

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Facultat de Ciències Químiques

**Diseño de Sistemas Mono, Di y Polinucleares de Cu(II) y
Ligandos Tridentados Planos. Estructura y Propiedades
Magnéticas.**



**Memoria que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas presenta
José Vicente Folgado Mateu.
Octubre de 1987.**

UMI Number: U603122

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 U603122

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

**FACULTAD QUIMICA
BIBLIOTECA**

Cat. 292
Encuad.
Ent. 4246
Mat. 546.56(043)
Sell.
Test. T.D
Top. 325

Rc. 1568371x

R. 4246

**DANIEL BELTRAN PORTER, Profesor Titular de Química Inorgánica de la
Facultat de Ciències Químiques de la Universitat de València,**

**CERTIFICO: Que el trabajo que presenta D. José Vicente Folgado Mateu
en esta memoria, bajo el título "Diseño de Sistemas Mono,
Di y Polinucleares de Cu(II) y Ligandos Tridentados Planos.
Estructura y Propiedades Magnéticas", ha sido realizado
bajo mi dirección en el Departament de Química Inorgánica
de la Facultat de Ciències Químiques de la Universitat de
València.**

**Y para que así conste, a efectos de su presentación para
optar el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expido la presente que
firmo en Burjassot, a 26 de julio de 1987.**

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Fdo. Daniel Beltrán Porter.

*A Inmaculada
y a mis padres.*



AGRADECIMIENTOS.

A la hora de finalizar el presente trabajo deseo agradecer la colaboración de un gran número de personas que han contribuido a la realización del mismo.

En primer lugar, quiero recordar con cariño a D. José Beltrán quien despertó en mí el interés por la Química Inorgánica.

El estímulo y la ayuda incondicional que he recibido en todo momento por parte de Daniel Beltrán, director del trabajo, así como su continua aportación de ideas y sugerencias, desde una visión global de los problemas, me han sido de una utilidad esencial durante los años en que he desarrollado esta investigación.

Deseo expresar también mi gratitud a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia por su acogida y por el ambiente caluroso y simpático que me han proporcionado. Especialmente, quiero dejar constancia de mi reconocimiento a mis compañeros y amigos de la Unidad de Investigaciones Básicas en Ciencia de Materiales.

La fructífera colaboración con Eugenio Coronado, Aurelio Beltrán y Eduardo Martínez ha sido necesaria en algunos aspectos de esta Tesis. Deseo agradecer también su simpatía y amistad, así como la de Emilio Escrivá, Rafael Ibáñez y Pedro Amorós.

Quiero dar las gracias de manera especial a Amparo Fuertes, no sólo por su valiosa colaboración en la parte estructural de la Tesis, sino por ofrecerme su entrañable amistad desde nuestra época de estudiantes y por soportarme durante mis estancias en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

Deseo expresar mi agradecimiento a los miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo: profesores Jaime Casabó, Xavier Solans, Teófilo Rojo, Gerard Villeneuve y Dirk Reinen.

Por último no quisiera terminar este capítulo sin reconocer mi gratitud al

Ministerio de Educación y Ciencia por concederme una Beca de Formación del Personal Investigador, gracias a la cual ha sido posible la realización de mi trabajo.

Seguramente habré olvidado a muchas personas en estos agradecimientos, a todos ellos, gracias.

DISEÑO DE SISTEMAS MONO, DI Y POLINUCLEARES DE Cu(II) Y LIGANDOS TRIDENTADOS PLANOS. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MAGNETICAS.

INDICE

	pag.
INTERES Y MOTIVACION DEL TRABAJO	1
PRIMERA PARTE:	
I. Diseño de sistemas mono, di y polinucleares de Cu(II) y ligandos tridentados planos.	4
II. Referencias.	14
SEGUNDA PARTE: RESULTADOS Y DISCUSION	
I. COMPLEJOS CON TERPY	
I.1. Espectroscopía y propiedades magnéticas del complejo $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$.	18
I.1.1. Síntesis del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$.	18
I.1.2. Resultados y discusión.	18
I.1.2.1. Espectroscopía i.r. y electrónica.	18
I.1.2.2. Espectroscopía de r.s.e.	21
I.1.2.3. Susceptibilidad magnética.	23
I.2. Estudio de los complejos $\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (X= CA ó DHBQ) y $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{X}]\text{Y}_2$ (X= CA, DHBQ; Y= ClO_4 , BF_4 ó PF_6 ; X=OX, Y= PF_6).	35
I.2.1. Preparación de los complejos.	35
I.2.2. Estudio cristalográfico de los complejos CA-I, CA-II, CA-III y CA-IV.	37
I.2.2.1. Datos cristalográficos, resolución de la estructura y refinamiento.	37

I.2.2.2. Descripción de la estructura de CA-I y CA-III.	40
I.2.2.3. Comparación entre la estructura molecular de los compuestos CA-I y CA-III.	43
I.2.3. Espectroscopía y propiedades magnéticas.	48
I.2.3.1. Espectroscopía i.r. y electrónica.	48
I.2.3.2. Propiedades magnéticas y espectroscopía de r.s.e.	50
I.3. Estudio de los complejos $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{RCOO})]\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$; R= H, Me, Et; X= PF_6 , ClO_4 .	62
I.3.1. Preparación de los complejos.	62
I.3.2. Estudio espectroscópico . Estudio cristalográfico del complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$.	63
I.4. Estudio del complejo $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$. Estructura cristalina, espectroscopía y propiedades magnéticas.	74
I.4.1. Preparación del complejo.	74
I.4.2. Espectroscopía i.r., electrónica y de r.s.e.	74
I.4.3. Estudio cristalográfico.	75
I.4.3.1. Datos cristalográficos.	75
I.4.3.2. Toma de datos, resolución de la estructura y refinamiento.	75
I.4.3.3. Descripción de la estructura.	76
I.4.4. Propiedades magnéticas.	81
I.5. Conclusiones.	87
I.6. Referencias.	91
II. COMPLEJOS CON TPT.	94
II.1. Síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de los complejos $\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X= Cl, Br, NCS, NCO ó N_3) y $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}]_2(\text{PF}_6)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X= Cl, Br, NCS ó N_3).	95
II.1.1. Preparación de los complejos.	95
II.1.2. Resultados y discusión.	96
II.2. Síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de los	

complejos $\text{Cu}(\text{TPT})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$.	107
II.2.1. Preparación de los complejos.	107
II.2.2. Resultados y discusión.	107
II.3. Conclusiones	119
II.4. Referencias.	121
III. COMPLEJOS CON BPCA.	123
III.1. Síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{N}_3, \text{CN}$ ó OOCMe) y $[\text{Cu}_2(\text{BPCA})_2\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{OX}, \text{CA}$ ó DHBQ).	124
III.1.1. Preparación de los complejos.	124
III.1.2. Resultados y discusión.	125
III.2. Estudio cristalográfico de los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ó Br).	136
III.2.1. Obtención de monocristales del complejo $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Br}$.	136
III.2.2. Datos cristalográficos.	136
III.2.3. Toma de datos, resolución de la estructura y refinamiento.	137
III.2.4. Descripción de la estructura.	138
III.3. Propiedades magnéticas de los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ó Br).	144
III.4. Estudio del complejo $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	150
III.4.1. Estudio cristalográfico	150
III.4.1.1. Datos cristalográficos.	150
III.4.1.2. Toma de datos, resolución de la estructura y refinamiento.	150
III.4.1.3. Descripción de la estructura.	151
III.4.2. Estudio espectroscópico.	155
III.4.3. Estudio sobre la evolución térmica del complejo.	158
III.5. Obtención y caracterización del ligando BPCAH. Estudio de los complejos $\text{M}(\text{BPCA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ó Ni)	163
III.5.1. Obtención y caracterización del ligando BPCAH.	163
III.5.1.1. Síntesis del $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.	163

III.5.1.2. Separación del ligando BPCAH.	163
III.5.1.3. Caracterización del ligando BPCAH.	164
III.5.2. Estudio de los complejos $M(\text{BPCA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu, Zn, Mn, n=1; Ni, n=0}$).	164
III.5.2.1. Preparación de los complejos.	164
III.5.2.2. Caracterización analítica y espectroscópica de los complejos.	166
III.5.3. Estructura cristalina y molecular del complejo $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	170
III.5.3.1. Obtención de monocristales.	170
III.5.3.2. Datos cristalográficos.	170
III.5.3.3. Toma de datos, resolución de la estructura y refinamiento.	170
III.5.3.4. Descripción de la estructura.	171
III.6. Conclusiones.	180
III.7. Referencias.	184
CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS.	187
APENDICES.	190
I. Técnicas experimentales utilizadas.	191
II. Abreviaturas y símbolos utilizados.	192

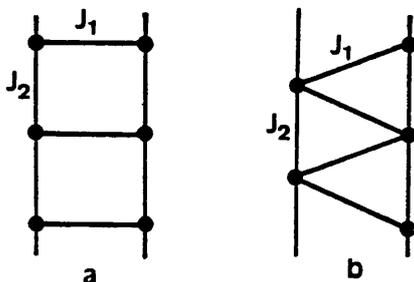
INTERES Y MOTIVACION DEL TRABAJO

El diseño de vías de síntesis encaminadas a la obtención de sistemas que presenten propiedades deseadas es un reto creciente para el químico inorgánico.

En este sentido, el concepto de "ingeniería de redes magnéticas" difundido por L. J. de Jongh ⁽¹⁾ es una particularización del de "ingeniería molecular" acuñado por von Hippel ⁽²⁾ y constituye la filosofía básica de la investigación actual en magnetoquímica.

Dentro de este contexto, gran parte de los esfuerzos de nuestro grupo de trabajo están dirigidos a la preparación y posterior estudio de sistemas homo y heterometálicos que posean una dimensionalidad magnética restringida. En concreto, el éxito logrado en la síntesis de materiales que exhiben un "ferrimagnetismo monodimensional", así como en el desarrollo de modelos teóricos adecuados para la interpretación de estas propiedades magnéticas inéditas, es una aportación original y puntera en este área de investigación⁽³⁻⁷⁾.

En los sistemas homometálicos, la tendencia natural para el estudio de las propiedades magnéticas en relación con la estructura y topología pasa por la construcción de edificios magnéticos de complejidad creciente. Así, en los sistemas monodimensionales (1-D), la conectividad magnética de las cadenas puede multiplicarse por la introducción de ligandos puente que permitan la construcción de edificios más o menos "exóticos". En ese sentido, el interés por las cadenas dobles, de simetría D_{2h} o C_{2v} (Figura, a y b, respectivamente), estriba en la competición entre los caminos de canje (J_1 y J_2), que pueden originar diagramas de fases magnéticas más o menos complejos. En particular, las cadenas C_{2v} , "ladder-like", son susceptibles de originar fenómenos no lineales debidos a la "frustración" de spin.



Este tipo de sistemas monodimensionales pueden considerarse contruidos por apilamiento (o condensación) de entidades de dimensionalidad cero (monómeros u oligómeros). El estudio de las propiedades químicas y electrónicas de estas últimas constituye un punto de referencia necesario tanto para la preparación como para la comprensión de las propiedades de los primeros.

Desde el punto de vista químico, el conocimiento de la estabilidad y reactividad de los sistemas precursores, monómeros o dímeros, proporciona datos muy valiosos, cuando no necesarios, para poder establecer estrategias de síntesis dirigidas a la obtención de sistemas condensados.

Es en este marco donde se insertan los objetivos finales del trabajo presentado en esta memoria: la obtención de sistemas magnéticamente condensados y el establecimiento de posibles correlaciones entre su estructura molecular y las propiedades magnéticas que exhiban.

En esta línea, la elección de ligandos N-heterocíclicos tridentados planos no es casual sino que tiene su origen en la posibilidad de preparación de entidades $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}]$ (X = grupo capaz de actuar como puente entre dos o más centros metálicos) cuasi planas, susceptibles de ser apiladas y dar lugar a sistemas monodimensionales.

Sin embargo, como antes hemos apuntado, el estudio de la química del sistema Cu(II)-ligando tridentado es vital y a su comprensión se ha dedicado parte del esfuerzo que supone el trabajo que presentamos.

Referencias

1. L. J. de Jongh en "Magnetostructural Correlations in Exchange-coupled Systems", NATO-ASI Series, R. D. Willett , D. Gatteschi, O. Kahn (eds). Reidel, Dordrecht, Holanda, 1985. p. 1.
2. A. R. von Hippel, *Science*, 1962, **138**, 91.
3. M. Drillon, E. Coronado, D. Beltrán, R. Georges, *Chem. Phys.*, 1983, **79**, 449.
4. M. Drillon, E. Coronado, D. Beltrán, R. Georges, *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**, 3353.
5. E. Escrivá, A. Fuertes, D. Beltrán, *Transition Met. Chem.*, 1984, **9**, 184.
6. M. Drillon, E. Coronado, D. Beltrán, J. Curely, R. Georges, P. R. Nugteren, L. J. de Jongh, J. L. Genicon, *J. Mag. Mag. Mat.*, 1986, **54-57**, 1507.
7. E. Coronado, M. Drillon, A. Fuertes, D. Beltrán, A. Mosset, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 900.



PRIMERA PARTE

I. Diseño de sistemas mono, di y polinucleares de cobre(II) y ligandos N-heterocíclicos tridentados planos.

Tal como se indicó en la Introducción, nuestro objetivo fundamental consiste en el diseño de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad. En particular, nuestro trabajo se ha centrado en la construcción de sistemas condensados de $s = 1/2$, donde el portador de momento magnético es el ion Cu(II) .

La estrategia general preparativa consiste en el diseño de unidades simples y la caracterización de su química y sus propiedades electrónicas en relación con su topología. Estos datos nos permiten hacer una previsión de sus posibilidades de apilamiento (polimerización) y de interacción magnética (construcción de sistemas 1-D).

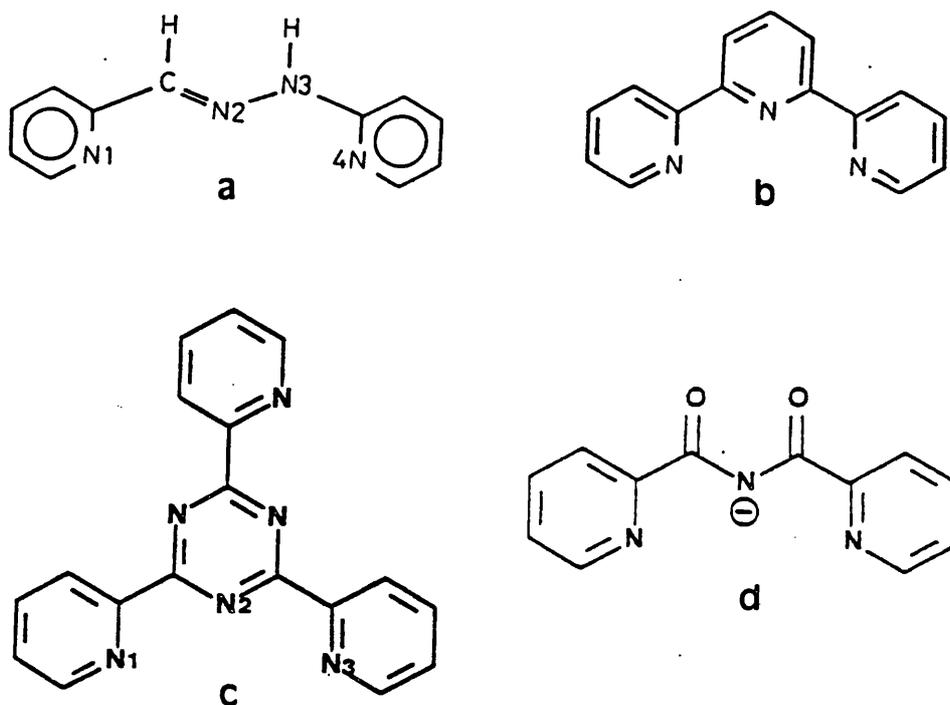


Figura I.1. Dibujo esquemático de los ligandos papy (a), terpy (b), TPT(c) y BPCA(d).

Los ligandos N-heterociclos tridentados, rígidos y casi planos (L_{III}) como **paphy** (piridina-2-aldehído-2'-piridilhidrazona), **terpy** (2,2':6',2''-terpiridina), **TPT** (2,4,6-tris(2-piridin)-1,3,5-triazina) o **BPCA** (anión monovalente N-2-piridinilcarbonyl-2-piridinacarboximidato) pueden constituir una buena materia prima para la construcción de estas unidades simples, o bloques, que posteriormente sean susceptibles de apilarse. En la Figura 1.1 se representa un dibujo esquemático de cada uno de ellos. En la memoria que presentamos hemos incidido, fundamentalmente, en los sistemas donde $L_{III} = \text{terpy}$, TPT o BPCA.

Cuando estos ligandos se unen al ion Cu(II) en proporción 1:1 bloquean tres de las seis posibles posiciones de coordinación, mientras que cuando la proporción metal:ligando es 1:2, la capacidad quelante tridentada de estos heterociclos puede saturar coordinativamente al catión Cu(II) que alcanzaría un índice de coordinación 6.

Es el primer caso el que, desde el punto de vista de la construcción de "bloques apilables", presenta un mayor interés. Nuestro eslabón será, pues, la entidad $[\text{Cu}(L_{III})]^{n+}$ ($L_{III} = \text{terpy}$, TPT, $n=2$; $L_{III} = \text{BPCA}$, $n=1$) y nuestra intención obtener especies condensadas basadas en dicha unidad.

En los procesos de síntesis en disolución, el conocimiento de los datos termodinámicos y cinéticos del sistema permiten una previsión de los resultados posibles. El "diseño" es pues tanto más controlable (menos intuitivo o casual) cuanto mejor se conoce el comportamiento de los "bloques" o sus precursores en el medio de reacción.

Por lo tanto, el primer punto a tener en cuenta será la estabilidad de la especie $[\text{Cu}(L_{III})]^{n+}$ en disolución. Con relación a los ligandos que nos ocupan, únicamente en el caso del terpy son accesibles de la bibliografía datos termodinámicos. Así, la constante de formación del complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ en disolución acuosa es del orden de $10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$, lo que supone que este complejo es el más fuerte de los que forma el terpy con los iones divalentes de los metales de la primera serie de transición⁽¹⁻³⁾. Al mismo tiempo, los datos cinéticos⁽³⁾ indican que también es el que posee una mayor constante de velocidad de formación: $10^{7.3} \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Sin embargo, la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$ es también un complejo fuerte⁽¹⁾ y por tanto la química en disolución acuosa del sistema Cu(II)-terpy está dominada por los equilibrios:

	log K
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{terpy}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}(\text{ac})$	13.0
$[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}(\text{ac}) + \text{terpy}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}(\text{ac})$	6.1

$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{terpy}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}(\text{ac})$	19.1

Por otra parte, no hay que olvidar que, como triamina, el terpy posee un cierto carácter básico. No obstante, el valor de sus constantes de protonación ($\text{p}K_1 = -4.7$, $\text{p}K_2 = -3.3$)⁽¹⁻³⁾ supone que en las condiciones en que usualmente hemos trabajado ($\text{pH} = 7$) la concentración de la forma libre (no protonada) es 200 veces mayor que la suma de las concentraciones de las dos formas protonadas.

La estabilidad de la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$ hace que, en disolución acuosa y concentraciones elevadas, el complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ pueda sufrir una desproporción con el tiempo según el equilibrio:



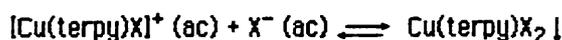
Sin embargo, la estabilización del complejo 1:1 puede lograrse a través de dos mecanismos diferentes:

1) la adición en el medio de reacción de otras especies fuertemente coordinantes (menos lábiles que el agua) como haluros, pseudohaluros, ácidos carboxílicos, etc., que pueden bloquear al menos una posición más en la esfera de coordinación del Cu(II) y evitar la formación del bis complejo, y

2) el empleo de disolventes de baja constante dieléctrica (nitrometano, nitrobenzono, acetona, etanol, metanol, etc.) donde, aparentemente, el equilibrio hacia el complejo 1:2 está menos favorecido.

En el primer caso, los equilibrios implicados son:





y están basados en el hecho de que la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ que, presumiblemente es la que existe en disolución acuosa⁽⁴⁾ debe ser lábil frente a la sustitución de la molécula de agua por otras especies coordinantes.

Las familias de complejos $\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}_2$ (X= haluro, pseudohaluro) y $\text{Cu}(\text{terpy})_2\text{A}_2$ (A= haluro, pseudohaluro, anión no coordinante) se conocen desde hace tiempo⁽⁴⁻⁷⁾. La síntesis de los primeros implica la utilización de aniones coordinantes que pasen a formar parte de la esfera de coordinación del Cu(II) y una proporción metal:ligando 1:1, mientras que la de los segundos supone la utilización de una relación 1:2 y un medio acuoso que favorece la formación del bis-complejo. Los datos estructurales indican que, en los complejos 1:1, el Cu(II) se encuentra pentacoordinado con una topología intermedia entre la bipiramidal trigonal (BPT) y la piramidal de base cuadrada (PBC), y que, en los 1:2, el índice de coordinación del Cu(II) es 6 y la topología octaédrica muy distorsionada⁽⁵⁻⁷⁾.

Por otra parte, la estabilidad de la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ en disoluciones no acuosas ha permitido la obtención de complejos del tipo $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (L= H_2O , NH_3 , piridina, pirazina, bipyridina)^(4,8), aunque su estructura no ha sido determinada. Sin embargo, si se ha resuelto la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CN})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que forma cadenas monodimensionales⁽⁹⁾ donde el grupo CN actúa de puente entre los iones Cu(II) que se encuentran pentacoordinados con una topología próxima a la PBC. Igualmente, a través de datos espectroscópicos y magnéticos se ha propuesto este mismo tipo de cadenas en los compuestos $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁰⁾ y $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{pirazina})](\text{ClO}_4)_2$ ⁽⁸⁾.

Recientemente, nuestro grupo de trabajo ha desarrollado una vía de síntesis que ha permitido obtener complejos del tipo $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{X})](\text{A})_2$ ^(11,12) (X=Cl, Br; A= PF_6 , ClO_4). Los datos estructurales indican que dichos complejos contienen la entidad dímera $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{X})]_2^{2+}$ donde los aniones X actúan como puente entre los dos iones Cu(II) (Figura 1.2a). Sin embargo, el cambio del ligando terpy por el paphy ha supuesto la preparación de complejos que responden a la fórmula empírica $[\text{Cu}(\text{paphy})(\text{X})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹³⁾, pero en los que la estructura está formada por cadenas monodimensionales sencillas (X= Cl) o

cadenas dobles del tipo "ladder-like" (X= Br), tal como se observa en la Figura 1.2b y c, respectivamente.

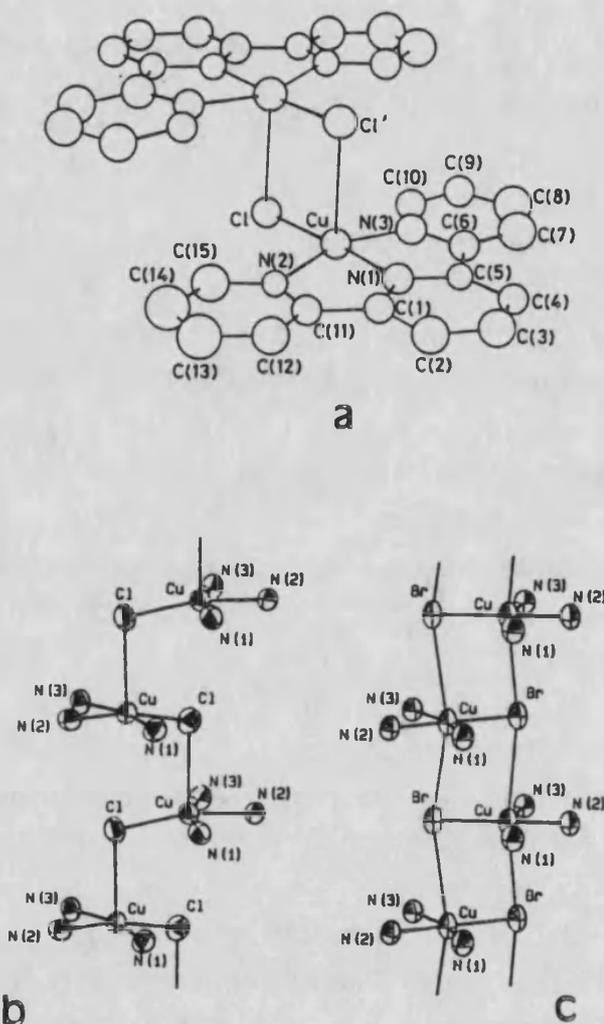
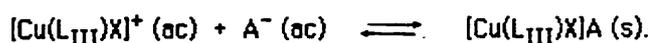


Figura 1.2. Estructura del catión dinuclear $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{X})]_2^{2+}$ (a) y de los polinucleares $[\text{Cu}(\text{paphy})(\text{X})]^+$ (b,c).

La estrategia formal de síntesis consiste en la extrusión de un ligando X de la esfera de coordinación del Cu(II) en los complejos precursores $\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}_2$. En efecto, en disolución acuosa debe existir el equilibrio:



y en presencia de un exceso de anión A^- no coordinante debe ocurrir :



Tanto la capacidad de los haluros o pseudohaluros para actuar como puente entre dos o más centros metálicos, como la tendencia del ion Cu(II) a aumentar su índice de coordinación a '4+1' ó '4+1+1'" favorece la formación de esta última especie, que en estado sólido debe formularse como $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}]_n(\text{A})_n$ ($n = 2$ ó ∞). En este sentido, la etapa desde las fases monómeras hasta las fases condensadas puede considerarse como una reacción metatética en la que: 1) se extrae un anión X al tiempo que su carga se compensa con el anión no coordinante A y 2) el anión X restante puede (y la topología de la entidad $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}]^+$ lo permite) actuar como puente entre dos (dímeros o cadenas sencillas) o tres (cadenas tipo escala) centros metálicos.

Nuestro primer objetivo es la obtención de nuevas fases condensadas basadas en el sistema cobre(II)-terpy. En este sentido, la condensación de la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ como catión dímero $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ ha sido puesta de manifiesto previamente a nuestro trabajo⁽¹¹⁾. Por otra parte, como hemos señalado, los sistemas polímeros que contienen especies tipo terpy son muy poco numerosos^(9,13). La condensación por apilamiento de unidades $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}]^+$ (L_{III} = ligando tipo terpy), favorecida en principio por la geometría del monómero, implica una competición con la estabilización del mismo frente al aumento del índice de coordinación del Cu(II), originada por el carácter π -dador de este tipo de ligandos. Así, en general, se manifiesta como resultado la adquisición de una coordinación '4+1', lo que sólo en algunos casos se traduce en sistemas polímeros.

Nos proponemos ampliar el campo de sistemas Cu(II)-terpy-X-A, ya sea por modificación en la naturaleza del anión coordinante X como por la introducción de contraiones A "no inocentes", con la finalidad de lograr condensaciones o al menos de acumular información que permita establecer criterios de explicación-predicción en este tipo de procesos.

La elección de un contraión como el $(\text{CuCl}_3)^-$, que en estado sólido debe formularse como $(\text{CuCl}_3)_n^{n-}$ con $n = 2$ ó ∞ ⁽¹⁴⁾, para compensar la carga de la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$, puede dar lugar a sistemas magnéticos especialmente interesantes. En efecto, un compuesto sólido de fórmula general $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{CuCl}_3)$ puede representar diversas estructuras concebibles que, a

su vez, soporten diferentes redes magnéticas. Dada la probada tendencia a la dimerización del $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ es probable una formulación del tipo $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{CuCl}_3)_2$, lo que representaría un sistema de dobles dímeros que pueden ser independientes o no. En este último caso una de las posibilidades supondría una cadena en la que se alternaran especies aniónicas y catiónicas. Por otra parte, dado que el anión es también susceptible de polimerizarse, el sistema resultante podría ser una cadena aniónica $(\text{CuCl}_3)_n^{n-}$ cuya carga sería compensada por cationes probablemente dímeros o bien polímeros. La riqueza en posibilidades de este sistema lo hace particularmente atractivo.

Desde una perspectiva alternativa, la sustitución del haluro por otros ligandos polidentados es una estrategia que vale la pena desarrollar. En este sentido, hemos escogido un grupo de aniones carboxilato ($\text{R}-\text{COO}^-$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$) por su probada versatilidad en coordinación y capacidad puenteante que puede originar una gran variedad de topologías. En efecto, las características de estos aniones que les permiten actuar como quelantes, monodentados terminales, monodentados puente, bidentados puente, etc.⁽¹⁵⁾, supone la posibilidad de obtener desde especies monómeras hasta sistemas condensados de una gran complejidad.

Otro grupo de ligandos puente cuyo estudio no está sistematizado, en lo que se refiere a $\text{Cu}(\text{II})$ y ligandos terminales tipo terpy, son los potencialmente bis-bidentados (o tetradentados) como el oxalato (OX), el anión cloranilato divalente (CA) o el anión divalente de la 2,5-dihidroxi-parabenzocinona (DHBQ). Se conocen desde hace tiempo algunos complejos mixtos de iones de metales de transición con estos aniones y mono, di o triaminas alifáticas⁽¹⁶⁾. En nuestro caso, como en los anteriores, es de esperar la aparición de especies dímeras debido a la potencial capacidad de dichos aniones para saturar al grupo $\text{Cu}(\text{II})$ -terpy con una coordinación '4+1'.

Por último, la química en disolución del sistema $\text{Cu}(\text{II})$ -terpy a pH elevado está muy poco estudiada y, en particular, no se ha aislado ningún complejo mixto que contenga al grupo OH como ligando. En este campo, los sistemas mejor estudiados son los del tipo $[\text{Cu}(\text{diamina})(\text{OH})]_2^{2+}$ y, más recientemente, los del tipo $[\text{Cu}_2(\text{diamina})_4(\text{OH})]^{3+}$. Los primeros⁽¹⁷⁾ presentan un especial interés, desde el punto de vista magnético, ya que ha sido posible establecer una correlación lineal entre los parámetros estructurales y las propiedades

magnéticas exhibidas por los dímeros, mientras que los segundos (18) se encuentran aún en fase de sistematización. Nos hemos propuesto abordar este problema y aislar, si es posible, especies del tipo mencionado con el ligando terpy.

La extrapolación de la estrategia de síntesis (extrusión) discutida más arriba a otros sistemas diferentes del Cu(II)-terpy puede abrir nuevas vías para la obtención de fases condensadas y constituye el segundo de nuestros objetivos.

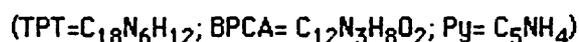
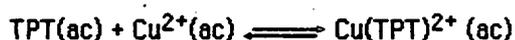
Uno de los sistemas a los que podemos aplicar dicha estrategia es el formado por el Cu(II) y el ligando TPT. Aunque, tanto el terpy como el TPT son ligandos N-heterocíclicos relacionados, poseen elementos diferenciadores. Así, mientras que el terpy únicamente tiene capacidad para actuar como ligando tridentado, el TPT es más versátil, ya que puede coordinar a los cationes metálicos: a) a través de sus posiciones tipo bipyridina o terpiridina y b) utilizando simultáneamente ambas posiciones (19-21). Sin embargo, aunque se conoce algún ejemplo de este último comportamiento, su forma de actuación general es la de ligando tridentado, a través de su grupo terpiridina. Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta que los átomos de nitrógeno del anillo triazina (distintos del que ocupa la posición terpiridina) están estabilizados por enlaces de hidrógeno con los protones de los anillos piridina contiguos.

Desde el punto de vista de la construcción de sistemas condensados por unión de bloques, estas diferencias entre ambos ligandos pueden ser especialmente interesantes. Por una parte, el mayor volumen del TPT puede favorecer el hecho de que las interacciones en una sola dirección (monodimensionalidad) estén menos influenciadas por las posibles interacciones entre las cadenas. Esto es, los sistemas basados en el TPT pueden ser más puramente monodimensionales que los basados en el terpy. Por la otra, la capacidad del TPT para coordinar a dos metales distintos puede proporcionar "mecanismos o vías" de unión entre los diferentes centros metálicos sin necesidad de otros ligandos extrínsecos, encargados de servir de puente entre los bloques a condensar.

Aunque en la bibliografía existente no se han abordado de manera general

estudios termodinámicos sobre los sistemas ion metálico-TPT, es de suponer que su parentesco con el terpy (en cuanto a ligando tridentado) haga que se comporte de una manera similar a este. En este sentido, los resultados obtenidos en los sistemas Co(II)-TPT⁽²²⁾ y Fe(II)-TPT⁽²³⁾ reflejan un comportamiento totalmente análogo al encontrado para el terpy. Por otra parte, el ligando TPT es ligeramente menos básico que el terpy, como se aprecia por el valor de sus constantes de protonación⁽²²⁾: $pK_1 = -3.5$ y $pK_2 = -2.7$.

Sin embargo, el sistema Cu(II)-TPT presenta una dificultad adicional. La razón de que hasta el momento no se hubiera descrito la preparación de complejos basados en dicho sistema estriba en la capacidad que posee éste catión para catalizar la reacción de hidrólisis del TPT en medio acuoso⁽²⁴⁾. Este proceso hidrolítico probablemente ocurre a través de un ataque nucleofílico del OH⁻ o del H₂O al anillo triazina⁽²⁵⁾ y conduce, precisamente, a la formación de complejos de Cu(II) con el ligando BPCA, según los equilibrios:



El diseño de vías de síntesis adecuadas para la preparación de un conjunto de complejos de Cu(II), tanto con el ligando TPT como con el BPCA supone, por tanto, un objetivo con un doble interés. Desde el punto de vista químico, el control del sistema Cu(II)-TPT-BPCA, y desde el punto de vista magnético, la obtención de fases condensadas semejantes, o no, a las obtenidas en el sistema Cu(II)-terpy.

Por su parte, el BPCA está relacionado con los anteriores ligandos en cuanto a su capacidad quelante tridentada, pero su carácter diferenciado lo proporciona su condición de anión monovalente. En efecto, el ligando BPCA debe considerarse la forma básica de la N-2-piridinilcarbonil-2-piridil:

nacarboximida (que podemos nombrar como BPCAH), y su carácter aniónico ofrece posibilidades distintas respecto de los ligandos neutros. Así, mientras que la condensación de las especies $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}]^+$ ($\text{L}_{\text{III}} = \text{terpy}, \text{TPT}, \text{paphy}$) supone la necesidad de un contraión A que compense la carga de dicha unidad, las entidades $[\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}]$ son neutras y pueden constituir los eslabones perfectos (dada su presumible geometría plana y la tendencia del Cu(II) a adquirir un entorno de coordinación '4+1') susceptibles de formar cadenas monodimensionales.

En la bibliografía únicamente se ha descrito la preparación del complejo $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁴⁾ que fue, precisamente, el que sirvió para poner de manifiesto la capacidad catalítica del Cu(II) en la hidrólisis del TPT. Sin embargo, paralelamente a nuestro trabajo, M. Julve ha preparado derivados de Cu(II) y BPCA a partir de TPT y sales cúpricas diferentes del nitrato (perclorato, trifluorometanosulfonato)⁽²⁶⁾.

En lo que respecta al BPCA, la síntesis de sus derivados podría llevarse a cabo a partir de la forma ácida BPCAH (si pudiese aislarse), utilizando el medio de reacción adecuado para la desprotonación de la misma. Sin embargo, en lo que se refiere al Cu(II), parece más conveniente beneficiarse de su especificidad en la hidrólisis del TPT para obtener los complejos de BPCA.

El empleo de sales de Cu(II) tales como nitrato ó perclorato, junto con largos periodos de cristalización, conduce, en el primer caso a la obtención de la especie $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁴⁾, y en el segundo a la de complejos mixtos⁽²⁶⁾ como el $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{PA})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó el $[\text{Cu}(\text{BPCA})](\text{ClO}_4)$ que precipitan conjuntamente en el seno del medio de reacción (PA= 2-picolinamida), con todos los inconvenientes que ello supone en cuanto al control de los productos finales.

De nuevo, el uso de aniones coordinantes (haluros, pseudohaluros, carboxilatos, OX, CA, DHBQ, etc) puede servir doblemente a nuestros objetivos. En efecto, estos aniones deben competir ventajosamente tanto con el agua como con los productos de hidrólisis del TPT diferentes del BPCA (esto es la 2-picolinamida y el ácido que puede generar su hidrólisis) para formar complejos mixtos del tipo $[\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}]$ que, como ya hemos señalado, pueden constituir los eslabones adecuados para la construcción de sistemas condensados.

II. Referencias.

1. B. R. James, P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2007.
2. R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 622.
3. A. Cassol, R. Maggiore, S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano, *Transition Met. Chem.*, 1976, **1**, 252.
4. C. M. Harris, T. N. Lokyer, *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 673. C. M. Harris, T. N. Lokyer, N. C. Stephenson, *Aust. J. Chem.*, 1966, **19**, 1741.
5. R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1962, 341.
6. R. Allmann, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 378. W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2858.
7. T. Rojo, M. Vlasse, D. Beltrán-Porter, *Acta Crystallogr.*, 1983, **C39**, 194. T. Rojo, M. I. Arriortua, J. M. Amigó, G. Germain, J. P. Declercq, *Acta Crystallogr.*, 1982, **B38**, 1323.
8. E. Coronado, M. Drillon and D. Beltrán, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 13.
9. O. P. Anderson, A. B. Pakard, M. Whicholas, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1613
10. C. P. Lande, M. Whicholas, R. D. Willett, T. Wolford, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2317.
11. T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltrán-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 265.
12. T. Rojo, M. I. Arriortua, J. L. Mesa, R. Cortés, G. Villeneuve, D. Beltrán, *Inorg. Chim. Acta.*, en prensa.
13. J. L. Mesa, T. Rojo, resultados sin publicar.
14. R. D. Willett en "Magnetostructural Correlations in Exchange-coupled Systems", NATO-ASI Series, R. D. Willett, D. Gatteschi, D. Kahn (eds). Reidel, Dordrecht, Holanda, 1985. p. 389.
15. R. C. Mehrotra, R. Bohra, "Metal Carboxylates", Academic Press, Nueva York, 1983, y sus refs.
16. Ver D. N. Hendrickson en ref. 14, p. 523 y sus refs.
17. V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2107.
18. M. S. Haddad, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 384.
19. J. Halfenny, R. W. Small, *Acta Crystallogr.*, 1982, **B38**, 939.
20. G. A. Barclay, R. S. Yagg, E. C. Walton, *Acta Crystallogr.*, 1978, **B34**, 1833.
21. D. Sedney, M. Kahjchnassiri, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 3476.
22. J. Prasad, N. C. Peterson, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 88.

23. G. K. Pagenkopf, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 2514.
24. E. I. Lerner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5397; E. I. Lerner, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1546.
25. V. S. M. Gil, R. D. Guillard, P. A. Williams, R. S. Vegg, E. C. Walton, *Transition Met. Chem.*, 1979, **4**, 14. R. D. Guillard, P. A. Williams, *Transition Met. Chem.*, 1979, **4**, 18.
26. M. Julve, enviado a *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*

RESULTADOS Y DISCUSION

SEGUNDA PARTE:

CAPITULO I: COMPLEJOS CON TERPY



1.1. Espectroscopía y propiedades magnéticas del complejo $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$.

1.1.1. *Síntesis del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$* . Una disolución de terpy (0.233 g, 1 mmol) en etanol caliente (10 cm^3) se añadió sobre otra disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.853 g, 5 mmol) en etanol hirviendo (20 cm^3), manteniendo la calefacción y agitación. Inmediatamente, apareció un sólido verde oscuro y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 40 minutos. De la suspensión aún caliente, se separó por filtración un sólido verde oscuro que se lavó con etanol caliente, se secó con eter etílico frío y se guardó en un desecador sobre pentóxido de fósforo. El rendimiento es alto (90%) y el análisis elemental está de acuerdo con el esperado para la fórmula empírica $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_3$ (teórico, C, 35.9; Cu, 25.3; N, 8.4%; encontrado, C, 36.0; Cu, 25.1; N, 8.3%).

El sólido verde oscuro se descompone en contacto con agua u otros disolventes que poseen buenas propiedades dadoras y es prácticamente insoluble en los disolventes orgánicos más comunes. Sin embargo, es ligeramente soluble en nitrometano caliente ($T_{\text{eb}} = 101^\circ\text{C}$). A partir de una disolución saturada en nitrometano a 90°C y por evaporación lenta (36 horas), a una temperatura controlada de 65°C , se obtuvieron cristales en forma de finas plaquetas que exhiben pleocroismo verde-pardo según su orientación relativa frente al rayo óptico. Aunque en su mayoría son maclas de crecimiento irregular, algunos resultan ser monocristales aparentemente aptos para el estudio y resolución de la estructura.

