoplamiento antiferromagnético).

Otra forma de observar la presencia de interacciones magnéticas entre las moléculas a nivel del retículo cristalino es a través de la medida de la magnetización molar. Si las moléculas están perfectamente aisladas, la representación de  $M$  vs  $H$  viene dada por la función de Brillouin (ec. (a.1.11)). Cuando interaccionan de forma ferromagnética, el aumento de  $M$  vs  $H$  es mayor

que el previsto por la ec. (a.1.11); por el contrario, cuando la interacción es antiferromagnética,  $M$  aumenta con  $H$  más lentamente de lo esperado. No obstante,  $M_S$  es la misma en todos los casos y corresponde al valor dado por la ec. (a.1.13).

#### A.1.4. Interacción de canje magnético.

La interacción magnética entre dos iones cobre(II) en simetría tetragonal a través de un puente diamagnético corresponde a la situación más sencilla que podemos encontrar en el marco de la interacción entre varios centros paramagnéticos en un complejo dinuclear, de ahí que hayan sido este tipo de complejos los más estudiados. La interacción magnética entre dos estados de espín en una entidad dinuclear  $AB$  puede describirse formalmente a través del acoplamiento entre los operadores de espín locales  $S_A$  y  $S_B$  mediante el hamiltoniano isotrópico de espín, también conocido como hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV), (ec. a.1.38)

$$H = -JS_A \cdot S_B \quad (\text{a.1.38})$$

con  $S_A=S_B=1/2$ , para el caso del dinuclear de cobre(II), lo que conduce a un estado de espín singulete ( $S=0$ ) y otro triplete ( $S=1$ ) separados por una energía  $J$  definida como

$$J = E(S = 0) - E(S = 1) \quad (\text{a.1.39})$$

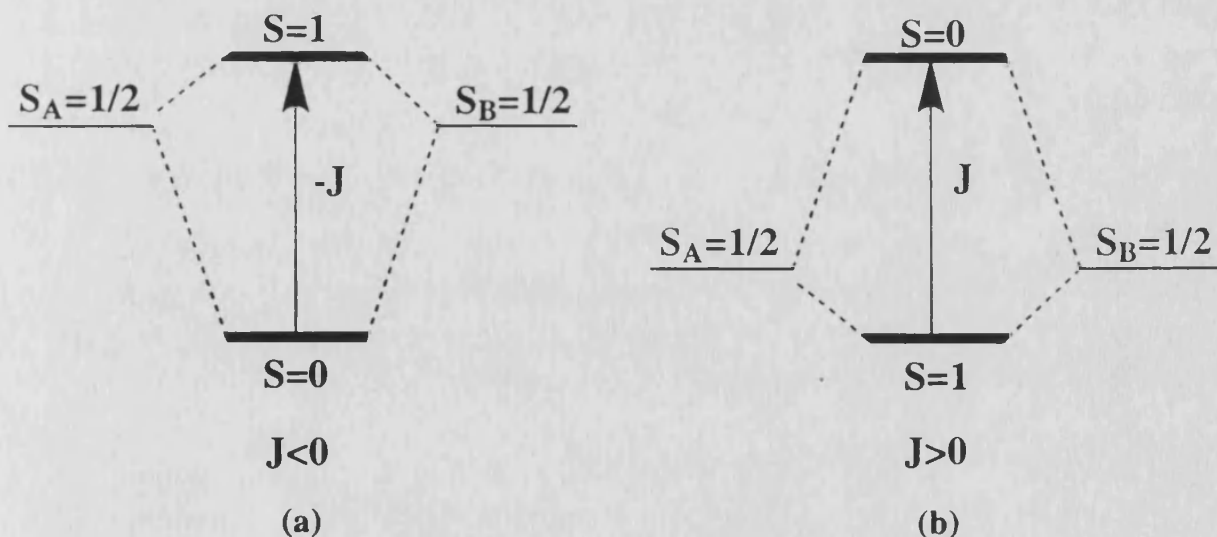


Figura a.1.4. Representación esquemática del diagrama de niveles energéticos en un complejo dinuclear  $AB$  con  $S_A=1/2$  y  $S_B=1/2$ . (a) ferromagnetismo y (b) antiferromagnetismo.

## Apéndice 1

Cuando el estado  $S=0$ , correspondiente al alineamiento antiparalelo de los espines locales  $S=1/2$ , es el estado fundamental, la interacción se denomina antiferromagnética, i.e.  $J<0$ ; si, por el contrario, el estado  $S=1$ , correspondiente al alineamiento paralelo de los espines locales, es el fundamental, la interacción se denomina ferromagnética, i.e.  $J>0$  (figura a.1.4).

La expresión teórica correspondiente a la variación de la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) con la temperatura en un complejo dinuclear AB se puede obtener de forma sencilla, mediante la aplicación de la ecuación de Van Vleck, si se conoce su espectro de energía y el efecto del campo magnético sobre éste. El hamiltoniano de espín total, teniendo en cuenta el efecto Zeeman, es

$$H = -JS_A \cdot S_B + \beta(g_A S_A + g_B S_B)H \quad (\text{a.1.40})$$

donde  $g_A$  y  $g_B$  son los factores  $g$  principales o de Landé de cada ion metálico, supuestos isotrópicos. La expresión general para la susceptibilidad magnética es

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g_S^2}{3kT} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1)e^{-\frac{E(S)}{kT}}}{\sum_S (2S+1)e^{-\frac{E(S)}{kT}}} \quad (\text{a.1.41})$$

En el caso de un complejo dinuclear de Cu(II) ( $S_A=S_B=1/2$ ), la ec. (a.1.41) conduce a la siguiente expresión, conocida como ecuación de Bleaney-Bowers,

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \frac{1}{3 + e^{(-J/kT)}} \quad (\text{a.1.42})$$

donde las constantes  $N$ ,  $\beta$  y  $k$  ya los conocemos, son el número de Avogadro, el magnetón de Bohr y la constante de Boltzman, respectivamente,  $g$  es el factor  $g$  del ion Cu(II) ( $g_A=g_B=g$ ) y  $J$  la constante de acoplamiento magnético.

Para  $J<0$ , la susceptibilidad magnética pasa por un máximo y tiende a anularse al acercarse al cero absoluto de temperatura; mientras que para  $J>0$ , al disminuir la temperatura  $\chi_M$  crece más rápido que  $T^{-1}$ , correspondiente a la ley de Curie en el caso de ausencia de interacción magnética entre los centros metálicos, i.e.  $J=0$  (ver figura a.1.5). No obstante, la presencia de una interacción ferromagnética se pone más claramente de manifiesto a través de una

representación del producto  $\chi_M T$  vs  $T$ . Para  $J=0$ ,  $\chi_M T$  es constante e igual a  $N\beta^2 g^2/2k$ . Para  $J<0$ ,  $\chi_M T$  disminuye al disminuir la temperatura buscando un valor nulo al cero absoluto de temperatura. En cambio, para  $J>0$ ,  $\chi_M T$  aumenta al enfriar la muestra alcanzando una meseta a un valor de  $\chi_M T$  de  $2N\beta^2 g^2/3k$  en el intervalo de temperaturas donde sólo está poblado el estado triplete. Es posible que en el último caso, a muy baja temperatura  $\chi_M T$  siempre disminuya como consecuencia de otro tipo de factores como son el desdoblamiento a campo nulo de los niveles correspondientes al estado triplete o a las interacciones intermoleculares, siempre presentes.

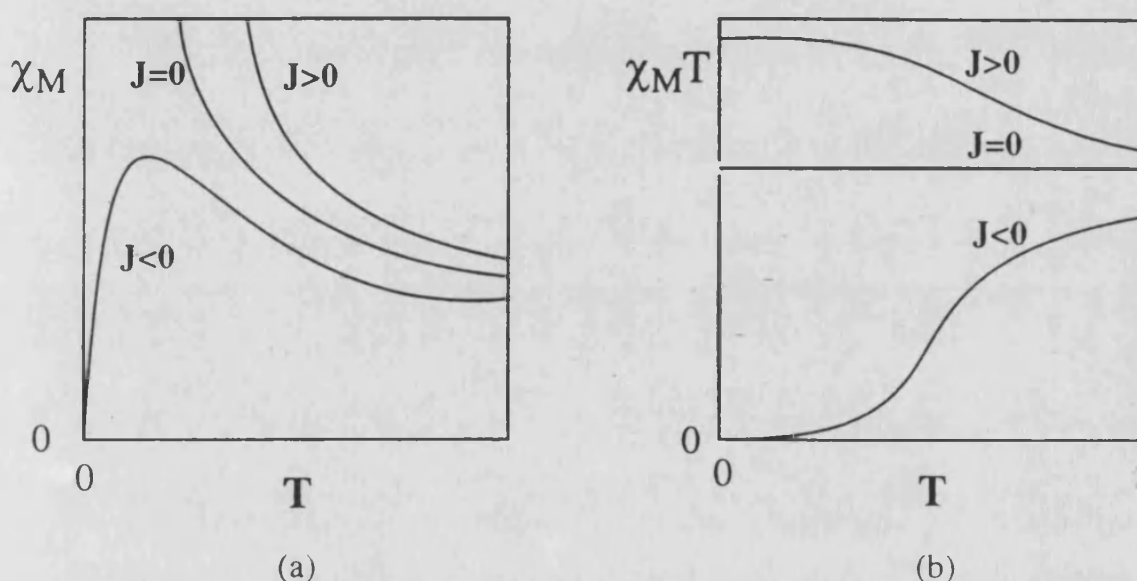
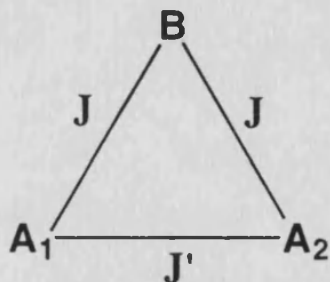


Figura a.1.5. Representación esquemática de la dependencia de  $\chi_M$  (a) y de  $\chi_M T$  (b) con la temperatura de un complejo dinuclear de cobre(II) que obedece la ley de Bleaney-Bowers para valores de  $J$  positivos (acoplamiento ferromagnético), negativos (acoplamiento antiferromagnético) o nulo.

#### A.1.4. Comportamiento magnético de un compuesto trinuclear.



En este apartado veremos como se deducen las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de la susceptibilidad magnética con la temperatura de compuestos

## Apéndice 1

trinucleares simétricos, primero de un modo general y, más tarde, estudiaremos el caso de un trinuclear lineal de níquel(II) ( $S=1$ ), lo cual nos servirá para interpretar las propiedades magnéticas del compuesto  $[\text{Ni}_3(1,2\text{-}\mu\text{-piridazina})_4(1,1\text{-}\mu\text{-tiocianato})_2(\text{SCN})_4(\text{piridazina})_2]$ .

Supongamos que la estructura básica está formada por dos átomos de tipo A que interactúan de igual modo con uno B y, además existe una interacción entre los dos átomos A. Los espines locales los nombraremos como  $S_{A1}$ ,  $S_{A2}$  y  $S_B$ , siendo  $S_{A1}=S_{A2}=S_A$ . La primera interacción (A-B) vendrá gobernada por el parámetro J, mientras que la segunda (A-A) por el parámetro  $J'$ . De este modo el hamiltoniano que describe los estados en ausencia de campo será

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_{A2} \cdot \mathbf{S}_B) - J' \mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_{A2} \quad (\text{a.1.43})$$

donde se han despreciado las anisotropías locales y las interacciones anisotrópicas. Esta ecuación la podemos reorganizarla de modo que

$$\mathbf{H} = -J(\mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_{A2} \cdot \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_{A2}) - (J' - J) \mathbf{S}_{A1} \cdot \mathbf{S}_{A2} \quad (\text{a.1.44})$$

Tomando como

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_{A1} + \mathbf{S}_{A2} \quad (\text{a.1.45})$$

$$\mathbf{S}' = \mathbf{S} + \mathbf{S}_B \quad (\text{a.1.46})$$

obtenemos, definitivamente, que

$$\mathbf{H} = -\frac{J}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_{A1}^2 - \mathbf{S}_{A2}^2 - \mathbf{S}_B^2) - \frac{J' - J}{2}(\mathbf{S}'^2 - \mathbf{S}_{A1}^2 - \mathbf{S}_{A2}^2) \quad (\text{a.1.47})$$

lo cual nos conduce a que las energías de los estados en ausencia de campo magnético vienen dadas por

$$E(S, S') = -\frac{J}{2}S(S+1) - \frac{J' - J}{2}S'(S'+1) \quad (\text{a.1.48})$$

donde  $S'$  toma múltiplos enteros situados en el intervalo de 0 a  $2S_A$  y  $S$  varía entre  $|S' - S_B|$  a  $S' + S_B$ . Para determinar la susceptibilidad magnética debemos añadir al hamiltoniano la perturbación Zeeman dada por

Apéndice 1

$$H_{ZE} = \beta [g_A (S_{A_1} + S_{A_2}) + g_B S_B] \cdot H \quad (\text{a.1.49})$$

Tenemos que cada estado  $|S, S'\rangle$  poseerá su factor  $g_{S, S'}$ . Si consideramos que el tensor  $g_{S, S'}$  es isotrópico, entonces puede relacionarse con los factores  $g$  locales,  $g_A$  y  $g_B$ , según la ecuación (a.1.50).

$$g_{S, S'} = \frac{g_A [S(S+1) + S'(S'+1) - S_B(S_B+1)] + g_B [S(S+1) - S'(S'+1) + S_B(S_B+1)]}{2S(S+1)}$$

Aplicando la ecuación de Van Vleck podemos encontrar la ecuación que nos proporciona el valor de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y los parámetros magnéticos.

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 \sum_{S=0}^{2S_A} \sum_{S'=|S-S_B|}^{S'+S_B} g_{S, S'}^2 S(S+1)(2S+1) e^{-\frac{E(S, S')}{kT}}}{3kT \sum_{S=0}^{2S_A} \sum_{S'=|S-S_B|}^{S'+S_B} (2S+1) e^{-\frac{E(S, S')}{kT}}} \quad (\text{a.1.51})$$

En el caso de un trinuclear lineal podemos que considerar  $J'=0$ . Si además es homometálico consideraremos,  $S_{A1}=S_{A2}=S_B=S$ . Si consideramos un trinuclear lineal de níquel(II),  $S=1$ ) obtenemos los datos de la tabla a.1.I para aplicar a la ecuación (a.1.51) y así obtener la ecuación que nos proporciona la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura.

Tabla a.1.I. Valores de la energía y factor  $g$  de cada uno de los estados existentes en un trinuclear lineal de níquel(II).

S	S'	$g_{S, S'}$	$E(S, S')$
1	0	$g_B$	$-J$
0	1	$g_B$	$J$
1	1	$(g_A+g_B)/2$	0
2	1	$(g_A+g_B)/2$	$-2J$
1	2	$(3g_A-g_B)/2$	$2J$
2	2	$(5g_A+g_B)/6$	0
3	2	$(2g_A+g_B)/3$	$-3J$



**A.1.5. Ferrimagnetismo.**

A lo largo de la tesis, también hemos analizado las propiedades magnéticas de compuestos monodimensionales y bidimensionales. De cualquier forma, aquí no explicaremos como se obtienen las ecuaciones que relacionan la susceptibilidad magnética con la temperatura y la constante  $J$  en este tipo de estructuras, puesto que esto no es un punto clave de la tesis, a parte de que resulta muy arduo y se puede encontrar en diferentes libros. Pero sí que hemos creído conveniente comentar algunos aspectos simples de las cadenas ferrimagnéticas, que tratamos en el capítulo 15, puesto que introduce un nuevo concepto: el ferrimagnetismo.

Las cadenas antiferromagnéticas y ferromagnéticas, obviamente, son aquellas en que la interacción magnética intramolecular es antiferromagnética y ferromagnética, respectivamente. De este modo, en las primeras se alcanza un orden monodimensional antiferromagnético y, en las segundas, ferromagnéticas. Así, por debajo de una temperatura crítica, las primeras se comportan como un compuesto diamagnético y, las segundas, sin considerar interacciones intermoleculares, como un ferroimán.

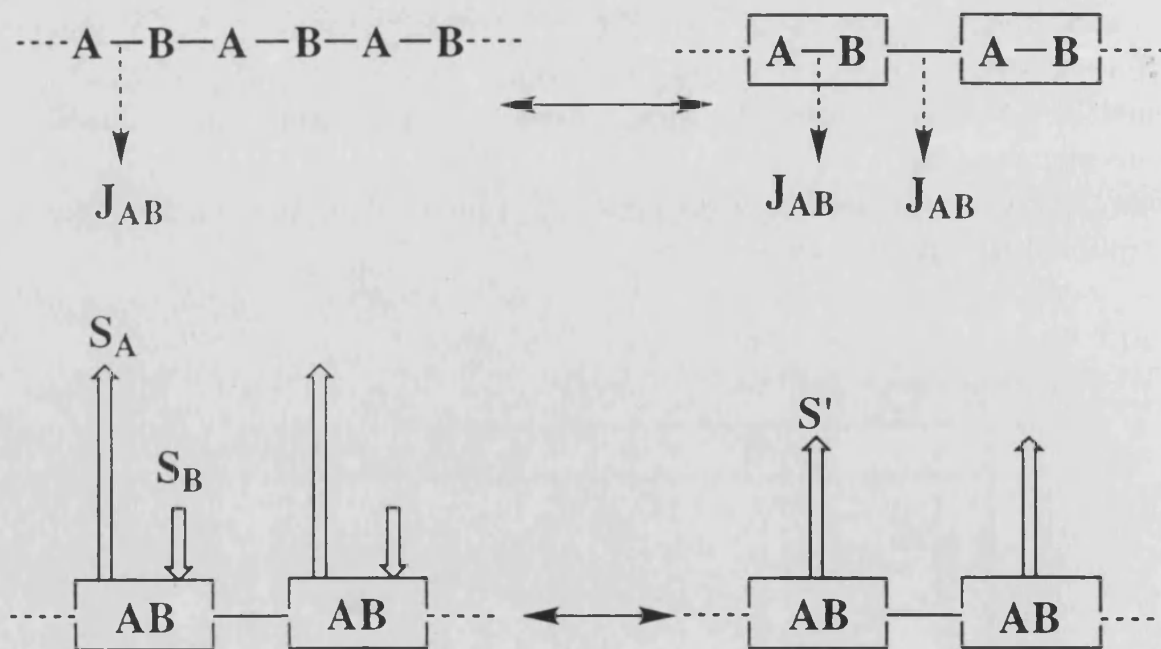


Figura a.1.6. Esquema representativo de una cadena ferrimagnética.

El comportamiento magnético de las cadenas ferrimagnéticas es diferente. El fenómeno del ferromagnetismo se fundamenta en la heteronuclearidad del compuesto. Si poseemos un compuesto monodimensional de iones metálicos de

## Apéndice 1

diferente momento angular de espín,  $S_A$  y  $S_B$ , en posiciones alternadas podemos considerar, a grosso modo, que la estructura está constituida de unidades ladrillo  $S_A-S_B$  unidas consecutivamente a lo largo de un eje (ver figura a.1.6). Si en cada una de estas unidades ladrillo existe una interacción ferromagnética, obtenemos una cadena ferromagnética heterodinuclear; pero, si esta interacción es antiferromagnética, los espines locales,  $S_A$  y  $S_B$ , se opondrán unos a otros, obteniendo un momento resultante para la unidad ladrillo,  $S'$ . Este momento resultante, debido a la misma interacción antiferromagnética entre las unidades ladrillo, será del mismo signo a lo largo de la cadena, por lo tanto, debemos esperar que, desestimando las interacciones intermoleculares,  $\chi_M$ , al igual que  $\chi_M T$  no cesen de aumentar al disminuir la temperatura. Es decir, por debajo de una temperatura crítica el compuesto se comportaría de forma similar a como lo hace una cadena ferromagnética (ver figura a.1.7).