El estudio por difracción de rayos x sobre un monocristal montado sobre un difractómetro automático Philips PW1140 ha permitido la determinación de los parámetros de celda, a partir del refinamiento por mínimos cuadrados de 25 reflexiones bien centradas, con el siguiente conjunto de resultados: sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$, $a = 11.136(7)$, $b = 8.365(4)$, $c = 9.263(5)\text{Å}$, $\alpha = 96.13(5)$, $\beta = 93.60(5)$, $\gamma = 88.82(5)^\circ$, $V = 854.4(5)\text{Å}^3$, $D_c = 1.951\text{g cm}^{-3}$, $Z = 2$. Sin embargo, debido a la morfología y poca calidad de los cristales no se ha podido resolver totalmente, por el momento, la estructura molecular del compuesto.

1.1.2. Resultados y discusión.

1.1.2.1. Espectroscopía i.r. y electrónica. En la región $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, el

espectro i.r. del compuesto en estudio es básicamente superponible al observado para los complejos dímeros $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2\text{A}_2$ ($\text{A} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$ o BF_4)⁽¹⁾. Este hecho sugiere que es muy probable la existencia de las entidades $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$.

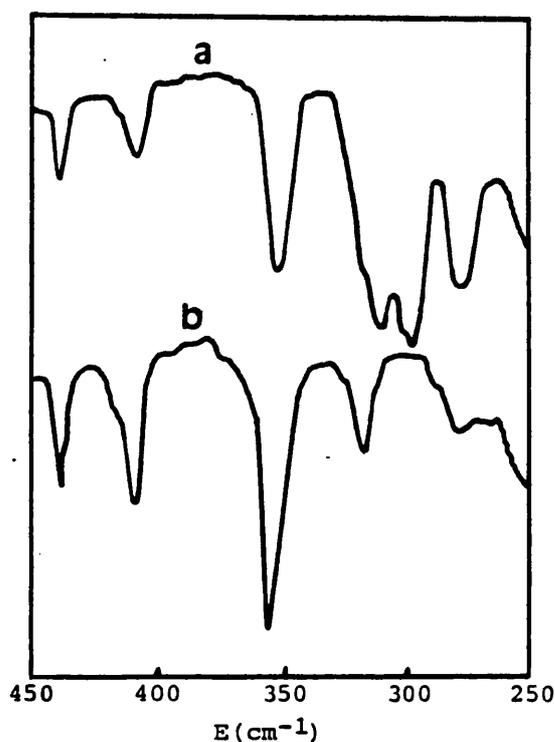


Figura 1.1.1. Espectro i.r. del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ (a) y del $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{PF}_6)_2$ (b) en la zona de baja energía.

Por otra parte, en la región de baja energía del espectro i.r. ($400\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) se observa la presencia de dos nuevas bandas localizadas a 310 y 295 cm^{-1} (Figura 1.1.1), que pueden asociarse a vibraciones $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$. Como se confirmará más tarde, este resultado está de acuerdo con la presencia del anión dímico $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Con esta suposición, podemos asignar dichas bandas a las vibraciones "stretching" $\text{Cu}-\text{Cl}(\text{terminal})$ y $\text{Cu}-\text{Cl}(\text{puente})$, respectivamente⁽²⁾.

En el espectro electrónico se observan, tanto en suspensión en Nujol como

en reflectancia difusa (Figura 1.1.2), dos bandas bien definidas, centradas a 22900 y 18400 cm^{-1} , y una banda ancha entre 10 y 16000 cm^{-1} con un máximo localizado sobre 14000 cm^{-1} . Las dos primeras bandas permiten suponer la presencia del anión $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ en el compuesto en estudio. Estas absorciones se asignan a transferencia de carga del tipo metal \leftarrow ligando, desde los orbitales π - (no enlazantes), en el anión, a los orbitales semioocupados de mayor energía (formalmente del metal)⁽³⁾. En este sentido, es particularmente significativa la banda situada a 18.400 cm^{-1} , puesto que la observación de transiciones por debajo de 22.000 cm^{-1} es una característica del espectro de los aniones $[\text{CuCl}_3]_n^{n-}$ con respecto a otros clorocupratos(II), como CuCl_4^{2-} o CuCl_5^{3-} , donde no se observan estas transiciones de baja energía. Por otra parte, dicha banda se presenta generalmente alrededor de 19000 cm^{-1} cuando la geometría del anión es prácticamente plana, mientras que aparece alrededor de 21000 cm^{-1} cuando se aleja de la planaridad⁽²⁾. Sin embargo, se han observado algunas excepciones a esta regla y no es evidente la correlación entre la energía de la transición y la geometría del anión dímero.

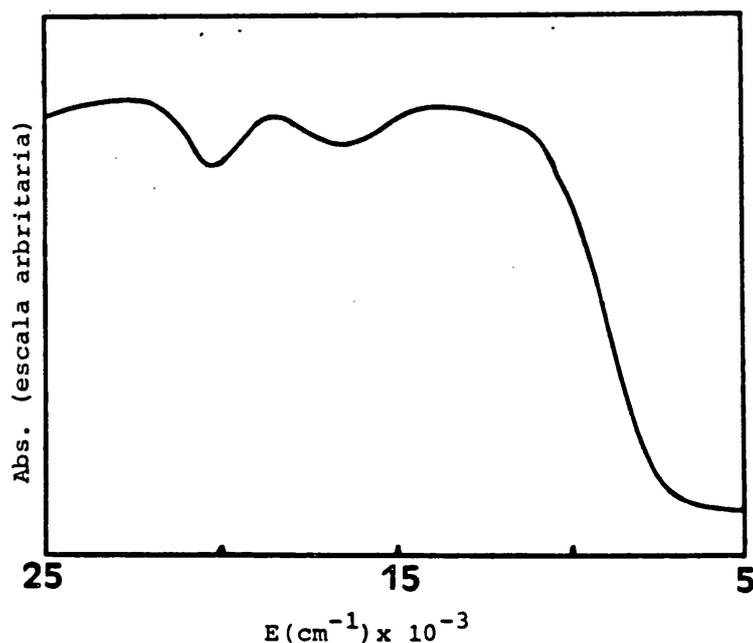


Figura 1.1.2. Espectro electrónico (reflectancia difusa) del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$.

Desafortunadamente, la banda ancha centrada alrededor de 14000 cm^{-1} , que debe incluir las transiciones d-d correspondientes a los dos cromóforos de Cu(II) diferentes que existen en el complejo, no permite la determinación exacta de las mismas y dificulta cualquier conclusión. No obstante, la ausencia de bandas definidas por debajo de 9000 cm^{-1} parece descartar un entorno tetraédrico del Cu(II) en el anión. Este hecho, junto con la posición de la banda de transferencia de carga de menor energía, nos permite proponer una geometría prácticamente plana del dímero aniónico.

1.1.2.2. Espectroscopía de r.s.e. Los espectros de r.s.e. (banda X) sobre polvo policristalino se registraron en el intervalo de temperaturas de 4.2-300 K. En la Figura 1.1.3 se presenta el espectro realizado a 4.2 K. En él se observa una señal axial con g_{\parallel} (2.22) $>$ g_{\perp} (2.06). El hecho más relevante de este espectro es la observación a "campo mitad" (≈ 1600 Gauss) de una señal muy débil, correspondiente a una transición prohibida de $\Delta M_s = \pm 2$, que indica claramente la presencia de dos iones Cu(II) magnéticamente acoplados. En este caso, el sistema queda descrito por dos posibles estados con spin total $S = 1$ y $S = 0$ y las posibles transiciones observables en un experimento de r.s.e son las reflejadas en la Figura 1.1.4. Además, debe ponerse de manifiesto que el espectro es idéntico al observado en el complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{PF}_6)_2$ (1) lo que apoya la presencia del catión dímero $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ en el complejo en estudio.

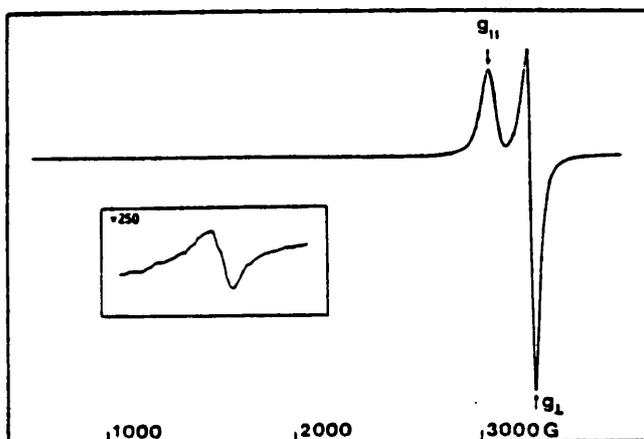


Figura 1.1.3. Espectro r.s.e. (banda X) del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ a 4.2 K sobre polvo policristalino.

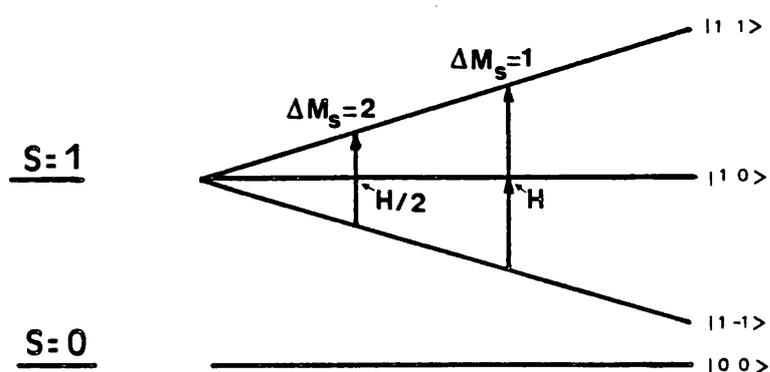


Figura I.1.4. Esquema de niveles de energía y transiciones de r.s.e. posibles para un dímero de iones con $s=1/2$.

En la Figura I.1.5 se presentan los espectros de r.s.e. realizados a varias temperaturas. En la misma podemos observar que, a medida que aumenta la temperatura, se produce un ensanchamiento de la señal principal, que pasa de tener una anchura pico a pico de 40 Gauss a 4.2 K, a 500 Gauss a temperatura ambiente. Este ensanchamiento resulta de la superposición, sobre la señal axial observada a 4.2 K, de una nueva señal isotrópica, cuya intensidad aumenta paralelamente con la temperatura, que llega a dominar casi totalmente el espectro por encima de 100 K. A temperatura ambiente, en el espectro se observa una señal isotrópica ancha (con algunos accidentes debidos a la señal original) sobre la que se puede medir un valor medio de g igual a 2.12.

Si suponemos que la señal axial observada a 4.2 K corresponde únicamente al dímero catiónico $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$, la señal isotrópica que varía con la temperatura debe asociarse al anión $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. En este caso, tanto la forma de dicha señal como el aumento de la intensidad de la misma con el incremento de la temperatura, indican la existencia de un acoplamiento antiferromagnético fuerte en el seno de la entidad aniónica.

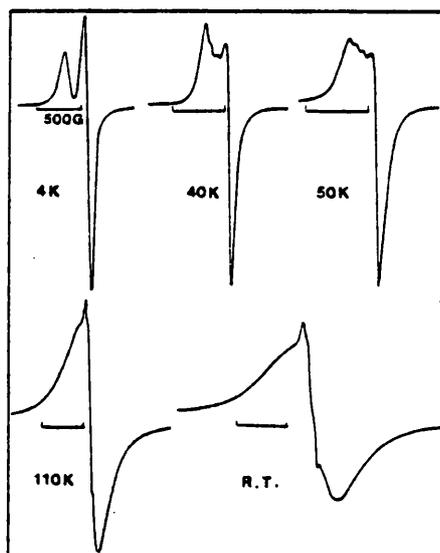


Figura 1.1.5. Variación del espectro de r.s.e. (banda X) del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ con la temperatura.

1.1.2.3. Susceptibilidad magnética. Hemos estudiado el comportamiento magnético del compuesto en el intervalo de temperaturas de 4.2-200K. En la Figura 1.1.6 se ha representado la variación de χ_a^{-1} con la temperatura, donde χ_a es la susceptibilidad magnética por mol de iones Cu(II), corregida del paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) de este ion y del diamagnetismo de los ligandos.

A temperaturas superiores a 40 K, el comportamiento del compuesto obedece una ley de Curie-Weiss ($\chi_a = c/T - \theta$) que corresponde a valores de $c = 0.36$ y $\theta = -60$ K. El valor de la constante c está de acuerdo con la existencia de un spin 1/2 por átomo de cobre, pero el valor de θ sugiere la presencia de una interacción antiferromagnética elevada. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 40 K, se observa un cambio en la pendiente de la recta que aumenta aproximadamente el doble. En esta zona el comportamiento es también de tipo Curie-Weiss pero con valores de $c = 0.18$ y $\theta = -3$ K. Este resultado sugiere que, a temperaturas inferiores a 40 K, solamente la mitad de los iones Cu(II) se encuentran desacoplados pero con una débil interacción antiferromagnética entre ellos.

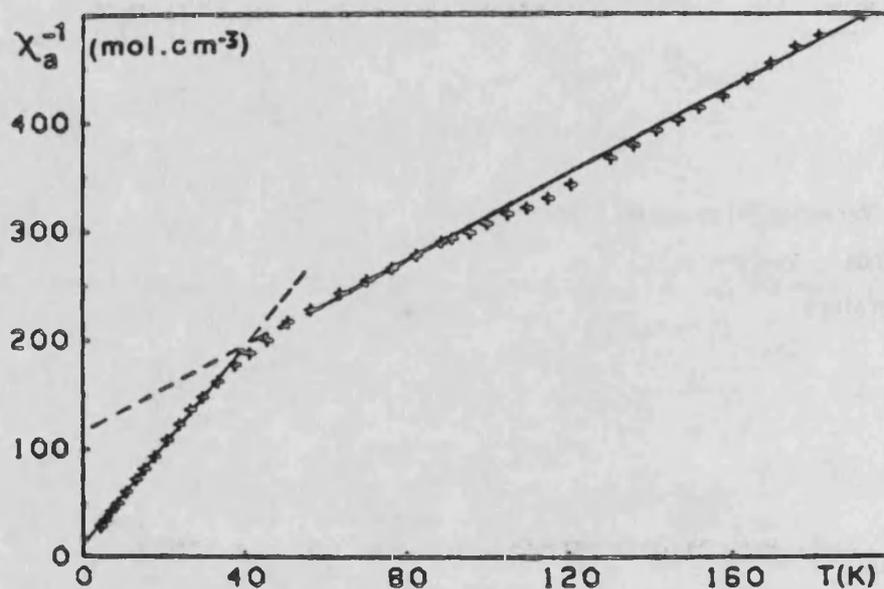


Figura I.1.6. Variación de la inversa de la susceptibilidad atómica del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ con la temperatura.

Estas consideraciones quedan clarificadas al representar el producto $\chi_a \cdot T$ frente a la temperatura (Figura I.1.7). Dicho producto, proporcional al cuadrado del momento magnético efectivo, disminuye continuamente desde 200 K hasta 40 K, en el rango 30-20 K permanece casi constante y después tiende a cero al disminuir la temperatura. De nuevo, esta observación indica que la mitad de los iones $\text{Cu}(\text{II})$ están fuertemente acoplados de manera antiferromagnética y, por tanto, sólo la otra mitad contribuye de forma apreciable al momento magnético resultante a temperaturas bajas.

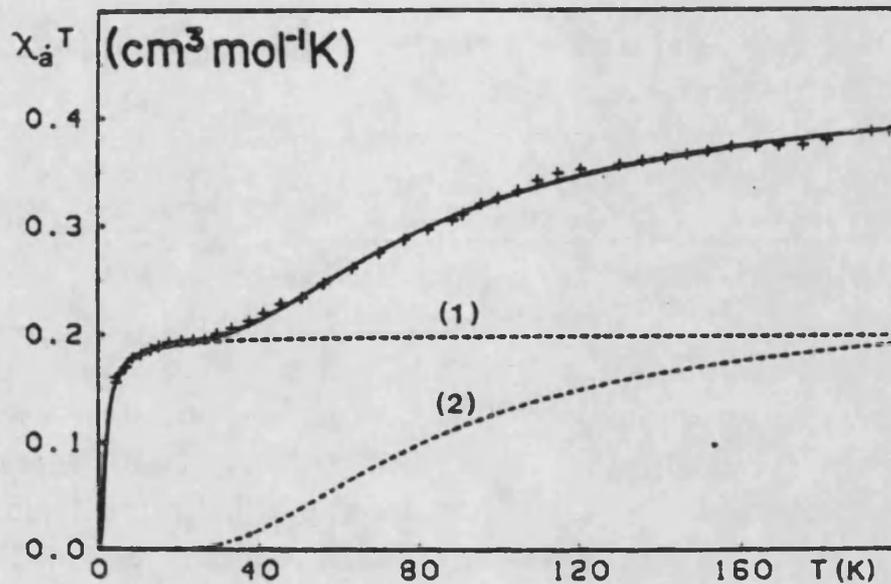


Figura I.1.7. Variación del producto $\chi_a T$ con la temperatura. La línea continua representa el mejor ajuste obtenido para dos dímeros con $s=1/2$ acoplados antiferromagnéticamente. Las líneas discontinuas corresponden a la contribución de cada uno de los dímeros (ver texto).

La forma más general del Hamiltoniano a campo cero para un dímero de iones con $s=1/2$ se expresa mediante la ecuación:

$$H = -2JS_1 \cdot S_2 + D_{1,2}(S_1 \cdot S_2) + S_1 \Gamma_{i,j} S_2$$

El primer término representa la interacción de intercambio isotrópica de Heisenberg, donde J es la constante de acoplamiento magnético, que es positiva en el caso de un acoplamiento ferromagnético y negativa para un acoplamiento antiferromagnético. El segundo y tercer término representan las interacciones de intercambio antisimétrica y anisotrópica, respectivamente. Sin embargo, el vector $D_{1,2}$ se anula cuando existe un centro de inversión que relacione los spines de los centros metálicos, mientras que la magnitud $\Gamma_{i,j}$ puede estimarse en un valor de $\approx [(g-2)/2]^2 J$. Generalmente, en el caso de dímeros de Cu(II), ambas interacciones pueden despreciarse y la interacción de canje puede expresarse a través del Hamiltoniano isotrópico de Heisenberg:

$$H = -2J S_1 \cdot S_2$$

A partir de este Hamiltoniano, la susceptibilidad calculada para un dímero de Cu(II) viene dada por (5):

$$\chi_g = (N g^2 \beta^2 / 3 k T) \{ 3 \exp(x) / [1 + 3 \exp(x)] \}$$

donde $x = 2J/kT$, N = número de Avogadro, β = magnetón de Bohr y k = constante de Boltzmann.

El comportamiento magnético observado en nuestro caso puede racionalizarse si consideramos dos dímeros de iones Cu(II) independientes, pero con diferentes constantes de acoplamiento (J_1 y J_2) y factores de Landé (g_1 y g_2). Dado que la susceptibilidad magnética es una magnitud termodinámica extensiva, la susceptibilidad total (por mol de iones Cu(II)) en nuestro sistema vendrá expresada como:

$$\begin{aligned} \chi_g &= [\chi_g(1) + \chi_g(2)] / 2 = \\ &= (N\beta^2/2kT) \{ [g_1^2 \exp(x_1) / 1 + 3 \exp(x_1)] + [g_2^2 \exp(x_2) / 1 + 3 \exp(x_2)] \}, \end{aligned}$$

donde $x_i (i = 1, 2) = 2J_i/kT$.

Los datos experimentales se han ajustado por mínimos cuadrados a dicha expresión y el mejor ajuste obtenido lo proporciona el siguiente conjunto de parámetros:

Dímero 1: $J_1 = -1.2 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = 2.09$.

Dímero 2: $J_2 = -54.3 \text{ cm}^{-1}$, $g_2 = 2.26$.

con un criterio de acuerdo definido como $R = \sum [X_g(\text{exp}) - X_g(\text{teo})]^2 / \sum [X_g(\text{exp})]^2 = 1.5 \times 10^{-4}$.

La curva obtenida teóricamente (línea continua de la Figura I.1.7) describe de manera muy satisfactoria los datos experimentales. Las líneas discontinuas en la Figura I.1.7 corresponden a las curvas de cada sub-unidad. Aunque el valor de g_2 obtenido en el ajuste es un poco alto, hay que tener en

cuenta que se debe a los posibles errores de los datos experimentales, así como al procedimiento de ajuste. Nótese que la única contribución significativa al momento magnético total, por debajo de 30 K, proviene del dímero 1, mientras que, a temperaturas más altas, se debe a ambos dímeros. Este hecho también puede explicar la discrepancia del valor de g_{\perp} obtenido en el ajuste respecto del calculado a partir del espectro de r.s.e. Por otra parte, los valores de J permanecen prácticamente inalterados si introducimos en el ajuste pequeños cambios (± 0.1) en los valores de g . Además, la gran diferencia entre los valores de los parámetros de intercambio, J_1 y J_2 , garantiza una buena exactitud de los valores obtenidos.

Podemos ahora relacionar los resultados obtenidos a partir de las medidas magnéticas con la variación térmica del espectro de r.s.e. Está claro que el espectro observado a temperaturas bajas refleja las transiciones en el estado triplete del dímero 1, identificado anteriormente como $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$. La apreciable variación de la señal por encima de 30 K se debe, por tanto, a la población térmica del estado triplete del dímero 2, que está situado a una energía de 108.6 cm^{-1} (2J) sobre el término fundamental singlete.

Tabla I.2.1.- Propiedades magnéticas de los complejos que contienen el catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$.

Compuesto	g_{\parallel}	g_{\perp}	J/cm^{-1}	Ref.
$[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{PF}_6)_2$	2.22	2.06	-2.5	1,9
$[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{ClO}_4)_2$	2.22	2.06	-1.9	1
$[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{Cu}_2\text{Cl}_6)^{\text{a}}$	2.22	2.06	-1.2	esta memoria(10)

^a Los datos se refieren a la unidad catiónica a 4.2 K.

Las características estructurales y magnéticas de los complejos de Cu(II) conocidos que contienen las entidades $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ ó $[\text{CuCl}_3]_n^{n-}$ ($n=2$ ó ∞) vienen reflejadas en las Tablas I.1.1. y I.1.2. Lo primero que podemos destacar es que el valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético obtenido para la especie catiónica se encuentra próximo a los otros valores descritos.

El débil valor de J observado en estos casos puede comprenderse si tenemos en cuenta la geometría del dímero $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ (Figura 1.1.8).

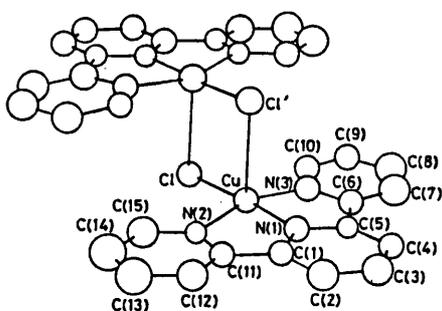


Figura 1.1.8. Estructura del catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ (ref. 9).

Dado que el entorno de coordinación del cobre(II) está próximo a piramidal de base cuadrada (PBC), el estado fundamental (donde reside el electrón desapareado) es el $d_{x^2-y^2}$. El solapamiento directo de estos orbitales no es posible y, por tanto, la interacción magnética debe propagarse a través de los átomos de cloro puente por un mecanismo de supercanje. Sin embargo, en la geometría PBC ideal no existe un solapamiento efectivo entre los orbitales p del cloro y el orbital $d_{x^2-y^2}$ del $\text{Cu}(\text{II})$, por lo que es de esperar una débil interacción ferromagnética. En la realidad, la geometría del entorno de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$ nunca es PBC ideal y el ángulo puente $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ se aleja de 90° . Esto supone la participación de los orbitales con componente z en el solapamiento y da como resultado la presencia de interacciones antiferromagnéticas débiles. Aunque en los últimos años se han intentado establecer correlaciones magneto-estructurales en este tipo de dímeros ^(6,9), no se ha encontrado una dependencia simple del parámetro J con la topología del catión.

Si tenemos en cuenta la rigidez de la entidad catiónica impuesta por las características del ligando terpy, debemos esperar una escasa influencia del contra ion en la geometría interna del dímero, de acuerdo con el valor de J_1 observado. Por tanto, suponemos que en el complejo en estudio las variaciones en los parámetros moleculares de la entidad $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$, respecto de las

descritas en la bibliografía⁽⁹⁾, serán despreciables.

Por el contrario, como se ha puesto de manifiesto⁽²⁻⁴⁾, la geometría del anión $[\text{CuCl}_3]_n^{n-}$ está fuertemente influenciada por la naturaleza del contra ion que lo acompaña que, en el estado sólido, es un factor decisivo para determinar la coordinación alrededor del Cu(II), así como la planaridad y el empaquetamiento de los aniones.

Tabla I.1.2. Propiedades magnéticas y parámetros estructurales de los complejos que contienen la unidad $(\text{CuCl}_3)_n^{n-}$.

Compuesto ^a	J/cm^{-1}	$\theta/^\circ$	$\delta/^\circ$	$\phi/^\circ$	$\sigma/^\circ$	geometría de coordinación	Ref.
KCuCl_3	-20.0	95.9	180	0	0	4+2	11
NH_4CuCl_3	-----	96.2	180	0	0	4+2	12
LiCuCl_3	-3.7	95.1	180	0	0	4+2	13
$(\text{IPA})\text{CuCl}_3$	-16.0	95.5	180	0	19.2	4+1	14
$(\text{DMA})\text{CuCl}_3$	+7.1	95.5	180	0	23.6	4+1	4
$(4\text{BZ})\text{CuCl}_3$	+21.4	96.7	180	0	28.7	4+1	4
$(6\text{MAP})\text{CuCl}_3$	-39.0	95.1	180	0	0	5	15
$(4\text{MAP})\text{CuCl}_3$	-34.0	94.4	180	0	0	5	15
$(\text{CHAC})\text{CuCl}_3$	+32.0	85.4	135	0	0	5	15
$(\text{CPAC})\text{CuCl}_3$	+32.0	84.1	132	0	0	5	15
$(\text{Ph})_4\text{AsCuCl}_3$	+23.0	93.6	180	48.2	0	4	16
$(\text{Ph})_4\text{PCuCl}_3$	+43.0	93.3	180	50.0	0	4	16
$(\text{Ph})_3(\text{Pr})\text{PCuCl}_3$	+48.0	---	---	---	-	-	16
$(\text{Ph})_4\text{SbCuCl}_3$	+52.0	---	---	---	-	-	16
$[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2(\text{Cu}_2\text{Cl}_6)^b$	-54.3	>96	≈180	≈0	≈0	4	10

^a IPA= isopropilamonio, DMA= dimetilamonio, MAP= metil-2-aminopiridinio, CHAC= ciclohexilamonio, CPAC= ciclopentilamonio, Ph= fenil, Pr=propil.

^b Los datos corresponden a la unidad aniónica.

Desde un punto de vista magnético, estos sistemas han sido ampliamente estudiados para establecer los factores estructurales que controlan los mecanismos de intercambio (4). Hay que notar que, en las especies $[\text{CuCl}_3]_n^{n-}$, la geometría de coordinación del Cu(II) varía desde tetraédrica distorsionada (i.c.=4) hasta octaédrica alargada (i.c.= 4+2), pasando por piramidal de base cuadrada (i.c.= 4+1 ó 5).

Para racionalizar los resultados se han considerado cuatro parámetros de distorsión angular (Figura I.1.9):

- θ = ángulo puente Cu-Cl-Cu
- δ = ángulo de "plegado" que define la planaridad del puente Cu-Cl₂-Cu
- ϕ = ángulo de torsión que indica la distorsión tetraédrica del entorno de coordinación del Cu(II)
- σ = ángulo de "plegado" del grupo CuCl₄

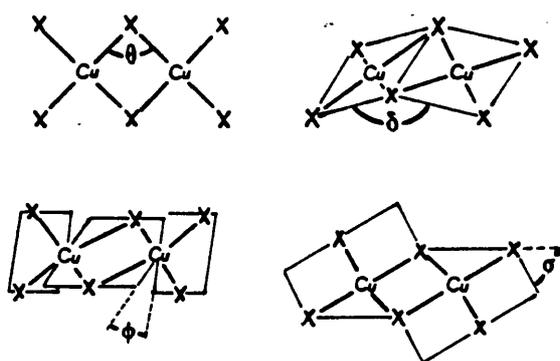


Figura I.1.9. Esquema de los diferentes ángulos de distorsión de la geometría de la entidad $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

A través de cálculos de Hückel extendido y utilizando el modelo de solapamiento angular, Hoffman(7) y Gatteschi(6) han demostrado que, en una entidad $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ plana, la ortogonalidad entre los orbitales magnéticos ocurre cuando $\theta = 90^\circ$, mientras que la estabilización del estado singlete frente al triplete se hace cada vez más importante cuando el valor de este ángulo aumenta. De tal manera que se espera una variación muy sensible del

valor de J con dicho ángulo. Obviamente, el resultado dependerá de la planaridad de la unidad. El efecto del ángulo ϕ es el de reducir la separación de los orbitales magnéticos, llevando la posición del cruce de dichos orbitales (ortogonalidad) hacia valores de θ mayores de 90° . Así, para un ángulo fijo $\theta = 95^\circ$, se ha predicho un comportamiento ferromagnético para valores intermedios de ϕ y antiferromagnético para $\phi = 0$ y 90° . Aunque no se han abordado cálculos teóricos que consideren las distorsiones en los ángulos δ y σ , se ha anticipado que, tanto la separación de δ respecto de 180° , como la de σ respecto de 0° , conducen a un efecto similar al descrito para la distorsión ϕ .

Comparando los datos de la Tabla I.1.2, parece evidente la imposibilidad de una correlación magneto-estructural simple, como se ha calculado para los dímeros de Cu(II) di- μ -OH⁽⁸⁾, debido a la amplia variedad de geometrías encontradas en este anión. No obstante, a partir de una observación atenta de la Tabla I.1.2 se pueden indicar algunas tendencias experimentales:

(i) Los sistemas que se comportan ferromagnéticamente están asociados con una gran distorsión de la geometría de la entidad respecto de la planaridad. Es decir, se da alguna de las siguientes condiciones $\delta < 180^\circ$, $\phi \approx 45^\circ$ ó $\sigma \approx 30^\circ$.

(ii) El efecto del ángulo θ sobre el valor de J está ilustrado por la serie de compuestos 6MAP, 4MAP, CHAC y CPAC, en los que tanto el índice como la geometría de coordinación del Cu(II) es prácticamente idéntica. Sin embargo, el valor de J se hace tanto más positivo (-39, -34, +45, +45 cm^{-1}) cuanto menor es el valor de dicho ángulo ($95.11, 94.35, 85.62, 84.10^\circ$).

En el compuesto en estudio, el valor calculado del parámetro J (para el dímero aniónico) es el más grande en valor absoluto de los observados hasta el momento. Si tenemos en cuenta todas las consideraciones anteriores, esta interacción antiferromagnética elevada está de acuerdo con una geometría del dímero casi plana, como se sugirió a través del espectro electrónico, e indica un valor del ángulo θ mayor de 96° . Este resultado parece algo sorprendente ya que, hasta ahora, la geometría plana se había observado en hexaclorodocupratos(II) que contenían pequeños contra-iones (Li , K ó NH_4), mientras que cationes voluminosos daban lugar a dímeros aislados, con una distorsión

tetraédrica del entorno de coordinación del Cu(II) pronunciada⁽²⁻⁴⁾ (ver Tabla I.1.2). La razón de esta geometría inesperada puede relacionarse seguramente con la naturaleza "no inocente" del catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$, que difiera significativamente de los otros cationes voluminosos, tanto en su geometría (plana frente a esférica) como en su reactividad.

Finalmente, una cuestión a tener en cuenta es la posible presencia de interacciones magnéticas interdiméricas que podrían ser importantes debido a la naturaleza magnética de ambos iones. En este sentido, podemos suponer interacciones de tipo anión-anión, catión-catión y catión-anión. Las del primer tipo están presentes en algunos hexaclorodicupratos(II) y están relacionadas con las estructuras poliméricas (cadenas de dímeros) que exhiben dichos aniones. Sin embargo, cuando los cationes son muy voluminosos, los dímeros están aislados. En el presente caso, si consideramos el gran volumen del catión, debemos esperar esta última situación y, por tanto, las interacciones anión-anión deben ser despreciables. Las interacciones interdímeros catiónicos no son de esperar y, en cualquier caso, serían demasiado débiles para afectar el comportamiento magnético en el rango de temperaturas estudiado. Una situación similar se presenta con las interacciones anión-catión puesto que, aunque son posibles si consideramos que los cloros terminales del anión pueden estar débilmente semicoordinados al Cu(II) del catión, cabe esperar que sean muy pequeñas a causa de la orientación relativa de los orbitales magnéticos (aproximadamente $d_{x^2-y^2}$) del Cu(II) en el catión, localizados en el plano del terpy.

No obstante, tanto el hecho de que las propiedades magnéticas se puedan describir de una manera satisfactoria suponiendo dos dímeros independientes, así como un análisis más detallado de las señales observadas en el espectro de r.s.e. indican que ambos dímeros se encuentran "magnéticamente" aislados. En efecto, la forma de la señal experimental de r.s.e. observada a temperatura ambiente se puede reproducir cualitativamente como suma de dos señales: una axial y estrecha ($g_{\parallel} = 2.20$ y $g_{\perp} = 2.07$) y otra isotropa y ancha ($g \approx 2.11-2.12$), tal y como se aprecia en la Figura I.1.10. La simulación cualitativa se ha realizado derivando dos espectros de absorción teóricos en los que se han supuesto líneas de tipo lorentziana. Uno de los espectros se ha considerado de tipo axial con una anchura a media altura de cada componente de 30 Gauss, mientras que el otro se ha considerado isotropo con una anchura a media altura de 300 Gauss. Este resultado sugiere que las interacciones anión-catión deben

ser despreciables.

Por otra parte, los pequeños máximos observados en los espectros r.s.e. realizados entre 40 y 100 K, separados entre sí por unos 65-70 Gauss, deben tener su origen en el acoplamiento hiperfino con dos núcleos de Cu(II), en el dímero aniónico $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Esta separación es la mitad de lo esperado⁽¹⁷⁾ para un monómero de Cu(II) y confirma de nuevo el carácter dímero del anión clorocuprato. El hecho de que solamente sean observables en un pequeño intervalo de temperaturas está de acuerdo con el aumento de la anchura de cada una de las siete componentes esperadas para dos iones Cu(II) con $l=3/2$ al aumentar la temperatura, que es común en los dímeros de Cu(II) con fuerte acoplamiento antiferromagnético⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

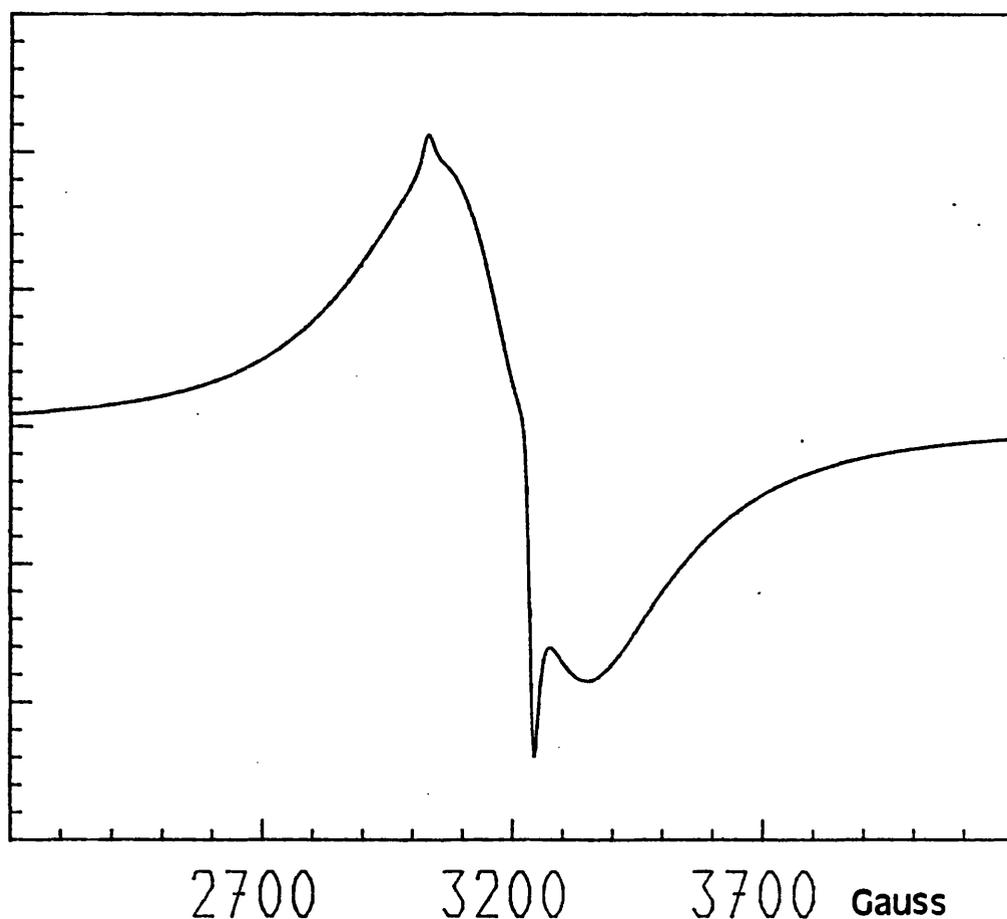


Figura I.1.10. Simulación del espectro de r.s.e. del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ a temperatura ambiente.

Como conclusión final, de todas las consideraciones anteriores, podemos definir el complejo $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ como un sistema magnético construido por dos dímeros independientes con acoplamiento antiferromagnético en el seno de cada uno de ellos: el catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ y el anión $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (Figura 1.1.11). Por tanto la formulación correcta del sólido debe ser $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

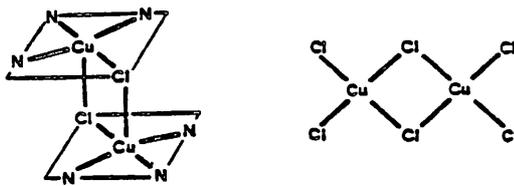


Figura 1.1.11. Propuesta de constitución del $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$: catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ y anión $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

1.2. Estudio de los complejos $\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (X= CA o DHBQ) y $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{X}]\text{Y}_2$ (X=CA, DHBQ; Y= ClO_4 , BF_4 o PF_6 ; X=OX, Y= PF_6).

1.2.1. Preparación de las complejas.

$\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$. X=CA : Se mezclaron disoluciones de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) en agua caliente (20 cm^3) y terpy (0.5 mmol) en acetona caliente (15 cm^3), con agitación y calefacción. Lentamente y manteniendo la calefacción y agitación, se añadió CAH_2 (0.5 mmol) disuelto en agua caliente (75 cm^3) a la disolución verde resultante. A lo largo de este proceso se observó la aparición de un abundante sólido de color púrpura. Finalmente, el sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con agua y acetona frías y se guardó en un desecador sobre gel de sílice. El sólido oscuro así obtenido es muy poco soluble en los disolventes más comunes, pero ha sido posible obtener cristales, aptos para la determinación estructural por difracción de rayos X, a partir de disoluciones acuosas extremadamente diluidas cuyo pH se ajustó aproximadamente a 11. **X= DHBQ :** El compuesto homólogo de DHBQ, en forma de polvo pardo rojizo, se obtuvo de una manera similar a la descrita pero se introdujeron dos variaciones: la síntesis se realizó a temperatura ambiente y el DHBQH_2 se disolvió en 10 cm^3 de agua ajustando el pH de ésta disolución a un valor de 9.

$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{CA}]\text{Y}_2$. (Y= ClO_4 , PF_6 ó BF_4). La sal de perclorato de este tipo de complejos se obtuvo por dos métodos diferentes: **A)** Se mezclaron disoluciones de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.8 mmol) en agua caliente (25 cm^3) y terpy (0.8 mmol) en acetona caliente (15 cm^3), con agitación y calefacción. A la disolución verde resultante se le añadió lentamente otra de CAH_2 (0.4 mmol) disuelto en agua caliente (50 cm^3). Inmediatamente, se obtuvo un precipitado de color azul-grisáceo que se separó por filtración y se trató como en el apartado anterior; **B)** Se mezclaron disoluciones calientes de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.8 mmol/ 50 cm^3 de agua) y terpy (0.8 mmol/ 15 cm^3 de acetona) con agitación. La acetona se eliminó por calefacción y el pH de la disolución se ajustó a 8. Se añadió entonces una disolución caliente de CAH_2 (0.4 mmol) en agua (50 cm^3) cuyo pH se ajustó previamente a 11. La disolución azul-púrpura resultante se filtró y al filtrado se le añadió, con agitación y calefacción, una disolución filtrada de $\text{Na}(\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol/10 cm^3 de agua). Se obtuvieron cristales de color azul-púrpura por evaporación lenta de la disolución final, a

temperatura ambiente. Se separaron por filtración y se trataron como anteriormente.

Se obtuvieron cristales de los compuestos con $Y = PF_6$ ó BF_4 por el método **B**) pero se utilizó KPF_6 o $NaBF_4$ en lugar de $Na(ClO_4).H_2O$.

$[Cu_2(terpy)_2DHBQ]Y_2.nH_2O$ ($Y = ClO_4, BF_4, n = 0$; $Y = PF_6, n = 3$). Estos complejos se obtuvieron por el siguiente método: se mezclaron, a temperatura ambiente, disoluciones de $CuCl_2.2H_2O$ (0.5 mmol/ 40 cm^3 de agua) y terpy (0.5 mmol/ 25 cm^3 de acetona) con agitación y el pH de la disolución resultante se ajustó a un valor aproximado de 8. Sobre esta disolución verde se añadió, con agitación, otra de $DHBQH_2$ (0.25 moles/ 60 cm^3 de agua) con un pH de 11. Se llevó el pH de la disolución pardo-verdosa resultante hasta un valor de 12 y se filtró sobre papel. Se añadió una disolución de la sal potásica o sódica del respectivo contraión (5 mmol/10 cm^3 de agua) sobre el filtrado y el pH se llevó, lentamente y con agitación, hasta un valor de 11. Se obtuvieron de este modo sólidos microcristalinos de color pardo que se trataron como se ha descrito. Los compuestos homólogos con CA descritos en el apartado anterior también pueden obtenerse por este último procedimiento.

$[Cu_2(terpy)_2OX](PF_6)_2.nH_2O$ ($n = 0, n = 2$). El compuesto anhidro se obtuvo siguiendo el método **B**) con las siguientes modificaciones: se utilizó $K_2C_2O_4.H_2O$ en lugar de CAH_2 y las disoluciones iniciales fueron más concentradas (1 mmol de $CuCl_2.2H_2O$ / 15 cm^3 de agua; 1 mmol de terpy/ 10 cm^3 de acetona; 0.5 mmol de $K_2C_2O_4.H_2O$ / 5 cm^3 de agua a pH = 8). La suspensión resultante se filtró en caliente (ca. 80 °C), y se separó un sólido verde claro que se lavó con etanol y se secó con eter etílico anhidro. El compuesto dihidrato, de color verde, se obtuvo de manera similar pero se realizó la síntesis a temperatura ambiente.

Los datos analíticos se encuentran reflejados en la Tabla I.2.1 y concuerdan bien con las fórmulas propuestas.

Tabla I.2.1. Datos analíticos de los complejos.

Compuesto	Clave	Color	Encontrado(teórico)%			
			Cu	C	N	H
$\text{Cu}(\text{terpy})\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$	CA-I	purpura	12.2(12.2)	48.4(48.3)	8.1(8.1)	2.4(2.5)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{CA}](\text{ClO}_4)_2$	CA-II	azul-gris	12.6(12.7)	43.3(43.2)	8.5(8.4)	2.2(2.2)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{CA}](\text{PF}_6)_2$	CA-III	azul-gris	11.7(11.7)	39.4(39.6)	7.8(7.7)	2.0(2.0)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{CA}](\text{BF}_4)_2$	CA-IV	azul-gris	13.1(13.1)	44.2(44.3)	8.5(8.6)	2.3(2.3)
$\text{Cu}(\text{terpy})\text{DHBQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$	DQ-I	pardo-rojizo	13.9(14.0)	55.6(55.6)	9.2(9.3)	3.3(3.3)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{DHBQ}](\text{ClO}_4)_2$	DQ-II	pardo	13.6(13.7)	46.6(46.5)	9.1(9.0)	2.5(2.6)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{DHBQ}](\text{PF}_6)_2$	DQ-III	pardo	11.9(11.8)	40.3(40.2)	7.8(7.8)	2.9(2.8)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{DHBQ}](\text{BF}_4)_2$	DQ-IV	pardo	14.0(14.0)	47.5(47.7)	9.1(9.3)	2.6(2.7)
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{OX}](\text{PF}_6)_2$	OX-I	verde	13.0(13.1)	39.4(39.5)	8.5(8.7)	2.2(2.3)

1.2.2. Estudio cristalográfico de los compuestos CA-I, CA-II, CA-III y CA-IV.

1.2.2.1. Datos cristalográficos, resolución de la estructura y refinamiento.

Los datos cristalográficos y el grupo espacial de los compuestos CA-I, CA-II y CA-III se determinaron por métodos fotográficos. Las dimensiones de la celda unidad se refinaron a partir de 25 reflexiones bien centradas de los

Tabla I.2.2. Parámetros cristalográficos de los derivados Cu(II)-terpy-CA

Compuesto	CA-I	CA-III	CA-II
Fórmula	$\text{CuCl}_2\text{O}_5\text{N}_3\text{C}_{21}\text{H}_{13}$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{C}_{36}\text{H}_{22}$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{O}_{12}\text{N}_6\text{C}_{36}\text{H}_{22}$
M	521.8	1090.5	999.5
Sistema	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a(Å)	22.19(2)	9.217(5)	9.002(1)
b(Å)	13.614(5)	12.852(2)	12.597(2)
c(Å)	15.32(1)	16.642(9)	16.538(3)
β (°)	119.71(8)	101.61(2)	102.63(1)
V(Å ³)	4019.7(8)	1931(2)	1830(1)
Z	8	2	2
Dc(g cm ⁻³)	1.72	1.87	1.81
Dm(g cm ⁻³)	1.69(5)	1.85(6)	1.79(7)
F(000)	2104	1084	
Toma de datos y refinamiento			
tipo de barrido	ψ -2 θ	ψ -2 θ	
rango de 2 θ (°)	2-65	2-65	
nº reflexiones totales	7416	7604	
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	13.96	14.32	
nº de variables	341	332	
nº de reflexiones únicas con I>3 σ (I)	3234	3209	
ω	$[\sigma^2(F_o)+0.036F_o^2]^{-1}$	1	
Residuos(eÅ ⁻³)	0.36	0.57	
R	0.037	0.054	
R ω	0.046	0.055	

Tabla I.2.3. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace más significativos en los complejos CA-I y CA-III. Desviaciones estandar entre paréntesis.

Compuesto	CA-I	CA-III	
Distancias			
Cu-O(1)	2.041(2)	2.268(2)	
Cu-O(2)	2.054(2)	1.943(2)	
Cu-N(1)	2.019(3)	2.017(3)	
Cu-N(2)	1.931(3)	1.932(3)	
Cu-N(3)	2.027(3)	2.029(3)	
Ángulos			
O(1)-Cu-O(2)	79.71(8)	77.9(1)	
O(1)-Cu-N(1)	98.7(1)	102.4(1)	
O(1)-Cu-N(2)	143.42(9)	111.5(1)	
O(1)-Cu-N(3)	96.6(1)	92.2(1)	
O(2)-Cu-N(1)	98.9(1)	97.6(2)	
O(2)-Cu-N(2)	136.82(9)	170.6(1)	
O(2)-Cu-N(3)	96.4(1)	100.8(2)	
N(1)-Cu-N(2)	80.1(1)	79.8(2)	
N(1)-Cu-N(3)	160.0(1)	158.5(1)	
N(2)-Cu-N(3)	80.0(1)	80.2(2)	
Puentes de hidrógeno			
O(w)...O'(3)	2.836(3)	O(4)...O(w)...O'(3)	110.2(1)
O(w)...O(4)	2.971(4)	O(4)...O(w)...O(3)	51.8(2)
O(w)...O(3)	3.137(4)		

O'(3) se obtiene a partir de O(3) y la operación de simetría $x+1/2, 1/2-y, z+1/2$.

cristales montados, a temperatura ambiente, en un difractómetro automático Enraf-Nonius CAD4 utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ y monocromador de grafito. Puesto que los compuestos CA-II y CA-III son isoestructurales, se abordó la determinación estructural de este último a causa de la mayor calidad de los cristales. Los tres compuestos cristalizan en forma de bloques paralelepípedos de color azul-púrpura intenso. El compuesto CA-IV es isoestructural a CA-III y CA-II. Los parámetros de la celda unidad de este derivado se obtuvieron por indexación de un difractograma de rayos X sobre polvo policristalino, en el rango $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Se utilizó polvo de silicio como patrón interno. Las propiedades físicas y los parámetros correspondientes a la toma de datos, resolución de la estructura y refinamiento se muestran en la Tabla 1.2.2. Después de la corrección de absorción, se promediaron la reflexiones medidas equivalentes por simetría. Para la resolución de la estructura se partió de síntesis de Patterson, pero la determinación se llevó a cabo por sucesivas síntesis de Fourier de diferencias y refinamientos por mínimos cuadrados. Se introdujeron parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos a excepción de los hidrógenos, que se refinaron con parámetros térmicos isotrópicos. Se encontró que el grupo PF_6 en el complejo CA-III presentaba cierto desorden en la posición de los átomos de flúor, de manera que se tomó la dirección F(3)-F(4) como un eje de orden ocho. Los factores de difusión y los coeficientes de dispersión anómala se tomaron de las Tablas Internacionales (19). Todos los cálculos se realizaron utilizando el sistema de programas Enraf-Nonius "SDP" incluyendo ORTEP para el dibujo de las figuras(20).

1.2.2.2. Descripción de la estructura de CA-I y CA-III.

En la Figura 1.2.1 se muestra una vista estereoscópica del contenido de la celda unidad del complejo CA-I. El compuesto se encuentra asociado en entidades "pseudo-dímeras" formadas por dos unidades $\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CA})\cdot\text{H}_2\text{O}$ conectadas a través de puentes de hidrógeno: cada molécula de agua está enlazada a dos átomos de oxígeno de unidades CA distintas. Esto es, O(w) enlaza juntamente O(4) y O'(3). En la Figura 1.2.2 se presenta una vista general de la entidad monómera, con la numeración detallada de los átomos, y un dibujo adicional del sistema de enlaces de hidrógeno. El ion cobre (II) se encuentra pentacoordinado a tres átomos de nitrógeno del ligando del terpy y dos átomos de oxígeno del CA y las distancias metal-ligando son próximas a 2 Å. La geometría de la esfera de coordinación está muy distorsionada entre las

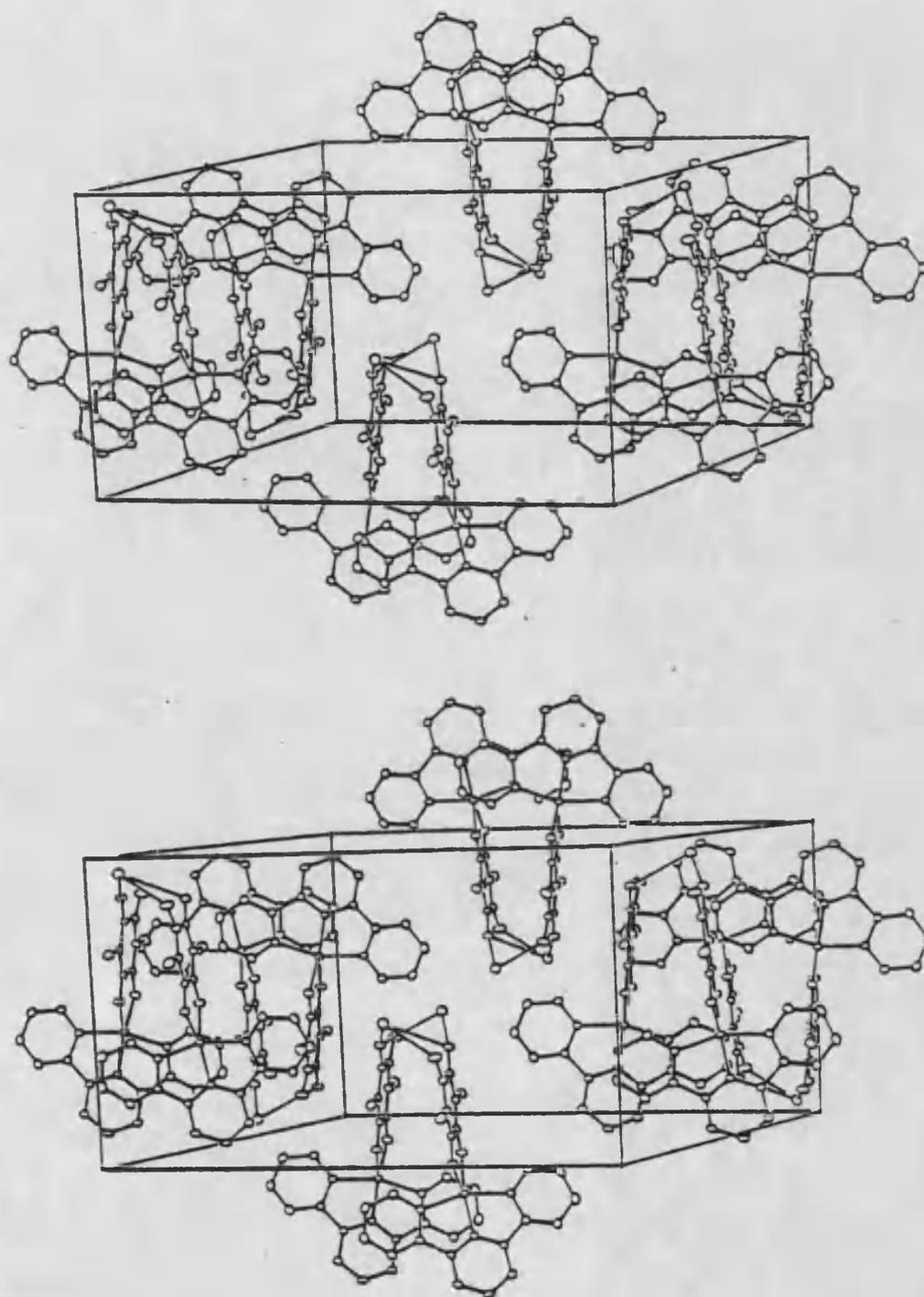


Figura 1.2.1. Vista estereoscópica de la celda unidad del complejo CA-1.

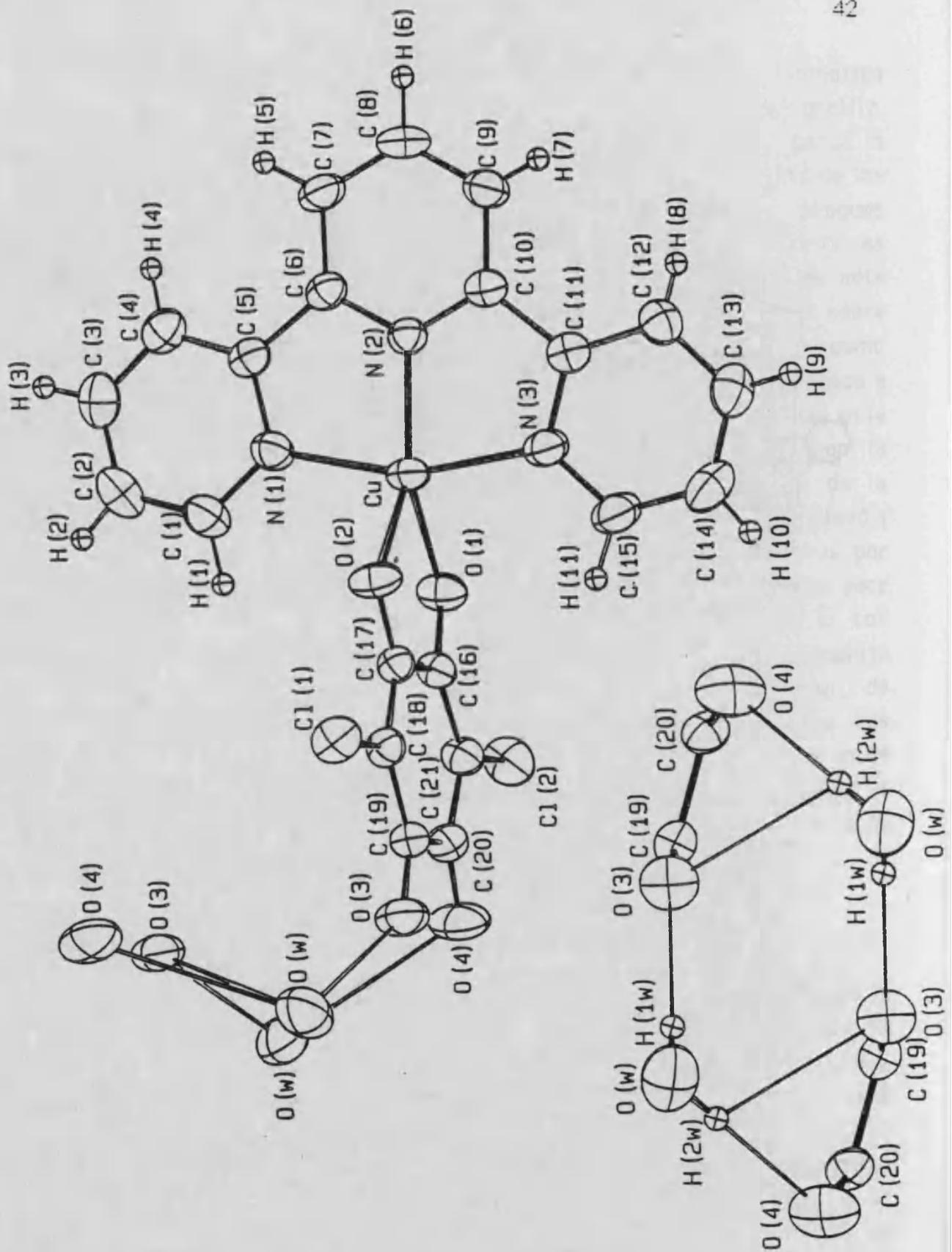


Figura 1.2.2. Vista perspectiva de la entidad Cu(terpy)CA·H₂O con un dibujo adicional del esquema de puentes de hidrógeno.

topologías extremas bipiramidal trigonal (BPT) y piramidal de base cuadrada (PBC) (ver sección 1.2.2.3). Los planos medios de los ligandos terpy y CA son prácticamente perpendiculares: forman un ángulo de $90.2(4)^\circ$. En las entidades "dímeras", los planos de los dos ligandos terpy son paralelos y están separados por una distancia de $3.63(4)$ Å, mientras que los planos que contienen los aniones CA forman un ángulo de $11.4(6)^\circ$. Este hecho lleva a una disposición de los ligandos terpy tal, que los pares de átomos enlazados N(1)-C(5) y N'(1)-C'(5) se encuentran uno sobre el otro y a una distancia de $3.626(3)$ Å. Por otra parte, el plano definido por los átomos Cu, O(1) y O(2) forma un ángulo de $6.5(4)^\circ$ con el plano medio del CA. La distancia Cu-Cu "intradimérica" resultante es igual a $5.648(1)$ Å, mientras que la distancia Cu-Cu "interdimérica" más corta es de $5.735(1)$ Å.

La estructura del compuesto CA-III está formada por capas, paralelas al plano (1 0 0), construidas por cationes dímeros $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{CA})]^{2+}$ y aniones PF_6^- . La Figura 1.2.3 muestra una vista perspectiva del catión con la numeración de los átomos. El entorno de coordinación del cobre(II) se puede definir como '4+1', con una geometría cercana a la PBC, aunque distorsionada (ver sección 1.2.2.3). Las posiciones basales estarían entonces ocupadas por los tres átomos de nitrógeno del ligando terpy y un átomo de oxígeno (O(2)) del anión CA, a una distancia del cobre de 1.93 a 2.03 Å. El segundo átomo de oxígeno (O(1)) del CA ocuparía la posición apical a una distancia del cobre algo mayor: $2.268(2)$ Å. Los cuatro átomos basales son prácticamente coplanares con una desviación respecto del plano medio no superior a 0.005 Å, mientras que el átomo de cobre se sitúa $0.160(1)$ Å por encima de dicho plano. El ligando CA se encuentra situado en un plano casi perpendicular al que contiene el terpy ($83.5(4)^\circ$). La distancia Cu-Cu intramolecular resultante es $7.843(1)$ Å, mientras que la distancia intermolecular más corta es $7.947(1)$ Å.

1.2.2.3. Comparación entre la estructura molecular de los compuestos CA-I y CA-III.

En la Tabla 1.2.3 se encuentran reflejadas conjuntamente las distancias y ángulos interatómicos más relevantes de los complejos CA-I y CA-III para facilitar su comparación. En ambos casos el ligando terpy es prácticamente plano y las distancias y ángulos de enlace de los anillos están de acuerdo con los descritos en otros estudios anteriores^(1,9,21-25), lo que confirma una vez más la rigidez ("bites" de aproximadamente 1.28) de este ligando. Sin embargo,

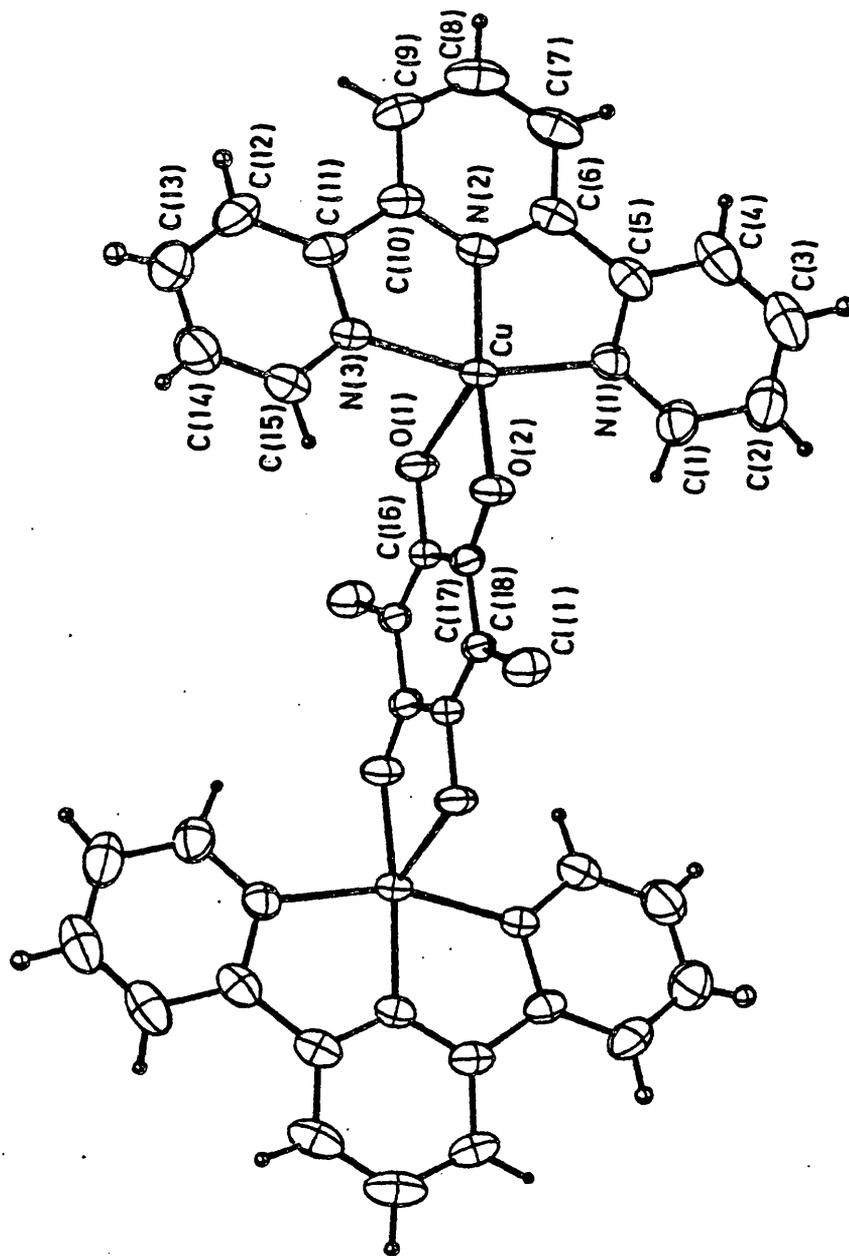


Figura 1.2.3. Vista perspectiva del catión $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{CA})]^{2+}$ con la numeración de los átomos.

tanto la conformación como el modo de coordinación del anión CA difiere de manera significativa en ambos complejos. Mientras que, en el monómero, el CA actúa de manera inusual como ligando terminal bidentado, en el dímero sirve de puente entre dos iones cobre(II) de una manera bis-bidentada. Así, las distancias C-O de igual longitud, que se encuentran situadas en posición *orto* en CA-I, se encuentran en posición *para* en CA-III. Esta diferente conformación puede racionalizarse teniendo en cuenta que las distancias C-O están relacionadas con las interacciones de enlace del átomo de oxígeno con los átomos que le rodean. En el CA-I, las distancias C-O más cortas corresponden a los átomos de oxígeno O(3) y O(4) enlazados a las moléculas de agua y, en el CA-III, al átomo de oxígeno O(1) que se encuentra a mayor distancia ("semicoordinado") del átomo de cobre. Por el contrario, las distancias C-O más largas están asociadas, en CA-I, con los enlaces Cu-O y, en CA-III, con el enlace Cu-O basal, más fuerte.

La geometría del entorno de coordinación del átomo de cobre puede describirse, en ambos casos, en términos de BPT o PBC muy distorsionadas. Las principales diferencias en ambas geometrías de coordinación (ver Tabla I.2.3 y Figuras I.2.2 y I.2.3) conciernen tanto a las distancias Cu-O como a los ángulos O(1)-Cu-N(2) y O(2)-Cu-N(2). Así, mientras que en el monómero las distancias Cu-O son prácticamente iguales, en el dímero, el anión CA coordina a cada uno de los iones Cu(II) asimétricamente. Este último modo de coordinación es el que se encuentra usualmente en otros complejos de cobre similares, como el $[\text{Cu}_2(\text{Me}_5\text{dien})_2(\text{CA})](\text{BPh}_4)_2$ (26).

Si tomamos la distancia Cu-O más larga como la dirección apical de una pirámide de base cuadrada, el otro átomo de oxígeno y los tres nitrógenos del terpy definirían el plano basal. En ambos compuestos, el ángulo N(1)-Cu-N(3) es similar (cerca de 160°) y está fijado por la rigidez impuesta por el ligando terpy⁽⁹⁾. Por tanto, la distorsión respecto de la configuración PBC se puede relacionar, en una primera aproximación, con los ángulos O(2)-Cu-N(2) y O(1)-Cu-N(2). En el dímero, estos ángulos ($170.6(1)$ y $111.5(1)^\circ$) son próximos a los esperados para una geometría PBC (180 y 90°), mientras que, en el monómero, estarían más cercanos ($143.42(9)$ y $136.82(9)^\circ$) a los de una geometría BPT (120°). Además, como se ha indicado más arriba, los cuatro átomos basales son coplanares en el CA-III y el átomo de cobre se encuentra 0.16 \AA por encima de este plano. Este hecho es usual en los complejos de cobre(II) y apoya la topología PBC. Por otra parte, el plano medio calculado



Tabla 1.2.4. Grado de distorsión (Δ) del poliedro de coordinación del Cu(II) con respecto a las geometrías BPT y PBC ideales en los compuestos CA-I y CA-II.

Método:	Muetterties-Galy ^a :			
Angulo diedro	BPT	CA-I	CA-III	PBC
O(a)-O(e)-N(1)-N(2)	101.5	95.3	117.5	119.8
O(a)-N(1)-N(2)-O(e)	101.5	129.8	135.2	119.8
O(a)-N(2)-N(3)-O(e)	101.5	129.0	131.8	119.8
O(a)-N(3)-O(e)-N(2)	101.5	94.7	109.9	119.8
N(1)-O(a)-O(e)-N(3)	53.1	87.4	89.9	75.7
N(1)-O(a)-N(2)-N(3)	53.1	35.2	55.9	75.7
N(2)-O(a)-N(1)-O(e)	101.5	90.6	70.2	75.7
N(2)-O(a)-N(3)-O(e)	101.5	90.2	77.5	75.7
N(1)-O(e)-N(2)-N(3)	53.1	28.5	0.1	0.0
Δ	0.0	0.49	1.09	1.0
	Kepert ^b :			
θ (°)	180.0	176.7		129.0
$\Sigma 1/r_{ij}$	6.563	6.565		6.693
Δ	0.0	0.125		1.0
θ (°)	180.0		151.6	128.9
$\Sigma 1/r_{ij}$	6.574		6.615	6.696
Δ	0.0		0.590	1.0
	Desviación estandar de los ángulos ^c :			
σ	27.49	27.53	30.64	36.00
Δ	0.0	0.05	0.58	1.00

^a O(a)=átomo de oxígeno apical, O(1) en CA-III y O(2) en CA-I; O(e)= átomo de oxígeno equatorial, O(2) en CA-III y O(1) en CA-I.

^b θ = ángulo entre la dirección Cu-N(2) y la bisectriz del ángulo O(1)-Cu-O(2). La diferencia para los valores en la geometría BPT entre CA-I y CA-III corresponde a la discrepancia de los ángulos O(1)-Cu-O(2); r_{ij} = distancia entre los átomos i,j; i,j=O(1),O(2),N(1),N(2) y N(3).

^c $\sigma = [\Sigma (A_{ij} - A_m)^2 / (n-1)]^{1/2}$; A_{ij} = ángulo i-Cu-j; $A_m = A_{ij}/n$; n=número de ángulos A_{ij} .

para los cuatro átomos considerados basales en el monómero está muy desviado de éstos (a una distancia de $\pm 0.29 \text{ \AA}$) y también del átomo de cobre (0.38 \AA).

Hemos realizado un estudio de la distorsión respecto de las topologías PBC y BPT ideales para cada una de las esferas de coordinación del cobre con los resultados que se reflejan en la Tabla 1.2.4. Los cálculos se han llevado a cabo utilizando el poliedro resultante de proyectar los átomos coordinados sobre una esfera de radio unidad centrada en el átomo de cobre ⁽²⁷⁾.

El método de Muetterties⁽²⁸⁾ con la fórmula analítica propuesta por Galy⁽²⁹⁾ conduce a un grado de distorsión de 0.49 para el monómero y 1.09 para el dímero, donde los valores 0.0 y 1.0 corresponden a las geometrías ideales BPT y PBC, respectivamente. Los resultados obtenidos por aplicación de otros métodos, como el de mínima energía de repulsión propuesto por Kepert⁽³⁰⁾ y la desviación standard de los ángulos alrededor del átomo central, apuntan en el mismo sentido. Sin embargo, los valores numéricos encontrados, relativamente dispersos, ponen de manifiesto la dificultad para evaluar los efectos de distorsión en el caso de una esfera de coordinación formada por ligandos rígidos multidentados. De cualquier modo, todas las consideraciones anteriores nos permiten concluir que, aunque en ambos complejos la geometría de coordinación del Cu(II) está apreciablemente distorsionada respecto de modelos ideales, en el caso del dímero se encontraría próxima a PBC, mientras que en el monómero las distorsiones proceden desde la PBC hacia la BPT.

Por último, hay que comentar que el anión PF_6^- se encuentra situado frente al átomo O(1) (Figura 1.2.4). La distancia Cu-P es igual a $4.152(4) \text{ \AA}$, las distancias Cu-F(6) y Cu-F(9) son relativamente cortas ($3.178(8)$ y $2.760(9) \text{ \AA}$, respectivamente) y los ángulos O(1)-Cu-F(6) y O(1)-Cu-F(9) son $156.22(8)$ y $167.06(6)^\circ$, respectivamente (el átomo F(9) corresponde al F(6) después de una rotación de $\pi/8$ alrededor del eje F(3)-F(4)). Si consideramos la posibilidad de interacciones entre los iones Cu(II) y PF_6^- , el entorno de coordinación del primero debería describirse como un octaedro distorsionado, esto es "4+1+1". En este caso, el grado de distorsión, en el modelo de Muetterties-Galy, desde el octaedro regular hacia la geometría PBC se puede evaluar en 0.73.

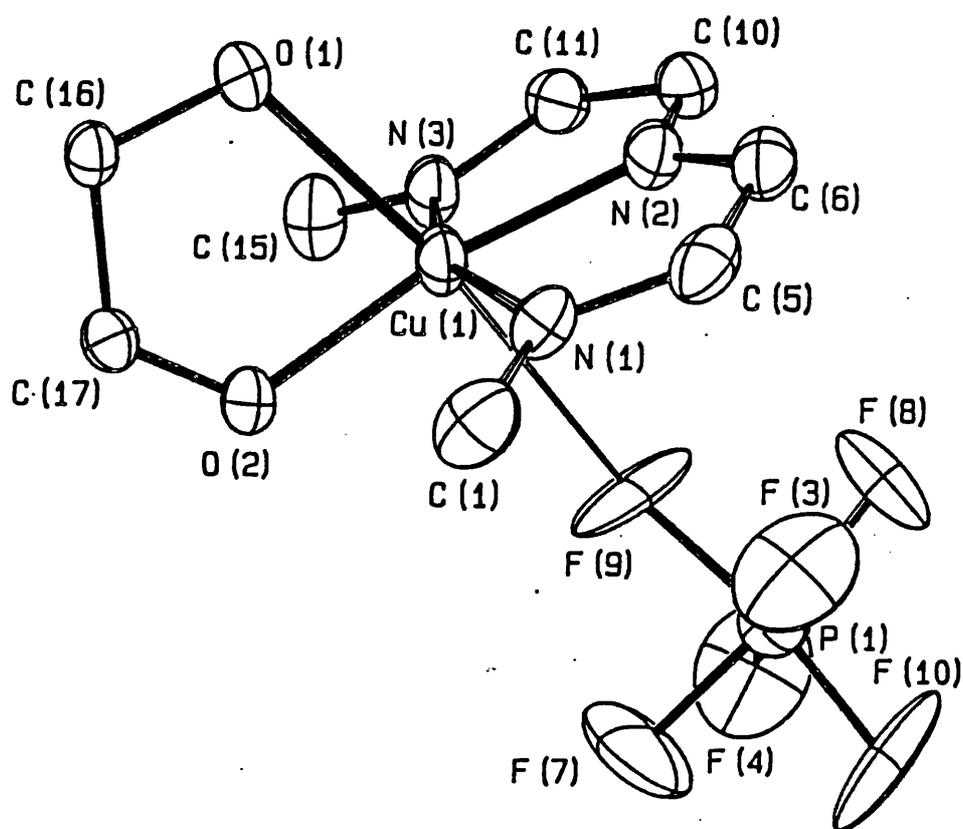


Figura 1.2.4. Vista del entorno de coordinación del Cu(II) en el complejo CA-III.

1.2.3. Espectroscopía y propiedades magnéticas.

1.2.3.1. Espectroscopía i.r. y electrónica.

En los espectros i.r. de los complejos estudiados en esta sección se observan, entre 1200 y 1700 cm^{-1} , bandas debidas a las vibraciones "stretching" de los enlaces C-O. En los complejos de cloranilato, tanto la posición como el número de bandas está de acuerdo con la simetría del anión CA presente en cada uno de ellos. Así, en el monómero (CA-I), el anión CA posee una simetría aproximada C_{2v} y las bandas observadas se localizan a

1630 (media ,m), 1540(muy intensa, MI) y 1370(m) cm^{-1} . La observación de bandas C-O por encima de 1600 cm^{-1} está asociada con la presencia de dobles enlaces C=O localizados⁽²⁶⁾, de acuerdo con los resultados estructurales. En los dímeros, (CA-II-III y IV), la simetría del CA está próxima a D_{2h} y únicamente se observan dos bandas C-O situadas a 1520(MI) y 1380(m) cm^{-1} . Además, en el espectro del CA-I se aprecia una banda estrecha de intensidad media a 3480 cm^{-1} (con un hombro a 3500 cm^{-1}), asignable a las vibraciones "stretching"(O-H) de la molécula de agua que se encuentra formando puentes de hidrógeno fuertes^(31,32). De hecho, los resultados del análisis térmico de este compuesto indican que la molécula de agua se pierde por encima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y supone la descomposición del mismo.

Por otra parte, en los espectros i.r. de los derivados homólogos de DHBQ se observa la presencia de bandas similares (en número y posición) a las descritas en el párrafo anterior. Este hecho permite, a falta de resultados estructurales, suponer una simetría y modo de coordinación del anión DHBQ similar a la encontrada en los derivados de CA. Adicionalmente, en el espectro i.r. del complejo DQ-III se observan tres bandas, situadas a 3580(m,aguda), 3400(m) y 3290(m) cm^{-1} , asociadas a las vibraciones "stretching"(O-H) de las moléculas de agua presentes en este compuesto. Este hecho, junto con los resultados del análisis térmico (las moléculas de agua se pierden separadamente al menos en tres etapas distintas con picos endotérmicos en la curva de ATD a 80, 115 y $150 \text{ }^\circ\text{C}$), parece indicar que las moléculas de agua, en este complejo, juegan papeles diferentes y están asociadas en puentes de hidrógeno de distinta magnitud^(31,32).

La observación de dos bandas localizadas a 1625(MI) y 1290(m) cm^{-1} en el espectro i.r. del complejo OX-I está de acuerdo con una simetría del anión oxalato próxima tanto a D_{2h} como a C_{2v} . Sin embargo, la posición de las bandas indica más probablemente la simetría D_{2h} ⁽³³⁾. Este resultado sugiere un modo de coordinación bis-bidentado del oxalato y apoya la formulación dímica del complejo que hemos propuesto con anterioridad.

En el espectro electrónico de todos los complejos se observan bandas anchas y no resueltas. Los espectros de los derivados de CA y DHBQ están dominados por absorciones debidas a transferencia de carga "interna" de los ligandos aniónicos⁽³⁴⁾, que hacen difícil la localización de las bandas d-d propias del ion cobre(II). En estos casos, la observación de máximos anchos

entre 14 y 17000 cm^{-1} está de acuerdo con una geometría pirámidal de base cuadrada distorsionada para el entorno de coordinación del cobre(II)^(35,36). Del mismo modo, el espectro electrónico del complejo de oxalato (OX-I) presenta una banda no resuelta con un máximo centrado alrededor de 15000 cm^{-1} , consistente con una esfera de coordinación del cobre(II) próxima a PBC distorsionada ^(35,36).

1.2.3.2. Propiedades magnéticas y espectroscopía de r.s.e.

El momento magnético efectivo (μ_{ef}) de los complejos de cloranilato (CA-I a CA-IV) permanece prácticamente constante (1.85-1.90 MB) en el intervalo de temperaturas de 298 a 4.2 K. Por tanto, no se detectan interacciones magnéticas de intercambio a partir de las medidas de susceptibilidad. Este hecho indica que el valor de $|J|$ es menor que 0.5 cm^{-1} . Sin embargo, en el caso del complejo de oxalato, el μ_{ef} varía desde 1.86 MB (magnetones de Bohr) a 298 K hasta 1.62 MB a 4.2 K. Esta disminución supone la presencia de un acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones cobre(II). Los datos de susceptibilidad se han ajustado a la ecuación de Bleaney y Bowers ⁽³⁷⁾ para el caso de un acoplamiento isotrópico en un sistema dimérico de iones con spin 1/2. El valor medio de g se ha fijado en 2.11 (a partir de los resultados de r.s.e., ver más abajo) y el valor del parámetro J que proporciona el mejor ajuste corresponde a -0.8 cm^{-1} (es decir, la energía del estado triplete se encuentra por encima de la del singlete y su separación es $-2J=1.6 \text{ cm}^{-1}$).