En cambio, el comportamiento de las cadenas ferrimagnéticas por encima de la temperatura crítica difiere del de las cadenas ferromagnéticas, y es más semejante al de las cadenas antiferromagnéticas. Al disminuir la temperatura  $\chi_M T$  disminuye, puesto que existe una interacción predominante que es de carácter antiferromagnética. A medida que esta se manifiesta en mayor grado se va poblando un estado (irreal) con un momento  $S'$  en cada unidad ladrillo. Por el hecho de alinearse paralelos estos momentos  $S'$ , existe un aumento en la población de un estado de multiplicidad infinita de la cadena, que conduce a un aumento de  $\chi_M T$ . Esto lleva a un punto de paso de predominio de un fenómeno al de otro y, en consecuencia la aparición de un mínimo ( $T_{\min}$ ) en la curva  $\chi_M T$  vs  $T$ . A temperaturas menores de  $T_{\min}$ ,  $\chi_M T$  aumentará indefinidamente (ver figura a.1.7.).

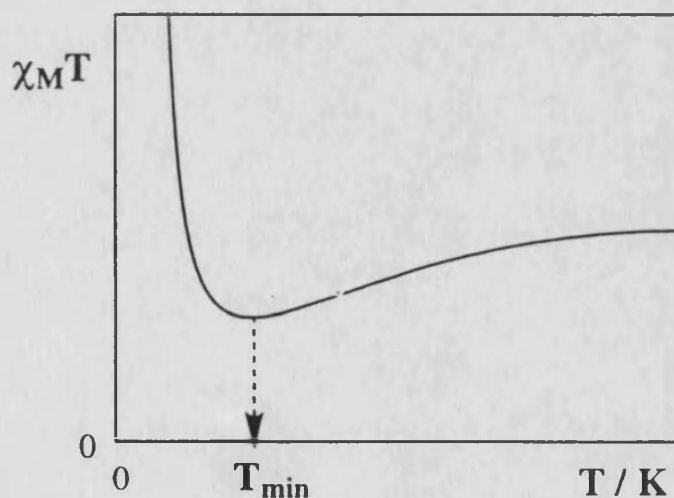
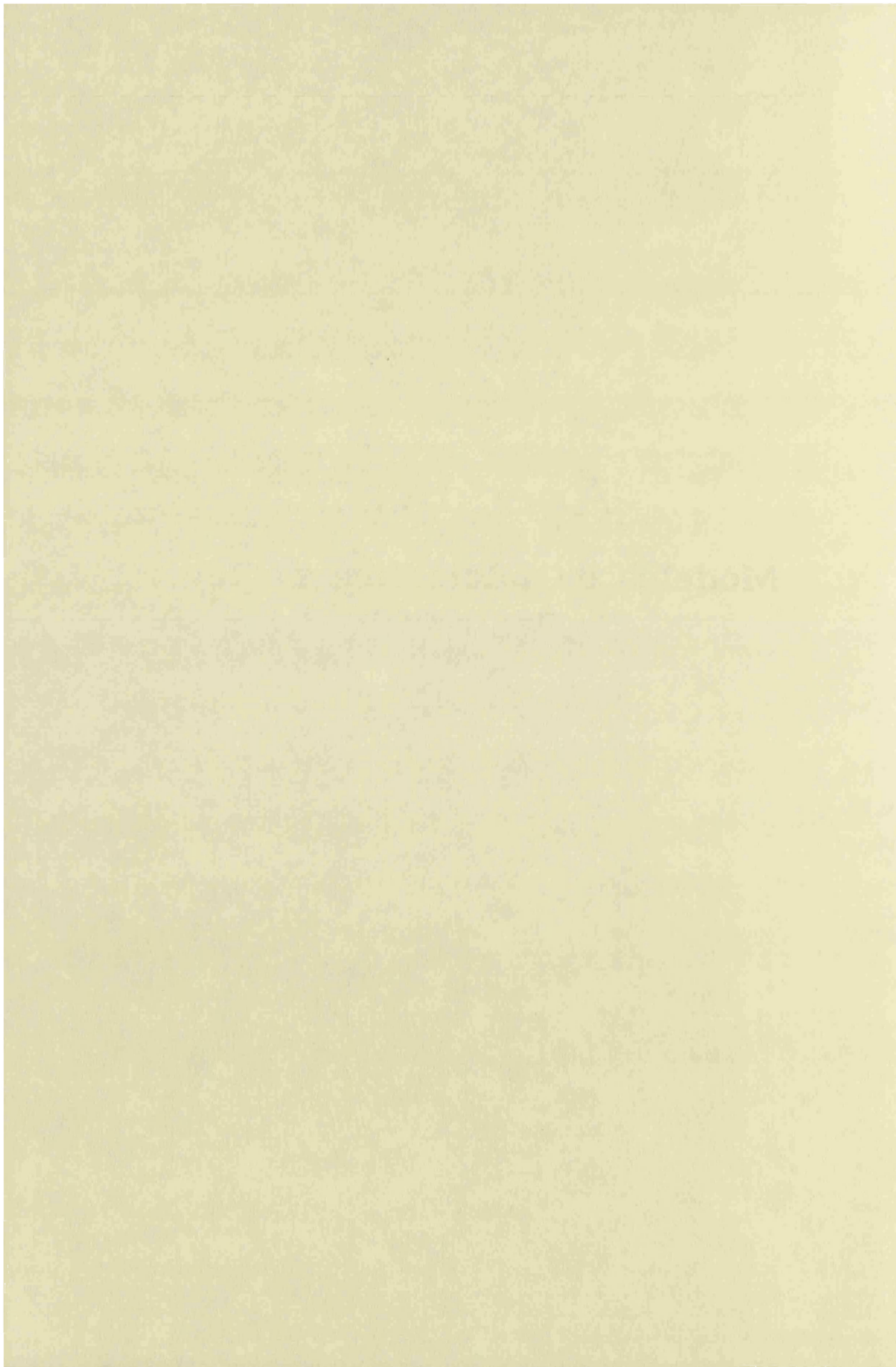


Figura a.1.7. Curva de  $\chi_M T$  vs  $T$  de una cadena ferrimagnética.



# **Apéndice 2**

**Modelos de interacción de canje  
magnético.**



## Apéndice 2

### A.2.1. Introducción.

El problema de conocer la estructura electrónica de sistemas acoplados magnéticamente, por su complejidad, ha sido de los más interés ha suscitado en los teóricos dentro de la química inorgánica. Es por esto que un número importante de modelos han sido propuestos<sup>1-12</sup>. De cualquier forma hoy en día sigue siendo un problema difícil de estudiar.

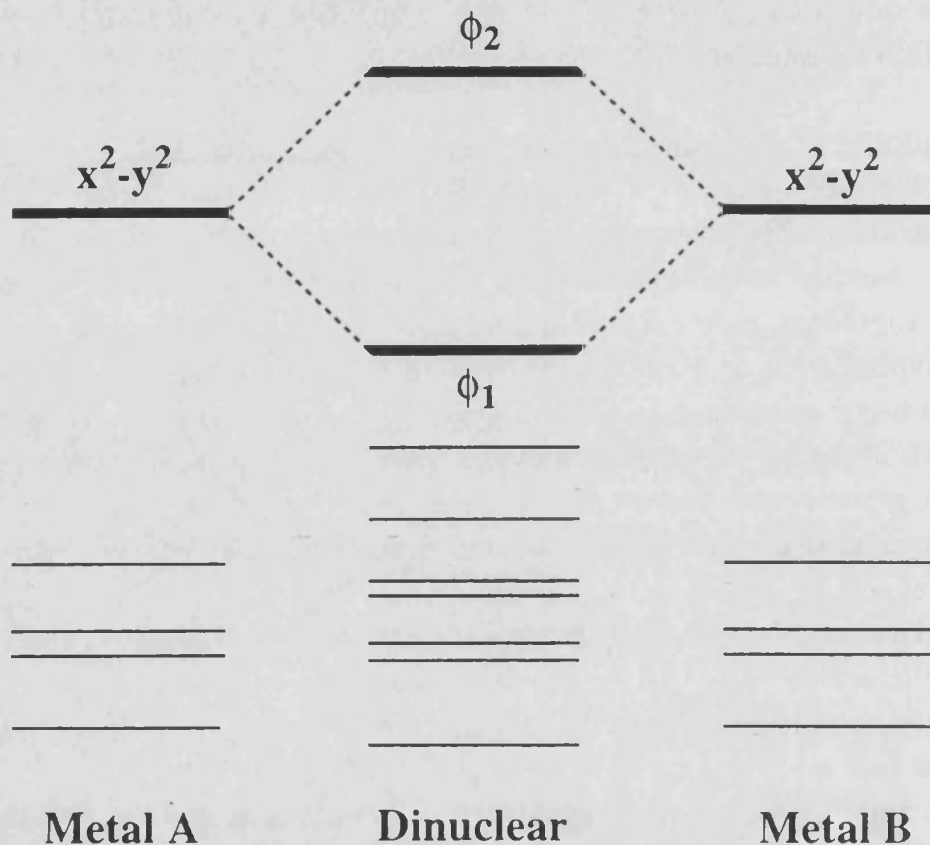
Los químicos tienen una herramienta muy buena para estudiar problemas derivados del enlace químico en sistemas de capa cerrada, este es el modelo de orbitales moleculares. Evidentemente, existen diferentes niveles de complejidad en este modelo, aunque las interpretaciones de los fenómenos se suelen basar en criterios de topología molecular, solapamiento entre orbitales moleculares y electronegatividad, bien de átomos o de moléculas. Esto justifica, en cierto modo, el uso de una herramienta tan rústica como es el método de Hückel extendido<sup>13-20</sup>. En cambio, en el campo del magnetismo molecular el problema es más complejo; no existe un modelo que prevalezca sobre el resto, se estudian diferencias de energía entre estados muy próximos, las cuales pueden variar enormemente en el cálculo con el uso de cualquier aproximación. De cualquier modo, el uso de la metodología Hückel extendido ha resultado útil para explicar algunas correlaciones magneto-estructurales<sup>4, 21-37</sup>, al menos desde un punto de vista cualitativo. Pero, evidentemente, este tipo de problema requiere las menores aproximaciones posibles. Esto supondría utilizar como mínimo el modelo de orbitales moleculares al nivel del campo autoconsistente (SCF) con la consideración y evaluación del número máximo de integrales, aunque estas sean de carácter bielectrónico. De cualquier forma, y considerando que estamos estudiando sistemas con iones metálicos, para representar correctamente la estructura electrónica de estos sistemas debemos utilizar métodos de cálculos que tengan en cuenta el término de correlación electrónica, generalmente de difícil evaluación<sup>38</sup> y, en cualquier caso, evaluado con ciertas aproximaciones. Estos métodos podrían ser todos aquellos denominados posthartree-fock<sup>39</sup>, siendo el caso límite la interacción de configuraciones<sup>40, 41</sup>. Existen otros métodos que tienen en consideración la correlación electrónica pero que no se basan en las mismas ideas que los anteriores<sup>42</sup>. De entre todos los modelos existentes comentaremos los dos más utilizados.

### 4.2.2. Modelo de Hay, Thiebault, Hoffmann (HTH)<sup>4</sup>.

Para comentar este modelo nos centraremos en el caso más simple, el de un dinuclear de cobre(II), de modo que sólo tenemos un electrón desapareado por

## Apéndice 2

centro. Este modelo se puede extenderse al resto de casos (con varios electrones desapareados) convirtiendo cada una de las ecuaciones en sumatorios. El modelo se basa fundamentalmente en una descripción de orbitales moleculares y en una de orbitales ortogonales localizados, si bien el resultado es semejante.



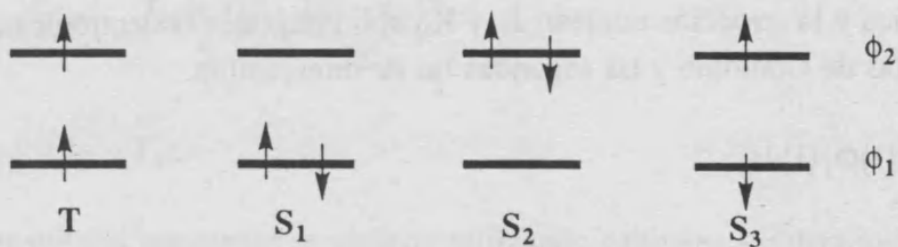
**Figura a.2.1.** Diagrama-esquema de la interacción magnética entre dos centros metálicos.

En este modelo se consideran únicamente los orbitales que poseen los electrones desapareados para el cálculo de la diferencia energética entre el singulete y el triplete, en el caso del dinuclear de cobre(II) (ver figura a.2.1). Tenemos que decir que este modelo está basado en un sistema centrosimétrico. Así, tendremos dos orbitales (simétrico y antisimétrico),  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , que representarán a los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  (orbitales con electrón desapareado) de los dos iones cobre(II) en ausencia de un ligando que actúe de transmisor de la interacción magnética. Estos dos orbitales, por el hecho de pertenecer a una molécula centrosimétrica serán isoenergéticos (en el caso de que no haya interacción o intercambio directo).

$$\phi_1 = d_{x^2-y^2}^a + d_{x^2-y^2}^b \quad (\text{a.2.1})$$

$$\phi_2 = d_{x^2-y^2}^a - d_{x^2-y^2}^b \quad (\text{a.2.2})$$

Estos mismos orbitales interactuarán con otros del ligando puente proporcionando dos SOMO's,  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$ , que ahora poseerán una energía diferente ya que el solapamiento de  $\phi_1$  y  $\phi_2$  con los orbitales del ligando puente es diferente. En realidad, estos dos SOMO's son muy semejantes a  $\phi_1$  y  $\phi_2$  puesto que el pequeño solapamiento entre estos y los orbitales del ligando conlleva que estos últimos apenas participen en la función de onda del orbital molecular. Teniendo dos SOMO's podemos tener las cuatro siguientes configuraciones polielectrónicas:



$$T: |\Phi_1\alpha\Phi_2\beta\rangle$$

$$S_1: |\Phi_1\alpha\Phi_1\beta\rangle$$

$$S_2: |\Phi_2\alpha\Phi_2\beta\rangle$$

$$S_3: \frac{(|\Phi_1\alpha\Phi_2\beta\rangle - |\Phi_1\beta\Phi_2\alpha\rangle)}{\sqrt{2}}$$

Como vemos existe una configuración de triplete y tres de posibles singletes. En la discusión vamos a considerar que los orbitales moleculares para estas configuraciones han sido obtenidas mediante un cálculo SCF.

$$\Psi_S = \lambda_1\Psi_{S_1} + \lambda_2\Psi_{S_2} \quad (\text{a.2.3})$$

Se nos presenta un problema difícil de tratar. El singlete más bajo en energía no suele venir representado por una función pura, sino, más bien, por la mezcla de dos,  $S_1$  y  $S_2$ . Mientras que  $S_3$  representa a un estado excitado de diferente simetría, y por tanto no puede mezclar con los dos restantes, y mucho más alto energéticamente. El grado de mezcla en  $\Psi_S$  viene dado por los parámetros  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  (ver ecuación (a.2.3)). Cuando los iones metálicos no interactúan los valores absolutos de estos parámetros son iguales,  $|\lambda_1| = |\lambda_2|$ , mientras que en el caso contrario, cuando existe un fuerte enlace metal metal,



## Apéndice 2

$|\lambda_1\rangle, |\lambda_2\rangle$  Las energías de los respectivos estados singuletes y tripletes pueden ser calculadas mediante diagonalización de la matriz H en la que se implica a las configuraciones  $S_1$  y  $S_2$ . Los resultados se muestran en las siguientes ecuaciones:

$$E_T = h_1 + h_2 + J_{12} - K_{12} \quad (\text{a.2.4})$$

$$E_S = h_1 + h_2 + \frac{J_{11} + J_{22}}{2} - \frac{\sqrt{(2h_1 + J_{11} - 2h_2 - J_{22})^2 + 4K_{12}^2}}{2} \quad (\text{a.2.5})$$

donde  $h_i$  representa los términos monoeléctricos de la energía que incluyen la energía cinética y la atracción nuclear;  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$  son integrales bielectrónicas, siendo las primeras las de Coulomb y las segundas las de intercambio.

$$h_i = \int \Phi_i^*(1) \hat{h}(1) \Phi_i(1) dr_1 \quad (\text{a.2.6})$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (\text{a.2.7})$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(1) \Phi_i(2) dr_1 dr_2 \quad (\text{a.2.8})$$

El resultado es que la diferencia energética singulete-triplete,  $J$ , se puede expresar como:

$$E_T - E_S = J_{12} - K_{12} - \frac{J_{11} + J_{22}}{2} + \frac{\sqrt{(2h_1 + J_{11} - 2h_2 - J_{22})^2 + 4K_{12}^2}}{2} \quad (\text{a.2.9})$$

Los autores comentan que la diferencia  $J_{11}-J_{22}$  es mucho menor que  $h_1-h_2$  y, por tanto, se puede despreciar uno frente a otro obteniendo como resultado, después de un desarrollo en serie del término raíz cuadrada,

$$E_T - E_S = J = J_{12} - \frac{J_{11} + J_{22}}{2} + \frac{(h_1 - h_2)^2}{2K_{12}} \quad (\text{a.2.10})$$

Hemos visto que, por la mezcla de las configuraciones  $S_1$  y  $S_2$ ,  $\Psi_S$  no da una descripción adecuada del estado singulete. Por ello, los autores aplican el operador Hartree-Fock a los orbitales del estado triplete obteniendo

## Apéndice 2

$$\varepsilon_1 = h_1 + J_{12} - K_{12} \quad (\text{a.2.11})$$

$$\varepsilon_2 = h_2 + J_{12} - K_{12} \quad (\text{a.2.12})$$

y, como consecuencia,

$$h_1 - h_2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (\text{a.2.13})$$

Así la ecuación (a.2.10) es equivalente a la (a.2.14):

$$E_T - E_S = J = J_{12} - \frac{J_{11} + J_{22}}{2} + \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{2K_{12}} \quad (\text{a.2.14})$$

$$E_T - E_S = J = J_F + J_{AF} \quad (\text{a.2.15})$$

Un resultado semejante se obtiene utilizando orbitales localizados<sup>4</sup>,  $\phi_a$  y  $\phi_b$ . Hay que comentar que, en realidad, este modelo está basado en el trabajo de Jørgensen<sup>43, 44</sup>, Jotham *et al.*<sup>45</sup>

$$J_F = J_{12} - \frac{J_{11} + J_{22}}{2} \quad (\text{a.2.16})$$

$$J_{AF} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{2K_{12}} \quad (\text{a.2.17})$$

Según la ecuación (a.2.14), tenemos dos contribuciones a la interacción magnética, una de carácter ferromagnético (ver ecuación (a.2.16)), ya que los autores demuestran que este término siempre es negativo, y una antiferromagnética (ver ecuación (a.2.17)), ya que este término es siempre positivo. La contribución antiferromagnética es estimada a partir de la diferencia de energía entre los SOMO's,  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ , también etiquetado como  $\Delta$ , y, en extensión, por la diferencia entre las integrales monoeléctricas de los SOMO's (ver ecuación (a.2.13)). Por ello, los autores indican que, la diferencia energética entre los SOMO's puede ser calculada mediante cálculos HE. Añaden que la conjunción entre los cálculos HE y el modelo HTH resulta muy útil para conocer, de forma cualitativa, como varía la diferencia energética entre los estados singulete y triplete con diversos cambios de la molécula, ya sean estructurales o electrónicos. Para ello, los autores suponen que los integrales bielectrónicas  $K_{12}$ ,  $J_{12}$ ,  $J_{11}$  y  $J_{22}$  son invariantes para los pequeños

## Apéndice 2

moleculares comentados. Los autores acaban sugiriendo que los sistemas inorgánicos son similares al de los diradicales orgánicos, donde se deben tomar más de una configuración para describir adecuadamente el estado singulete.