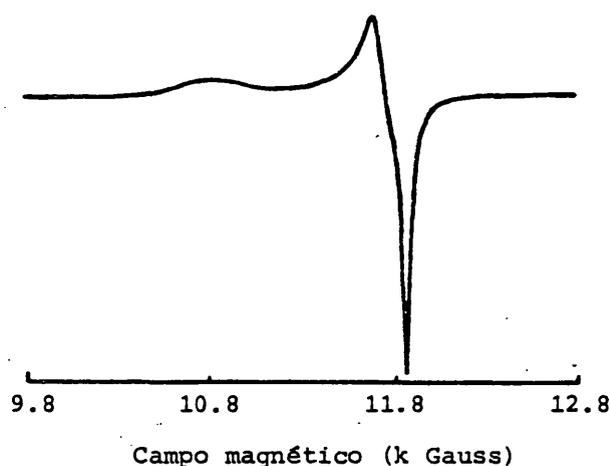


Figura 1.2.5. Espectro de r.s.e. en banda Q del complejo CA-III sobre polvo policristalino a 125 K.

Los resultados de r.s.e. sobre muestras policristalinas se encuentran en la Tabla I.2.5. En el espectro en banda X se observa, en todos los casos, una señal axial muy similar no resuelta, con una componente perpendicular a un valor de g próximo a 2.06 y un hombro ($g_{||}$) alrededor de 2.23. Esta señal se puede resolver mejor en el espectro en banda Q y para los complejos CA-II y CA-III se detectan tres valores de g (Figura I.2.5), aunque dos de ellos están muy próximos ($g_1=2.23$, $g_2=2.07$, $g_3=2.05$).

Tabla I.2.5. Parámetros magnéticos y de r.s.e. de los complejos estudiados

Compuesto	$g_{ }^a$	g_{\perp}^a	otros hechos ^b	J, cm^{-1}
CA-I	2.23	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$ S-T	0.10-0.12 ^c
CA-II	≈ 2.22 (2.23, 2.07, 2.05)	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$ S-T	0.05-0.07 ^c
CA-III	≈ 2.22 (2.23, 2.07, 2.05)	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$ S-T	0.04-0.05 ^c
CA-IV	≈ 2.22	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$ S-T	0.05-0.08 ^c
DQ-I	2.23	2.07	$\Delta Ms = \pm 2$	
DQ-II	≈ 2.20	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$	
DQ-III	2.23	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$	
DQ-IV	≈ 2.20	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$	
OX-I	2.23	2.05	$\Delta Ms = \pm 2$	- 0.8
SQ-I	≈ 2.20	2.06	$\Delta Ms = \pm 2$	

^aValores de g en banda X. Los datos en banda Q se dan entre paréntesis.

^bS-T= transiciones singlete-triplete.

^cValor absoluto obtenido a partir de las transiciones S-T.

Además de esta señal intensa, correspondiente a las transiciones permitidas de $\Delta Ms = \pm 1$, en los espectros en banda X se aprecian otras señales

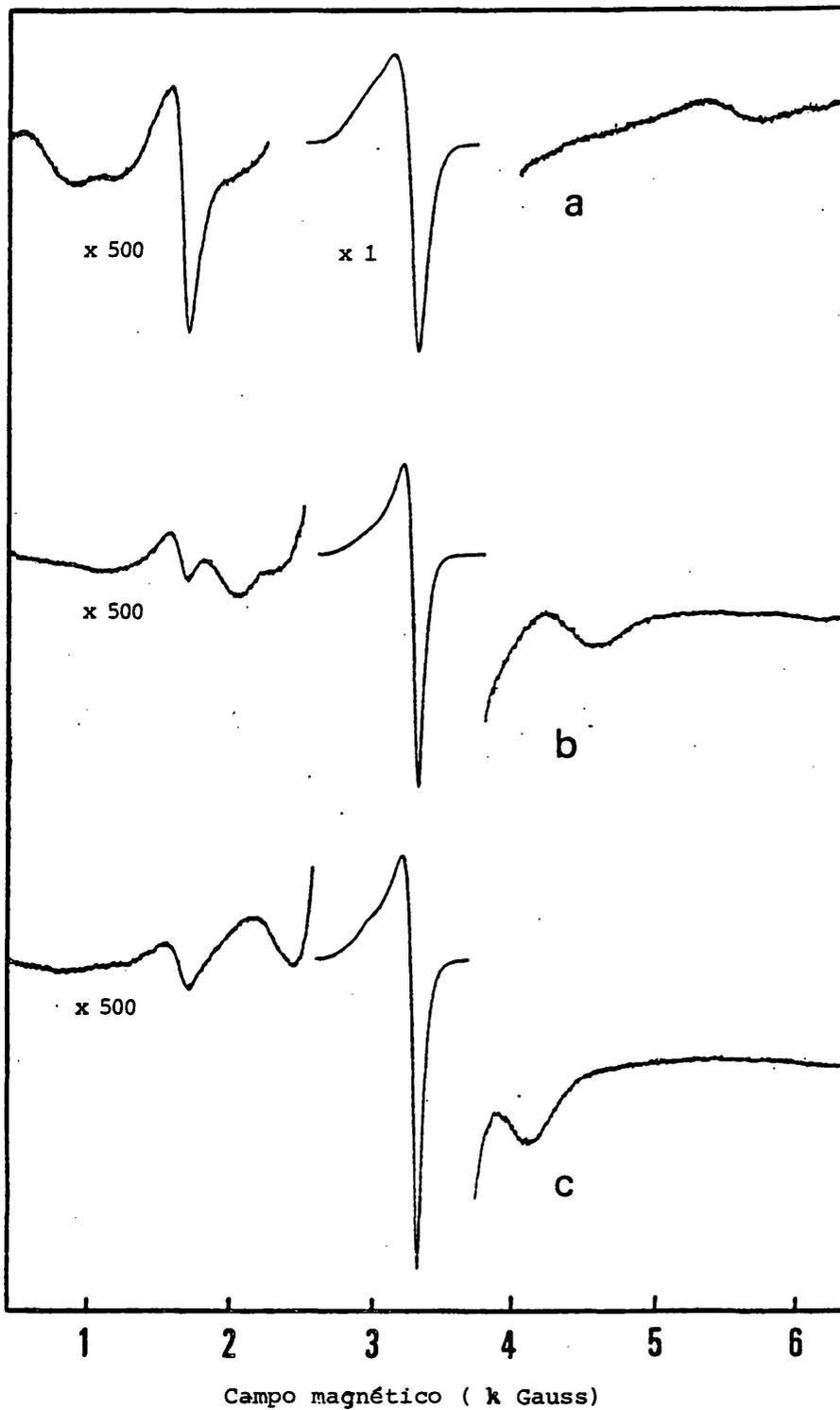


Figura I.2.6. Espectros de r.s.e. (banda X) de los compuestos CA-I a 100 K (a), CA-II (b) y CA-III (c) a 400 K.

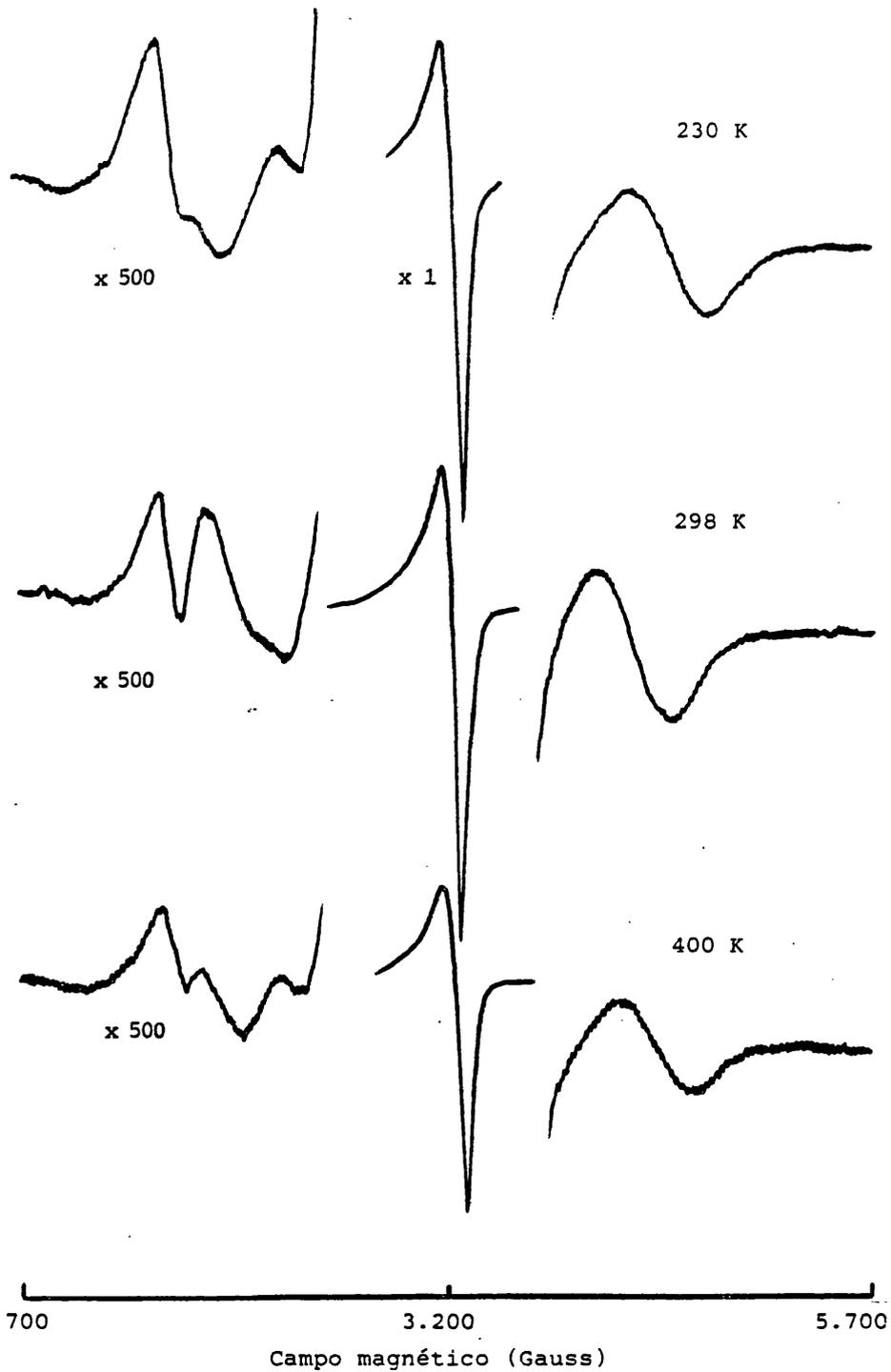


Figura 1.2.7. Espectros de r.s.e. (banda X) del compuesto CA-IV a diversas temperaturas.

de intensidad débil que únicamente pueden observarse aumentando considerablemente las condiciones de sensibilidad del espectrómetro. Así, en todos los casos, se observa una señal débil, alrededor de 1650 Gauss, que corresponde a la señal a "campo mitad" (ver sección I.1), asociada a una transición prohibida de $\Delta M_S = \pm 2$, que indica la presencia de dos iones cobre(II) acoplados magnéticamente. Esta observación está de acuerdo con la estructura molecular de los dímeros de cloranilato (CA-II, III y IV) y con las estructuras propuestas para los dímeros de DHBQ y oxalato, pero parece sorprendente en el caso del complejo "monómero" CA-I (caracterizado estructuralmente) y su homólogo DQ-I. Sin embargo, hay que hacer constar que se han detectado señales a "campo mitad" en compuestos monómeros de cobre(II) en los que las distancias Cu-Cu se encuentran en el rango de 4.5 a 8 Å. En tales casos hay que suponer una interacción puramente dipolar "a través del espacio" (38,39).

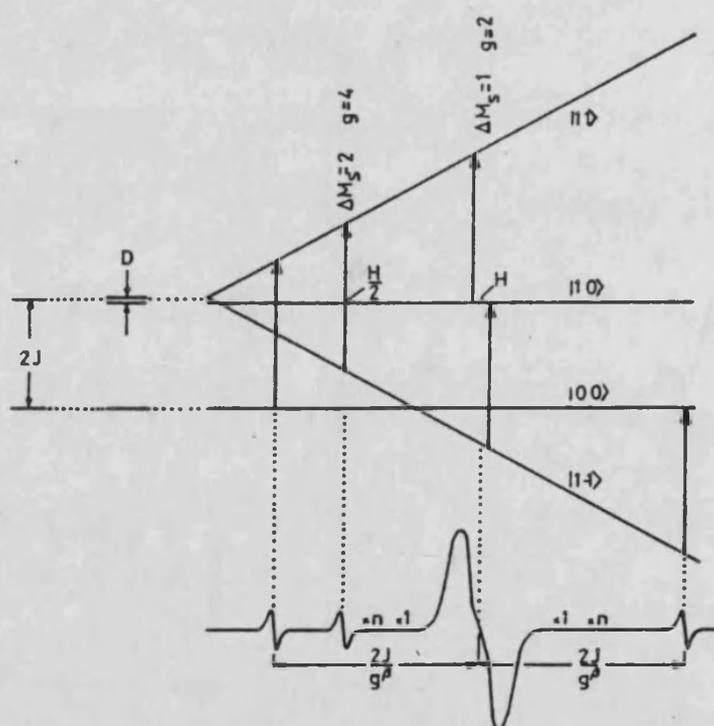


Figura I.2.8. Posibles transiciones r.s.e. en dímeros de Cu(II) con $|J| \approx h\nu$.

Por otra parte, en los espectros de los cuatro complejos de cloranilato se observan dos nuevas señales débiles localizadas a campo más bajo y a campo más alto respecto de la señal principal de $\Delta M_S = \pm 1$, como se ilustra en la Figura 1.2.6 y 1.1.7. Estas señales pueden asignarse a transiciones prohibidas desde el estado singlete de un dímero de cobre(II) magnéticamente acoplado hasta las componentes de $M_S = \pm 1$ del estado triplete^(26,40) tal y como se muestra en la Figura 1.2.8.

Las transiciones singlete-triplete se han observado en muy pocos casos, ya que están restringidas a los dímeros en los que $|2J|$ es del orden de la energía de la radiación de microondas utilizada en los experimentos de r.s.e. (0.3 cm^{-1} en banda X). En estos casos, la técnica de r.s.e. proporciona una buena oportunidad para la medida del valor absoluto del parámetro J , así como su posible variación con la temperatura.

En efecto, mientras que, en el intervalo de temperaturas de 100 a 500 K, las señales asociadas a las transiciones de $\Delta M_S = \pm 1$ y $\Delta M_S = \pm 2$ permanecen prácticamente inalteradas en su posición, se observa un pronunciado desplazamiento de las dos señales singlete-triplete. Teniendo en cuenta que cada una de estas transiciones debe estar situada a $2|J|/g\beta$ a campo más bajo y campo más alto respecto de la señal principal⁽⁴⁰⁾, hemos calculado la variación de $|J|$ con la temperatura para los cuatro cloranilato complejos y los resultados se reflejan en la Figura 1.2.9.

Entre 450 y 300 K se observa el mismo tipo de comportamiento para los tres dímeros isoestructurales (CA-II, CA-III y CA-IV): un aumento lineal importante (casi un 40%) de $|J|$ cuando se incrementa la temperatura. Sin embargo, mientras que las pendientes de esta variación son muy similares en los complejos CA-II y CA-III, en el complejo CA-IV, la pendiente en esta zona es un poco más suave y, alrededor de 275 K, el valor de $|J|$ llega a un mínimo para después aumentar con una pendiente más acusada cuando disminuye la temperatura.

Por otra parte, el comportamiento del complejo CA-I es diferente de los anteriores: el valor de $|J|$ aumenta ligeramente ($\approx 20\%$) de forma casi lineal cuando la temperatura disminuye desde 400 a 100 K.

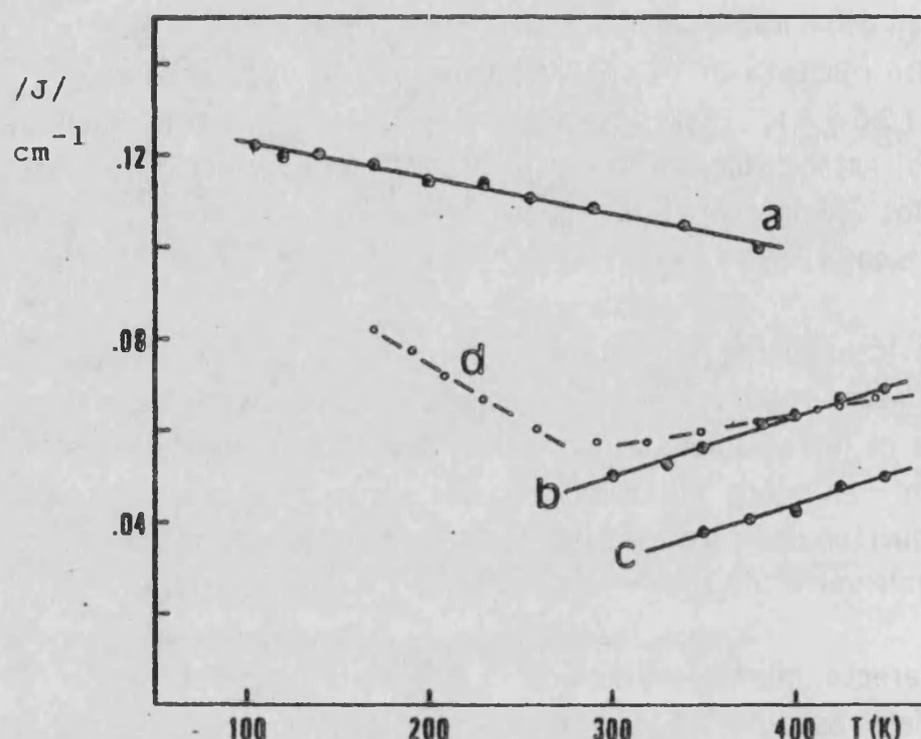


Figura 1.2.9. Variación de $/J/$ con la temperatura en los compuestos CA-I(a), CA-II(b), CA-III(c) y CA-IV(d)

En el caso de acoplamientos débiles, se ha sugerido que los cambios en el valor de J con la temperatura pueden deberse fundamentalmente a efectos reticulares (contracción de la red)⁽²⁶⁾. Por tanto, no es sorprendente, si tenemos en cuenta las diferentes conformaciones moleculares presentes en estos complejos, que se observe un modo de variación de $/J/$ con la temperatura distinto. En este sentido, el comportamiento casi paralelo observado en los complejos CA-II, III y IV (al menos en el rango de temperaturas 450-300 K) hace pensar en cambios dimensionales (topológicos) análogos en el seno de la entidad dímica $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{CA}]^{2+}$, donde el acoplamiento magnético se propaga a través del ligando CA. Por otra parte, si expresamos el valor de J como suma de un término independiente de la temperatura (J_0) y un término variable con la temperatura (J_T), es de esperar que, en sistemas moleculares similares entre sí, el término J_T proporcione una estimación de los efectos reticulares. En nuestro caso, la pronunciada variación de $/J/$ con la temperatura se debe al pequeño valor absoluto de la

magnitud J_0 , que puede llegar a ser comparable con J_T .

Mecanismos de intercambio magnético.

En contraste con los complejos CA-II, CA-III, CA-IV y OX-I, donde las interacciones magnéticas se propagan a través de los ligandos puente CA u OX, respectivamente, la disposición "pseudo-dímera" encontrada en el complejo CA-I puede dar lugar a tres caminos de canje distintos que permitirían explicar el comportamiento magnético observado:

i) acoplamiento dipolar "a través del espacio"

ii) supercanje a través de una superposición (interacción) de las nubes π de los anillos aromáticos del terpy en dos unidades $\text{Cu}(\text{terpy})\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ adyacentes, y

iii) supercanje a través de un puente complejo más extendido formado por dos aniones CA conectados entre sí por enlaces de hidrógeno procedentes de las dos moléculas de agua.

Vamos a discutir brevemente estas tres posibilidades. Si tenemos en cuenta que la distancia mínima entre dos átomos de cobre es de 5.648 Å, la interacción puramente dipolar podría ser descartada en principio, ya que, al depender de r^{-3} (siendo r la distancia entre spines), daría lugar a interacciones inferiores (en valor absoluto) a 10^{-2} cm^{-1} , frente a la encontrada en nuestro caso de 0.1 cm^{-1} (diez veces mayor). Sin embargo, en un trabajo reciente, Kahn⁽⁴¹⁾ ha propuesto interacciones *interdiméricas* del orden de $J = -1.4 \text{ cm}^{-1}$ para justificar el comportamiento magnético del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{pmedien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tp})(\text{ClO}_4)_2]$, aunque esta es una explicación bastante discutible. Su razonamiento se basa en el hecho de que en el compuesto homólogo $[\text{Cu}_2(\text{petdien})_2(\text{tp})(\text{ClO}_4)_2]$ el valor de J es prácticamente cero, mientras que, según el modelo de solapamiento entre los orbitales magnéticos, la interacción debería ser mayor que en el caso anterior, donde la geometría de coordinación del ligando puente tp es menos favorable para transmitir la interacción. Por otra parte, las distancias Cu-Cu interdiméricas más cortas son del orden de 7.8 Å en el caso del pmedien y 8.2 Å en el del petdien y, a nuestro juicio, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, esta pequeña diferencia no puede justificar los distintos valores de J

obtenidos. Estos resultados parecen sugerir, más bien, que dicho modelo de solapamiento no es rigurosamente aplicable cuando las interacciones son extremadamente débiles.

El segundo caso supone una interacción "cuasi-directa" a través de dos ligandos terpy paralelos que están separados por una distancia de 3.63 Å, de manera que el par de átomos N-C de un anillo piridina se encuentra directamente encima de otro par N'-C' de un anillo piridina adyacente (ver sección 1.2.2.). Recientemente, Reinen⁽²⁴⁾ ha sugerido un mecanismo de este tipo como explicación al canje observado entre poliedros de Cu(II) orientados de manera diferente en el compuesto Cu(terpy)Cl₂. De este modo, la interacción implicaría un puente piridina-piridina. Para examinar esta posibilidad, hemos llevado a cabo cálculos *ab initio* sobre los orbitales moleculares de dos anillos piridina orientados de manera análoga a como lo están en el cristal. Los resultados preliminares indican que existe una atracción resultante entre ambas moléculas y que el sistema posee un máximo de estabilidad (17 Kjoule mol⁻¹) para una distancia de 3.5 Å, muy cerca de la observada en el cristal. Este resultado sugiere que el apilamiento adoptado por las dos entidades monoméricas puede estar influenciado de alguna manera por esta atracción electrónica ligando-ligando.

Con respecto a la estructura electrónica del par piridina-piridina, los cálculos indican que los HOMOs (situados a -0.29 u.a.) son fundamentalmente de tipo π , con gran contribución de los orbitales pz del carbono. Estos orbitales moleculares son bastante inadecuados para solapar con los orbitales magnéticos del cobre(II), que se dirigen fundamentalmente hacia los orbitales del tipo σ del nitrógeno. De cualquier manera, los orbitales de tipo σ más altos en energía no se encuentran demasiado profundos respecto de los HOMOs (≈ -0.33 u.a.) y podrían resultar adecuados y accesibles para propagar el canje.

El tercer camino alternativo de canje parece bastante razonable, dada la capacidad del ligando CA y de los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua para propagar las interacciones⁽⁴²⁾. Sin embargo, los valores de $|J|$ observados son significativamente mayores que los esperados para un camino de canje que supone una distancia aproximada de 18 Å. En este sentido, Coffman y Buettner⁽⁴³⁾ han propuesto y determinado de manera experimental una función para el supercanje de largo alcance (tanto ferro como antiferromagnético), que establece las interacciones límite para una distancia

determinada. De acuerdo con esta función⁽⁴³⁾, es de esperar una distancia de interacción no superior a 9-10 Å para el valor de J observado. En otras palabras, para distancias del orden de 17-18 Å se esperan valores de /J/ del orden de 10^{-5} - 10^{-6} cm⁻¹. Esta observación supondría una evidencia indirecta de que el mecanismo de canje implique alguna de las otras dos posibilidades apuntadas más arriba (que suponen distancias de canje de 5.7 y 8 Å, respectivamente). Sin embargo, no debe tomarse como una conclusión puesto que se conocen (y se han descrito) algunas excepciones⁽⁴²⁾ a la regla de Coffman y por tanto se requieren más hechos experimentales para concluir.

Por otra parte, es interesante destacar que cualquiera de los tres mecanismos de canje propuestos está de acuerdo con la evolución térmica de /J/, si suponemos que el aumento observado al disminuir la temperatura se debe fundamentalmente a contracción de la red. El primero, porque la distancia cobre-cobre se reduciría; el segundo, porque aumentarían las interacciones entre los dos ligandos terpy, mientras que, el último, porque la contracción de red llevaría a una reducción de las distancias en los puentes de hidrógeno.

Se ha detectado un aumento de /J/ al disminuir la temperatura, similar a nuestro caso, en los dímeros (de esfera externa) por puentes de hidrógeno $[\text{Cu}_2(\text{tren})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (L=SCN o NCO)⁽⁴⁰⁾. En tales casos, la dependencia de las interacciones magnéticas, propagadas a través de los puentes de hidrógeno, con la temperatura se han atribuido a la capacidad que posee este tipo de enlaces para absorber en gran parte los cambios estructurales originados por contracción de la red. En nuestro caso, la evolución observada puede tener también contribuciones de las modificaciones en los enlaces de coordinación del anion cloranilato.

Finalmente, comparemos el rango de interacciones observado en los complejos estudiados (ver Tabla I.2.5). En el caso de las entidades dimeras $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{L}]^{2+}$ (L= CA, DHBQ, OX) la geometría del ión es desfavorable para transmitir el acoplamiento de canje⁽⁴⁴⁾. Así, en el caso ideal de un entorno de coordinación del cobre(II) con geometría de PBC regular la constante de acoplamiento J sería estrictamente cero⁽⁴⁵⁾ puesto que los orbitales magnéticos, del tipo x^2-y^2 , estarían localizados en los planos basales. En los compuestos en estudio, como ocurre normalmente, el entorno de coordinación del cobre(II) exhibe cierto carácter BPT u octaédrico. Como consecuencia, los orbitales magnéticos adquieren cierta contribución de tipo z^2 , con una

deslocalización resultante sobre la posición apical (eje z) que permite un acoplamiento débil.

Deben considerarse varios factores, tales como la naturaleza del ligando puente y la geometría de coordinación alrededor del cobre(II), para comprender las diferencias en las interacciones de canje encontradas. El hecho de que las interacciones sean más débiles en el caso de los compuestos con CA y DHBQ en comparación con el oxalato reflejan el cambio del ligando puente y provienen de una mayor interacción de los orbitales adecuados del anión oxalato⁽²⁶⁾, que se encuentran más altos en energía, con los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del metal. Por otra parte, las diferencias en las interacciones de canje en los dímeros de CA se pueden relacionar con la capacidad del correspondiente contraión (ClO_4 , BF_4 o PF_6) para semicoordinar al cobre(II) y dar lugar a un entorno pseudo-octaédrico. Esta semicoordinación afecta de alguna manera las energías de los orbitales d, y desplaza, en particular, los orbitales d_{z^2} hacia energías más altas. De tal manera que, cuanto mayor sea la capacidad del contraión para ocupar la sexta posición de coordinación (en primera aproximación, cuanto menor sea el tamaño), menor será la diferencia de energía entre los orbitales z^2 y x^2-y^2 . En este sentido, un aumento de la contribución del tipo z^2 al orbital magnético debe proporcionar un aumento del acoplamiento antiferromagnético. De acuerdo con este argumento, el mayor valor de $|J|$ en el caso de las sales de ClO_4 y BF_4 respecto a la de PF_6 estaría de acuerdo con el menor tamaño de los primeros (semejantes entre sí) si consideramos un valor negativo para J (acoplamiento antiferromagnético).

Sin embargo, el complejo CA-I exhibe unas interacciones más fuertes que los dímeros de CA. Si suponemos el camino de supercanje a través del CA y las moléculas de agua este resultado es sorprendente, debido a la complejidad y extensión del entramado puente, y puede constituir una evidencia indirecta a favor del camino de canje a través de las interacciones piridina-piridina.

Un factor que favorece en este caso las interacciones de canje, supuesto que se propagan a través del puente $\text{CA}-(\text{H}_2\text{O})_2\text{-CA}$, es la diferente geometría del entorno de coordinación del cobre(II) respecto a los dímeros. Como se vió en la sección 1.2.2., en este complejo la geometría adquiere cierto carácter de BPT debido al inusual modo de coordinación del anión CA. De esta manera, la contribución del orbital d_{z^2} al estado fundamental se hace importante y por tanto los orbitales magnéticos en el fragmento $\text{Cu}(\text{terpy})\text{CA}$ están

deslocalizados de manera más apropiada en ambos lados del puente.

Aunque a partir de las medidas de r.s.e. no podemos establecer el signo de J , podemos proponer alguna explicación a los diferentes tipos de variación de $|J|$ con la temperatura, asociados a las distintas pendientes de las rectas representadas en la Figura 1.2.8. Más arriba se ha propuesto una hipótesis para explicar el paralelismo encontrado (al menos en el rango 300-450 K) en el comportamiento de los complejos dímeros. El cambio de pendiente en el caso del compuesto CA-IV puede sugerir una inversión del signo de J ⁽⁴⁶⁾, aunque la existencia de un valor residual (J mínimo diferente de cero) podría estar en contra de esta suposición. Otra explicación del comportamiento peculiar de este compuesto podría ser la existencia de un cambio de fase a temperaturas relativamente altas (250-280 K). En efecto, en un experimento reciente de calorimetría diferencial realizado sobre este complejo se observa la presencia de una absorción de calor ($\Delta H = 346 \text{ joule mol}^{-1}$) correspondiente a un cambio de fase alrededor de $-49 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que confirma la anterior hipótesis. La diferencia entre esta última temperatura y la correspondiente al mínimo de $|J|$ encontrado en las experiencias de r.s.e. puede tener su origen en el carácter dinámico de la calorimetría diferencial (variación continua del flujo de calor) frente a la medida estática de la temperatura en los experimentos de r.s.e., donde, por otra parte, la exactitud de la misma es menor.

No obstante, si consideramos que el valor de J resultante se debe a la suma de dos contribuciones de distinto signo que varían de forma diferente con la temperatura, cualquiera de las líneas representadas en la Figura 1.2.8 podría explicarse correctamente. Sin embargo, continuaríamos sin poder establecer sin ambigüedad si un signo diferente de la pendiente de las rectas supone distinto signo del parámetro J .



1.3. Estudio de los complejos $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCR})]\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$; R= H, Me, Et; X= PF_6 , ClO_4 .

1.3.1. Preparación de los complejos.

$[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$ (A). Se mezclaron disoluciones de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.061g, 0.2 mmol) en agua (4 cm^3), terpy (0.046 g, 0.2 mmol) en acetona (4 cm^3) y NaOOCH (0.027 g, 0.4 mmol) en agua (2 cm^3), por este orden y con agitación. La disolución azul resultante se filtró y sobre el filtrado se añadió, con agitación, una disolución de $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.112 g, 0.8 mmol) en agua (4 cm^3). La disolución final se dejó en reposo a temperatura ambiente y se obtuvieron cristales azules prismáticos, al cabo de varias horas. Los cristales se separaron por filtración, se lavaron con pequeños volúmenes de agua y acetona frías y se guardaron en un desecador sobre gel de sílice. El análisis elemental está de acuerdo con la fórmula empírica $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClCuN}_3\text{O}_7$ (teórico, C, 41.8; H, 3.1; N, 9.2%; encontrado, C, 42.2; H, 3.1; N, 9.1%).

$[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ (B). Este complejo, de color azul, se preparó como se ha descrito para el complejo (A) utilizando KPF_6 en lugar de $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (teórico para $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{PF}_6\text{CuN}_3\text{O}_3$, C, 38.1; H, 2.8; N, 8.3%; encontrado, C, 38.1; H, 2.5; N, 8.3%).

$[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCMe})]_2(\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C). Sobre una disolución de $\text{Cu}(\text{OOCMe})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.040 g, 0.2 mmol) en agua (3 cm^3) se añadió, con agitación, otra que contenía terpy (0.046 g, 0.2 mmol) en acetona (3 cm^3). Una vez filtrada la disolución azul resultante, se añadió, con agitación, $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.112 g, 0.8 mmol) disuelto en agua (4 cm^3) y la disolución final se dejó reposar a temperatura ambiente. Los cristales verde-azulados de forma acicular que aparecieron al cabo de varias horas se separaron, lavaron y guardaron como anteriormente (teórico para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClCuN}_3\text{O}_7$, C, 43.1; H, 3.4; N, 8.9%; encontrado, C, 43.2; H, 3.3; N, 8.8%).

$[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCMe})]_2(\text{PF}_6)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D). Se obtuvieron cristales, en forma de agujas de color verde azulado, de este complejo de manera análoga a (C), pero utilizando KPF_6 en lugar de $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (teórico para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{PF}_6\text{CuN}_3\text{O}_3$, C, 39.4; H, 3.1; N, 8.1%; encontrado, C, 39.6; H, 3.1; N, 8.0%).

[Cu(terpy)(OOCeT)]₂(ClO₄)₂ (E). Este complejo anhidro se preparó de una forma similar a la descrita para **(A)** pero se utilizó HOOCeT en lugar de NaOOCH y se ajustó el pH de la disolución final a 7 con NaOH acuoso. La disolución azul resultante se dejó reposar a 60 °C en una estufa de temperatura controlada (con un error de ±1 °C). Después de varias horas, aparecieron cristales aciculares de color verde azulado que se separaron de la disolución por filtración y se trataron como en los apartados anteriores (teórico para C₁₈H₁₆ClCuN₃O₆, C, 46.1; H, 3.4; N, 9.0%; encontrado, C, 46.3; H, 3.3; N, 9.0%).

[Cu(terpy)(OOCeT)]₂(PF₆)₂·2H₂O (F). Se obtuvieron agujas verde azuladas de este complejo de la misma forma que **(E)** pero se utilizó KPF₆ en lugar de NaClO₄·H₂O y se dejó reposar la disolución final a temperatura ambiente (teórico para C₁₈H₁₈PF₆CuN₃O₃, C, 40.6; H, 3.4; N, 7.9%; encontrado, C, 40.8; H, 3.3; N, 7.9%).

1.3.2. Estudio espectroscópico. Estudio cristalográfico del complejo [Cu(terpy)(OOCH)(OH₂)](ClO₄).

Las fórmulas moleculares de los complejos estudiados en esta sección se han escrito teniendo en cuenta toda la información estructural disponible hasta el momento⁽⁴⁷⁾ (ver más abajo). Excepto en el complejo **(A)**, la deshidratación térmica del resto de los complejos es un proceso endotérmico que ocurre en una sola etapa. En el caso de **(A)**, este paso parece más complicado y la curva ATD muestra una componente exotérmica. El incremento de peso total asociado a esta etapa se ajusta bien a la pérdida de un mol de CO₂, junto con la de un mol de H₂O, por mol de compuesto, mientras que la temperatura a la que se observa el pico en la curva ATD es relativamente alta (ver Tabla 1.3.1).

La asignación de las bandas más relevantes de los espectros i.r. de los complejos estudiados se refleja en la Tabla 1.3.1. Las bandas debidas al ligando terpy y a los contraiones no se discutirán aquí, pero sí hay que notar que en ningún caso se aprecia desdoblamiento de las bandas propias de los grupos ClO₄⁻ y PF₆⁻. De este hecho podemos concluir que, en principio, ambos aniones actúan como no coordinantes⁽⁴⁸⁾.

Tabla I.3.1. Datos espectroscópicos (i.r., UV- γ) y térmicos de los complejos.

Compuesto	I.r. (cm^{-1})			Espectro electrónico (cm^{-1})		Temperatura ^a dehidratación ($^{\circ}\text{C}$)	
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{Cu-O})$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{máx}}$	
(A)	3410m,a	1600MI	1330m	425d	270	15300	165
(B)	3410m,a	1600MI	1330m	430d	270	15300	150
(C)	3510-3420m,a	1580MI	1400m	---	180	15300	122
(D)	3600m, 3400m,a	1575MI	1400m	---	175	15300	144
(E)	-----	1580MI	1410m	---	170	15300	----
(F)	3600m, 3400m,a	1580MI	1410m	---	170	15300	148

^a Temperatura del pico endotérmico en la curva ATD.

MI= muy intensa, m= media, d= débil, a= ancha.

A partir de una observación detallada de los datos de la Tabla I.3.1 podemos entresacar las siguientes consideraciones:

1) en los dos complejos que contienen el anión formiato, las bandas asignables a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ están localizadas a 1600 y 1330 cm^{-1} , respectivamente, lo que da lugar a un $\Delta\nu = 270 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, esas mismas bandas aparecen alrededor de 1580 y 1410 cm^{-1} en el espectro de los restantes complejos, con un valor de $\Delta\nu$ aproximado de 170 cm^{-1} .

2) Además, solamente en los espectros de los complejos de formiato se

observa una banda de intensidad débil entre 425 y 430 cm^{-1} , que puede asociarse a vibraciones "stretching" Cu-O(agua) ⁽⁴⁹⁾.

Estos hechos sugieren, en primer lugar, un modo de coordinación diferente de la función carboxilato en los complejos de formiato frente a los demás. Así, los valores de $\Delta\nu$ observados están de acuerdo con la presencia de aniones formiato monodentados y la de acetato o propionato bidentados (es decir, quelados o actuando como puentes -OCO-)⁽⁵⁰⁾. En segundo lugar, si consideramos el carácter anhidro del complejo (E), la ausencia de bandas asignables a vibraciones Cu-O(agua) en los espectros de los complejos (C), (D) y (F) permite deducir que la molécula de agua ocupa una posición de coordinación solamente en los derivados de formiato.

Sin embargo, la observación, en estos últimos casos, de bandas asignables a vibraciones $\nu(\text{O-H})$ con componentes centradas entre 3400 y 3450 cm^{-1} sugiere que las moléculas de agua pueden estar involucradas en puentes de hidrógeno de fuerza media ^(31,32). Este hecho podría explicar que la pérdida de agua de red en los complejos (C), (D) y (F) también requiera temperaturas moderadamente altas (Tabla I.3.1). Adicionalmente, la observación de una banda aguda a 3600 cm^{-1} en los espectros i.r. de los compuestos (D) y (F) parece indicar que existen dos tipos de moléculas de agua que juegan papeles diferentes dentro de la red cristalina.

En los espectros electrónicos de reflectancia difusa de todos los sólidos estudiados se observa una única banda ancha, no resuelta, centrada alrededor de 15300 cm^{-1} . Nuestros resultados previos en sistemas relacionados indican que la rigidez del ligando terpy favorece geometrías del entorno de coordinación del cobre(II) próximas a la piramidal de base cuadrada. Esta consideración es también consistente en el presente caso, y la posición del máximo en la envolvente de absorción está de acuerdo con las observaciones de Hathaway para los cromóforos $[\text{CuN}_3\text{O}_2]$ ^(35,36) de geometría PBC.

En los espectros de r.s.e. sobre muestras policristalinas (banda X) de todos los complejos se observan señales de tipo axial, que permanecen sin cambios aparentes entre temperatura ambiente y 125 K (Figura I.3.1). La forma de las líneas de r.s.e. conduce a valores de $g_{\parallel} = 2.23-2.25 > g_{\perp} = 2.06$ (Tabla I.3.2) y apuntan hacia un estado fundamental orbital del cobre(II) del tipo $d_{x^2-y^2}$, resultado que está de acuerdo con todas las observaciones anteriores.

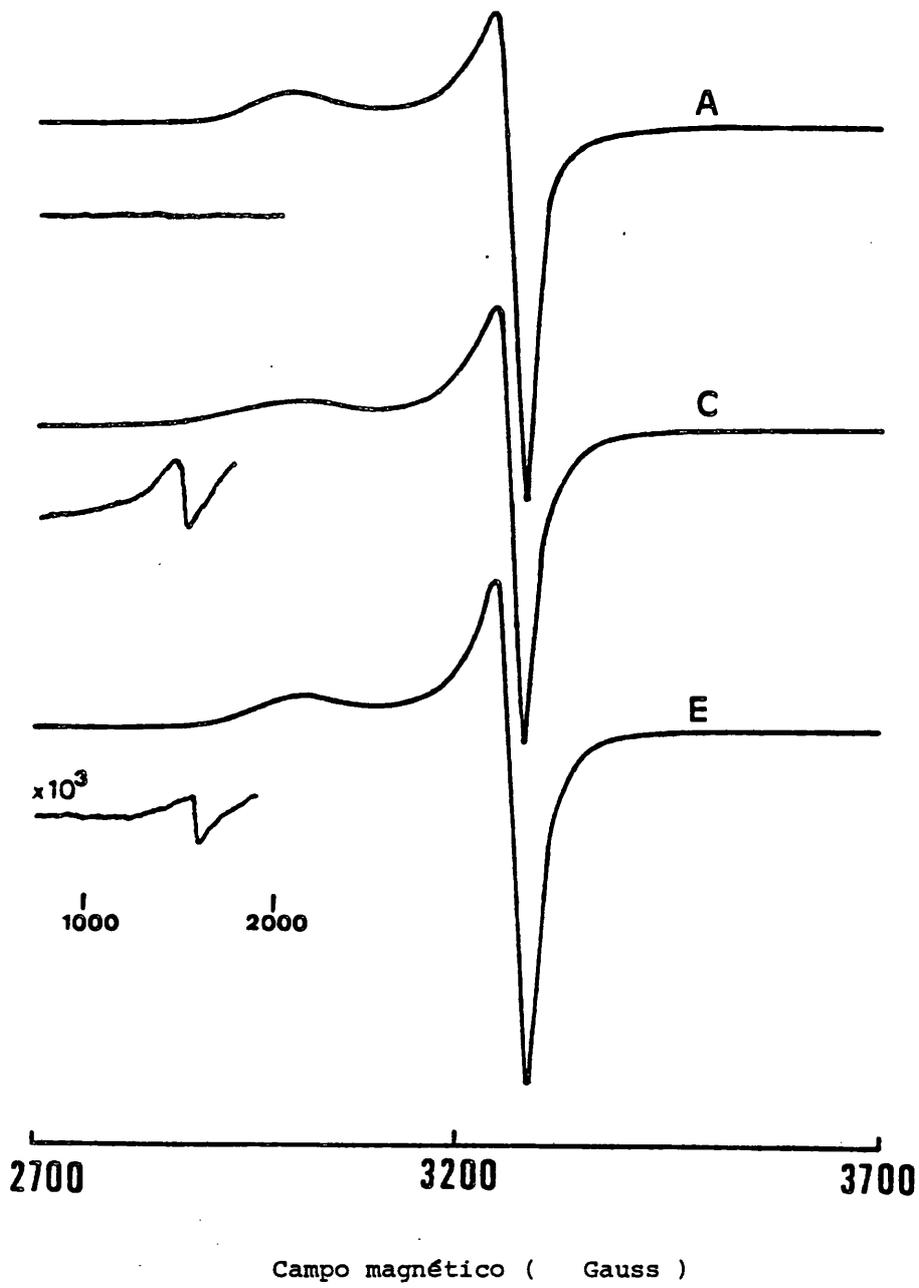


Figura 1.3.1. Espectros de r.s.e. (banda X) sobre muestra policristalina, a temperatura ambiente, de los complejos (A), (C) y (E).

Tabla I.4.2. Parámetros de r.s.e. de los complejos^a.

Compuesto	$g_{ }$	g_{\perp}	$\Delta M_s=2^b$	G
(A)	2.25 (2.25)	2.06 (2.06)	--- ---	4.2 (4.2)
(B)	2.24 (2.24)	2.06 (2.06)	--- ---	4.0 (4.0)
(C)	2.24 (2.23)	2.06 (2.03)	4.2 (4.2)	4.0 (3.8)
(D)	2.23 (2.23)	2.06 (2.06)	4.2 (4.2)	3.8 (3.8)
(E)	2.24 (2.24)	2.06 (2.06)	4.2 (4.2)	4.0 (4.0)
(F)	2.23 (2.23)	2.06 (2.06)	4.2 (4.2)	3.8 (3.8)

^a Los valores entre paréntesis corresponden a 125 K.

^b Valores de g de la transición a "campo mitad".

Además, en los espectros de los complejos de acetato y propionato, se observa la aparición de una nueva señal de intensidad débil a "campo mitad" correspondiente a una transición prohibida de $\Delta M_s = \pm 2$. Esta señal implica una interacción magnética entre dos iones Cu(II) y soporta en gran medida la hipótesis de la presencia de entidades dimeras en los complejos (C)-(F). En este punto, los datos espectroscópicos (i.r., visible y r.s.e.) se hacen coherentes si suponemos una estructura molecular, para estos complejos, similar a la esquematizada en la Figura I.3.2 en la que las entidades $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCR})]^+$ están enlazadas a través de grupos carboxilato bidentados que actúan como puente para dar unidades dimeras, donde el ion Cu(II) se encuentra pentacoordinado. A falta de datos estructurales por difracción de rayos X (los intentos de obtener cristales aptos para ello no han tenido éxito hasta la fecha) se ha supuesto un modo de coordinación "anty-syn" para los grupos carboxilato, como el más probable, sólo con propósitos esquemáticos.

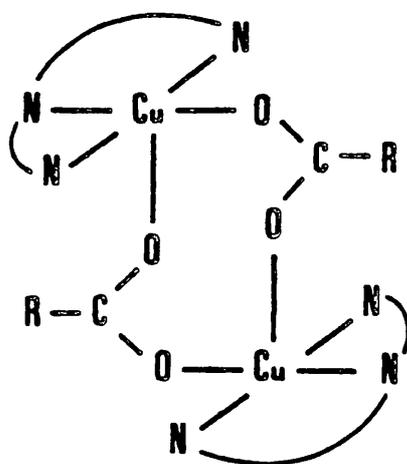


Figura I.3.2. Esquema de la geometría propuesta para las especies dimeras.

Por otra parte, la ausencia de la señal de $\Delta M_S = \pm 2$ en los espectros de r.s.a. de los complejos de formiato se puede relacionar, ahora, con el carácter monodentado de los grupos carboxilato sugerido por los datos de i.r.. Así, se ha descrito con anterioridad⁽⁵¹⁾ que el formiato de cobre(II) y sus aductos son reacios en adoptar la estructura binuclear típica del acetato de cobre(II) monohidrato (que también se ha encontrado en los alcanosatos de cadena más larga). Este comportamiento se ha asociado con la menor capacidad electrodonadora σ del grupo HCOO^- , que conduce, generalmente, a la formación de estructuras poliméricas complejas⁽⁵¹⁾. En nuestro caso, los aniones formiato monodentados pueden dar lugar tanto a especies mononucleares como a polímeras (supuesto un puente mono-oxo). Aunque la probable coordinación de la molécula de agua al cobre (II) sugiere más bien la formulación monómera para estos complejos, la cuestión permanece abierta en esta etapa. Este hecho y la posibilidad de obtención de monocristales del complejo (A) aptos para la determinación estructural por difracción de rayos X nos ha llevado a abordar su resolución.

Estudio cristalográfico del complejo [Cu(terpy)(OOCH)(OH₂)](ClO₄).

Datos cristalográficos. Los cristales prismáticos azules de C₁₆H₁₄ClCuN₃O₇; M=459.3, pertenecen al sistema monoclinico con los siguientes valores de los parámetros: a= 7.341(3), b= 13.919(2), c= 18.081(3) Å, β= 101.68(3)°, V= 1809(1) Å³, grupo espacial P2₁/c, Z= 4, D_c= 1.686 g cm⁻³, F(000)= 932, μ(Mo-Kα)= 14.0 cm⁻¹.

Toma de datos. Resolución de la estructura y refinamiento. Se seleccionó un cristal bien formado de dimensiones 0.14x0.16x0.18 mm y se montó en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4, equipado con un monocromador de grafito. Las dimensiones de la celda unidad se obtuvieron por refinamiento por mínimos cuadrados de 25 reflexiones bien centradas (22° < 2θ < 37°). El grupo espacial P2₁/c se decidió a partir del estudio de las extinciones sistemáticas (0k0, k impar, 00l, l impar, h0l, l impar). El examen de cuatro reflexiones estándar, controladas cada 50 reflexiones, no mostró una disminución apreciable de la intensidad. Se midieron 3444 reflexiones (2° < 2θ < 50°; -8 < h < 8, 0 < k < 16, 0 < l < 21) utilizando la técnica de velocidad variable en ω-2θ, de las que 2397 fueron únicas y con intensidad, I, mayor que 2.5σ(I) y se utilizaron en la determinación de la estructura. Se aplicaron correcciones de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

La posición del cobre y de quince átomos no hidrógenos se determinó por métodos directos aplicando el programa MULTAN 11/84 (52). El resto de los átomos no hidrógenos se localizaron a través de sucesivas síntesis de Fourier. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo con el sistema de programas SHELX76 (53) por mínimos cuadrados con matriz completa y factores de temperatura anisotrópicos. Todos los átomos de hidrógeno se localizaron por síntesis de Fourier de diferencias y se incluyeron en el refinamiento con parámetros térmicos isotrópicos fijados en U= 0.059 Å². El anión perclorato se encuentra desordenado. Un mapa de diferencias calculado en esta etapa reveló cuatro picos relativamente intensos alrededor del átomo de cloro central, una vez posicionados los cuatro átomos de oxígeno. Se introdujo un modelo con ocho posiciones para los átomos de oxígeno y con dos grupos de ocupaciones complementarias. Los átomos de oxígeno con menor factor de ocupación se refinaron de forma isotrópica y se obtuvo un valor de 0.14 para este parámetro. Sin embargo, las ocho posiciones encontradas no están

relacionadas por ninguna operación de simetría. Se ajustaron un total de 237 parámetros y los factores de acuerdo finales fueron $R = 0.044$ y $R_w = 0.051$. La función minimizada fue $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, con $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.01455F_o^2)$ y $\sigma^2(F_o)$ a partir de estadística de cuentas. Los residuos máximos en el mapa final de diferencias fueron menores que $0.60 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, excepto para un pico ($1.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) alrededor del anión perclorato. Los factores de difusión atómica y las correcciones de dispersión anómala para el átomo de cobre se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía (17). Los cálculos geométricos se llevaron a cabo con los programas XANADU (54) y DISTAN (55) y las ilustraciones moleculares se dibujaron con el programa PLUTO (56).

Descripción de la estructura. La Figura 1.3.3 muestra una vista perspectiva del catión $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)]^+$ con la numeración detallada de los átomos y la Figura 1.3.4 muestra una vista esteresocópica de la celda unidad. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se dan en la Tabla 1.3.3. La esfera de coordinación del cobre (II) se puede describir como una pirámide de base cuadrada. Las posiciones basales se encuentran ocupadas por los tres átomos de nitrógeno del ligando terpy y un átomo de oxígeno del anión formiato monodentado [$\text{Cu}-\text{N}(1) = 2.030(4)$, $\text{Cu}-\text{N}(2) = 1.947$, $\text{Cu}-\text{N}(3) = 2.056(4)$, $\text{Cu}-\text{O}(2) = 1.935(3) \text{Å}$], mientras que la posición apical la ocupa el átomo de oxígeno de la molécula de agua [$\text{Cu}-\text{O}(1) = 2.247(3) \text{Å}$]. Los cuatro átomos basales son prácticamente coplanares con una desviación del plano medio no superior a 0.02 Å , mientras que el átomo de cobre(II) se encuentra desplazado 0.15 Å sobre dicho plano. El plano que pasa a través de los átomos Cu, O(1) y O(2) forma un ángulo de 87.9° con el plano medio basal. Por otra parte, el segundo átomo de oxígeno del anion formiato podría considerarse como "semicoordinado" al cobre(II) ya que la distancia entre ambos átomos no es relativamente grande [$\text{Cu}-\text{O}(3) = 2.815(4) \text{ Å}$]. En este sentido, el entorno alrededor del cobre(II) debería ser descrito como un octaedro alargado en uno de sus ejes y fuertemente distorsionado ya que el ángulo O(2)-Cu-O(3) es de tan sólo $51.9(1)^\circ$. Este tipo de coordinación se ha encontrado en otros complejos de cobre(II) con grupos carboxilato, nitro y nitrito(22,23,35,57).

Las distancias y ángulos de enlace en el ligando terpy están de acuerdo con las encontradas en complejos de este ligando descritos con anterioridad(1,9,21-25) y el grupo es prácticamente plano, con una desviación no superior a 0.13 Å . Como se indicó anteriormente, el anión formiato es asimétrico [$\text{C}(16)-\text{O}(2) = 1.266(6)$ y $\text{C}(16)-\text{O}(3) = 1.237(5) \text{ Å}$], como consecuencia

de la polarización de la densidad de carga hacia el el átomo de oxígeno enlazado al metal.

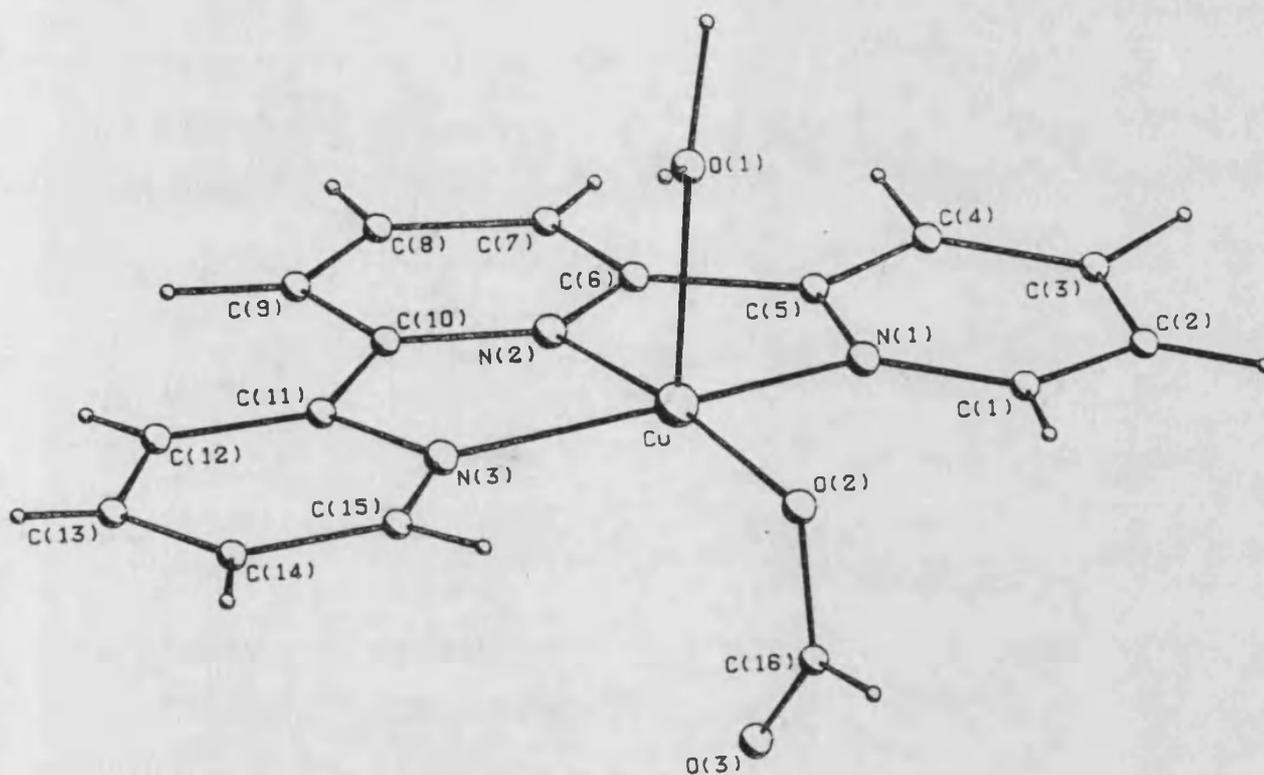


Figura I.3.3. Vista perspectiva del catión $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)]^+$.

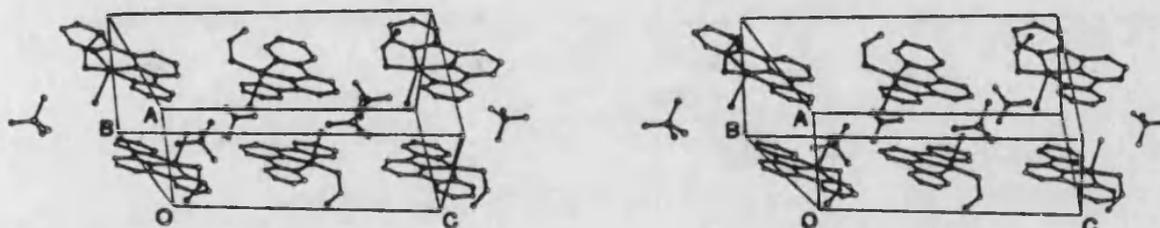


Figura I.3.4. Vista estereoscópica de la celda unidad del compuesto (A).

Tabla I.3.3. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace para el complejo (A). Las desviaciones estandar se dan entre paréntesis.

Distancias			
Cu-O(1)=	2.247(3)	C(16)-O(2)=	1.266(6)
Cu-O(2)=	1.935(3)	C(16)-O(3)=	1.237(5)
Cu-O(3)=	2.815(4)	C(16)-H(160)=	1.020(5)
Cu-N(1)=	2.030(4)	O(1)-H(ψ 1)=	0.81(6)
Cu-N(2)=	1.947(4)	O(1)-H(ψ 2)=	1.18(6)
Cu-N(3)=	2.056(4)	Cl-O (promedio)=	1.380(5)
Ángulos			
O(2)-Cu-O(1)=	88.4(1)	O(3)-Cu-O(1)=	140.0(1)
O(3)-Cu-O(2)=	51.9(1)	N(1)-Cu-O(1)=	97.7(1)
N(1)-Cu-O(2)=	99.9(1)	N(1)-Cu-O(3)=	94.5(1)
N(2)-Cu-O(1)=	99.1(1)	N(2)-Cu-O(2)=	172.4(1)
N(2)-Cu-O(3)=	120.5(1)	N(2)-Cu-N(1)=	80.1(1)
N(3)-Cu-O(1)=	93.3(2)	N(3)-Cu-O(2)=	98.8(1)
N(3)-Cu-O(3)=	88.7(1)	N(3)-Cu-N(1)=	158.5(1)
N(3)-Cu-N(2)=	79.9(2)	O(3)-C(16)-O(2)=	125.5(5)
O(3)-C(16)-H(160)=	133.1(5)	O(2)-C(16)-H(160)=	101.2(4)
H(ψ 1)-O(1)-H(ψ 2)=	102(5)	O-Cl-O(promedio)=	109.1(9)
Puentes de hidrógeno ^a			
O(1)...O(3)'=	2.699(5)	O(1)-H(ψ 2)-O(3)'=	175(5)
O(1)...O(5)=	3.039(6)	O(1)-H(ψ 1)-O(5)=	168(3)

^a O(3)' se obtiene a partir de O(3) con la operación $1+x, y, z$.

La estructura del complejo (Figura 1.3.4) consiste en capas dobles paralelas al plano "bc". Estas capas dobles están construidas con pares de unidades $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCCH}_3)(\text{OH}_2)]^+$ relacionadas por un centro de inversión, mientras que los aniones perclorato ocupan los espacios vacíos entre las capas. El empaquetamiento cristalino se realiza a través de puentes de hidrógeno intermoleculares entre la molécula de agua y el átomo de oxígeno "semicoordinado" del anión formiato $[\text{O}(1)-\text{O}(3)' = 2.699(5) \text{ \AA}, \text{O}(1)-\text{H}(w2)-\text{O}(3)' = 171(5)^\circ]$, dando lugar a cadenas infinitas $\dots\text{H}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{Cu}\dots$ a lo largo de la dirección (100) [el átomo $\text{O}(3)'$ está relacionado con el $\text{O}(3)$ por medio de la traslación $1+x,y,z$]. La molécula de agua también está involucrada en otro puente de hidrógeno de menor intensidad con un átomo de oxígeno del anión perclorato $[\text{O}(1)-\text{O}(5) = 3.039(4) \text{ \AA}, \text{O}(1)-\text{H}(w1)-\text{O}(5) = 168(3)^\circ]$.

Los resultados anteriormente expuestos nos permiten esperar una estructura molecular similar para el complejo homólogo (B). Solamente el esquema de puentes de hidrógeno debe ser diferente, como parece desprenderse de las diferencias encontradas en la etapa de deshidratación.

Finalmente, en lo que se refiere a las interacciones magnéticas, hay que hacer constar que el valor del parámetro $G = g_{\parallel} - 2/g_{\perp} - 2$ está próximo a cuatro (Tabla 1.3.2), incluso en el caso de los complejos dímeros, lo que indica que dichas interacciones deben ser débiles⁽³⁵⁾. Este resultado no es, en principio, sorprendente si la geometría de las especies dímeras es la que proponemos en la Figura 1.3.2. En este caso, el solapamiento efectivo entre los orbitales magnéticos involucrados en la entidad sería muy pobre^(9,10). Además, los grupos carboxilato puente no actúan, en general, como soporte adecuado para la propagación de las interacciones de intercambio, a excepción de cuando su función estructural es "syn-syn", como en el caso del acetato de cobre(II)⁽⁵¹⁾.

1.4. Estudio del complejo $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$. Estructura cristalina, espectroscopía y propiedades magnéticas.

1.4.1. Preparación del complejo.

Sobre una disolución que contenía $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en agua (15 cm^3) se añadió, con agitación, otra de terpy (1 mmol) en acetona (10 cm^3). A la disolución azul resultante se le añadió 0.5 cm^3 de una disolución de NaOH al 5% (\approx 0.6 mmol) y se calentó suavemente para eliminar la mayor parte de la acetona. Posteriormente, la disolución caliente se mantuvo en reposo a una temperatura controlada de 80 °C durante varias horas, al cabo de las cuáles se separaron por filtración unos cristales de color azul oscuro que se lavaron con abundante acetona y se guardaron sobre gel de sílice. Análisis: Calculado para $\text{Cu}_2(\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{11})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{ClO}_4)_3$: Cu, 13.7; C, 38.9; N, 9.1; H, 2.7 %. Encontrado Cu, 13.7; C, 39.0; N, 9.1; H, 2.8.

1.4.2. Espectroscopía i.r., electrónica y de r.s.e.

Además de las bandas propias del ligando terpy y del anion perclorato, en el espectro i.r. del compuesto se observa una banda ancha de intensidad media con un máximo situado alrededor de 3500 cm^{-1} y un hombro a 3600 cm^{-1} . Estas bandas pueden asignarse a las vibraciones "stretching" de los enlaces O-H de la molécula de agua y del grupo hidroxilo puente, respectivamente^(48,58,59). Adicionalmente, también se observa una banda de intensidad débil a 570 cm^{-1} que no aparece en el espectro i.r. de complejos tales como $\text{Cu}(\text{terpy})_2\text{A}_2$ o $\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}_2$ (A= PF_6 , ClO_4 ; X= Cl, Br). La energía de esta banda es demasiado alta para asignarla a las vibraciones Cu-O (tanto de la molécula de agua como del grupo hidroxilo) por lo que podemos asociarla, más bien, a la vibración "wagging" ν_{w} Cu-OH₂ (vibración propia de las moléculas de agua coordinadas)⁽⁴⁹⁾.

En el espectro visible se observa una banda muy ancha centrada alrededor de 16500 cm^{-1} , consistente con los cromóforos CuN_3O_2 (coordinación 4+1+1) presentes en el compuesto.

En el espectro de r.s.e. (banda X) sobre muestras policristalinas a temperatura ambiente se observa una señal isotropa muy ancha y de intensidad

apenas perceptible a la que se superpone otra señal axial, también débil. La observación, a temperatura ambiente, de una señal isótropa ancha y de muy poca intensidad supone la presencia de un acoplamiento antiferromagnético fuerte en el compuesto. En la señal axial ($g_{\parallel} = 2.24$, $g_{\perp} = 2.04$) se observa la presencia de acoplamiento hiperfino (cuatro componentes) con el núcleo del Cu(II), tanto sobre la componente paralela ($A_{\parallel} = 170$ Gauss) como sobre la perpendicular ($A_{\perp} = 13$ Gauss). El hecho de que aparezcan solamente cuatro componentes y el valor de A_{\parallel} confirma que esta señal se debe a la presencia en la muestra de impurezas paramagnéticas mononucleares.

1.4.3. *Estudio cristalográfico.*

1.4.3.1. Datos cristalográficos: Los cristales prismáticos azules de $C_{30}H_{25}Cl_3Cu_2N_6O_{14}$, $M=926.4$, pertenecen al sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, con los siguientes valores de los parámetros, $a= 8.825(5)$, $b= 10.391(12)$, $c= 19.258(8)$ Å, $\alpha= 88.24(2)$, $\beta= 99.27(3)$, $\gamma= 96.63(4)$ °, $V= 1731,1(9)$ Å³, $Z=2$, $D_c= 1.777$ g cm⁻³, $D_{exp}= 1.770$ g cm⁻³, $F(000)= 936$, $\mu(Mo-K\alpha)= 14.9$ cm⁻¹. La densidad experimental se calculó por el método de flotación en mezclas de bromoformo y acetona.

1.4.3.2. Toma de datos, resolución de la estructura y refinamiento. En un primer momento, los valores de los parámetros de la celda unidad y el grupo espacial se obtuvieron a partir de fotografías Weissenberg y sobre cristal oscilante. Se seleccionó un cristal bien formado de $0.13 \times 0.20 \times 0.33$ mm y se montó en un difractómetro Phillips PW1100, equipado con un monocromador de grafito. Las dimensiones de la celda unidad se obtuvieron por refinamiento por mínimos cuadrados de 25 reflexiones bien centradas ($4^\circ < 2\theta < 20^\circ$). El examen de tres reflexiones standard, controladas cada dos horas, no mostró una disminución apreciable de la intensidad. Se midieron 5816 reflexiones ($2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $-9 < h < 9$, $-12 < k < 12$, $0 < l < 18$) utilizando la técnica de velocidad variable en $\omega-2\theta$, de las que 3590 fueron únicas y con intensidad, I , mayor que $2.5\sigma(I)$ y se utilizaron en la determinación de la estructura. Se aplicaron correcciones de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

La posición del cobre y de la mayoría de los átomos no hidrógenos se determinó por métodos directos aplicando el programa MULTAN 11/84⁽⁵²⁾. El resto de los átomos no hidrógenos se localizaron a través de sucesivas síntesis de Fourier. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo con el

sistema de programas SHELX76 (53) por mínimos cuadrados con matriz completa y factores de temperatura anisotrópicos. Todos los átomos de hidrógeno (a excepción de los asociados a la molécula de agua) se localizaron por síntesis de Fourier de diferencias y se incluyeron en el refinamiento final con parámetros térmicos isotrópicos fijados en $U = 0.060 \text{ \AA}^2$. Se ajustaron un total de 353 parámetros y los factores de acuerdo finales fueron $R = 0.051$ y $R_w = 0.052$. La función minimizada fue $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, con $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.001036F_o^2)$ y $\sigma^2(F_o)$ a partir de estadística de cuentas. Los residuos máximos en el mapa final de diferencias fueron menores que 0.7 e\AA^{-3} , excepto un pico (1.19 e\AA^{-3}), situado cerca del C1(2) y el O(10). Los factores de difusión atómica y las correcciones de dispersión anómala para el átomo de cobre se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía⁽¹⁷⁾. Los cálculos geométricos se llevaron a cabo con los programas XANADU (54) y DISTAN (55) y las ilustraciones moleculares se dibujaron con el programa PLUTO (56).

1.4.3.3. Descripción de la estructura. La Figura 1.4.1 muestra una vista perspectiva de la molécula con la numeración detallada de los átomos y la Figura 1.4.2 muestra una vista estereoscópica de la celda unidad. Las distancias y los ángulos de enlace más significativos se dan en la Tabla 1.4.1. La estructura del compuesto está formada por unidades dímeras $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$ que se encuentran enlazadas entre sí por puentes de hidrógeno. Es decir, la molécula de agua interacciona con un átomo de oxígeno (O(7)) de un grupo perclorato, perteneciente a la misma unidad, a través de un puente de hidrógeno sencillo y con dos átomos de oxígeno de un grupo perclorato de una unidad diferente, por un puente de hidrógeno bifurcado (ver Tabla 1.4.1).

Desde el punto de vista de la coordinación del Cu(II), la entidad dímera es asimétrica. La geometría del entorno de coordinación de cada uno de los dos átomos de cobre puede considerarse como octaédrica tetragonalmente alargada. Es decir, el índice de coordinación alrededor de cada átomo de cobre es '4+1+1'. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas, en ambos casos, por los tres átomos de nitrógeno del ligando terpy correspondiente y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo, que actúa como puente entre los dos centros metálicos.

Tabla I.4.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el complejo $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$. Las desviaciones standard se dan entre paréntesis.

Distancias

Cu(1)-N(1)=	2.040(5)	Cu(2)-N(4)=	2.059(6)
Cu(1)-N(2)=	1.923(5)	Cu(2)-N(5)=	1.923(5)
Cu(1)-N(3)=	2.051(5)	Cu(2)-N(6)=	2.042(6)
Cu(1)-O(1)=	1.902(4)	Cu(2)-O(1)=	1.909(4)
Cu(1)-O(2)=	2.424(7)	Cu(2)-O(7)=	2.541(8)
Cu(1)-O(3)=	2.564(7)	Cu(2)-O(11)=	2.821(7)
O(1)-Hw(1)=	0.780(5)	Cl-O(promedio)=	1.41(4)
Cu(1)...Cu(2)=	3.642(1)		

Ángulos

N(1)-Cu(1)-N(2)=	80.3(2)	N(4)-Cu(2)-N(5)=	80.1(2)
N(2)-Cu(1)-N(3)=	78.7(2)	N(5)-Cu(1)-N(6)=	78.7(2)
N(1)-Cu(1)-N(3)=	157.9(2)	N(4)-Cu(2)-N(6)=	159.5(2)
N(2)-Cu(1)-O(1)=	177.7(2)	N(5)-Cu(2)-O(1)=	173.6(2)
O(2)-Cu(1)-O(3)=	169.3(2)	O(7)-Cu(2)-O(11)=	174.8(2)
O(3)-Cu(1)-O(1)=	83.1(2)	O(11)-Cu(2)-N(4)=	92.2(2)
O(3)-Cu(1)-N(1)=	92.3(2)	O(11)-Cu(2)-N(5)=	82.5(2)
O(3)-Cu(1)-N(2)=	96.9(2)	O(11)-Cu(2)-N(6)=	85.1(2)
O(3)-Cu(1)-N(3)=	83.8(2)	O(11)-Cu(2)-O(1)=	91.1(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)=	99.1(2)	O(1)-Cu(2)-N(4)=	102.2(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)=	102.0(2)	O(1)-Cu(2)-N(6)=	98.2(2)
O(2)-Cu(1)-N(1)=	88.4(2)	O(1)-Cu(2)-O(7)=	91.7(2)
O(2)-Cu(1)-N(1)=	83.0(2)	O(7)-Cu(2)-N(4)=	91.4(2)
O(2)-Cu(1)-N(3)=	104.1(2)	O(7)-Cu(2)-N(5)=	94.5(2)
O(2)-Cu(1)-N(2)=	91.8(2)	O(7)-Cu(2)-N(6)=	90.3(2)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)=	145.7(3)	O-Cl-O(promedio)=	109(4)

Puentes de hidrógeno^a

O(2)...O(7)=	2.870(5)	Cu(1)-O(2)-O(7)=	100.2(5)
O(2)...O(11)'=	3.083(6)	Cu(1)-O(2)-O(11)'=	112.9(6)
O(2)...O(13)'=	3.071(6)	Cu(1)-O(2)-O(13)'=	93.0(5)

^a O(11)' y O(13)' se generan a partir de O(11) y O(13) y la operación de simetría $x-1, y, z$.

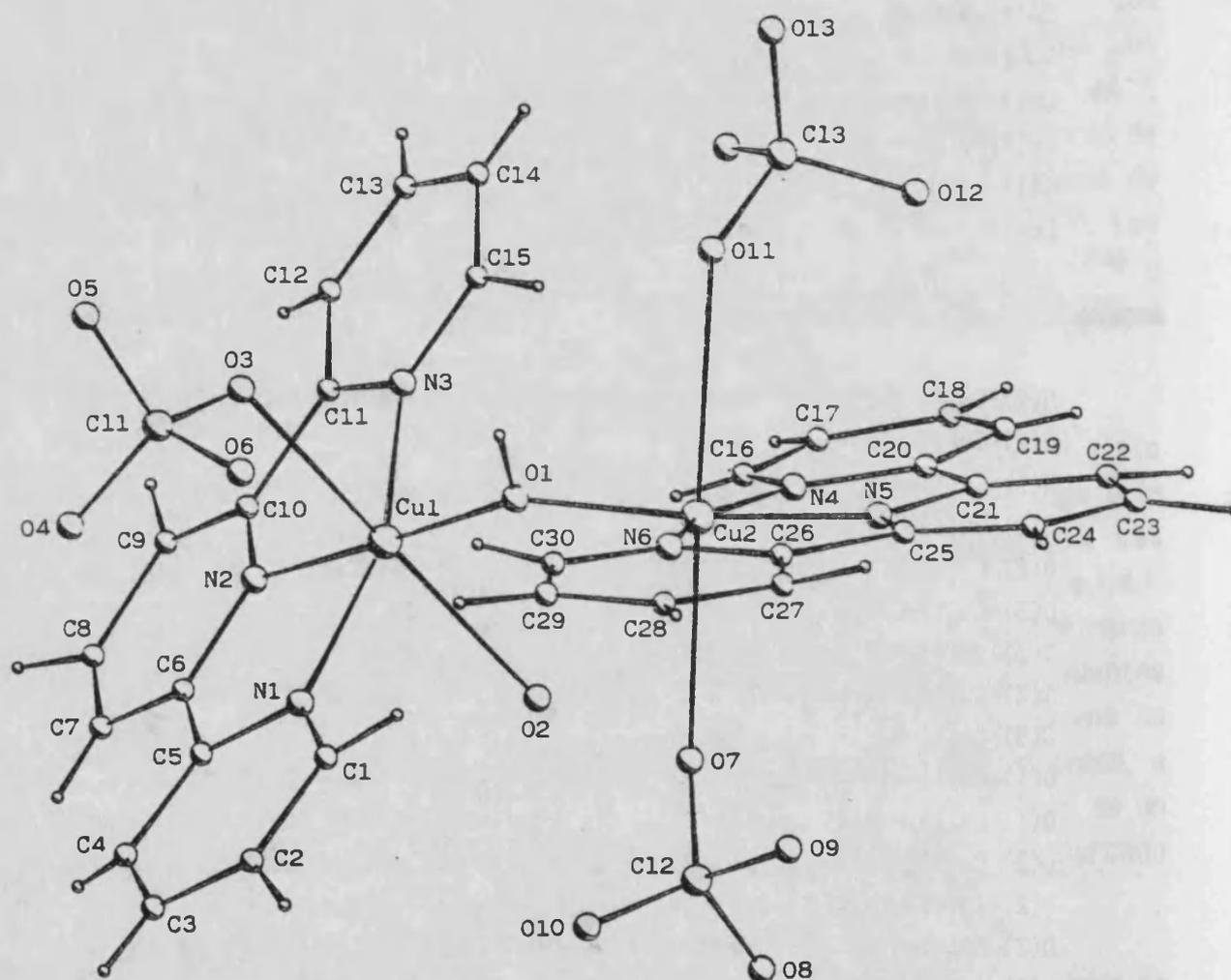


Figura 1.4.1. Vista perspectiva de la molécula $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$ con la numeración de los átomos.

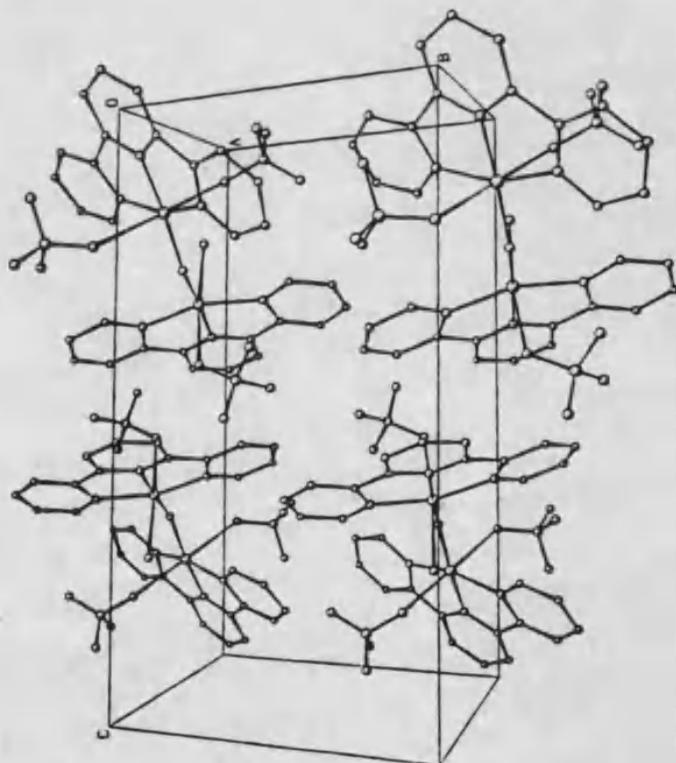
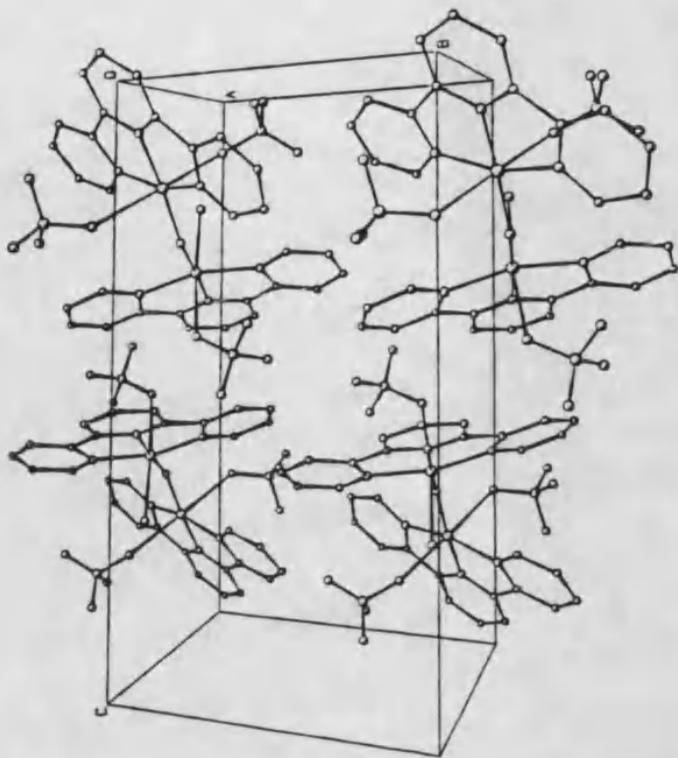


Figura 1.4.2. Vista estereoscópica de la celda unidad en el $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3 \cdot$

Las distancias de enlace Cu-N son próximas a 2 Å, de manera semejante a lo observado en los complejos de terpy que hemos visto hasta ahora en secciones anteriores. Las distancias Cu(1,2)-O(1) (1,902 y 1.909 Å, respectivamente) están también de acuerdo con las descritas en la bibliografía para este tipo de compuestos^(8,58). Los cuatro átomos ecuatoriales, en cada caso, son prácticamente coplanares, con una desviación de su plano medio no superior a 0.07 Å (-N(1)N(2)N(3)O(1)-) y 0.05 Å (-N(4)N(5)N(6)O(1)-). Los átomos de cobre se encuentran situados muy cerca de los respectivos planos ecuatoriales, a una distancia de los mismos de 0.06 Å, en ambos casos. Las posiciones apicales las ocupan, en el caso del Cu(1), el átomo de oxígeno de la molécula de agua (O(2)) y un átomo de oxígeno de un grupo perclorato (O(3)) y, en el caso del Cu(2), dos átomos de oxígeno de dos aniones perclorato diferentes (O(7) y O(11)). Aunque, en los dos cromóforos, las distancias cobre-ligando(ecuatorial) son más cortas que las cobre-ligando(axial), existe también una distancia Cu-O(axial) más corta que la otra (ver Tabla I.4.1), por lo que, como hemos dicho anteriormente, el índice de coordinación debe considerarse '4+1+1'. La tetragonalidad⁽³⁵⁾ T resultante en cada esfera de coordinación es 0.80 para el Cu(1) y 0.74 para el Cu(2), es decir el alargamiento de los enlaces apicales respecto de los ecuatoriales es mayor en el entorno de este último.

El ángulo puente Cu(1)-O(1)-Cu(2) es 145.7(4)^o y la distancia Cu(1)-Cu(2) resultante es de 3.642(1)Å.