Este modelo suele ser criticado por el hecho de que sólo es utilizable para sistemas centrosimétricos, aunque no es del todo cierto, existen ciertos sistemas asimétricos que pueden ser tratados, especialmente desde un punto de vista cualitativo y comparativo dentro de una misma familia, que es para lo que se suele utilizar. Este es el modelo más utilizado para obtener y comprender correlaciones magneto-estructurales. Aunque también hay que comentar que este modelo se ha utilizado por Broer *et al.*<sup>46</sup> en estudios cuantitativos, mediante la evaluación de cada una de las integrales con cálculos ROHF, obteniendo buenos resultados. El uso de cálculos ROHF en vez de UHF para la aplicación de este modelo es más coherente puesto que en el primero los orbitales internos tienen la misma función espacial para electrones alfa y beta y, por tanto, la misma energía, no sufriendo diferente relajación. En los cálculos UHF los electrones alfa y beta tienen diferente función espacial y, por lo tanto no serán isoenergéticos y sufrirán diferente relajación que invalidaría el modelo, ya que numerosas integrales bielectrónicas deberían de aparecer en la ecuación final.

Existen diferentes puntos oscuros en este modelo. El primero de ellos resulta de la visión simplificada del problema. Todos sabemos que existen otros orbitales internos que a través de las integrales bielectrónicas influyen en la energía de los SOMO's, que la energía de los orbitales moleculares es diferente en un estado singulete de uno triplete, puesto que estos orbitales sufren un proceso de relajación diferente en un estado u otro. De cualquier forma, por lo que se ha visto hasta el momento, puede ser que sean problemas menores puesto que no ha parecido que influyan excesivamente. En cualquier caso es una duda que queda en el aire.

### A.2.3. Modelo de Kahn o de orbitales magnéticos naturales<sup>3, 5, 6</sup>

En el modelo anterior podíamos haber construido los orbitales localizados  $\phi_a$  y  $\phi_b$ , los cuales son ortogonales pero, en realidad, no son completamente localizados; de modo que, el orbital  $\phi_a$  tiene una pequeña contribución en el átomo B y el  $\phi_b$  en el átomo A. Debido a este defecto en la localización estos orbitales son un algo más difícil de visualizar y, según Kahn, de utilizar para una predicción cualitativa de la magnitud de la interacción, especialmente en complejos heterodinucleares. Esto sugiere, según Kahn, que se debe utilizar otra aproximación. Por ello Kahn decide utilizar orbitales mucho mejor localizados

## Apéndice 2

pero, al mismo tiempo, no ortogonalizados. Este tipo de orbitales se denominarán orbitales magnéticos naturales<sup>3, 5, 6</sup>,  $\Phi_a$  y  $\Phi_b$ .

El orbital magnético  $\Phi_a$ , en el caso del dinuclear AXB, donde X representa al ligando puente, correspondería a los orbitales moleculares semiocupados del fragmento AX en su estado fundamental, y el  $\Phi_b$  el correspondiente al fragmento XB. Esto conlleva que estos orbitales,  $\Phi_a$  y  $\Phi_b$ , no sean funciones propias del hamiltoniano local. Esta forma de dividir la entidad AXB en dos fragmentos AX y XB, que poseen una zona común correspondiente al ligando puente, es totalmente arbitraria, lo cual es un punto débil de esta aproximación. Sobre la construcción de orbitales moleculares a partir de los orbitales de los fragmentos AX y XB es totalmente incoherente desde un punto de vista químico, ya que esto supone la superposición de un mismo fragmento de la molécula (el ligando puente). En cambio, desde un punto de vista matemático no existe ningún problema porque para la construcción de los orbitales moleculares sólo es imprescindible el uso de una base de funciones que puedan generar una función que represente completamente a la molécula (deben de estar incluidos los orbitales de los dos centros metálicos y los del ligando puente).

Lo interesante de usar orbitales magnéticos naturales es la posibilidad de ampliar este tipo de trabajo a sistemas no centrosimétricos.

De una forma similar a como se trabajó en el modelo HTH, utilizando un hamiltoniano electrostático y despreciando la interacción entre la configuración fundamental y las excitadas Kahn llega a que las energías de los estados singulete y triplete son:

$$E(S=0) = 2h_a + J_{ab} - K_{ab} \quad (a.2.18)$$

$$E(S=1) = 2h_b + J_{ab} + K_{ab} \quad (a.2.19)$$

de forma que el estado triplete es más estable que el singulete por dos veces el término  $K_{ab}$ , resultado muy conocido. Kahn tiene en cuenta la interacción de configuraciones, la cual se encarga de estabilizar el estado singulete. La diferencia energética entre los dos estados que interaccionan es

$$U = J_{aa} - J_{ab} \quad (a.2.20)$$

## Apéndice 2

donde hemos asumido que, debido a la relajación de las capas internas, la electronegatividad de los centros magnéticos no es variada. De lo contrario, y por el hecho de tener dos iones A y B separados por una distancia R tendríamos que U valdría

$$U = J_{aa} - J_{ab} - 1/R \quad (\text{a.2.21})$$

Con lo cual se puede llegar a que la contribución antiferromagnética toma la siguiente forma

$$J_{AF} = -\frac{4(\beta+1)^2}{U} \quad (\text{a.2.22})$$

donde

$$\beta = h_{ab} = \langle \Phi_a(1) | h(1) | \Phi_b(1) \rangle \quad (\text{a.2.23})$$

$$l = \langle \Phi_a(1)\Phi_b(2) | r_{12}^{-1} | \Phi_b(1)\Phi_a(2) \rangle \quad (\text{a.2.24})$$

Así, finalmente podemos expresar J en función de dos contribuciones, una ferromagnética y otra antiferromagnética,

$$J = J_F + J_{AF} = 2K_{ab} - \frac{4(\beta+1)^2}{U} \quad (\text{a.2.25})$$

que generalmente es simplificada como sigue

$$J = 2K_{ab} - \frac{4\beta^2}{U} \quad (\text{a.2.26})$$

Pero, al utilizar orbitales magnéticos naturales, es necesario la introducción de la integral solapamiento,  $S_{ab}$

$$S_{ab} = \langle \Phi_a(1) | \Phi_b(1) \rangle \quad (\text{a.2.27})$$

que al mismo tiempo nos obliga a renormalizar los coeficientes de la parte orbital de las funciones de onda. De este modo, ahora las energías del estado singulete y triplete son

## Apéndice 2

$$E(S=0) = \frac{2(h_a + \beta S_{ab}) + J_{ab} + K_{ab}}{1 + S_{ab}^2} \quad (\text{a.2.28})$$

$$E(S=1) = \frac{2(h_a - \beta S_{ab}) + J_{ab} - K_{ab}}{1 + S_{ab}^2} \quad (\text{a.2.29})$$

la separación entre los dos estados sin considerar la interacción de configuraciones es

$$J = 2K_{ab} + 4\beta S - 2S_{ab}^2(2h_a + J_{ab}) \quad (\text{a.2.30})$$

la diferencia energética entre los singuletes fundamental y el excitado que interacciona con este es

$$U = \frac{J_{aa} - J_{ab}}{1 - S_{ab}^2} \quad (\text{a.2.31})$$

y la expresión final para  $J$ , o diferencia energética singulete-triplete, después de tratar la interacción de configuraciones de un modo perturbativo es

$$J = 2K_{ab} + 4\beta S - 2S_{ab}^2(2h_a + J_{ab}) - \frac{4[\beta + 1 - (h_a + J_{ab} + K_{ab})S_{ab}]^2}{U} \quad (\text{a.2.32})$$

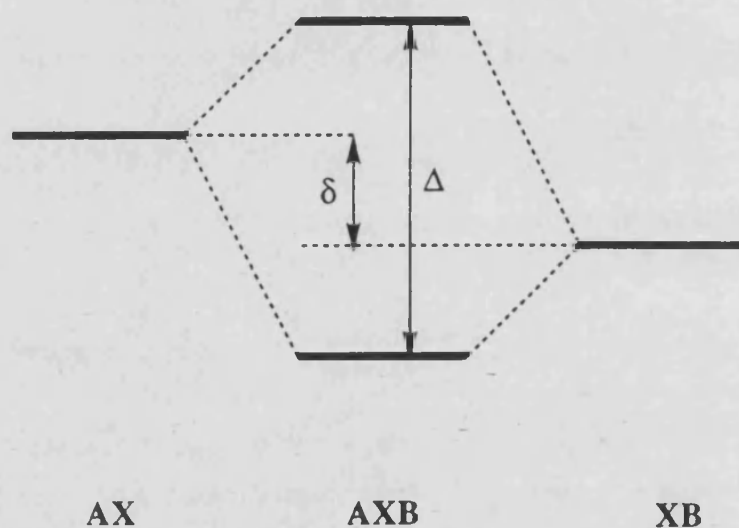
donde el término en  $1/U$  es, obviamente, negativo y proporciona una contribución adicional a la contribución antiferromagnética. De cualquier forma el término que se encarga, principalmente, de la estabilización del estado singulete es  $4\beta S$ , ya que en los sistemas inorgánicos las configuraciones de transferencia de carga metal-metal son excesivamente altas en energías ( $U$  grandes) y por tanto las interacciones entre estas configuraciones y la fundamental son de segundo orden respecto a la energía. La ventaja de este modelo es que la contribución antiferromagnética depende directamente del solapamiento entre los orbitales magnéticos y, por tanto, es de gran utilidad para el químico experimentalista porque puede diseñar y entender de una forma sencilla aquellos casos que presentan ortogonalidad estricta o accidental, es decir, casos en que las propiedades magnéticas son de carácter ferromagnético debido a que  $J$  vale  $2K_{ab}$  porque  $S_{ab}$  es nulo. De este modo también, por el hecho de que los orbitales están totalmente localizados se pueden tratar sistemas asimétricos tanto por la asimetría del dinuclear o porque tengamos un complejo heterodinuclear.

## Apéndice 2

Esta ecuación es desarrollada por Kahn<sup>6</sup> llegando a la relación siguiente (a la cual yo ni nadie que yo conozca ha podido llegar)

$$J_{ab} = 2K_{ab} - 2S_{ab}\sqrt{\Delta^2 - \delta^2} \quad (\text{a.2.33})$$

donde los términos nuevos se explican en el siguiente esquema



Como vemos, en la anterior ecuación está implícito el tratamiento de sistemas heterodinucleares y no centrosimétricos.