Los ligandos terpy no son totalmente planos, ya que las desviaciones de los átomos no hidrógenos respecto de sus planos medios llegan a 0.24 Å en el terpy(2) y a 0.14 Å en el terpy(1). Si consideramos cada ligando terpy construido por dos mitades simétricas respecto de los ejes N(2)-C(8) en un caso y N(5)-C(23) en el otro, las desviaciones de estas porciones respecto de sus planos medios disminuyen considerablemente (no superan 0.09 Å, excepto el N(2) que se aleja 0.12 Å de una de las mitades). Estas porciones forman ángulos diedros entre sí de 5.2^o en el terpy(1) y 9.6^o en el terpy(2). Por otra parte, los planos medios de cada terpy forman entre sí un ángulo de 129.9^o, mientras que los planos definidos por los átomos N(1)N(2)N(3)Cu(1)O(1) y N(4)N(5)N(6)Cu(2)O(1) definen un ángulo de 127.3^o. Este hecho debe tener su origen en las repulsiones estéricas de los dos anillos piridina extremos de cada uno de los ligandos terpy.

Los grupos perclorato no están, en ningún caso, muy distorsionados respecto de su geometría regular tetraédrica y los ángulos y distancias de enlace están en el rango esperado para este anión (Cl-O(promedio)= 1.41(4) Å, O-Cl-O (promedio)= 109(4) °).

1.4.4. Propiedades magnéticas.

Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas de 5 a 300 K. En la Figura 1.4.3 se ha representado la variación de la susceptibilidad magnética por mol de dímero de Cu(II) (corregida del diamagnetismo de los ligandos y del TIP), χ_m , frente a la temperatura.

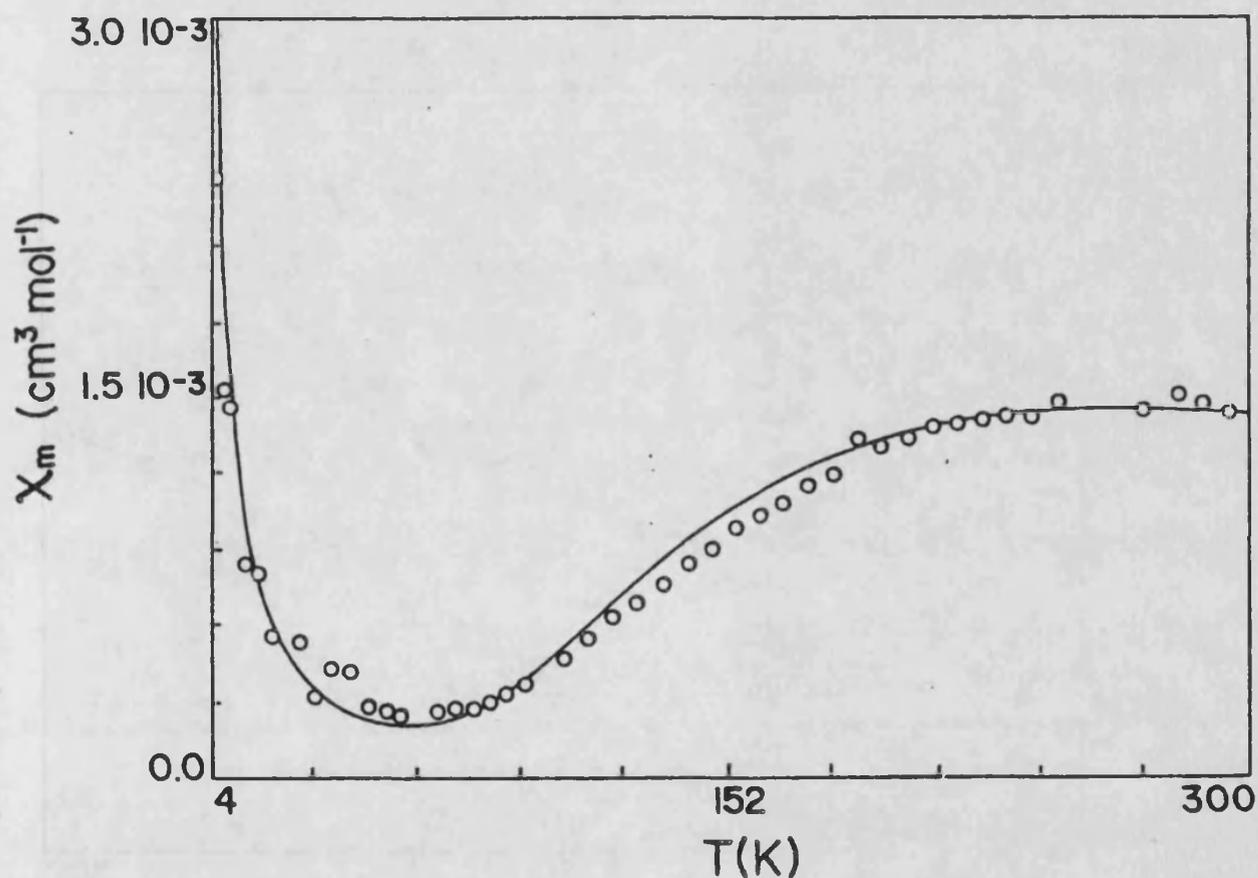


Figura 1.4.3. Variación de la susceptibilidad molar frente a la temperatura en el $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$. La línea continúa representa el mejor ajuste teórico obtenido (ver texto).

El momento magnético efectivo a temperatura ambiente, 1.33 MB, es bastante menor que el esperado para un ion Cu(II) magnéticamente diluido (≈ 1.9 MB), incluso menor que el momento magnético debido "sólo al spin" (1.73 MB), y disminuye hasta 0.25 MB a 5 K (Figura 1.4.4). Este hecho indica la presencia de un acoplamiento antiferromagnético fuerte entre los centros de Cu(II).

El brusco aumento de χ_m que se observa a temperaturas menores de 20 K se debe a la presencia en la muestra de una pequeña cantidad de impurezas paramagnéticas mononucleares, como ya se apuntó al comentar el espectro de r.s.e. Este hecho es de particular importancia en los compuestos en los que los iones Cu(II) interactúan fuertemente de manera antiferromagnética, ya que a temperaturas muy bajas, la contribución de estas impurezas a la susceptibilidad total de la muestra es la más importante.

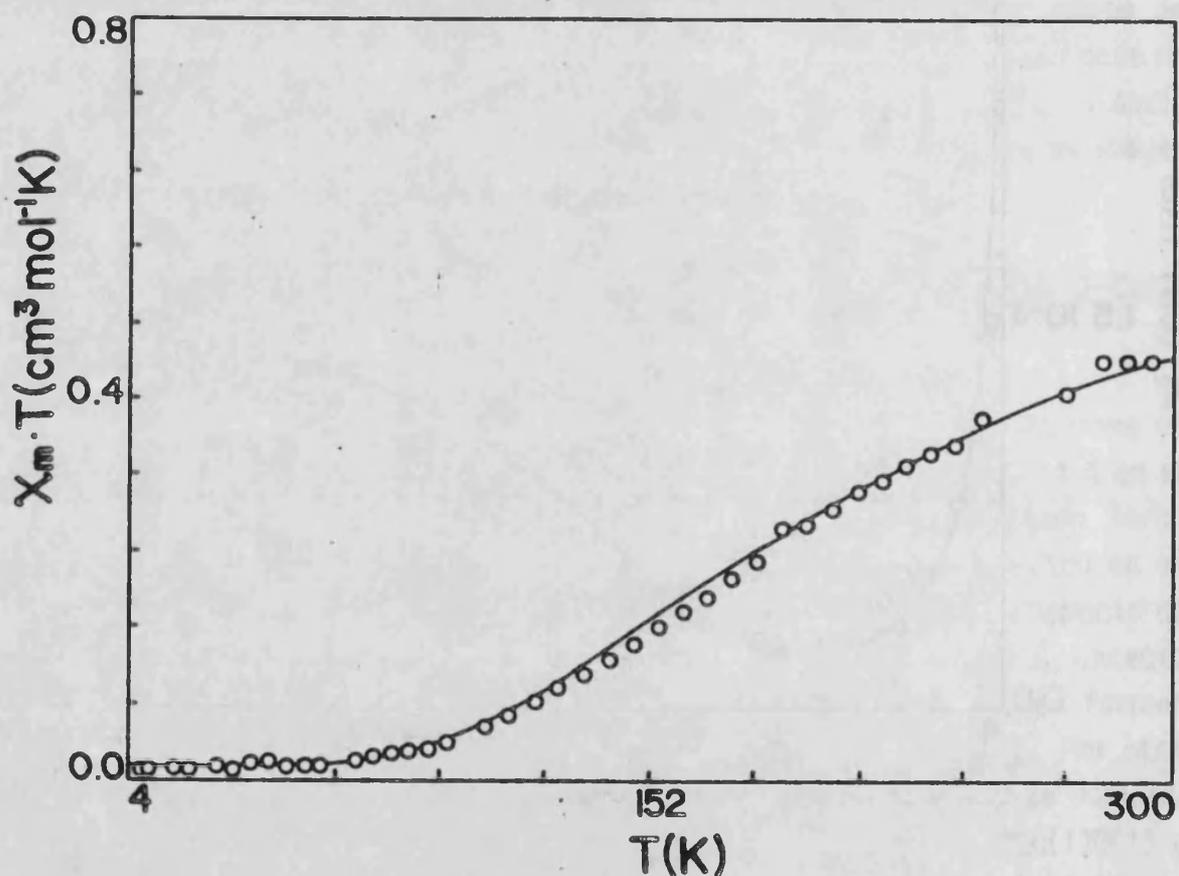


Figura 1.4.4. Variación del producto $\chi_m \cdot T$ con la temperatura en el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$.

Los datos experimentales se han ajustado a la fórmula:

$$\chi_m = N\beta^2 g^2 / 2KT \{ [4(1 - \rho) / 3 + \exp(-2J/KT)] + \rho \}$$

donde los símbolos poseen los significados usuales y ρ es la proporción de impureza paramagnética (que se supone de igual peso molecular que la entidad dímera y que sigue una ley de Curie) presente en la muestra.

El conjunto de parámetros que proporciona el mejor ajuste es el siguiente:

$$2J = -302.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.07$$

$$\rho = 0.019,$$

con un criterio de acuerdo $R = 6 \times 10^{-3}$. La línea representada en las Figuras 1.4.3 y 1.4.4. es la curva teórica obtenida con estos parámetros.

Hasta la actualidad, tan sólo se ha descrito la estructura molecular de un compuesto que contenga dos iones Cu(II) enlazados únicamente por un sólo grupo OH puente, aunque se ha propuesto en varios más (58-60). En la Tabla 1.4.2 se agrupan los datos magnéticos y estructurales disponibles por el momento en este tipo de compuestos. En ella no se han considerado aquellos complejos de Cu(II) que contienen otros grupos (hasta 3 más) que actúan como puente, además de los μ -hidroxo (para mayor información ver ref. 61).

Como se puede apreciar de la observación de la Tabla 1.4.2, no existen aún suficientes datos magnéticos y estructurales que permitan establecer una correlación magneto-estructural válida. En efecto, de los tres compuestos cuya estructura se ha resuelto, en uno de ellos la geometría del entorno de coordinación del Cu(II) es bipiramidal trigonal, mientras que en los otros dos es octaédrica distorsionada. Además, en el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{OH})](\text{ClO}_4)_3$ puede considerarse que existe un grupo μ -perclorato adicional. Es claro que cualquier correlación magneto-estructural debería tener en cuenta, tanto la geometría de coordinación del Cu(II), que influye en la naturaleza del estado fundamental, como el valor del ángulo puente Cu-O-Cu, que proporciona mayor o menor solapamiento eficaz entre los orbitales magnéticos.

La diferente magnitud del acoplamiento observada en los complejos de bipy o phen frente a los de tren se ha explicado a través de la distinta estructura del catión dinuclear propuesta para estos complejos (Figura 1.4.5). El ligando trípode tren posee una fuerte tendencia a forzar una coordinación BPT alrededor del Cu(II) y deja una posición axial vacante (Figura 1.4.5a). El estado fundamental orbital del Cu(II) en esta geometría es el d_{z^2} , con el eje z alineado a lo largo de la dirección axial (dirección del puente). Por el contrario, los complejos con bipy o phen adoptan la estructura reflejada en la Figura 1.4.5b. En la estructura a, los orbitales d_{z^2} del cobre, uno en cada uno de los centros, están situados de forma muy favorable para solapar directamente de modo σ con la entidad puente. También puede haber acoplamiento antiferromagnético a través de los orbitales σ del puente en los complejos con la estructura b, pero en este caso sería mucho menor ya que el solapamiento no implica el "lóbulo" principal del orbital d_{z^2} . Este hecho explicaría que el acoplamiento encontrado en los complejos de bipy y phen sea menor que los homólogos con tren.

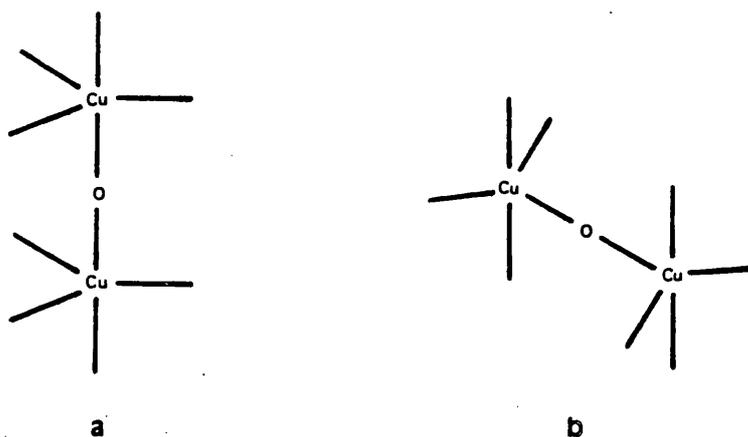


Figura 1.4.5. Esquema de las estructuras de los cationes $[\text{Cu}_2(\text{tren})_2(\text{OH})]^{3+}$ (a) y $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_4(\text{OH})]^{3+}$ (b).

Tabla 1.4.2. Datos magnéticos y estructurales para algunos complejos dímeros de Cu(II) enlazados únicamente por un sólo puente μ -hidroxo.

Compuesto	$-2J(\text{cm}^{-1})$	Cu-O-Cu($^\circ$)	Geometría ^a	Ref.
$[\text{Cu}_2(\text{bipy})_4(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3]$	322	141.6	BPT	58
$[\text{Cu}_2(\text{phen})_4(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3]$	354		BPT ^b	58
$[\text{Cu}_2(\text{tren})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3]$	700		BPT ^b	59
$[\text{Cu}_2(\text{tren})_2(\text{OH})(\text{PF}_6)_3]$	760		BPT ^b	59
$[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3]^c$	400	128.0	OD	60
$[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{ClO}_4)_3]$	303	145.7	OD	esta memoria

^a BPT= bipirramidal trigonal, OD= octaédrica distorsionada.

^b La estructura cristalina de estos compuestos no se ha resuelto.

^c Este compuesto posee un puente μ -perclorato adicional.

En cuanto a los complejos $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)_3]$ (que abreviaremos dien-OH) y $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{ClO}_4)_3]$ (terpy-OH), el estado fundamental de cada uno de los dos iones Cu(II) que forman parte del dímero es de tipo x^2-y^2 , con el eje z orientado de manera prácticamente perpendicular a la dirección del enlace Cu-O(puente). De acuerdo con Hoffmann⁽⁷⁾, en estos casos el estado singlete orbital estaría favorecido al máximo para valores del ángulo Cu-O-Cu (θ) próximos a 180° , mientras que para valores de θ cercanos a 90° , se favorecería el estado triplete. Por tanto, en primera aproximación, cabría esperar que, cuanto más se acercara el ángulo θ a 180° , mayor fuera el orden del acoplamiento antiferromagnético. Sin embargo, en los casos que nos ocupan, esto no ocurre así, ya que el complejo en el que dicho ángulo es mayor (145.7 frente a 128.0°) exhibe un valor de $2J$ menos negativo (-303 frente a -400 cm^{-1}).

Este hecho, aparentemente contradictorio, puede comprenderse si tenemos en cuenta las consideraciones siguientes. Suponiendo que en ambos compuestos la geometría de coordinación del ion Cu(II) está próxima a octaédrica tetragonalmente alargada, el estado fundamental del Cu(II) será, como antes hemos indicado, de tipo x^2-y^2 , pero con cierta contribución del orbital z^2 . Para un valor constante del ángulo θ , cuanto mayor sea la contribución del tipo z^2 al estado fundamental, menor será el acoplamiento antiferromagnético. Si comparamos los ángulos y distancias correspondientes a la esfera de coordinación del cobre, en ambos complejos, podemos comprobar que las longitudes de enlace Cu-O(axial) son más cortas en el complejo terpy-OH que en el dien-OH (en este último caso las tetragonalidades calculadas son 0.77 y 0.71 para el Cu(1) y el Cu(2), respectivamente). Al mismo tiempo, la rigidez del ligando terpy hace que los ángulos N-Cu-N estén más alejados de 90° en el complejo terpy-OH (79°) que en el complejo dien-OH (84°). Ambos hechos sugieren que la contribución del tipo z^2 al estado fundamental del Cu(II) sea más importante en el complejo terpy-OH que en el dien-OH.

Por otra parte, como hemos indicado más arriba, en el complejo dien-OH, uno de los átomos de oxígeno de un grupo perclorato puede considerarse coordinado a los dos átomos de cobre, lo que puede dar lugar a la posibilidad de un camino de canje adicional al μ -OH, cuya contribución no debe ser despreciable.

De todos los comentarios anteriores, podemos concluir que no es, por tanto, sorprendente que el valor de J sea más negativo en el complejo dien-OH que en el terpy-OH. En este sentido, será necesario obtener y caracterizar nuevos complejos que contengan un sólo puente μ -OH para poder reforzar las consideraciones teóricas apuntadas más arriba.

II.5. CONCLUSIONES

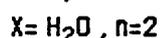
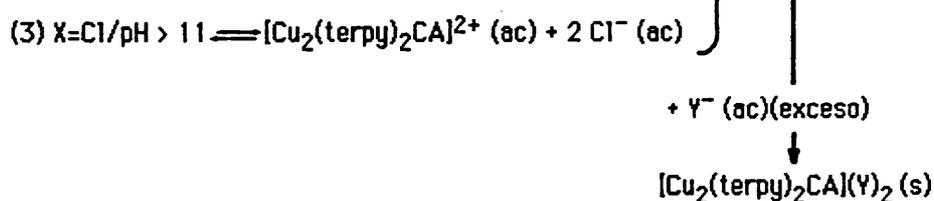
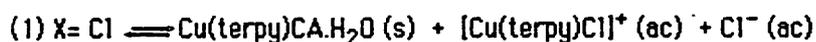
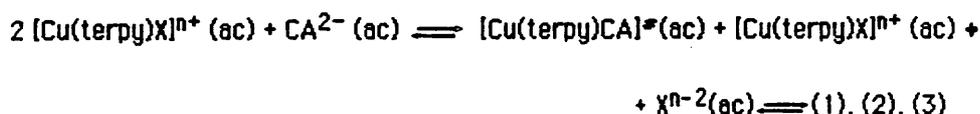
A lo largo del presente capítulo hemos alcanzado uno de nuestros objetivos: obtener fases condensadas basadas en la unidad $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$. Sin embargo, no hemos logrado preparar sistemas monodimensionales, aunque sí hemos aislado y estudiado un conjunto de entidades dinucleares.

El uso conjunto de las técnicas espectroscópicas (i.r., UV-V, r.s.e.) y el análisis del comportamiento magnético del compuesto $\text{Cu}_2(\text{terpy})\text{Cl}_4$ nos ha conducido a proponer que dicho complejo es un sistema construido por dos unidades dimeras independientes: el catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]_2^{2+}$ y el anión $(\text{Cu}_2\text{Cl}_6)^{2-}$. Tal como indicábamos en la Primera Parte de esta memoria, la tendencia a la dimerización, en estado sólido, del catión $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ ha quedado puesta de manifiesto una vez más.

De acuerdo con lo esperado, en la entidad catiónica existe un débil acoplamiento antiferromagnético entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ que se ha explicado en función del pobre solapamiento efectivo entre los orbitales magnéticos implicados en el canje, de manera análoga a lo encontrado en los sistemas homólogos $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{X}]_2(\text{A})_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{A}=\text{PF}_6, \text{ClO}_4$).

Sin embargo, en el $(\text{Cu}_2\text{Cl}_6)^{2-}$ el acoplamiento antiferromagnético entre los iones $\text{Cu}(\text{II})$ es el mayor en valor absoluto ($J = -54.3 \text{ cm}^{-1}$) de todos los descritos hasta el momento en los compuestos basados en la unidad $(\text{CuCl}_3)^-$. A falta de datos estructurales, el conjunto de resultados experimentales nos ha llevado a proponer una geometría del dímero aniónico prácticamente plana, así como un elevado valor del ángulo puente $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$.

La resolución estructural por difracción de rayos X sobre monocristal de los compuestos $\text{Cu}(\text{terpy})\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CA-I) y $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{CA}](\text{PF}_6)_2$ (CA-III) ha mostrado que, en el primero, el anión CA actúa de manera inusual como ligando bidentado terminal, mientras que, en el segundo, sirve de puente entre dos iones cobre(II) de manera bis-bidentada. El control químico del sistema $\text{Cu}(\text{II})$ -terpy-CA nos ha permitido obtener ambos tipos de complejos (monómero y dímero) y las conclusiones sobre este sistema, que han sido luego aplicadas al $\text{Cu}(\text{II})$ -terpy-DHBQ, pueden resumirse en los siguientes equilibrios:



A partir de los resultados espectroscópicos hemos propuesto estructuras similares a CA-I y CA-III para los compuestos homólogos con DHBQ, así como la presencia de un anión oxalato tetradentado (puente) en el catión dímico $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2\text{OX}]^{2+}$.

Las interacciones magnéticas en los cationes dímicos son muy débiles ($|J| < 1 \text{ cm}^{-1}$), lo que se comprende si tenemos en cuenta la geometría encontrada en CA-III y predicha en los demás casos, que es desfavorable para transmitir el canje. Sin embargo, de acuerdo con los datos de la bibliografía, el hecho de que en el derivado de oxalato sean más fuertes que en los derivados de CA o DHBQ se ha justificado por la mayor interacción entre los orbitales adecuados del anión oxalato y de los iones Cu(II): esto es, los orbitales de simetría apropiada de los aniones CA y DHBQ se encuentran más profundos en energía que los del anión oxalato, que se sitúan más próximos a los orbitales del ion Cu(II).

El débil valor del parámetro J en los dímicos que contienen el anión CA

ha hecho posible su determinación, en valor absoluto, y el estudio de su evolución con la temperatura a partir de la posición de las transiciones singlete-triplete observadas en los espectros de r.s.e. Asimismo, la observación de estas señales en el espectro de r.s.e. del "monómero" CA-I nos ha llevado a proponer un mecanismo de "dimerización" que implicaría el solapamiento entre anillos piridina de dos unidades Cu(terpy)CA contiguas, o bien un entramado puente a través de dos aniones CA conectados entre sí por enlaces de hidrógeno procedentes de las moléculas de agua.

La sustitución del haluro en la especie $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ por un anión carboxilato no ha supuesto la obtención de sistemas monodimensionales. La determinación de la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$ indica la presencia de un catión monómero en el que el Cu(II) se encuentra pentacoordinado por los tres átomos de nitrógeno del ligando terpy, el átomo de oxígeno de la molécula de agua y un átomo de oxígeno del anión formiato que actúa de manera monodentada, de acuerdo con las previsiones que habíamos realizado a partir de los resultados espectroscópicos. A falta de datos de difracción de rayos X sobre monocristal, el conjunto de resultados espectroscópicos nos lleva a proponer una estructura similar a la anterior en el complejo $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCH})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$, mientras que es compatible con la presencia de los cationes dímeros $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCR})]_2^{2+}$ en los compuestos $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OOCR})](\text{X})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (R= Me, Et; X= ClO_4 , PF_6). Las interacciones magnéticas deben ser débiles si la geometría de la entidad dímica es la que proponemos en esta memoria.

El estudio estructural del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{terpy})_2(\text{OH})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$ por difracción de rayos X muestra que las unidades Cu(terpy) están unidas por el grupo OH que actúa como único puente entre los dos iones Cu(II). Junto al hecho de que son muy pocos los compuestos que contienen entidades dímeras de Cu(II) en los que el puente entre los centros metálicos es un único grupo OH, la síntesis de este complejo ha supuesto un éxito especial ya que se trata del primer sistema condensado basado en la unidad $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ que exhibe un comportamiento antiferromagnético de considerable magnitud ($2J = -303 \text{ cm}^{-1}$). El elevado valor de $|J|$ se ha racionalizado teniendo en cuenta la topología de la entidad dímica Cu(terpy)-OH-Cu(terpy), que implica un solapamiento efectivo importante entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ (portadores de la densidad de spin) de cada uno de los iones Cu(II) con los correspondientes del grupo OH, que ocupa una posición ecuatorial en el entorno de coordinación

de ambos cationes metálicos.

Sin embargo, la ausencia de un número suficiente de datos magnéticos y estructurales en sistemas del tipo Cu-OH-Cu, no nos permite, por el momento, establecer una correlación magneto-estructural, que deberá tener en cuenta, en todo caso, la geometría de coordinación del ion Cu(II) y el valor del ángulo puente Cu-O-Cu.

1.6. Referencias.

1. T. Rojo. Tesis Doctoral. Univ. de Bilbao, 1981. T. Rojo, J. Darriet, J. M. Dance, D. Beltrán, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 13.
2. D. W. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **21**,93. L. P. Battaglia, A. Bonamartini, G. Marcotrigiano, L. Menaube, G.C. Pellacani, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 148.
3. R. D. Willett, O. Liles, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1666.
4. R. D. Willett en "Magnetostructural Correlations in Exchange-coupled Systems", NATO-ASI Series, R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (eds). Reidel, Dordrecht, Holanda, 1985. p. 389.
5. F. E. Mabs, D. J. Machin, "Magnetism and Transition Metal Complexes". Chapman & Hall. Londres. Inglaterra. 1973.
6. A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* 1978, **31**,11, W. E. Marsh, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**,2679.
7. P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**,4884.
8. V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**,2107.
9. T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltrán-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 285, C. P. Landee, R. E. Greeney, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3771.
10. J. V. Folgado, E. Coronado, D. Beltrán, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 1061.
11. G. Maass, B. Gerstein, R. D. Willett, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 401.
12. G. O'Bannon, R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **53**, 6131.
13. L. W. terHaar, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1022.
14. S. A. Roberts, D. R. Bloomquist, R. D. Willett, H. W. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2603.
15. U. Geiser, R. M. Gaura, R. D. Willett, D. X. West, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 4203.
16. W. Estes, J. R. Wasson, J. W. Hall, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3657.
17. J. S. Valentine, A. J. Silverstein, Z. G. Soos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 97.
18. A. Abragam, B. Bleany, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press: Oxford, 1970.
19. D. T. Cromer, J. T. Waber, "International Tables for X-ray Crystallography". Kynoch Press: Birmingham, Inglaterra, 1974, Vol. IV, p. 72-98.

20. B. A. Frenz, "The Enraf-Nonius CAD4 SDP", H. Schent, R. Olthof-Hazelkamp, H. van Koningsveld, G. G. Bassi, Eds. Delft University Press: Delft, Holanda, 1978.
21. E. Goldschmied, N. C. Stephenson, *Acta Crystallogr.*, 1970, **B26**, 1867.
22. J. M. Savariault, T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Galy, *Comptes Rendu Acad. Sci. France*, 1983, **(11)297**, 895.
23. R. Allmann, S. Kremer, D. Kucharczyk, *Inorg. Chem.*, 1984, **L19**, 85.
24. W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2858.
25. D. L. Kepert, E. S. Kucharski, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 1932.
26. C. G. Pierpont, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2367.
27. J. K. Kouba, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1463.
28. E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 1748.
29. J. Galy, J. J. Bonnet, S. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 1979, **A33**, 383.
30. D. L. Kepert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 612.
31. E. Escrivá, A. Fuertes, J. V. Folgado, E. Martínez-Tamayo, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, *Thermochim. Acta*, 1986, **104**, 223.
32. M. Falk, O. Knop, en "Water: a Comprehensive Treatise" F. Frank Ed., Plenum Press: New York, 1973, vol 2, cap. 2.
33. Y. Nakao, M. Yamazaki, S. Suzuki, W. Mori, A. Nakahara, K. Matsumoto, S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **74**, 159.
34. R. A. Morton, en "Biochemistry of Quinones", R. A. Morton Ed., Academic Press: London, 1965, cap. 2.
35. B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **41**, 423. B. J. Hathaway, *Struct. Bonding*, 1984, **57**, 55, y sus referencias.
36. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy". 2ª Edición. Elsevier: Amsterdam, 1985, p. 568.
37. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London ser A*, 1952, **214**, 451.
38. P. J. Barker, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1980, 969.
39. A. W. Addison, P. J. Burke, K. Henrik, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 60.
40. D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 2929.
41. M. Verdagner, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4291.
42. Ver D. N. Hendrickson en ref. 4, p. 523 y sus referencias.
43. R. E. Coffman, G. R. Buettner, *J. Chem. Phys.*, 1979, **83**, 2387.
44. T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1077.

45. O. Khan, I. Morgestern-Badarau, R. Block, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **108**, 457.
46. J. H. Reibenspies, O. P. Anderson, S. S. Eaton, K. M. More, G. R. Eaton, *Inorg. Chem.*, 1986, **26**, 132.
47. J. V. Folgado, E. Escrivá, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, A. Fuertes, C. Miravittles, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1533.
48. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 4ª Ed. Wiley: Nueva York; 1986, pgs. 130 y 147.
49. J. R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds". Plenum Press: New York, 1971.
50. G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227.
51. R. C. Mehrotra, R. Bohra, "Metal Carboxylates", Academic Press: Nueva York, 1983, y sus refs.
52. P. Main, G. Germain, M. M. Woolfson, MULTAN 11/84. A System of Computer Programs for the Automatic Solutions of Crystals Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. de York, Inglaterra y Louvain, Belgica (1984).
53. G. M. Sheldrick, SHELX76. Program for Crystal Structure Determination. Univ. de Cambridge, Inglaterra (1975).
54. P. Roberts, G. M. Sheldrick, XANADU. Program for Crystallographic Calculations. Univ. de Cambridge, Inglaterra (1975).
55. J. Burzlaff, V. Bohme, M. Gomm, DISTAN. Univ. de Erlangen, República Federal de Alemania (1977).
56. W. D. S. Motherwell, W. Clegg, PLUTO78. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures. Univ. de Cambridge. Inglaterra (1978).
57. A. Fuertes, C. Miravittles, E. Escrivá, E. Coronado, D. Beltrán, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, en prensa.
58. M. S. Haddad, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 384.
59. M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chim. Acta.*, 1978, **28**, L121.
60. M. Julve, M. Verdaguer, comunicación privada.
61. L. K. Thompson, F. W. Harstock, P. Robichaud, A. W. Hanson, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 2755.

CAPITULO II :COMPLEJOS CON TPT

II.1. Síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de los complejos $\text{Cu(TPT)X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{NCO}$ ó N_3) y $[\text{Cu(TPT)X}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$ ó N_3).

II.1.1. Preparación de los complejos.

$\text{Cu(TPT)X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, n = 3$; $\text{X} = \text{Br}, n = 1$). Estos complejos se prepararon por adición de una disolución del ligando (1 mmol) en etanol (15 cm^3) sobre disoluciones de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o CuBr_2 (1 mmol) en agua-etanol 1:1 en volumen (10 cm^3), con agitación. Los sólidos microcristalinos de color verde claro que aparecieron inmediatamente después de la mezcla, se separaron por filtración a vacío, se lavaron con agua-etanol 1:4 en volumen y con éter etílico frío y se guardaron en un desecador sobre gel de sílice.

Cu(TPT)X_2 ($\text{X} = \text{NCO}$ o N_3). Se mezclaron disoluciones de TPT (1 mmol) en etanol (15 cm^3) y $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en agua-etanol 1:1, v:v, (10 cm^3), con agitación. A la disolución verde oscura resultante se le añadió, inmediatamente, una disolución de la sal potásica o sódica del respectivo pseudohaluro (2 mmol) en agua (2 cm^3). En todos los casos, aparecieron rápidamente sólidos microcristalinos de color verde, que se separaron de la disolución y se trataron como en el apartado anterior. Se debe tener un cuidado especial al sintetizar el complejo con $\text{X} = \text{NCO}$, ya que parece que es especialmente lábil frente a la hidrólisis. En este caso, solamente se puede alcanzar la eliminación total de vestigios de producto hidrolizado después de repetidos lavados (a expensas del rendimiento).

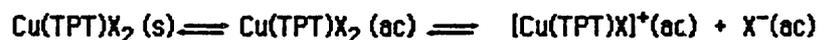
$[\text{Cu(TPT)X}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br). El paso inicial fue análogo a la síntesis de los respectivos monómeros, pero se utilizaron disoluciones apreciablemente más diluidas. Cuando se mezclaron, con agitación, estas disoluciones de cada haluro metálico (1 mmol) en agua-etanol 1:1 (40 cm^3) y del ligando (1 mmol) en etanol (40 cm^3), no se observó precipitación. No obstante, se filtraron las disoluciones resultantes y, a continuación, se les añadió una disolución de KPF_6 (3 mmol) en agua (10 cm^3), con agitación. Inmediatamente, aparecieron sólidos de color verde claro que se trataron como hemos descrito.

$[\text{Cu(TPT)X}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NCS}, n = 0$; $\text{X} = \text{N}_3, n = 2$). Se mezclaron,

con agitación, disoluciones diluidas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en agua-etanol 1:1, v:v, (30 cm^3), el ligando (1 mmol) en etanol (40 cm^3) y KSCN o NaN_3 (1 mmol) en agua (4 cm^3), en esta misma secuencia. Se filtraron las disoluciones verdes resultantes y sobre el filtrado se añadió una disolución de KPF_6 (3 mmol) en agua (10 cm^3), con agitación. Los precipitados verdes microcristalinos que se obtuvieron, se separaron como en apartados anteriores.

II.1.2. Resultados y discusión.

De acuerdo con los resultados de Guillard y Williams⁽¹⁾, la vida media de la especie $[\text{Cu}(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, a un pH= 7 y 298 K, debe ser aproximadamente 2 horas. Para preservar la unidad $[\text{Cu}(\text{TPT})]^{2+}$ de la hidrólisis, hemos guiado nuestros métodos preparativos hacia la formación de especies sólidas que puedan aislarse con rapidez. Por tanto, hemos trabajado en medio agua-etanol y utilizado contraiones coordinantes. Estos aniones, en primer lugar, evitan la formación de especies bis-ligando y, en segundo lugar, conducen a especies neutras poco solubles, que pueden ser aisladas con facilidad. Sin embargo, no hemos eliminado totalmente el agua del proceso de síntesis para minimizar los problemas de solubilidad de algunos reactivos. De este modo, hemos preparado una serie de complejos monómeros que pueden considerarse como intermedios en la síntesis de derivados condensados. Así, el paso desde la especie $\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}_2$ que, en presencia de agua, debe estar probablemente involucrada en el equilibrio⁽²⁾



hacia la especie $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}](\text{A})$ (A= anion no coordinante) debe implicar una reacción metatética en la que :1) uno de los ligandos X es extruido mientras que su carga es compensada por el anión no coordinante A y 2) el anión X que permanece coordinado puede, si tiene capacidad para ello, actuar como puente entre dos (dímeros o cadenas simples) o tres (cadenas tipo escala) centros metálicos.

Como se aprecia en la Tabla II.1.1 los datos analíticos se ajustan bien a las fórmulas moleculares asignadas. Los complejos hidratados pierden las moléculas de agua a temperaturas bastante bajas, lo que sugiere que dichas moléculas no forman parte de la esfera de coordinación del catión metálico.

Tabla II.1.1. Datos analíticos de los complejos.

Compuesto	Color	Encontrado(teórico)%				Tipo de di- fractograma de rayos X	Temperatura de deshidratación (°C).
		Cu	C	N	H		
(1) Cu(TPT)Cl ₂ ·3H ₂ O	verde claro	12.7(12.7)	43.2(43.1)	16.4(16.8)	3.2(3.6)	I	108
(2) Cu(TPT)Br ₂ ·H ₂ O	verde claro	11.5(11.5)	39.5(39.1)	15.2(15.2)	2.4(2.5)	II	73
(3) Cu(TPT)(NCO) ₂	verde claro	13.6(13.8)	52.0(52.2)	24.1(24.4)	2.5(2.6)	III	---
(4) Cu(TPT)(NCS) ₂	verde	12.7(12.9)	48.3(48.8)	22.5(22.8)	2.5(2.4)	III	---
(5) Cu(TPT)(N ₃) ₂	verde oscuro	13.7(13.8)	46.9(47.0)	36.6(36.5)	2.8(2.6)	III	---
(6) [Cu(TPT)Cl] ₂ (PF ₆) ₂ ·2H ₂ O	verde claro	11.2(11.1)	37.6(37.6)	14.3(14.6)	2.3(2.4)	IV	100
(7) [Cu(TPT)Br] ₂ (PF ₆) ₂ ·2H ₂ O	verde claro	10.1(10.3)	34.6(34.9)	13.1(13.6)	2.1(2.3)	IV	100
(8) [Cu(TPT)(NCS)] ₂ (PF ₆) ₂	verde	11.1(11.0)	39.7(39.4)	16.6(16.9)	2.0(2.1)	V	---
(9) [Cu(TPT)(N ₃)] ₂ (PF ₆) ₂ ·2H ₂ O	verde	11.0(10.9)	37.0(37.2)	21.5(21.7)	2.3(2.4)	VI	80

^a Temperatura del pico endotérmico en la curva ATD

Todos los sólidos aislados son polvos cristalinos y de la observación del espectro de difracción de rayos X se desprende, por una parte, la naturaleza isoestructural de los tres monómeros anhidros (pseudohaluros), así como la de los dímeros que contienen los aniones cloruro y bromuro.

Por otra parte, los intentos para obtener dímeros que contengan el anión NCO no han tenido éxito hasta el momento. Además de la tendencia a hidrolizarse comentada más arriba, la menor capacidad relativa del NCO para formar puentes ⁽³⁾ implica una dificultad adicional.

En la Tabla II.1.2 se presenta la asignación de las bandas más relevantes de los espectros i.r. de los complejos estudiados. Las bandas propias del ligando TPT son muy similares a las de los complejos que contienen terpy y no se discutirán aquí. Sin embargo, debe notarse que, en ningún caso aparecen bandas en el intervalo $1700-1720\text{ cm}^{-1}$, que estarían asociadas a la fuerte absorción del grupo imida que está presente en los derivados hidrolizados⁽⁴⁾ (ver sección III).

La forma y posición de las bandas asignables a la vibración $\nu(\text{OH})$, junto con la ausencia de bandas asignables a las vibraciones de los enlaces Cu-O(agua) y, de acuerdo con los datos del análisis térmico gravimétrico, indica que las moléculas de agua deben tener carácter reticular y, en todo caso, deben estar asociadas por puentes de hidrógeno de intensidad moderada a débil⁽⁵⁾. Además, los espectros de los compuestos que contienen PF_6 muestran las bandas características de grupos PF_6 octaédricos ⁽⁶⁾. Esto es, solamente los modos F_{1u} son activos en el i.r. (560 y 845 cm^{-1}) y no están desdoblados. Consecuentemente, podemos concluir que los grupos PF_6 actúan únicamente como contraiones no coordinados.

De acuerdo con la literatura⁽⁷⁻¹⁰⁾, las posiciones de las bandas asignables a las vibraciones $\nu_{as}(X)$, $\nu_s(X)$ y $\delta(X)$ ($X = \text{NCS}$, NCO , ó N_3) indican (Tabla II.1.2) que los tres pseudohaluros actúan, en los complejos ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ y ⁽⁵⁾, como ligandos monodentados terminales, enlazados por el átomo de nitrógeno.

Tabla II.1. 2. Datos espectroscópicos relevantes.

Comp.	I.r.(cm ⁻¹)	$\nu_{as}(X)^a$	$\nu_s(X)^a$	$\delta(X)^a$	$\nu(\text{Cu-N})$	$\nu(\text{Cu-Cl})$	ν_{max} (cm ⁻¹)
(1)	3500I, 3450I, 3390h				360d ^b	325d	12750
(2)	3490I, 3370h				350d ^b		12750
(3)		2200MI, 2165I	1310m	625d, 610d	380d ^c , 360h ^c		12700
(4)		2080MI	805d	475d	350d ^c		12700
(5)		2050MI, 2030h	1310d	620d	380d ^c		13200
(6)	3610m, 3350m,a				375d ^b	330d	14200
(7)	3610m, 3360m,a						14200
(8)		2120MI, 2100I			355d ^c		14200
(9)	3590m, 3360m,a	2050MI, 2030I	1305d	620d	380d ^c		14500

^a X= NCO, NCS, N₃; ^b Cu-N(ligando); ^c Cu-N(ligando) + Cu-N(pseudohaluro).

MI= muy intensa, I= intensa, m= media, d= débil, a= ancha, h= hombro.

Si únicamente consideramos los datos de i.r. , sólo estaría apoyada la hipótesis de la existencia de entidades catiónicas dímeras propuestas en los complejos (6)-(9), en el caso del derivado de tiocianato. En este caso, se observa un desdoblamiento de la banda asignable a la vibración $\nu_{as}(\text{NCS})$, que al mismo tiempo está desplazada hacia valores de mayor energía, en comparación con el complejo monómero (3). Además, ninguna de las vibraciones $\nu_s(\text{NCS})$ y $\delta(\text{NCS})$ son perceptibles en el espectro i.r. del complejo (8). Estos hechos argumentan favorablemente la coordinación simultánea de los dos extremos, N y S, del anión tiocianato, que da lugar a entidades puenteadas del tipo Cu-NCS-Cu (7). En efecto, cuando un grupo NCS actúa como puente "end-to-end", la intensidad de la vibración $\delta(\text{NCS})$ disminuye considerablemente y la $\nu_s(\text{NCS})$ se desplaza hacia energías más bajas (en

nuestro caso, resultará incluida probablemente dentro de las bandas propias del ligando TPT). Por otra parte, en el dímero que contiene el grupo azida, no hay un cambio significativo en la posición de las vibraciones propias del grupo con respecto a la especie monómera. Este hecho es consistente con un modo de coordinación de la azida a través de un sólo átomo de nitrógeno puente⁽⁹⁾. Esto es, el grupo azida debe actuar como puente del tipo "end-on".

En el espectro electrónico de reflectancia difusa de todos los sólidos estudiados se observa una única banda ancha y no resuelta en la región visible (Tabla II.1.2). El máximo de intensidad en la envolvente de absorción se sitúa en el rango de 12700 a 13200 cm^{-1} para los complejos Cu(TPT)X_2 y de 14200 a 14500 cm^{-1} para los complejos $[\text{Cu(TPT)X}]_2(\text{PF}_6)_2$. Ambas series de valores son consistentes con cromóforos de Cu(II) pentacoordinados^(11,12). De acuerdo con nuestros resultados en estudios previos de sistemas relacionados (sección I) y teniendo en cuenta el carácter rígido del ligando TPT, debemos esperar geometrías intermedias entre la piramidal de base cuadrada y la bipiramidal trigonal para ambas familias de cromóforos. Lever ha apuntado que el máximo de intensidad de la banda de absorción se desplaza generalmente hacia energías más bajas cuando la distorsión de un entorno pentacoordinado de Cu(II) procede desde la estructura piramidal de base cuadrada regular hacia la bipiramidal trigonal regular⁽¹²⁾. Esta observación está de acuerdo con el hecho de que los valores de los máximos para los complejos Cu(TPT)X_2 se ajustan bien al rango descrito para estructuras que contienen el cromóforo $[\text{CuN}_3\text{X}_2]$ con una geometría bipiramidal distorsionada. Pero, en cualquier caso, dada la naturaleza del ligando TPT, que originaría un ángulo N1-Cu-N3 cercano a 160° , la simetría local más elevada del Cu(II) sería la C_{2v} . Por el contrario, los valores para los complejos $[\text{Cu(TPT)X}]_2(\text{PF}_6)_2$, que aparecen a energías más altas (pero considerablemente más bajas que las correspondientes a una geometría de coordinación cuadrado plana) indicarían una geometría cercana a la piramidal de base cuadrada: esto es, cromóforos CuN_3X^+ . Aunque el carácter dímero del catión $[\text{Cu(TPT)X}]_2^{2+}$, cuya existencia en estos últimos complejos se ha propuesto anteriormente, no se puede establecer sin ambigüedad a partir de este resultado, es evidente la presencia de interacciones directas, es decir, condensación, entre las entidades $[\text{Cu(TPT)X}]^+$.

Como veremos más adelante, el análisis de los espectros de r.s.e. de las especies condensadas proporciona evidencias adicionales respecto de la

naturaleza dímica de dichas especies. En la Tabla II.1.3 se reflejan los datos de r.s.e. (banda X, temperatura ambiente) de los espectros realizados sobre muestras policristalinas. En todos los espectros se observan señales de tipo axial con dos únicos valores de g resueltos (Figura II.1.1). No se observa acoplamiento hiperfino y los valores de $g_{||}$ (2.22-2.28) son mayores que los de g_{\perp} (2.05-2.07). Solamente en el espectro del complejo Cu(TPT)(NCS)_2 se observa una señal pseudoisótropa (ancha y asimétrica), de modo que únicamente puede determinarse un valor medio de g aproximado en el punto de inflexión. Como generalización, las anchuras pico-a-pico observadas en los espectros de los complejos que contienen cromóforos CuN_3N_2 (60-170 Gauss) son mayores que las correspondientes de los cromóforos CuN_3X_2 (X= Cl o Br) (25-35 Gauss). No obstante, cualquier conclusión basada en esta observación es tentativa, dado el gran número de factores que intervienen cuando se trabaja con muestras policristalinas⁽¹³⁾.

Tabla II.2. 3. Datos de r.s.e. (banda X) sobre polvo policristalino.

Comp.	$g_{ }$	g_{\perp}	G	Anchura señal (Gauss)	Señal a "campo mitad" (valores de g)
(1)	2.280	2.069	4.1	32	
(2)	2.260	2.066	3.9	32	
(3)	2.260	2.069	3.8	133	
(4)	2.12 ^a	2.12 ^a		173	
(5)	2.241 ^b	2.066	3.7	93	
(6)	2.215	2.055	3.9	24	4.2 ^b
(7)	2.224	2.056	4.0	37	4.2 ^b
(8)	2.227	2.063	3.6	59	4.2 ^b
(9)	2.230 ^b	2.065	3.5	160	4.2 ^b

^a Valor de g en el punto de inflexión de la señal, ^b Valores aproximados.

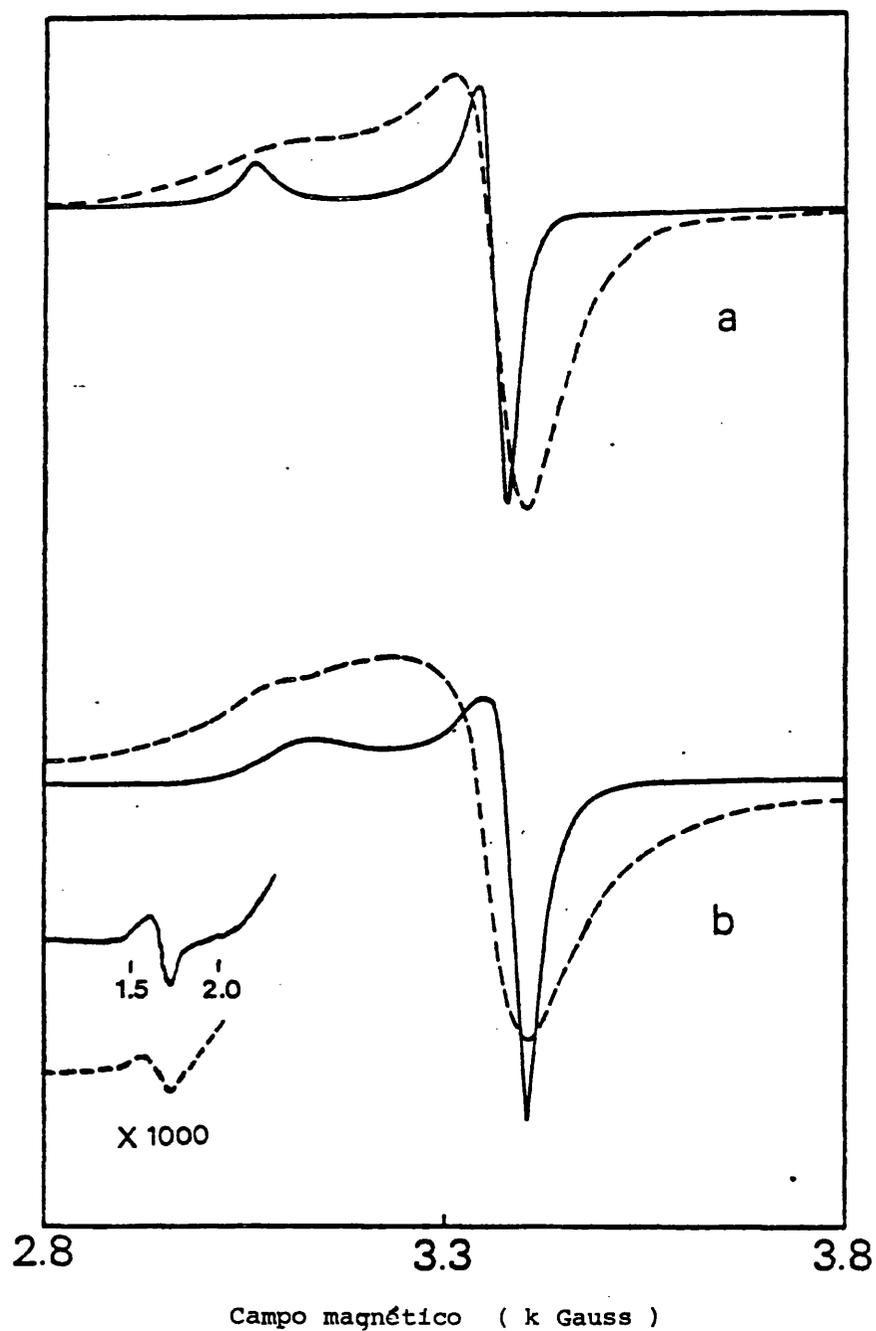


Figura II.1.1. Espectro de r.e.e. (banda X) sobre muestras policristalino a temperatura ambiente de
 a) $\text{Cu(TPT)Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (—), $\text{Cu(TPT)(N}_3)_2$ (- - -); b) $[\text{Cu(TPT)Br}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (—), $[\text{Cu(TPT)(N}_3)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (- - -).

La forma de las señales de r.s.e. y los valores de g calculados ($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.03$) indican un estado fundamental del cobre(II) principalmente $d_{x^2-y^2}$, resultado que está totalmente de acuerdo con la geometría predicha anteriormente (cercana a PBC) para las especies condensadas. Por otra parte, en el caso de los monómeros, el espectro de r.s.e. sugiere que las distorsiones de la geometría idealizada, mencionadas más arriba, son grandes y proceden de forma que los dos ligandos X se hacen no equivalentes, desde el punto de vista de simetría local. Es decir, la geometría del entorno de coordinación del Cu(II) tiende hacia la configuración "piramidal cuadrada deformada" (PCD), pseudo C_{4v} (Figura II.1.2a). Esta afirmación está también sostenida por el hecho de que, cuando en los complejos de este tipo la geometría del entorno de coordinación del Cu(II) es verdaderamente C_{2v} , se observan señales de r.s.e. claramente rómbicas, con una marcada anisotropía en los dos valores de g más bajos (13-15).

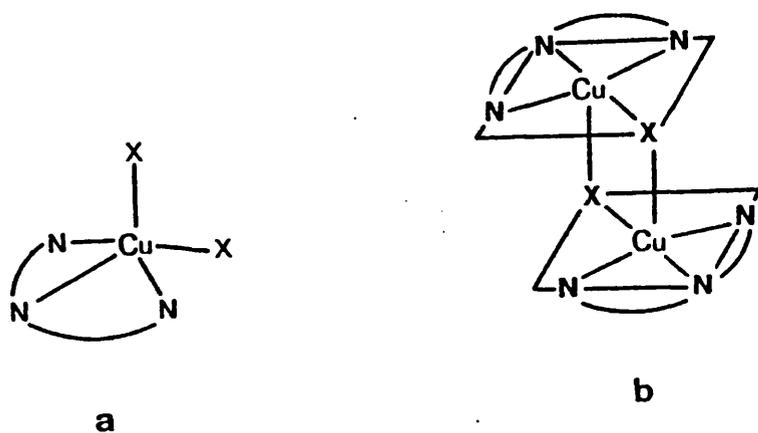


Figura II.1.2. Esquema de las estructuras propuestas para los compuestos $\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}_2$ (a) y los cationes dimeros $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}]_2^{2+}$ (b).

El hecho más significativo en el espectro de r.s.e. de las especies condensadas (6)-(9) es la aparición a campo mitad (valores de g aproximadamente 4.2) de una nueva absorción de débil intensidad (Tabla II.1.2,

Figura 11.1.1b). Esta señal se puede asociar con una transición prohibida de $\Delta M_s = \pm 2$, e implica una interacción de intercambio magnético entre dos iones cobre(II). Es esta observación la que en gran manera soporta la presencia de las entidades catiónicas dimeras $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}]_2^{2+}$ en las especies condensadas (Figura 11.1.2b).

Para un cromóforo CuN_3X_2 con geometría próxima a la PBC (C_{4v}) el estado fundamental es el $d_{x^2-y^2}$ y son de esperar los siguientes valores moleculares de g :

$$g_{\parallel} = g_z = g_0 + 8 u_{\parallel}$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = g_0 + 2 u_{\perp}$$

donde es g_0 el valor correspondiente al electrón libre y u_i es la contribución orbital, que puede calcularse a partir de los datos del espectro electrónico mediante la expresión:

$$u_i = k_i^2 \lambda_0 / E_i \quad (i = \parallel, \perp),$$

con $\lambda_0 = 830 \text{ cm}^{-1}$, k_i = parámetro de covalencia y E_i = energía de las transiciones $B_2 \leftarrow B_1$ ($i = \parallel$) y $E \leftarrow B_1$ ($i = \perp$).

Aunque, en nuestro caso, las transiciones anteriores no están resueltas en el espectro electrónico experimental, podemos tomar el máximo de la envolvente de absorción como valor orientativo y obtener los correspondientes valores del parámetro de covalencia k (isótropo) a partir de los resultados de r.s.e. y de las posiciones de los citados máximos. Los valores de k obtenidos de esta manera se encuentran en el intervalo 0.68-0.74, de acuerdo con los resultados obtenidos por Reinen en complejos similares⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

Hemos realizado el espectro de r.s.e. sobre una muestra policristalina de $\text{Zn}(\text{TPT})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado con Cu(II), que se presenta en la Figura 11.1.3. En ella se observa una señal axial con $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.03$ con acoplamiento hiperfino con el núcleo de Cu sobre la componente paralela. Los valores de g ($g_{\parallel} = 2.29$, $g_{\perp} = 2.06$) coinciden prácticamente con los calculados a partir de los espectros realizados sobre muestras policristalinas no diluidas, lo que indica que dichos valores son moleculares, y que no existen interacciones de intercambio en las

muestras sin diluir.

El valor de $A_{||} = 118$ Gauss está de acuerdo⁽¹⁹⁾ con una geometría del entorno de coordinación del Cu(II) próxima a la PBC, pero con algo de carácter de BPT. A partir de este valor de $A_{||}$ puede calcularse la contribución (coeficiente α) del orbital $d_{x^2-y^2}$ al "orbital molecular fundamental" por aplicación de la ecuación (16):

$$A_{||} = P [(-K - 4/7)\alpha^2 + 62 u/7]$$

Con los valores de $P = 0.036 \text{ cm}^{-1}$, $K = 0.43$ y considerando un valor negativo de $A_{||}$ (16,20) hemos calculado un valor de $\alpha = 0.79$, en completo acuerdo con todas las consideraciones anteriores.

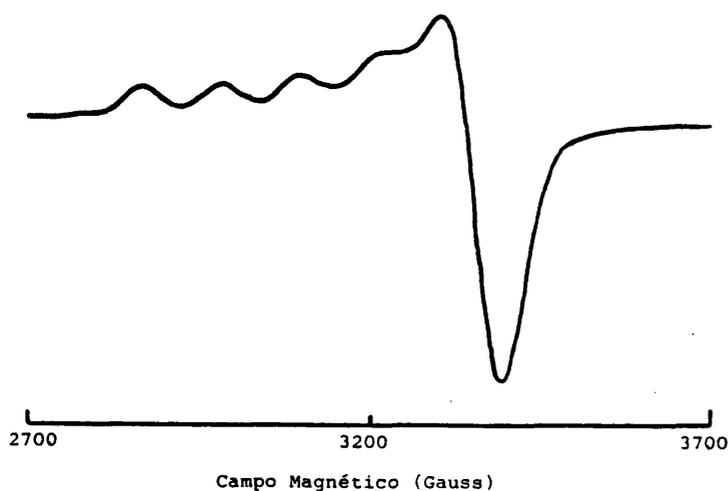


Figura II.1.3. Espectro de r.s.e. (banda X) sobre muestra policristalina y a temperatura ambiente del compuesto $\text{Zn(TPT)Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado con Cu(II).

Finalmente, debemos notar (Tabla II.1.3) que el valor del parámetro G (indicativo de la interacción de intercambio entre centros cobre(II) en sólidos policristalinos) es en todos los casos, próximo a cuatro, lo que indica que las interacciones magnéticas son débiles⁽¹¹⁾. Este resultado es de esperar si la verdadera geometría de las entidades dimeras es la propuesta con anterioridad (Figura II.1.2b) y se puede comprender por el pobre solapamiento efectivo entre los orbitales magnéticos involucrados en la entidad, como se ha observado para los complejos dímeros relacionados⁽²⁰⁾.

11.2. Síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de los complejos $\text{Cu}(\text{TPT})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ ó PF_6).

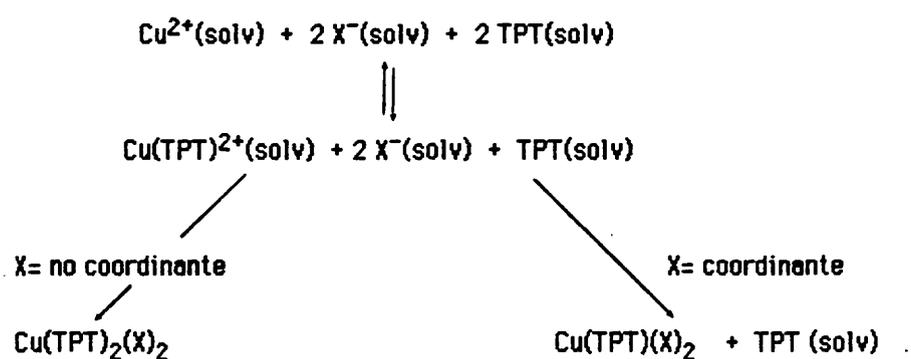
11.2.1. Preparación de los complejos.

$\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se añadió una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en etanol (6 cm^3) sobre otra de TPT (2 mmol) disuelto en etanol (20 cm^3), con agitación. Inmediatamente, apareció un sólido microcristalino de color verde claro que se separó de la disolución por filtración y posteriormente se lavó con etanol frío y se guardó en un desecador sobre gel de sílice.

$\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, n=1; \text{X} = \text{PF}_6, n=3$). Se procedió como en el apartado anterior pero utilizando disoluciones más diluidas (1 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / 18 cm^3 de etanol; 2 mmol de TPT / 60 cm^3 de etanol), con lo que no se observó precipitación. A la disolución verde resultante se le añadió un exceso de la correspondiente sal potásica o sódica (10 mmol) disuelta en etanol o acetona (15 cm^3). Se obtuvieron así sólidos microcristalinos de color verde claro que se separaron y guardaron como en el apartado anterior.

11.2.2. Resultados y discusión.

La utilización de una relación molar Cu:TPT adecuada, en un medio no acuoso y en presencia de un exceso de anión no coordinante nos ha permitido obtener complejos de estequiometría $\text{Cu}(\text{TPT})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ ó PF_6). La obtención, de una manera similar a la descrita en la parte experimental, de complejos con $\text{X} = \text{Cl}$ o Br (es decir, partiendo de CuCl_2 o CuBr_2) no ha sido posible, sino que por este procedimiento siempre se han obtenido los complejos $\text{Cu}(\text{TPT})_2\text{X}_2$ (descritos en la sección anterior). Como hemos visto, estos complejos son muy insolubles en el seno de reacción. Por tanto, los equilibrios razonablemente implicados en estos procesos son los siguientes:



En la Tabla II.2.1 se muestran los resultados analíticos de los complejos, que están de acuerdo con las fórmulas propuestas. Todos los complejos contienen agua en su fórmula molecular. La deshidratación térmica ocurre, en todos los casos, a muy baja temperatura lo que permite suponer que las moléculas de agua no forman parte de la esfera de coordinación del Cu(II). Por otra parte, mientras que en los compuestos (1) a (3), la deshidratación transcurre en una sola etapa (esto es, se observa un único pico endotérmico en la curva ATD en el intervalo 70-80 °C), en el (4), las tres moléculas de agua evolucionan, aparentemente, en más de una etapa: se observa un pico endotérmico a 80 °C con un hombro definido a 94 °C.

Todos los sólidos aislados son microcristalinos. El examen de los espectros de difracción de rayos X sobre polvo policristalino pone de manifiesto la isoestructuralidad de los derivados monohidratos (X= NO₃, ClO₄, BF₄). En estos casos, los espectros (prácticamente superponibles) pueden indexarse a una celda tetragonal con los valores de los parámetros que se dan en la Tabla II.2.2. Por otra parte, el espectro de difracción de rayos X del derivado con X= PF₆ (trihidrato) se puede indexar a una celda rómbica cuyos parámetros se dan también en la Tabla II.2.2.

Tabla II.2.1. Datos analíticos de los complejos.

Compuesto	Color	Encontrado(teórico)%			
		Cu	C	N	H
(1) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	verde claro	7.8(7.7)	51.8(52.1)	23.3(23.6)	2.9(3.1)
(2) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	verde claro	7.0(7.0)	47.5(47.8)	18.7(18.6)	2.6(2.9)
(3) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	verde claro	7.1(7.2)	49.1(49.2)	18.9(19.1)	2.8(3.0)
(4) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	verde claro	6.1(6.2)	42.1(41.9)	16.5(16.3)	2.8(2.9)

Tabla II.2.1. (Continuación).

Compuesto	Tipo de difractograma de rayos X	Temperatura de deshidratación ^a . (°C)
(1) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	72
(2) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	75
(3) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	75
(4) $\text{Cu}(\text{TPT})_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	II	80, 94 (hombro)

^a Temperatura del pico endotérmico en la curva ATD

Tabla II.2.2. Parámetros de celda de los complejos.

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)
(1)	8.01(1)	8.01(1)	19.1(1)
(2)	8.04(4)	8.04(4)	19.0(1)
(3)	8.04(4)	8.04(4)	19.1(1)
(4)	7.87(1)	8.44(1)	22.3(1)

En la Tabla II.2.3 se resumen los datos espectroscópicos más relevantes de los complejos en estudio. En cuanto a los espectros de i.r., sin entrar en detalle en las bandas propias del ligando TPT, únicamente es de destacar que no aparecen, en ningún caso, bandas alrededor de 1700 cm^{-1} , lo que indica la ausencia de productos de hidrólisis.

Tabla II.2.3. Datos espectroscópicos más relevantes.

Comp.	I.r.(cm^{-1}) $\nu(\text{O-H})$	Espectro electrónico (cm^{-1})		Espectro r.s.e. ^o	
		$A_b \leftarrow A_a$	$A_c, B_a, B_b \leftarrow A_a$	Temp. amb.	125 K
(1)	3400 m,a	6600	14000	2.13	2.13
(2)	3390 m,a	6900	13800	2.13	2.13
(3)	3390 m,a	6800	13900	2.13	2.13
(4)	3420 m,a	6200	14000	2.10	2.10

^oValor medio de g. m=media, a= ancha

En lo que concierne a las bandas características de los aniones, sólo se observan, y sin desdoblamiento, los modos de vibración permitidos en el i.r., lo que sugiere que estos aniones actúan únicamente compensando la carga sin entrar a formar parte de la esfera de coordinación del catión metálico. Por otra parte, la presencia de una banda ancha de intensidad media alrededor de 3400 cm^{-1} asignable a las vibraciones O-H de las moléculas de agua está de acuerdo con los datos aportados por el análisis térmico-gravimétrico.

En el espectro de reflectancia difusa de los sólidos estudiados se observan, en la región $5000\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$, dos bandas bien definidas cuyos máximos se sitúan alrededor de 6500 y 14000 cm^{-1} (Figura II.2.1). Estas absorciones se pueden identificar con las transiciones desde el estado fundamental, en una simetría C_2 , al primer estado excitado y al conjunto orbital procedente del término octaédrico T_{2g} (cuya separación energética no se distingue a través de esta técnica), respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Reinen^(17,22) en los compuestos $\text{Cu}(\text{terpy})_2\text{X}_2$ que generan cromóforos CuN_6 con geometría de octaedro muy distorsionado.

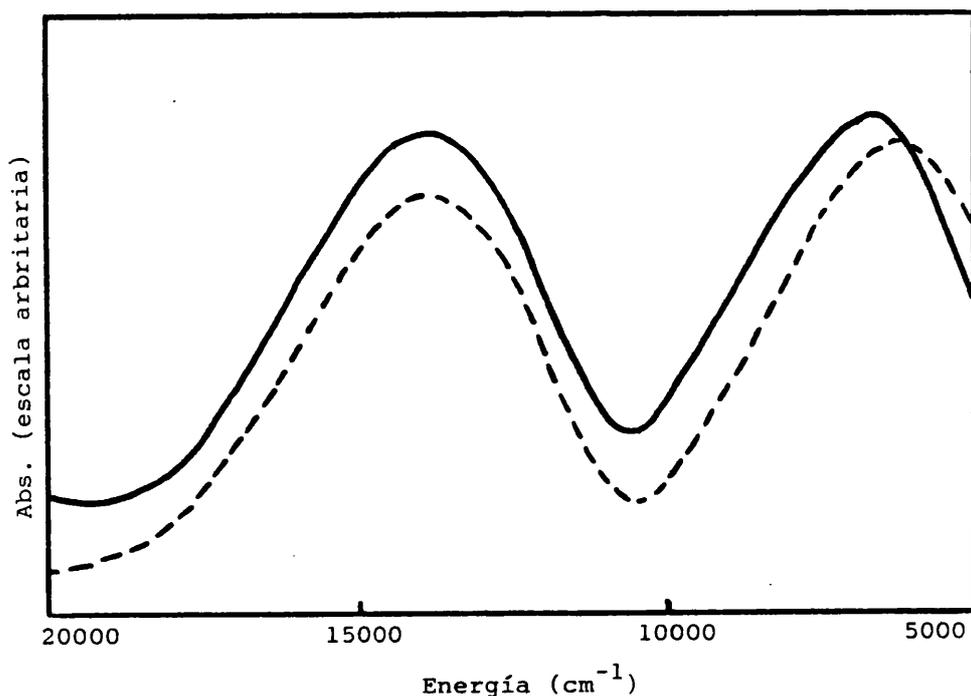


Figura II.2.1. Espectro electrónico (reflectancia difusa) de los compuestos (2) (—) y (4) (---).

En los espectros de r.s.e. sobre polvo policristalino (banda X) de los compuestos (1) a (3) se observa una señal isotrópica (Figura II.2.2) que no sufre una variación apreciable al pasar de temperatura ambiente a 4.2 K. El valor de g medio calculado es de 2.13 y está de acuerdo con las consideraciones expuestas hasta ahora.

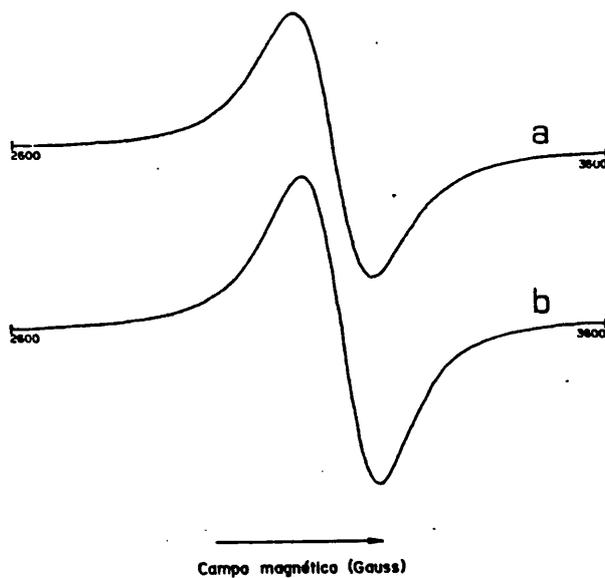


Figura II.2.2. Espectros de r.s.e. (banda X) sobre muestra policristalina del compuesto (2) a temperatura ambiente (a) y 4.2 K (b).

Sin embargo, el espectro del compuesto (4) a temperatura ambiente (Figura II.2.3) presenta muestras de acoplamiento hiperfino con el núcleo de Cu(II) sobre una señal "pseudoisótropa". La forma de la derivada de absorción se puede comprender si suponemos dos valores de g ($g_1 = 2.20$ y $g_2 = 2.02$) y dos valores de A ($A_1 \approx A_2 \approx 83$ Gauss). Además, la señal varía con la temperatura de forma que, a 125 K, es semejante a la observada a temperatura ambiente pero, a 4.2 K, (Figura II.2.3) se hace más axial y los

valores calculados de los parámetros g y A son: $g_1 = 2.27$, $g_2 = 2.02$, $A_1 = 124$ Gauss y $A_2 \approx 86$ Gauss (Tabla II.2.4).

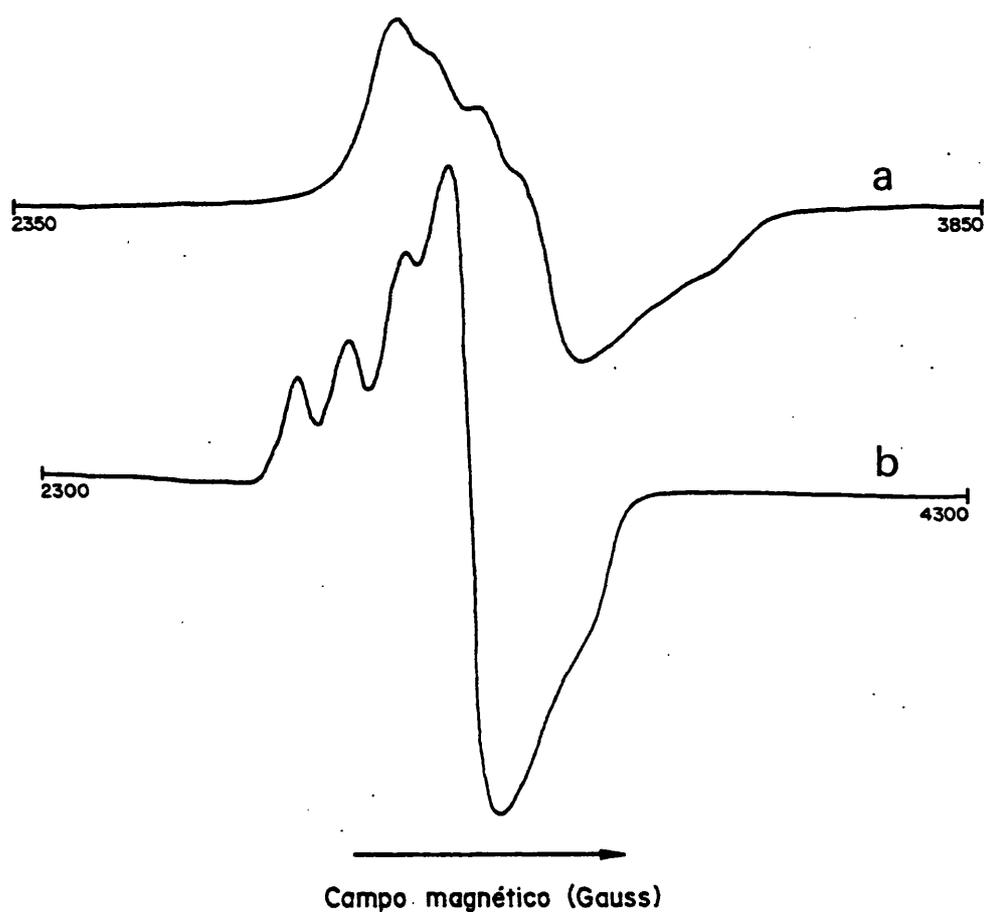


Figura II.2.3. Espectro de r.s.e. (banda X) sobre muestra policristalina del compuesto (4) a temperatura ambiente (a) y 4.2 K (b).

Tabla II.2.4. Parámetros de r.s.e. y su variación con la temperatura.

Comp.	Temperatura (K)	g_1	g_2	A_1 (Gauss)	A_2 (Gauss)	Observaciones
(1)	110	2.25	2.06	129	115	disolución/nitromet.
(2)	110	2.25	2.06	128	114	disolución/nitromet.
(3)	110	2.25	2.06	134	114	disolución/nitromet.
(4)	110	2.26	2.07	134	115	disolución/nitromet.
	290	2.20	2.02	81	84	sólido microcristalino
	126	2.20	2.02	80	86	sólido microcristalino
	4.2 ^a	2.27	2.02	124	86	sólido microcristalino

^a Posiblemente $g_1 = 2.27$, $g_2 = 2.10$ y $g_3 = 2.02$ (ver texto).

No obstante, los espectros realizados en disolución diluida de nitrometano a 110 K (disolución congelada) son prácticamente idénticos en todos los casos, como se aprecia en la Figura II.2.4. Las señales que se observan son de tipo axial ($g_{||} = 2.24-2.25$, $g_{\perp} = 2.06-2.07$) y con acoplamiento hiperfino sobre cada una de las componentes de g ($A_{||} = 130$ Gauss, $A_{\perp} = 115$ Gauss). Puesto que que en disolución congelada no debe existir ningún tipo de interacciones entre los diferentes cromóforos de Cu(II) es de suponer que los valores de g y A observados tengan carácter molecular y reflejen la geometría local del entorno de coordinación del Cu(II) en cada caso. Los valores calculados están de acuerdo con cromóforos CuN_6 de geometría octaédrica tetragonalmente alargada en los cuatro derivados y ponen de manifiesto una vez más la preferencia energética de este tipo de distorsión frente a la compresión tetragonal en los complejos octaédricos de Cu(II), al menos cuando no están presentes otros efectos como los debidos a las fuerzas de empaquetamiento

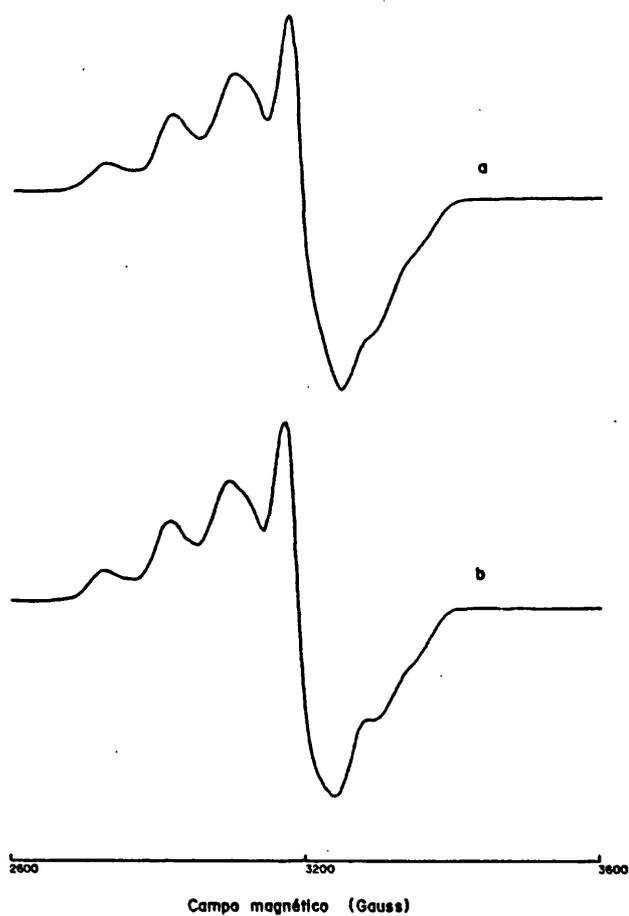


Figura II.2.4. Espectros de r.s.e. (banda X) de a) compuesto (2) y b) compuesto (4) en disolución diluida de nitrometano a 110 K.

cristalino.

Antes de discutir los espectros de r.s.e. observados en polvo policristalino y su variación con la temperatura vamos a resumir brevemente los resultados obtenidos por Reinen y Beltrán sobre el sistema homólogo $\text{Cu}(\text{terpy})_2(\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{Br}$) (22-25) que pueden sernos de gran utilidad. El esquema de la esfera de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$ en los cromóforos CuN_6 que contienen estos complejos queda reflejado en la Figura II.2.5.

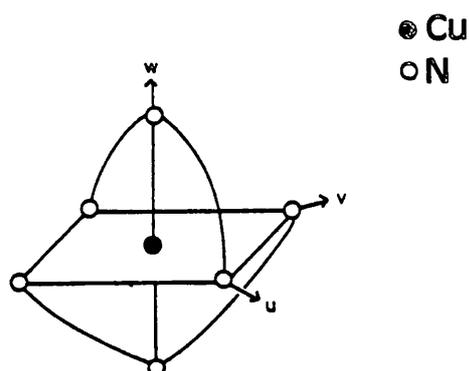


Figura II.2.5. Esquema estructural de los cationes $\text{Cu}(\text{terpy})_2^{2+}$.

El espectro r.s.e. (banda Q) del compuesto con $\text{X} = \text{NO}_3$ a temperatura ambiente es de tipo rímbico con $g_1 = 2.25$, $g_2 = 2.10$ y $g_3 = 2.04$ y no sufre variación al disminuir la temperatura. Estos resultados están totalmente de acuerdo con la geometría de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$ encontrada en este compuesto, que se puede definir como octaédrica rímbicamente alargada, ya que las distancias Cu-N son 2.29, 2.09 y 1.99 Å. Se trata pues de una distorsión de tipo Jahn-Teller estático, resultado de un compromiso entre los efectos producidos por la rigidez del ligando terpy y la tendencia hacia un modo de coordinación tetragonalmente alargado del ion $\text{Cu}(\text{II})$.

Sin embargo, los espectros (banda Q) de los compuestos con $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6$ ó Br son de tipo axial "invertido" ($g_{11} = 2.03$, $g_{\perp} = 2.19$) desde temperatura ambiente hasta 77 K y sufren un cambio espectacular por debajo de esta temperatura^(24,25). Así, a 5 K, los espectros son de tipo rímbico con $g_1 = 2.23-2.25$, $g_2 = 2.10-2.13$, $g_3 = 2.03-2.04$, y un valor medio de $g = 2.13$.

La estructura cristalina del complejo con $X = PF_6$ se ha resuelto (24) e indica (a temperatura ambiente) la presencia de un cromóforo CuN_6 con geometría de ocatadro comprimido (4 Cu-N = 2.18 Å y 2 Cu-N = 1.98 Å). No obstante, los resultados de r.s.e. sugieren que dichos cromóforos exhiben, a 298 K, un comportamiento fluxional en un plano, que se "congela" en la modificación rómbica que debe existir a baja temperatura (25). El comportamiento dinámico se puede interpretar si suponemos que las distancias de enlace Cu-N en las direcciones u y v (idealmente en un plano) fluctúan entre 2.1 y 2.3 Å con lo que resulta una distancia "observable" por rayos X de 2.2 Å que únicamente es un promedio temporal.

La variación del espectro de r.s.e. sobre polvo cristalino con la temperatura en el complejo $Cu(TPT)_2(PF_6)_2 \cdot 3H_2O$ se ajusta perfectamente al modelo descrito con anterioridad. De hecho, tanto los espectros de r.s.e. del complejo $Cu(terpy)_2(PF_6)_2$ realizados en banda X, como su variación con la temperatura (25) son prácticamente idénticos a los realizados por nosotros en este trabajo. Por tanto, el espectro que observamos a temperatura ambiente ($g_1 = 2.20$, $g_2 = 2.02$) hay que entenderlo como el resultado de una geometría octaédrica "pseudo-comprimida" del cromóforo CuN_6 , debido a un comportamiento fluxional (dinámico) en un plano. Por otra parte, aunque en banda X no se resuelven totalmente a 4.2 K los tres valores esperados para un cromóforo rómbico (lo mismo sucede en el espectro en banda X del homólogo con terpy), podemos tomar el punto de inflexión de la señal como un valor aproximado de una de las componentes del tensor g , con lo que el espectro a esta temperatura proporcionaría $g_1 = 2.27$, $g_2 = 2.10$, $g_3 = 2.02$ y un valor medio de $g = 2.13$, completamente de acuerdo con todas las consideraciones anteriores.