Aunque parezca muy práctico este modelo sólo lo es desde un punto de vista de diseño molecular puesto que no suele ser útil para la realización de cálculos cualitativos ni mucho menos para los cuantitativos.

### A.2.4. Nuevas direcciones en el campo teórico.

Como hemos comentado en la introducción, el avance en este sistema pasa por utilizar métodos de cálculo que incluyan correlación electrónica. Entre estos métodos podemos destacar primero los de tipo postHartree-Fock basados en la teoría perturbacional para introducir la interacción existente entre configuraciones que representan a diferentes estados. De entre esto podemos hablar de los MP2, MP3<sup>47-50</sup>, "coupled cluster"<sup>47, 51, 52</sup>, MCSCF<sup>39, 41</sup>, CASCF y, en última instancia, CI<sup>39, 41</sup>. La mayoría de estos, hasta el momento, han sido prohibitivos por lo costosos, incluso para modelos moleculares simples. Pero ahora parece ser que se ha llegado a un momento donde ya no es tan imposible su utilización. De entre estos los más destacables son los últimos. El problema de estos cálculos es que

## Apéndice 2

parecen actuar como una "caja negra" dando un resultado final, aunque no es realmente así. Son métodos muy precisos pero se pierde el sentido físico del proceso y de los términos que influyen en la interacción.

Malrieu y de Loth<sup>53-57</sup> desarrollaron una metodología basada, como los métodos anteriores, en una interacción de configuraciones incluida a base de una expansión de términos perturbativos. La ventaja de este método de cálculo es que al realizar un cálculo ROHF o UHF del sistema en el estado de más alta multiplicidad y evaluar las integrales necesarias para calcular los términos de perturbación de segundo y cuarto orden que se añaden, todos los términos que contribuyen en J son conocidos y tienen sentido físico. Así de este modo tenemos el término perturbativo de segundo orden: el intercambio cinético, que representa la interacción entre el estado singulete de orden cero y los singuletes iónicos y, que es de naturaleza antiferromagnética, ya que no existe la interacción equivalente para el estado triplete. Otro término sería la doble polarización de espín, que suele ser pequeño. Después tenemos los términos que implican configuraciones que envuelven dobles excitaciones: las de transferencia de carga ligando-metal y transferencia de carga metal-ligando, siendo el primero el más importante y daría cuenta del mecanismo de Goodenough<sup>58</sup>. Por último los autores consideran un último término que corresponde a un intercambio cinético y una polarización a la vez.

Estos autores han estudiado modelos de diferentes sistemas obteniendo valores de J bastante semejantes a los experimentales<sup>53-57</sup>.

Los términos anteriormente nombrados se suelen agrupar del siguiente modo:

1. Intercambio directo. Término de segundo orden que muestra la interacción entre centros en ausencia de transferencia de carga. Este término cumple el papel de la regla de Hund para moléculas y por ello es una contribución ferromagnética del tipo de Heisenberg.
2. Supercanje. Da cuenta de la interacción entre centros metálicos por el solapamiento de espines opuestos situados sobre centros vecinos. Son términos que involucran la interacción entre configuraciones de transferencia de carga con la configuración fundamental. Son de naturaleza antiferromagnética.



## Apéndice 2

3. Polarización de espín del ligando. Son de tipo Heisenberg y acoplan configuraciones que provienen de transferencias de carga del ligando hacia el metal. Suelen ser antiferromagnéticas y despreciables, aunque para algunos compuestos toma valores considerables.
4. Deslocalización por resonancia o doble canje. Estos muestran en situaciones de valencia mixta las mezclas degeneradas de configuraciones iónicas equivalentes. Son de naturaleza ferromagnética.

Otra metodología de cálculo es aquella que se basa en el cálculo de la energía del estado de máxima multiplicidad y el estado singulete (para un HOMOdinuclear) utilizando para este último funciones de onda "broken-symmetry" para describir el estado y los orbitales moleculares<sup>59-62</sup>. El uso de este tipo de funciones nos asegura, como demuestra Noodleman *et al.*<sup>61</sup>, que en la interacción magnética están incluidos cada uno de los términos que dan cuenta de las interacciones físicas que hemos mencionado anteriormente. La función "broken symmetry", en realidad, no es una función propia de espín sino, más bien, una superposición de funciones propias de espín. Esto implica que la energía de una función "broken-symmetry" puede ser relacionada con la de estados propios de espín, proporcionando un adecuado camino para estimar los valores de las constantes de acoplamiento de Heisenberg. En realidad, el resultado es similar a tomar una función pura para el singulete y realizar una interacción de configuraciones sobre esta. Este tipo de funciones se utilizan para representar estados antiferromagnéticos ya que estas funciones acaban estando localizados en un metal aquellas que tienen una parte de espín  $\alpha$  en la función de onda y en el otro metal las que tienen una parte de espín  $\beta$ . Por eso se llaman "broken symmetry" porque la simetría electrónica es generalmente más baja que la de la geometría nuclear. Esta forma de trabajo lleva a la correcta representación de la configuración singulete puesto que presenta en un centro metálico una densidad total  $\alpha$  y en el otro una  $\beta$ , que es la correcta descripción de un singulete (ver capítulo 10). En realidad esto implica tratar a un sistema de capa cerrada como uno de capa abierta, lo cual lo hace más estable. Este tipo de metodología se puede aplicar a cualquier tipo de cálculo, consiguiendo los mejores resultados sobre modelos y sistemas completos<sup>37, 63, 64</sup> mediante el uso de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad<sup>42</sup> y, en especial, en aquellos que utilizan funcionales no locales<sup>65-67</sup>.

## Apéndice 2

### Bibliografía

- 1 P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1959, **115**, 2.
- 2 P. W. Anderson, 'Magnetism', Academic Press, 1963.
- 3 J. J. Girerd, Y. Journaux, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **82**, 534.
- 4 P. J. Hay, J. C. Thiebault, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
- 5 O. Kahn and B. Briat, *J. Chem. Soc. Trans. II*, 1976, **72**, 268.
- 6 O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834.
- 7 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1188.
- 8 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1910.
- 9 F. Tuczek and E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2850.
- 10 F. Tuczek and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6916.
- 11 I. von Seggern, F. Tuczek, and W. Bensch, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 5530.
- 12 C. A. Brown, G. J. Remar, R. L. Musselman, and E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 688.
- 13 R. Hoffmann and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2179.
- 14 R. Hoffmann and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 2872.
- 15 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397.
- 16 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2474.
- 17 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2480.
- 18 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2745.
- 19 R. Hoffmann, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 521.
- 20 R. Hoffmann, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 539.
- 21 D. Lewis, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2216.
- 22 W. A. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 833.
- 23 V. McKee, M. Zwagulis, J. V. Dagdigian, M. G. Patch, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4765.
- 24 M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3808.
- 25 V. McKee, M. Zwagulis, and C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2914.
- 26 M. Verdaguer, O. Kahn, M. Julve, and A. Gleizes, *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 325.
- 27 Y. Nishida and S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2633.
- 28 Y. V. Rakitin and V. V. Volkov, *Koord. Khim.*, 1986, **12**, 1325.
- 29 R. Vicente, J. Ribas, S. Alvarez, A. Segui, X. Solans, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4004.

## Apéndice 2

- 30 A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, T. Laugier, L. Pardi, and P. Rey, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1031.
- 31 J. B. Vincent, H. Tsai, A. B. Blackman, S. Wang, P. D. W. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, E. B. Loblovsky, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 12353.
- 32 U. Koelle, H. Lueken, K. Handrick, H. Schilder, J. K. Burdett, and S. Balleza, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6273.
- 33 G. De Munno, M. Julve, L. F., J. Cano, and A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 2048.
- 34 P. Román, C. Guzmán-Miralles, A. Luque, J. L. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, and S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1996.
- 35 J. C. Colin, T. Mallah, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, and C. Bois, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4170.
- 36 B. Cervera, R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Faus, C. Bois, and J. Mrozinsky, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1996.
- 37 J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, and E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996.
- 38 P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, 1959, **2**, 207.
- 39 A. Szabo and N. S. Ostlund, 'Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advancedm Electronic Structure Theory', Collier Macmillan Publishers, 1988.
- 40 B. O. Roos and P. E. M. Siegbahn, 'The direct interaction method from molecular integrals', ed. H. F. Schaefer III, Plenum, 1977.
- 41 I. Shavit, 'Methods of Electronic Structure Theory', ed. S. I. H. F., Plenum, 1977.
- 42 R. G. y. Parr, W., 'Density Functional Theory of Atoms and Molecules', Oxford University Press, 1989.
- 43 C. K. Jørgensen, 'Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes', Pergamon Press, 1962.
- 44 C. K. Jørgensen, 'Modern Aspects of Ligand Field Theory', North Holland Publishing Co., 1971.
- 45 R. W. Jotham and S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1390.
- 46 R. Broer and W. J. A. Maaskant, *Chem. Phys.*, 1986, **102**, 103.
- 47 R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981, **32**, 359.
- 48 B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.*, 1967, **39**, 771.
- 49 K. F. Freed, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1971, **22**, 313.
- 50 R. Manne, *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, **S11**, 175.

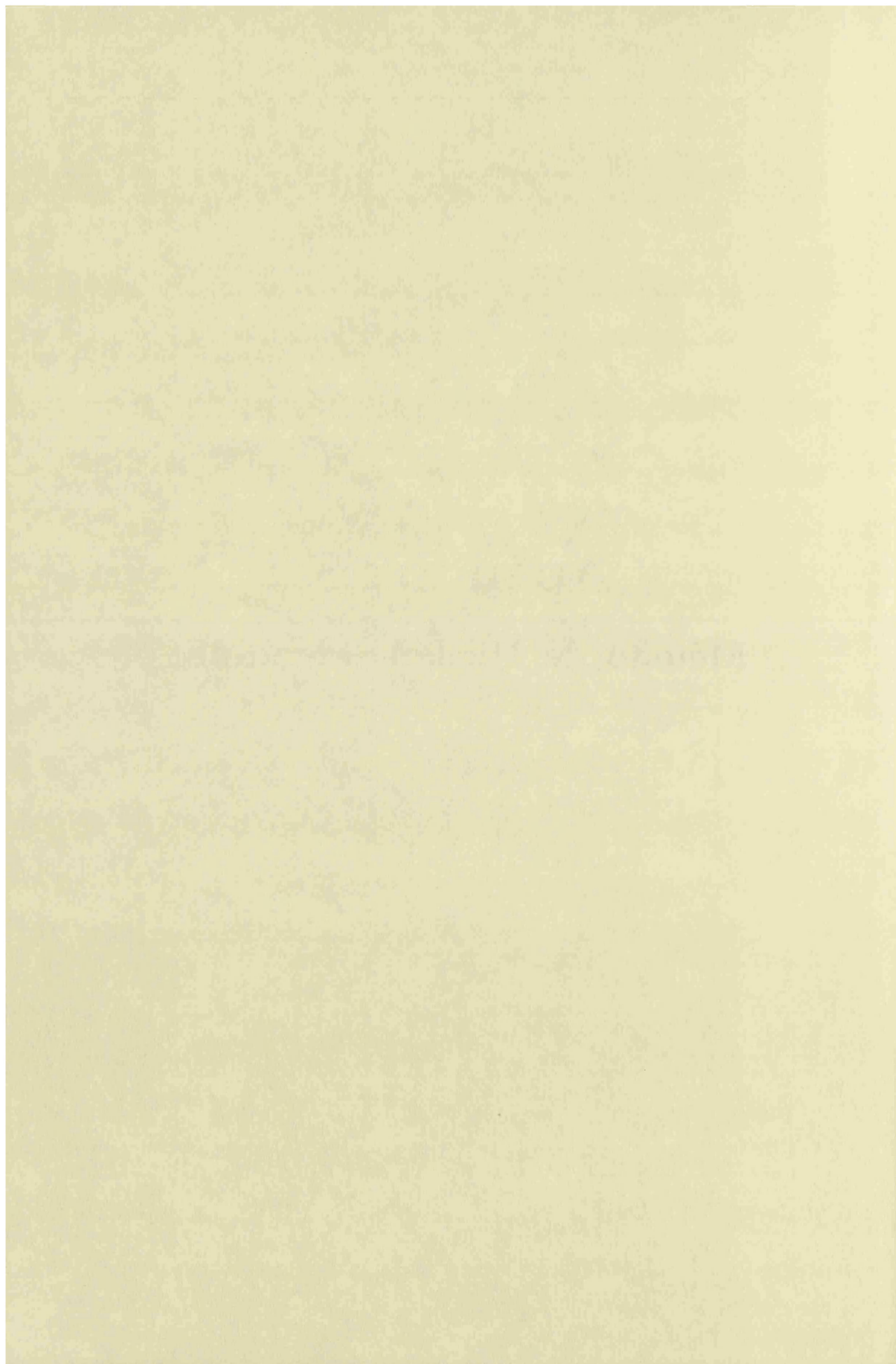
## Apéndice 2

- 51 A. C. Hurley, 'Electron Correlation in Small Molecules', Academic Press, 1976.
- 52 R. K. Nesbet, *Int. J. Quantum Chem.*, 1971, **S5**, 117.
- 53 P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, and J. P. malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4007.
- 54 M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth, and J. P. Daudey, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3802.
- 55 J. P. Daudey, P. de Loth, and J. P. malrieu, , ed. R. D. Willet, D. Gatteschi, and O. Kahn, Dordrecht, 1985.
- 56 P. de Loth, J. P. Daudey, H. Astheimer, L. Walz, and W. Haase, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 5048.
- 57 P. de Loth, P. Karafiloglou, j. P. Daudey, and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 5676.
- 58 J. B. Goodenough, 'Magnetism and the Chemical Bond', Interscience, 1963.
- 59 L. Noodelman, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5737.
- 60 L. Noodleman and E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, 1986, **109**, 131.
- 61 L. Noodleman and D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.*, 1992, **38**, 423.
- 62 L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, and J. M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **144**, 199.
- 63 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *J. A. Chem. Soc.*, 1996, enviado.
- 64 E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *J. A. Chem. Soc.*, 1996, enviado.
- 65 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- 66 C. Lee, Y. W., and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 67 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.



# Apéndice 3

Método de Hückel extendido.



## Apéndice 3

### A.3.1. Introducción

El Hückel extendido es, entre los modelos de cálculos semiempíricos, el que mayor grado de parametrización conlleva, es decir, la mayoría de las integrales que hay que calcular dependen de unos parámetros en concreto.

En los años 60 Lipscomb<sup>1, 2</sup> y Hoffmann<sup>1-8</sup> desarrollan el modelo de orbitales moleculares de Hückel extendido (EHMO) eliminando algunas de las aproximaciones y, por tanto, de las limitaciones inherentes al modelo de Hückel. El hecho de considerar en el EHMO los electrones  $\sigma$  hizo posible el estudio de clusters de hidrocarburos y un gran número de moléculas orgánicas, organometálicas e inorgánicas.

Uno de los cambios más importantes que se llevó a cabo en el desarrollo del EHMO fue el hecho de no considerar nulo, a priori, ningún valor de solapamiento,  $S_{\mu\nu}$ . Esto conllevó que se tenían que calcular cada uno de los elementos de la matriz  $S$ . Así, al mismo tiempo, se hizo necesario el cálculo de todos los elementos de la matriz  $H$ . Como el cálculo de estos elementos puede ser muy complejo, los elementos de fuera de la diagonal se evalúan mediante la ecuación de Wolfsberg-Helmholtz<sup>9</sup>:

$$H_{ij} = \frac{K}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \quad (\text{a.3.1})$$

donde algunos de los parámetros que aparecen en la ecuación son valores de carácter empírico. Es importante fijarse en que los elementos de la diagonal,  $H_{\mu\mu}$ , son parámetros empíricos que no incluyen las interacciones electrónicas.

Más tarde, la inclusión de la iteración de carga (iteración que se realiza buscando una consistencia de carga) en la metodología de EHMO llevó a una mejor distribución de cargas.

En los últimos años el método de EHMO ha sido usado en el cálculo de estructuras electrónicas de bandas de sólidos mono, bi, tridimensionales y superficies. La simplicidad del método permite la posibilidad de realizar cálculos en sólidos que contienen un gran número de átomos (incluso con átomos metálicos) con un bajo coste. Los grupos de Hoffmann, Burdet y Whangbo han sido muy prolíficos en este campo. Como con la teoría de Hückel simple, el método de EHMO es aplicado, en general, para entender semicuantitativamente cómo y qué factores topológicos de las estructuras moleculares afectan tanto a la estructura electrónica como a sus propiedades.



### A.3.2. Método de Hückel extendido

En este apartado queremos dar una visión sencilla del modo de trabajo en que se basa el método EHMO, lo que significa explicar desde el conjunto de funciones de base que utiliza hasta como calcula la energía total del sistema.

#### A.3.2.1. El conjunto base de funciones

Los orbitales moleculares resultantes del cálculo realizado van a venir expresados como una combinación lineal de las funciones del conjunto de base. El método EHMO utiliza orbitales atómicos de valencia normalizados. De tal forma que para un átomo de carbono el conjunto de base estará formado por los orbitales atómicos  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  y, en cambio, los de la capa inerte,  $1s$ , no están incluidos. Estos orbitales atómicos vienen representados por un orbital de Slater y, por tanto, depende de un parámetro exponencial,  $\xi$ , que, excepto para el átomo de hidrógeno, vienen determinados por las reglas de Slater. Dicho parámetro nos dará información de lo difuso que será el orbital al que va asociado. La parte radial de un orbital de Slater tiene la siguiente forma:

$$\phi(R)_i = \frac{(2\xi/a_0)^{n+1/2}}{((2n)!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} \quad (\text{a.3.2})$$

#### A.3.2.2. La matriz de solapamiento

Como hemos dicho anteriormente, en la teoría de Hückel simple los valores de solapamiento entre átomos estaban parametrizados, de tal forma que para átomos no unidos directamente estos son nulos y, por tanto, tenemos que en la matriz  $H$  existían tres valores para los elementos matriciales:  $\alpha$  (antiguamente llamada integral de Coulomb, pero que, en realidad, es la integral monoeléctronica de un orbital), para los de la diagonal,  $\beta$  (integral de resonancia). Esta última integral, según el método de Hückel simple, es no nula para los de átomos directamente unidos, y cero para el resto. En el modelo EHMO, como ninguna integral  $b$  tiene por qué ser nula, tendremos que calcular el solapamiento entre orbitales atómicos, que se obtienen resolviendo las integrales de los diferentes orbitales de Slater.

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{a.3.3})$$

Bishop y col.<sup>10</sup> obtuvieron las ecuaciones que proporcionan el valor de esta integral de solapamiento entre orbitales de tipo Slater.

#### A.3.2.3. La matriz del hamiltoniano o matriz de Hückel

Aunque el cálculo de la matriz H no es tan "aproximado" como en el caso de la teoría de Hückel simple, tenemos que los valores de la diagonal  $H_{ii}$  son iguales a las energías de un electrón en el orbital atómico  $i$  de un átomo aislado en el estado apropiado. Lo que es equivalente, en cierta medida, al potencial de ionización correspondiente al electrón  $i$ . Este valor y convenio se suele justificar de una forma semejante a como se hace para el teorema de Koopmans<sup>11</sup>. En realidad este potencial de ionización no es el experimental, puesto que si imaginamos que tenemos un átomo de carbono el electrón que vamos a sustraer se encuentra en un orbital  $sp^3$  y no en un orbital  $p$ , por lo tanto, el valor utilizado es un promedio del experimental.

Los elementos de fuera de la diagonal de H no son calculados directamente, sino de un modo aproximado mediante la ecuación de Wolfgang-Helmholtz<sup>9</sup>:

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (\text{a.3.4})$$

$$H_{ij} = \frac{K}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \quad (\text{a.3.5})$$

donde todas las variables que aparecen son conocidas, excepto K que es un parámetro ajustable. Esta expresión indica que la energía de interacción es mayor cuando el solapamiento entre los orbitales atómicos o fragmentos moleculares tome valores mayores, o cuando los orbitales que solapan sean más estables, energéticamente hablando.

El valor de la constante K es 1.75. El orden de la energía de los orbitales moleculares y la distribución de carga no son sensibles al parámetro K y este da la correcta energía de canje total para unos sistemas conocidos, lo que quiere decir que el valor de ésta ha sido obtenido "experimentalmente".

La ecuación (a.3.5) es la aproximación más utilizada para evaluar los términos  $H_{ij}$  pero existen otras como la propuesta por Ballhausen y Gray que en vez de usar la media aritmética de los términos energéticos  $H_{ii}$  utilizaban la media geométrica. En realidad una de otra no difieren mucho en los resultados.

### Apéndice 3

$$H_{ij} = KS_{ij}(H_{ii} * H_{jj})^{1/2} \quad (\text{a.3.6})$$

Existen otras muchas ecuaciones propuestas para evaluar los elementos  $H_{ij}$ , pero son poco utilizadas. Una de ellas, mu semejante a la de Wolfgang-Helmholtz, es la siguiente:

$$H_{ij} = \frac{2 - S_{ij}}{2} S_{ij}(H_{ii} + H_{jj}) \quad (\text{a.3.7})$$

#### A.3.2.4. Los valores y vectores propios de las funciones de onda

Una vez que sabemos cuanto vale cada uno de los elementos de la matriz  $H$  podemos obtener los valores y vectores propios sin más que resolver el determinante secular  $HC=SCE$ , o bien aplicando un método perturbacional. Situémonos en el caso que utilicemos un método perturbacional:

Consideremos dos orbitales moleculares de fragmentos de una molécula  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$  de diferente simetría y con energías  $E_1$  y  $E_2$ . Estos pueden expresarse como una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\Phi_1 = \sum_{\mu} c_{1\mu} \chi_{\mu} \quad (\text{a.3.8})$$

$$\Phi_2 = \sum_{\nu} c_{2\nu} \chi_{\nu} \quad (\text{a.3.9})$$

Si estos orbitales de fragmentos tienen la misma simetría respecto a un centro de inversión de la molécula, o la simetría de la molécula no permite la existencia de un centro de inversión, entonces interaccionarán porque el solapamiento de uno con otro no será nulo. Los términos perturbativos de segundo orden a la energía tomarían la forma:

$$E_1'' = \frac{H_{12}H_{21}}{E_1 - E_2} \quad (\text{a.3.10})$$

$$E_2'' = \frac{H_{12}H_{21}}{E_2 - E_1} \quad (\text{a.3.11})$$

### Apéndice 3

valores que habría que añadir a las energías de los orbitales de partida,  $E_1$  y  $E_2$ , para conocer la energía de los orbitales moleculares de la molécula completa. Las funciones de onda asociadas a estos orbitales serían:

$$\Psi_1 = \phi_1 + \frac{H_{12}}{E_1 - E_2} \phi_2 \quad (\text{a.3.12})$$

$$\Psi_2 = \phi_2 + \frac{H_{21}}{E_2 - E_1} \phi_1 \quad (\text{a.3.13})$$

En todas estas expresiones los valores de  $H_{ij}$  utilizados se obtienen utilizando la aproximación de Wolfsberg-Helmholz<sup>9</sup> (ecuación (a.3.5)), utilizando el solapamiento calculado de la siguiente expresión:

$$S_{12} = \sum_{\mu, \nu} c_{1\mu} c_{2\nu} \langle \chi_{\mu} / \chi_{\nu} \rangle \quad (\text{a.3.14})$$

De cualquier forma, lo habitual y más correcto es diagonalizar la matriz de Hückel,  $H_{ij}$ , ya que las ecuaciones que nos proporcionan el término perturbativo de segundo orden sólo pueden ser utilizadas cuando los valores de  $H_{ij}$  son mucho más pequeños que los de  $H_{ii}$ , de forma que la primera actúa como una leve perturbación sobre la última.

#### A.3.2.5. La energía total

La energía total del sistema es calculada como la suma de todas las energías monoeléctricas. Es decir, sería la suma de las energías de los orbitales ocupados sumadas tantas veces como electrones ocupen este orbital.

$$E_T = \sum_{i=1, \beta} 2E_i + \sum_{i=n-\beta, n} E_i \quad (\text{a.3.15})$$

donde  $n$  representa el número de orbitales ocupados del sistema,  $\beta$  el número de orbitales doblemente ocupados y  $E_i$  la energía de los orbitales. Está claro que cuando tengamos un sistema de capa cerrada (sin electrones desapareados) el segundo término será nulo, que es el que corresponde a la contribución energética de los orbitales semiocupados.

Dos inconvenientes presenta la energía total calculada de este modo: no incluye términos de energía de repulsión electrónica y las contribuciones de los

electrones de las capas internas no han sido consideradas. De cualquier forma se ha observado que los resultados obtenidos con estos cálculos concuerdan con los experimentales, al menos a nivel cualitativo y, en especial, en sistemas orgánicos no muy complejos. Por ejemplo, la optimización de geometría, en especial distancias interatómicas (energía total mínima para una distancia concreta), en sistemas orgánicos y últimamente también en inorgánicos, dan resultados cuantitativamente coherentes con los experimentales.

#### A.3.2.6. Análisis de Mulliken

Existen parámetros electrónicos como la densidad electrónica atómica, orden de enlace, etc. que resultan muy útiles para relacionar la teoría con las propiedades moleculares observables. En realidad estos parámetros nos dan idea de cómo están distribuidos los electrones en el espacio molecular. Diversos tipos de análisis existen para llevar a cabo esto. El método EH utiliza el análisis de Mulliken que, si bien no es el más apropiado, es eficiente desde un punto de vista cualitativo.

Consideremos un orbital molecular normalizado,  $\Phi_i$ , construido a partir de dos orbitales atómicos,  $\chi_a$  y  $\chi_b$ , que también están normalizados:

$$\Phi_i = c_{ai}\chi_a + c_{bi}\chi_b \quad (\text{a.3.16})$$

podemos obtener información de la distribución electrónica calculando la integración de la función de onda cuadrática sobre todas las coordenadas electrónicas.

$$1 = c_{ai}^2 + c_{bi}^2 + 2c_{ai}c_{bi}S_{ab} \quad (\text{a.3.17})$$

donde  $S_{ab}$  es la integral de solapamiento entre los orbitales  $\chi_a$  y  $\chi_b$ . Esto sugiere que un electrón en  $\Phi_i$  contribuye a la población neta del orbital atómico  $\chi_a$  en  $c_{ai}^2$ ,  $q_a^i$ . El término  $2c_{ai}c_{bi}S_{ab}$  representa la población de solapamiento entre los orbitales  $\chi_a$  y  $\chi_b$ ,  $p_{ab}^i$ . Podemos hacer la suma de estas contribuciones a todos los electrones y obtendremos la población neta de Mulliken del orbital atómico  $\chi_a$  y la población de solapamiento de Mulliken para una par de orbitales atómicos,  $\chi_a$  y  $\chi_b$ . Hay que tener en cuenta que la suma de todas las poblaciones netas y las de solapamiento debe de dar el número total de electrones del sistema. La utilidad de este análisis radica en que obtenemos la distribución de la carga electrónica en el sistema.

### Apéndice 3

El análisis de Mulliken permite calcular la población total de un orbital atómico  $i$ ,  $N_i$ , sumando las poblaciones netas de cada uno de sus electrones y añadiendo la mitad de cada término de población de solapamiento en que este orbital forme parte. Si esto lo hacemos extensible a todos los orbitales de un átomo podemos obtener la población total de un átomo, que equivaldría al número de electrones o densidad electrónica que pertenece a un determinado átomo en el sistema completo. Este parámetro nos da directamente la carga neta de un átomo. El problema de este tipo de análisis su excesiva simplicidad, puesto que reparte por igual la densidad electrónica que se encuentra en la región de enlace cuando los átomos enlazados no tienen la misma electronegatividad. De cualquier forma cualitativamente es una herramienta muy útil.

$$N_i = \sum_x^{x \in i} q_x + \frac{1}{2} \sum_x^{x \in i} \sum_{y \neq x} p_{xy} \quad (\text{a.3.18})$$

(el subíndice  $i$  indica el átomo,  $x$  los orbitales atómicos de  $i$ ,  $q_x$  la población meta de solapamiento del OA  $x$  y  $p_{xy}$  la población de solapamiento entre el orbital  $x$  y otro  $y$ ).

**Bibliografía**

- 1 R. L. Hoffmann, W. N., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 2179.
- 2 R. L. Hoffmann, W. N., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 2872.
- 3 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1397.
- 4 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 2474.
- 5 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 2480.
- 6 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, 2745.
- 7 R. Hoffmann, *Tetrahedron*, 1966, 22, 521.
- 8 R. Hoffmann, *Tetrahedron*, 1966, 22, 539.
- 9 M. H. Wolfsberg, L., *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 837.
- 10 D. M. R. Bishop, M.; Morton, J. R., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 1880.
- 11 T. A. Koopmans, *Physica*, 1933, 1, 104.

(\*) Las referencias de los artículos de la bibliografía también deben formar parte de esta bibliografía. Asimismo, se recomienda la lectura de los libros: "Química Cuántica", I. N. Levine; y, "Elementary Quantum Chemistry", F. L. Pilar. Si se quiere profundizar bastante en el tema, hay que remitirse a los libros recomendados en estos dos libros.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

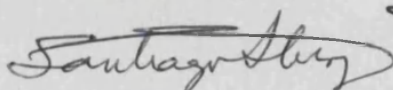
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha, acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de  
 D. Juan Cano Boquera  
 la calificación de APTO CUM LAUDE

Valencia, a 30 de Junio de 1977

El Secretario,

El Presidente





Registro Facultad no. 483