La interpretación de los espectros isótropos obtenidos para los derivados con $X = NO_3$, ClO_4 ó BF_4 a cualquier temperatura es un poco más compleja. En ausencia de datos estructurales, podemos sugerir dos explicaciones para los resultados experimentales:

- 1) La existencia de cromóforos CuN_6 pseudo-octaédricos debidos a un comportamiento fluxional en todas las dirección de enlace Cu-N.
- 2) La presencia de acoplamiento de intercambio entre cromóforos CuN_6 .

tetragonalmente alargados, desalineados en la red cristalina.

La primera hipótesis es más difícil de admitir si tenemos en cuenta las condiciones derivadas de la rigidez del TPT, en cuanto a que debe imponer distancias de enlace Cu-N(central) (dirección π) relativamente cortas, junto con la ausencia de anisotropía en el espectro (banda X) incluso a temperaturas de 4.2 K.

Por tanto, la hipótesis del acoplamiento de intercambio entre cromóforos desalineados parece la más consecuente hasta el momento. Un resultado que puede apoyar esta hipótesis es la observación, en los espectros de r.s.e. de todos los complejos estudiados en esta sección, de una señal de intensidad débil alrededor de 1600 Gauss, asociada, como ya hemos visto anteriormente, a una transición prohibida de $\Delta M_S = \pm 2$ en dímeros magnéticos de Cu(II), y que en este caso debe tener su origen en interacciones puramente dipolares o en solapamientos de los anillos piridina del voluminoso ligando TPT.

II.3. CONCLUSIONES

En el presente capítulo hemos puesto de manifiesto la posibilidad de obtención de especies basadas en el sistema Cu(II)-TPT, aislando una serie de complejos mono y dinucleares.

En principio, el comportamiento del TPT como ligando tridentado es paralelo al del terpy y, por tanto, la preparación de estos compuestos ha supuesto la extrapolación de la estrategia de síntesis desarrollada en la Primera Parte de esta memoria para el sistema Cu(II)-terpy, teniendo en cuenta las especiales características del nuevo sistema Cu(II)-TPT. Por una parte, la utilización de un medio de reacción no acuoso (o muy pobre en agua) ha evitado prácticamente la hidrólisis del TPT. Por otra parte, el empleo de aniones coordinantes (haluros, pseudohaluros) ha permitido aislar especies de estequiometría metal:ligando 1:1, mientras que el uso de una relación molar adecuada (en un medio no acuoso) y de aniones no coordinantes nos ha llevado a la preparación de especies 1:2.

El conjunto de resultados indica la presencia de cromóforos de Cu(II) pentacoordinados de geometría intermedia entre la PBC y la BPT en los complejos monómeros $\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}_2$ (X=haluro, pseudohaluro), mientras que sugiere la existencia de la especie dímera $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}]_2^{2+}$ en los compuestos $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}]_2(\text{PF}_6)_2$. Aparentemente, y a falta de datos estructurales por difracción de rayos X sobre monocristal, aunque hemos conseguido la condensación de las entidades $[\text{Cu}(\text{TPT})\text{X}]^+$, su estabilización como catión dinuclear frente a la formación de especies polímeras está favorecida. La preparación de estas especies dímeras ha supuesto el logro de otro de nuestros objetivos con lo que se ha mostrado la eficacia de la idea de apilamiento de bloques casi planos en la construcción de sistemas condensados.

Desde el punto de vista magnético, si la topología de los cationes dímeros es la que hemos propuesto a lo largo de este capítulo, son de esperar interacciones muy débiles, de manera análoga a los resultados encontrados en los complejos homólogos con terpy.

En los complejos $\text{Cu}(\text{TPT})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X= NO_3 , ClO_4 , BF_4 , PF_6) la investigación realizada nos ha llevado a proponer la presencia en los mismos

de cromóforos CuN_6 con geometría octaédrica distorsionada. La variación del espectro de r.s.e. (sobre polvo policristalino) con la temperatura en el derivado de PF_6 sugiere un comportamiento del cromóforo del tipo Jahn-Teller fluxional (dinámico) en un plano. De tal modo que, a temperatura ambiente, la geometría del CuN_6 debe describirse como "pseudo-octaédrica comprimida", mientras que a 4.2 K debe ser "octaédrica rómbicamente alargada". Sin embargo, en el resto de derivados, la forma de la señal de r.s.e. (isótropa) no varía con la temperatura. El conjunto de resultados parece indicar la existencia de acoplamiento de intercambio entre los cromóforos CuN_6 tetragonalmente alargados, desalineados en la red cristalina.

La investigación realizada refuerza, una vez más, la preferencia energética de la distorsión por alargamiento de los enlaces apicales, frente a la compresión de los mismos, cuando actúa el efecto Jahn-Teller sobre complejos octaédricos de Cu(II) .

II.4. Referencias.

1. V. S. M. Gil, R. D. Guillard, P. A. Williams, R. S. Vagg, E. C. Walton, *Transition Met. Chem.*, 1979, **4**, 14. R. D. Guillard, P.A. Williams, *ibid* 1979, **4**, 18.
2. C. M. Harris, T. N. Lockyer, *Aust. J. Chem.*, 1970, **23**, 673.
3. B. R. Hollebone, *J. Chem. Soc.(A)*, 3021(1971)
4. E. I. Lerner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5397. E. I. Lerner, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **16**, 1546(1977)
5. E. Escrivá, A. Fuertes, J. V. Folgado, E. Martínez-Tamayo, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán- Porter, *Thermochim. Acta*, 1986, **104**, 223. M. Falk, D. Knop, en "Water: a Comprehensive Treatise" F. Frank Ed., Plenum Press: New York. 1973, vol 2. cap. 2.
6. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 4^ª Ed. Wiley. Nueva York, 1986, pgs. 130 y 147.
7. A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Rad.*, 1975, **17**, 232.
8. J. Kohout, M. Hvastijova, J. Gazo, *Coord. Chem. Rev.*, 1978, **27**, 140.
9. D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2422.
10. J. Nelson, S.M. Nelson, *J. Chem. Soc.(A)*, 1597(1969).
11. B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **41**, 423. B. J. Hathaway, *Struct. Bonding*, 1984, **57**, 55, y sus referencias.
12. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy" . 2^ª Edición. Elsevier: Amsterdam, 1985, p. 568.
13. J. R. Wasson, D. M. Klassen, H. W. Richardson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* , 1977, **16**, 1906.
14. R. P. Bonomo, E. Rizzarelli, N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 681(1982).
15. M. I. Arriortua, J. L. Mesa, T. Rojo, T. Debaerdemaeker, D. Beltrán, H. Stratemeier, D. Reinen, *Inorg. Chem.*, en prensa.
16. P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, J. Weiss, J. Reedijk, W. Hinrichs, J. Wood, A. Ozarowski, H. Stratemaier, D. Reinen, *Inorg. Chem.* , 1986, **25**, 2951.
17. W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* , 1983, **22**, 2858.
18. D. Reinen, C. Friebel, *Inorg. Chem.* , 1984, **23**, 791.
19. A. Bencini, I. Bertini, D. Gatteschi, A. Scozzafava, *Inorg. Chem.* , 1978, **17**, 3194.
20. A. Ozarowski, D. Reinen, *Inorg. Chem.* , 1985, **24**, 3860.
21. J. V. Folgado, E. Coronado, D. Beltrán, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986,

1061.

22. W. Henke, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1977, **436**, 187.
23. R. Allmann, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 378.
24. M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigó, G. Germain, J. P. Declercq, *Acta Crystallogr.*, 1982, **B38**, 1323. M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigó, D. Beltrán, *Proc. VII Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements*. Grenoble. Francia. Junio 1982.
25. T. Rojo, D. Beltrán, D. Reinen, resultados sin publicar.

CAPITULO III: COMPLEJOS CON BPCA

III.1. Síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{N}_3, \text{CN}$ ó OOCMe) y $\text{Cu}_2(\text{BPCA})_2\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. ($\text{X} = \text{OX}, \text{CA}$ ó DHBQ).

III.1.1. Preparación de las complejas.

$\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br). Se añadió una disolución del ligando TPT (1 mmol) en etanol (10 cm^3), con agitación, a otras que contenían $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó CuBr_2 (1 mmol) disuelto en agua (30 y 50 cm^3 , respectivamente). Se calentaron suavemente las disoluciones verdes que resultaron, hasta ebullición incipiente, que se mantuvo durante dos horas, aproximadamente. A medida que se calentaba, se observó que las disoluciones adquirían un color verde-azulado y, al cabo de varios minutos de ebullición, eran totalmente azules. Al mismo tiempo, se observó la formación de sólidos finos azules. Se dejaron enfriar a temperatura ambiente las suspensiones y los productos microcristalinos azules se separaron por filtración, se lavaron con agua y alcohol fríos y se guardaron en un desecador sobre gel de sílice.

$[\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}, \text{N}_3$ ó CN). Se mezclaron disoluciones de TPT (1 mmol) en etanol (10 cm^3) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en agua (50 cm^3), con agitación, y se calentaron de manera similar a la descrita en el apartado anterior. Sin embargo, no se observó la aparición de sólidos en la disolución azul resultante, aún después de dejarla en reposo hasta alcanzar la temperatura ambiente. Por adición de la sal potásica o sódica del pseudohaluro correspondiente (2 mmol) disuelta en agua (2 cm^3) sobre la anterior disolución, se obtuvieron sólidos microcristalinos de color azul. Los productos se separaron y trataron como en el apartado anterior.

$\text{Cu}_2(\text{BPCA})_2\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{OX}, n = 0$; $\text{X} = \text{CA}$ ó $\text{DHBQ}, n = 3$). Estos complejos se prepararon de manera similar a la descrita en el párrafo anterior pero se utilizaron las cantidades apropiadas de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol/ 15 cm^3 de agua), $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (0.5 mmol/ $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; pH= 7) ó $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ (0.5 mmol/ $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; pH= 9). Resultaron así sólidos microcristalinos que se recogieron y trataron como antes se ha descrito.

$[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)]\cdot \text{H}_2\text{O}$. Se mezclaron disoluciones de $\text{Cu}(\text{OOCMe})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en agua (12 cm^3) y TPT (1 mmol) en alcohol (10 cm^3) con agitación y la disolución verde resultante se calentó hasta ebullición

suave. Se mantuvo la ebullición durante una hora y la disolución azul se dejó reposar a temperatura ambiente. Por evaporación lenta de esta disolución a temperatura ambiente se obtuvieron, al cabo de varios días, cristales prismáticos de color azul oscuro que se separaron por filtración y se lavaron y guardaron como en los apartados anteriores.

III.1.2. Resultados y discusión.

Aunque el casual hallazgo de Lippard⁽¹⁾ del papel catalítico del Cu(II) en la hidrólisis del ligando TPT fue estudiado más tarde por Guillard⁽²⁾, la capacidad formadora de complejos de la especie hidrolizada resultante (BPCA) no ha sido examinada hasta el momento. Si bien este estudio puede llevarse a cabo a través del aislamiento del nuevo ligando en su forma neutra (BPCAH, ver sección III.5), parece más conveniente, en lo que se refiere al cobre(II), beneficiarse de su especificidad para promover el proceso hidrolítico. Por tanto, hemos aislado el conjunto de derivados de Cu(II) y BPCA que estudiamos en esta sección favoreciendo la hidrólisis del ligando TPT.

Los datos analíticos de los complejos se encuentran en la Tabla III.1.1 y corresponden a la fórmula molecular asignada, que refleja la información estructural que disponemos hasta el momento. Todos los sólidos aislados se obtienen en forma de polvos microcristalinos, a excepción del complejo de acetato que se obtiene en forma de cristales azul oscuro de tamaño apreciable. Este compuesto se estudiará con más detalle en la sección III.4.

A partir de los espectros de difracción de rayos X sobre polvo microcristalino se puede establecer el carácter isoestructural de, por una parte, los cloro y bromo derivados y, por otra, de los complejos que contienen los pseudohaluros cianato, azida y cianuro. La temperatura del pico endotérmico en la curva de ATD que corresponde al proceso de deshidratación (en los complejos hidratados) varía en el rango 100 a 150 °C y no permite, por sí misma, una conclusión inequívoca acerca del papel estructural de las moléculas de agua. Sin embargo, las especies deshidratadas se mantienen cristalinas y son estables al aire (excepto, de nuevo, en el caso del complejo de acetato). Hay que notar que los derivados cianato y azida *anhidros* son, de nuevo, isoestructurales, mientras que el homólogo con cianuro muestra un espectro de difracción de rayos X totalmente diferente. En estos tres últimos casos, se pueden obtener sólidos anhidros que exhiben esos mismos espectros

de difracción siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.1.1, pero trabajando con disoluciones a ebullición.

Tabla III.1.1. Datos analíticos de los complejos.

Compuesto	Color	Encontrado(teórico)%				Tipo de difractograma de rayos X
		Cu	C	N	H	
(1) Cu(BPCA)Cl	azul	19.7(19.6)	44.6(44.3)	12.9(12.9)	2.7(2.5)	I
(2) Cu(BPCA)Br	azul	17.1(17.2)	39.1(39.0)	11.6(11.4)	2.3(2.2)	I
(3) [Cu(BPCA)(NCS)] ₂ ·2H ₂ O	azul	17.4(17.4)	42.7(42.7)	15.4(15.3)	2.9(2.7)	II
(4) [Cu(BPCA)(NCO)] ₂ ·2H ₂ O	azul	18.0(18.2)	41.2(41.2)	23.8(24.0)	2.8(2.9)	III
(5) [Cu(BPCA)(N ₃)] ₂ ·2H ₂ O	azul	18.1(18.2)	44.3(44.6)	16.2(16.0)	3.0(2.9)	III
(6) [Cu(BPCA)(CN)] ₂ ·2H ₂ O	azul-violeta	19.1(19.1)	46.6(46.8)	16.7(16.8)	3.0(3.0)	III
(7) Cu ₂ (BPCA) ₂ Ox	azul	19.0(19.1)	47.0(46.8)	12.7(12.6)	2.3(2.4)	IV
(8) Cu ₂ (BPCA) ₂ CA·3H ₂ O	azul-violeta	15.3(15.1)	43.1(42.9)	10.1(10.0)	2.4(2.6)	V
(9) Cu ₂ (BPCA) ₂ DHBQ·3H ₂ O	azul-gris	16.4(16.5)	46.7(46.7)	11.0(10.9)	3.0(3.1)	VI
(10) [Cu(BPCA)(OOCMe)(OH ₂)]·H ₂ O	azul	16.5(16.5)	44.0(43.7)	11.0(10.9)	4.0(3.9)	VII

En la Tabla III.1.2 se resumen las asignaciones de las bandas más significativas de los espectros i.r. de los complejos. Respecto a las bandas propias del ligando BPCA, que aparecen similares en todos los casos, es importante señalar la observación sistemática de una banda aguda e intensa

localizada cerca de 1710 cm^{-1} . Esta banda, que se puede asignar a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo imida presente en el BPCA, constituye el hecho más remarcable en lo que concierne a las bandas del ligando^(1,3,4), ya que es la principal diferencia con los derivados del TPT no hidrolizado (ver capítulo II).

Tabla III.1. 2. Datos espectroscópicos relevantes.

Comp.	I.r./ cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{X})^{\text{a}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{b}}$	$\nu_{\text{s}}(\text{X})^{\text{a}}$	$\delta(\text{X})^{\text{a}}$	$\nu_{\text{max}}^{\text{c}}$ / cm^{-1}
(1)			1720MI			15950
(2)			1720MI			16050
(3)	3500m, 3440m	2100MI	1710MI	835d, 820d		16000 (16600)
(4)	3510m, 3430m	2230MI, 2175h	1710MI		615m	15300 (16000)
(5)	3505m, 3420m	2060MI, 2040h	1700MI			16000 (16500)
(6)	3480m, 3400m	2130d	1700MI			17570 (16460)
(7)		1640MI	1720MI	1305m	805m	16600
(8)	3560m, 3460m, ^a	1540MI ^d	1710MI			17000 (17000) ^e
(9)	3450I, 3400m	1540MI ^d	1710MI			15500 (15500)

^a X= NCS, NCO, N_2 , CN, OCO, ^b Grupos imida del BPCA, ^c Los valores entre paréntesis corresponden a las especies deshidratadas, ^d $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos quinona, ^e Máximo muy ancho.

MI= muy intensa, I= intensa, m= media, d=débil, a= ancha, h= hombro

Por otra parte, no hay ninguna banda que pueda ser asignada a vibraciones $\nu(\text{Cu}-\text{O}(\text{agua}))$. Este hecho, junto con la forma y posición de las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{OH})$ y teniendo en cuenta las

temperaturas de deshidratación, relativamente altas, nos conduce a pensar que las moléculas de agua deben tener carácter reticular aunque estén involucradas en puentes de hidrógeno de fuerza moderada^(5,6). Después de la deshidratación, no se observa ningún cambio importante en los espectros de i.r., excepto la desaparición de las bandas propias del agua.

Como se verá más adelante, los complejos estudiados, a excepción de los halo-derivados (1) y (2) son, muy probablemente, dímeros. Los resultados de i.r. en los derivados de pseudohaluro (3-5) apoyan esta conclusión en el compuesto de tiocianato (al igual que ocurría en los derivados de TPT)⁽⁷⁾. En efecto, la vibración $\nu_{as}(\text{NCS})$ aparece como una banda aguda y muy intensa a energía relativamente elevada, lo que sugiere la coordinación simultánea de los dos átomos terminales, N y S, del anión^(7,8). Sin embargo, la posición de la banda asignable a $\nu_3(\text{NCS})$ indica un modo de puente bastante asimétrico. Es decir, las interacciones Cu(II)-N deben ser más fuertes que las Cu(II)-S, tal como es de esperar⁽⁹⁾. Los datos de i.r. para los restantes derivados de pseudohaluro (los compuestos 4-5, isoestructurales entre sí) son menos concluyentes. Así, la complejidad de las bandas propias del BPCA en la región de la vibración $\nu_3(\text{X})$ (X=NCO, N_3) imposibilita la observación clara de la misma y evita cualquier información, mientras que la posición de la banda correspondiente a $\nu_{as}(\text{X})$ no proporciona una información estructural significativa^(9,10). No obstante, hay que señalar que, en el complejo de cianuro, la vibración $\nu(\text{CN})$ se encuentra por encima (2130 cm^{-1}) del rango descrito para grupos CN terminales⁽¹⁰⁾. Este hecho no significa, necesariamente, que el ion cianuro esté enlazado a dos átomos de cobre formando puentes del tipo -CN-, puesto que se han observado vibraciones en este rango en complejos caracterizados estructuralmente en los que el átomo de nitrógeno no está enlazado a un ion Cu(II), aunque sí involucrado en enlaces de hidrógeno⁽¹¹⁾. En realidad, si tenemos en mente el carácter isoestructural de los tres complejos (4)-(5), la globalidad de los resultados puede racionalizarse si suponemos que los pseudohaluros (NCO, N_3 , CN) se encuentran enlazados a dos iones Cu(II) formando puentes por un sólo átomo⁽⁸⁻¹³⁾. Desde otro punto de vista, si consideramos las diferentes características de los orbitales frontera⁽¹⁴⁾ de los pseudohaluros podemos establecer lo siguiente:

- (a) en lo que respecta al Cu(II), los modos de puente "end-to-end" y "end-on" deben ser los "normales" (y más usuales) para los grupos tiocianato y cianato, respectivamente⁽¹²⁾,

(b) el modo de puente "end-on" parece ser el más razonable, si queremos comprender la sorprendente isoestructuralidad del complejo de cianuro con los que contienen cianato y azida,

c) además, se han descrito previamente complejos isoestructurales en los que los grupos NCS y NCO actúan como puentes de una manera similar (15).

Respecto al complejo (7), la posición de las bandas debidas a las vibraciones $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$ está de acuerdo con un modo de coordinación bis-bidentado puente del anión oxalato (16). Por otra parte, en los derivados de las parabenzoquinonas, (8) y (9), solamente una banda muy intensa localizada a 1540 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones $\nu_{as}(\text{C=O})$ de los grupos CA y DHBQ. Por tanto, este resultado apoya el modo de coordinación bis-bidentado puente para estos aniones (17,18).

En el espectro electrónico de reflectancia difusa de todos los sólidos estudiados en esta sección se observa, en la región visible, una única banda ancha y no resuelta (Tabla III.1.2). La banda aparece casi simétrica en el espectro de los complejos (1) a (7), mientras que para los complejos (8) y (9) el máximo en la envolvente de absorción está muy mal definido. Este último hecho se puede atribuir a la influencia, en esta zona del espectro, de una banda prohibida de transferencia de carga interna, propia de los ligandos tipo *para*-benzoquinona (19). En particular, en el caso del complejo de cloranilato, la anchura de la banda no permite una lectura válida del máximo. Por otro lado, no existe absorción en la región del espectro cercana al i.r. en ninguno de los casos, por lo que se puede rechazar una coordinación pseudo-octaédrica del Cu(II) (20,21).

En lo que concierne a los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\cdot\text{xNH}_2\text{O}$, (1) - (8), la posición del máximo es consistente con la presencia de cromóforos $[\text{CuN}_3\text{XX}']$ con una geometría cercana a la piramidal de base cuadrada (es decir, una coordinación '4+1' del Cu(II)), más bien que con cromóforos $[\text{CuN}_3\text{X}]$ de geometría cuadrado plana, que originarían una absorción a energías significativamente más altas (20,21). El valor relativamente elevado del máximo de absorción que se observa en el complejo de cianuro está relacionado, probablemente, con su capacidad aceptora π . Todo lo anterior soporta, en gran medida, la hipótesis de la presencia de entidades condensadas en los sólidos. Del mismo modo, el tipo

de puente propuesto para los aniones oxalato (7) y *para*-benzoquinonato, (8) y (9), (que conduce a cromóforos $[\text{CuN}_3\text{OO}]$, '4+1') está también de acuerdo con los espectros visibles observados^(16,20,21).

Como se puede apreciar en la Tabla III.1.2, los máximos de absorción de las bandas del espectro electrónico de los derivados deshidratados están desplazados hacia energías mayores en todos los casos, excepto en el derivado de cianuro, dónde el máximo sufre una disminución de 1100 cm^{-1} en su posición. El aumento puede deberse probablemente a ligeros cambios hacia una geometría más plana (achatada). Por el contrario, en el cianuro, la pronunciada variación debe estar relacionada con cambios estructurales relevantes (como lo muestran los espectros de rayos X), que pueden dificultar la retrodonación π Cu(II)-CN. En efecto, el máximo para la especie anhidra (16500 cm^{-1}) se sitúa en el rango observado para los restantes complejos.

Tabla III.1. 3. Datos de r.s.e. (banda X) sobre polvo policristalino^a.

Comp.	g_{\parallel}	g_{\perp}	g	Señal a "campo mitad" (valores de g)
(1)	2.18	2.05	3.6	
(2)	2.19	2.05	3.9	
(3)	2.22 (2.21)	2.06 (2.06)	3.7	4.2 ^b
(4)	2.22 (2.21)	2.06 (2.06)	3.7	4.2 ^b
(5)	2.22 (2.21)	2.06 (2.06)	3.7	4.2 ^b
(6)	2.19 (2.09) ^c	2.05 (2.09) ^c	3.8	4.2 ^b
(7)	2.22	2.05	4.4	4.2 ^b
(8)	2.22 (2.22)	2.06 (2.06)	3.7	4.2 ^b
(9)	2.22 (2.22)	2.06 (2.06)	3.7	4.2 ^b

^a Los valores para las especies deshidratadas se dan entre paréntesis, ^b valores aproximados, ^c valor medio de g en la señal "isótropa" (ver texto).

Los datos de r.s.e. en banda X sobre muestras policristalinas a temperatura ambiente se dan en la Tabla III.1.3. Las señales observadas son de tipo axial y sin estructura fina. La forma de las líneas de r.s.e. proporciona valores de $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.03$, e indica que el estado fundamental del Cu(II) es básicamente del tipo x^2-y^2 , en todos los casos⁽²⁰⁾. Este resultado está completamente de acuerdo con todo lo establecido en los párrafos anteriores, en lo que respecta al entorno de coordinación del catión metálico.

Excepto en el caso de los halo complejos (1) y (2), en todos los espectros se observa la presencia de una nueva señal de débil intensidad a campo mitad originada por una transición prohibida de $\Delta M_s = \pm 2$ (Figura III.1.1 y Tabla III.1.3). Como hemos visto en secciones anteriores, esta señal implica la presencia de una interacción magnética entre dos iones Cu(II). La ausencia de esta señal únicamente en los espectros de los derivados halogenados isoestructurales puede entenderse, bien si consideramos que existen entidades Cu(BPCA)X aisladas, o bien que existe una interacción más extendida entre los centros metálicos en el sólido.

La primera hipótesis se puede rechazar a la vista de los espectros electrónicos de estos derivados, ya que las características estructurales que debe imponer la planaridad del ligando BPCA supondría cromóforos $[CuN_3X]$ de geometría cuadrado plana, en contraposición a los espectros observados. Por tanto, la propuesta más consistente en este punto parece la de una estructura polímera por puentes halógeno. En efecto, los resultados cristalográficos sobre el compuesto Cu(BPCA)Br (sección III.2) muestran que la estructura consiste en cadenas lineales μ -bromo como las esquematizadas en la Figura III.1.3a. Por el contrario, la observación de la señal a campo mitad en el resto de complejos, junto con la globalidad de resultados proporcionados por los espectros i.r. y visible, constituye un fuerte argumento en favor de la presencia en los mismos de entidades dimeras, como las esquematizadas en la Figura III.1.3b,c. No obstante, el valor del parámetro G (Tabla 3) es, en todos los casos, mayor que 3.5, lo que indica que las interacciones de intercambio entre los centros Cu(II) deben ser débiles⁽²⁰⁾.

En la línea de todo lo que antecede, la deshidratación solamente modifica de forma apreciable las señales de r.s.e. en el caso del cianuro complejo. En el espectro correspondiente a la especie anhidra se observa una señal estrecha esencialmente isótropa, que proporciona un único valor de g promedio de 2.09.

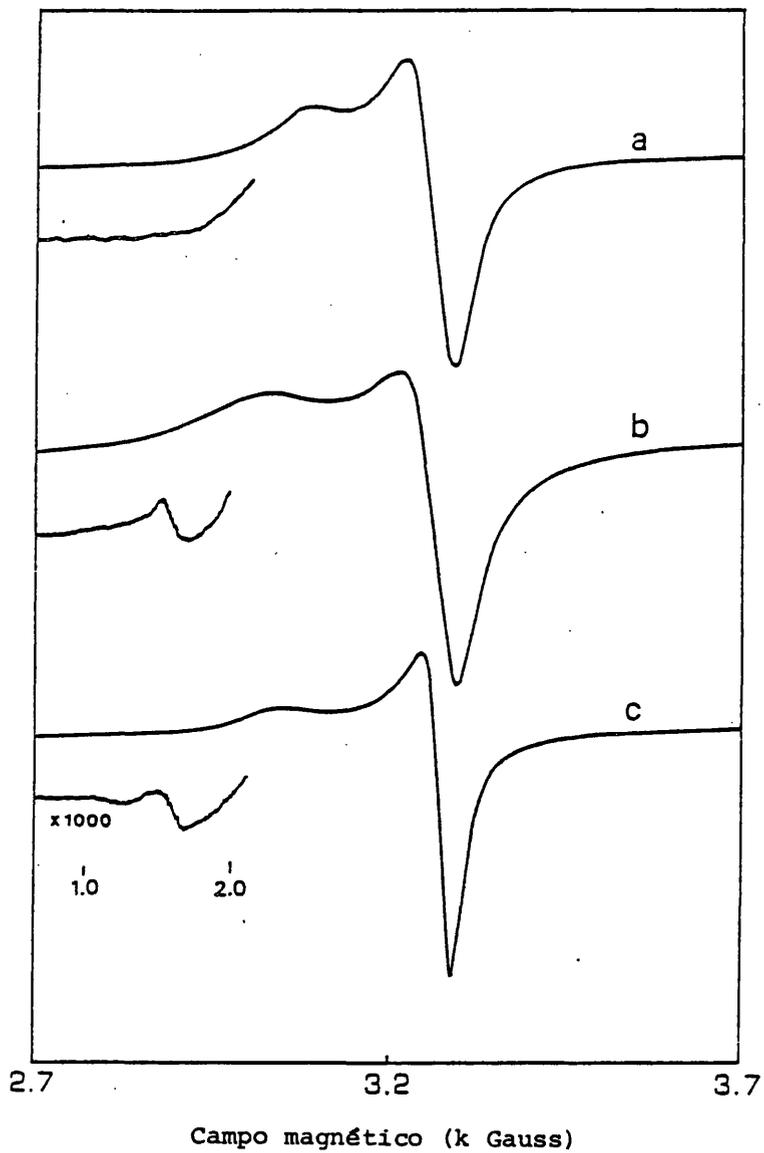


Figura III.1.1. Espectros de r.s.e. (banda X) sobre muestra policristalina de (a) Cu(BPCA)Cl , (b) $\{[\text{Cu(BPCA)(NCO)}]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y (c) $\text{Cu}_2(\text{BPCA})_2\text{CA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Al mismo tiempo, la señal de $\Delta M_s = \pm 2$ se hace imperceptible. De nuevo, esta observación indica la presencia de cambios estructurales asociados a la pérdida de agua: parece que las entidades dimeras no deben mantenerse en el sólido tras la deshidratación. El carácter isotrópico de la señal puede resultar de un acoplamiento de intercambio entre cromóforos de Cu(II) desalineados en el cristal⁽²⁰⁾ y se ha observado con anterioridad en otros sistemas condensados que contienen iones Cu(II) pentacoordinados unidos por puentes cianuro del tipo -CN- (11).

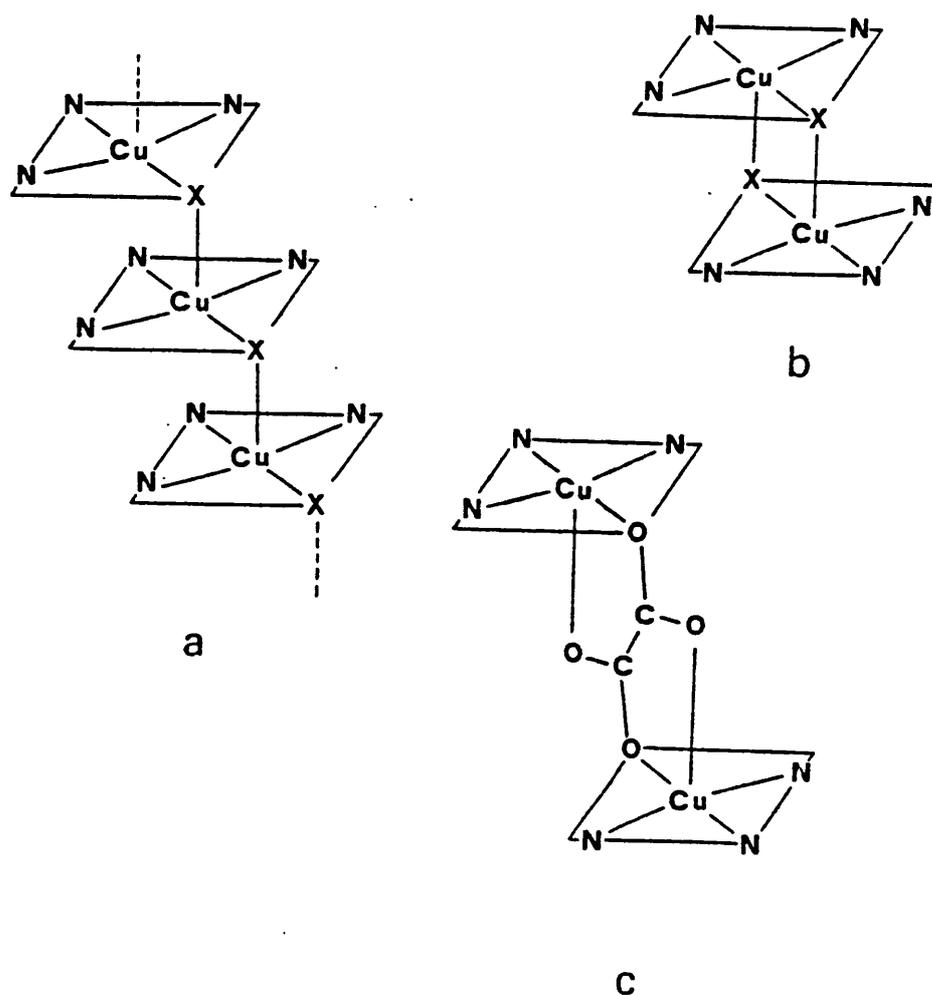


Figura III.1.2. Esquema de las geometrías propuestas para las especies polímeras (a) y dimeras (b y c).

Hasta aquí, el conjunto de resultados parece consistente excepto en el caso de los derivados cianuro, donde existe alguna confusión. Así, el tipo de puente por un sólo átomo (C, "end-on") propuesto en la especie hidratada no es usual. Hasta donde conocemos, no se ha caracterizado ningún complejo de Cu(II) que contenga este tipo de puente que, por otra parte, sí se ha encontrado en algunos complejos de cianuro con Cu(I)⁽²²⁾. Este mismo tipo de puente por el C es también frecuente, y está bien establecido, en los derivados del anión fulminato (-CNO)⁽²³⁾. En nuestro caso, el puente "end-on" hay que entenderlo como una interacción fuertemente asimétrica que implica: (a) una unidad Cu(II)-C-N cuasi-lineal (de manera que los átomos metálicos proveen un camino de deslocalización electrónica entre los ligandos BPCA dadores y los grupos CN aceptores π), con el extremo N probablemente enlazado por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua y (b) una interacción axial débil del átomo de C con el ion Cu(II) de una unidad [Cu(BPCA)]⁺ adyacente. De esta manera, resultan entidades dímeras y la molécula de agua, enlazada por puentes de hidrógeno, debe jugar un papel estructural significativo. De hecho, todos los resultados referentes a la especie anhidra (especialmente la ausencia de la señal de $\Delta M_s = \pm 2$ y el hecho de que la vibración $\nu(\text{CN})$ permanezca en el rango de CN puente, 2130 cm^{-1}) nos conducen a pensar que los cambios estructurales mencionados proceden hacia la formación de puentes -CN- "normales", una vez que la capacidad dadora σ del extremo N no se satisface a través de los puentes de hidrógeno. Así, resultaría una estructura polimérica construida por cadenas Cu-CN-Cu-CN..., como las descritas por Anderson en el compuesto [Cu(terpy)CN]NO₃·H₂O⁽²⁴⁾.

Por otra parte, en las formas hidratadas de los complejos de cianato y azida (isoestructurales), los puentes a través de un sólo átomo de nitrógeno (que implican ángulos Cu-N-X alejados de 180°)^(5,14) deben ser los "normales". Por tanto, es de esperar, como se observa, que la deshidratación no altere la naturaleza del puente.

Finalmente, hay que suponer que el carácter aniónico del ligando BPCA, que permite un aumento de la transferencia de carga en el plano hacia el cobre(II), origine mayores distorsiones axiales que las inducidas por otros ligandos neutros relacionados. Así, hay que notar que las distancias de enlace Cu-O(axial) en los compuestos de terpy (2.25 Å, ver sección 1.3.) son más cortas que en el caso del complejo de pirimidinocarboximida descrito por Lippard (2.48 Å)⁽¹⁾ y en el compuesto [Cu(BPCA)(OOCMe)(OH₂)](H₂O) (2.34 Å,

ver sección III.4). En consecuencia, como se apuntó más arriba, este efecto tendrá posiblemente influencia en el aumento de la asimetría en las interacciones axiales Cu-(ligando puente) en los complejos aquí estudiados.

III.2. Estudio cristalográfico de los complejos Cu(BPCA)X (X = Cl, Br).

III.2.1. Obtención de monocristales del complejo Cu(BPCA)Br.

Los cristales en forma de prismas delgados se obtuvieron a partir de una disolución muy diluida del complejo Cu(TPT)Br₂.H₂O en agua. Esta disolución, de un ligero color verde, se dejó reposar a la temperatura ambiente. Al cabo de varias horas la disolución adquirió una ligera coloración azul y después de varios días aparecieron cristales azules del complejo Cu(BPCA)Br. Los cristales se separaron de la disolución por filtración, se lavaron con pequeñas porciones de agua y etanol, y se guardaron sobre gel de sílice.

III.2.2. Datos cristalográficos.

Los datos cristalográficos de los complejos Cu(BPCA)X (X= Cl, Br) se resumen en la Tabla III.2.1.

Tabla III.2.1. Datos cristalográficos de los complejos Cu(BPCA)X (X= Cl, Br)

Compuesto	X= Cl	X= Br
Fórmula	C ₁₂ H ₈ ClCuN ₃ O ₂	C ₁₂ H ₈ BrCuN ₃ O ₂
M	325.0	369.5
Sistema	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	Pc	Pc
a (Å)	3.961(2)	3.888(3)
b (Å)	8.51(2)	8.641(3)
c (Å)	18.21(8)	17.944(11)
β (°)	94.8(1)	92.63(6)
V (Å ³)	610(4)	602(2)
Z	2	2
D _c (g cm ⁻³)	1.77	2.04
F(000)		362
μ (MoK _α)(cm ⁻¹)		51.0

III.2.3. Toma de datos. Resolución de la estructura y refinamiento.

Se seleccionó un cristal bien formado del complejo Cu(BPCA)Br de dimensiones 0.18x0.12x0.08 mm y se montó en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4, equipado con un monocromador de grafito. Las dimensiones de la celda unidad se obtuvieron por refinamiento por mínimos cuadrados de 24 reflexiones bien centradas ($8^\circ < 2\theta < 30^\circ$) utilizando radiación Mo K_α ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$). El grupo espacial Pc se decidió del estudio de las extinciones sistemáticas (001, l impar; h01, l impar). El examen de cuatro reflexiones estándar, controladas cada 50 reflexiones, no mostró una disminución apreciable de la intensidad. Se midieron 1912 reflexiones ($2^\circ < 2\theta < 60^\circ$; $-5 < h < 5$, $0 < k < 12$, $0 < l < 25$) utilizando la técnica de velocidad variable en $\omega - 2\theta$, de las que 1351 fueron únicas y con intensidad, I, mayor que $2.5\sigma(I)$ y se utilizaron en la determinación de la estructura. Se aplicaron correcciones de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

Las posición del cobre, del bromo, dos átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno se determinó por métodos directos aplicando el programa MULTAN 11/84 (25). El resto de los átomos no hidrógenos se localizaron a través de sucesivas síntesis de Fourier. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo con el sistema de programas SHELX76 (26) por mínimos cuadrados con matriz completa y factores de temperatura anisotrópicos. Después de refinar las posiciones y parámetros térmicos anisotrópicos de todos los átomos no hidrógenos se encontraron cuatro átomos de hidrógeno a través de un mapa de diferencias. Las coordenadas de los cuatro átomos de hidrógeno restantes se calcularon. Todos los átomos de hidrógeno se introdujeron en el refinamiento final con parámetros térmicos isotrópicos fijados en $U = 0.02 \text{ \AA}^2$. Se ajustaron un total de 189 parámetros y los factores de acuerdo finales fueron $R = 0.066$ y $R_w = 0.065$. La función minimizada fue $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ con $w = 2.8226 / (\sigma^2(F_o) + 0.00250F_o^2)$ con $\sigma^2(F_o)$ a partir de estadística de cuentas. El residuo máximo en el mapa final de diferencias fue un pico de 1.9 e \AA^{-3} , cerca del átomo de cobre. Los factores de difusión atómica y las correcciones de dispersión anómala para los átomos de cobre y de bromo se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía (27). Los cálculos geométricos se llevaron a cabo con los programas XANADU (28) y DISTAN (29) y las ilustraciones moleculares se dibujaron con el programa PLUTO (30).

Los parámetros de celda del Cu(BPCA)Cl se obtuvieron por Indexación de un

difractograma de rayos X sobre polvo policristalino en el rango $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, con polvo de silicio como patrón interno.

III.2.4. Descripción de la estructura del $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Br}$.

La Figura III.2.1 muestra una vista perspectiva de la molécula con la numeración detallada de los átomos y la Figura III.2.2 muestra una vista estereoscópica de la celda unidad. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se resumen en la Tabla III.2.2.

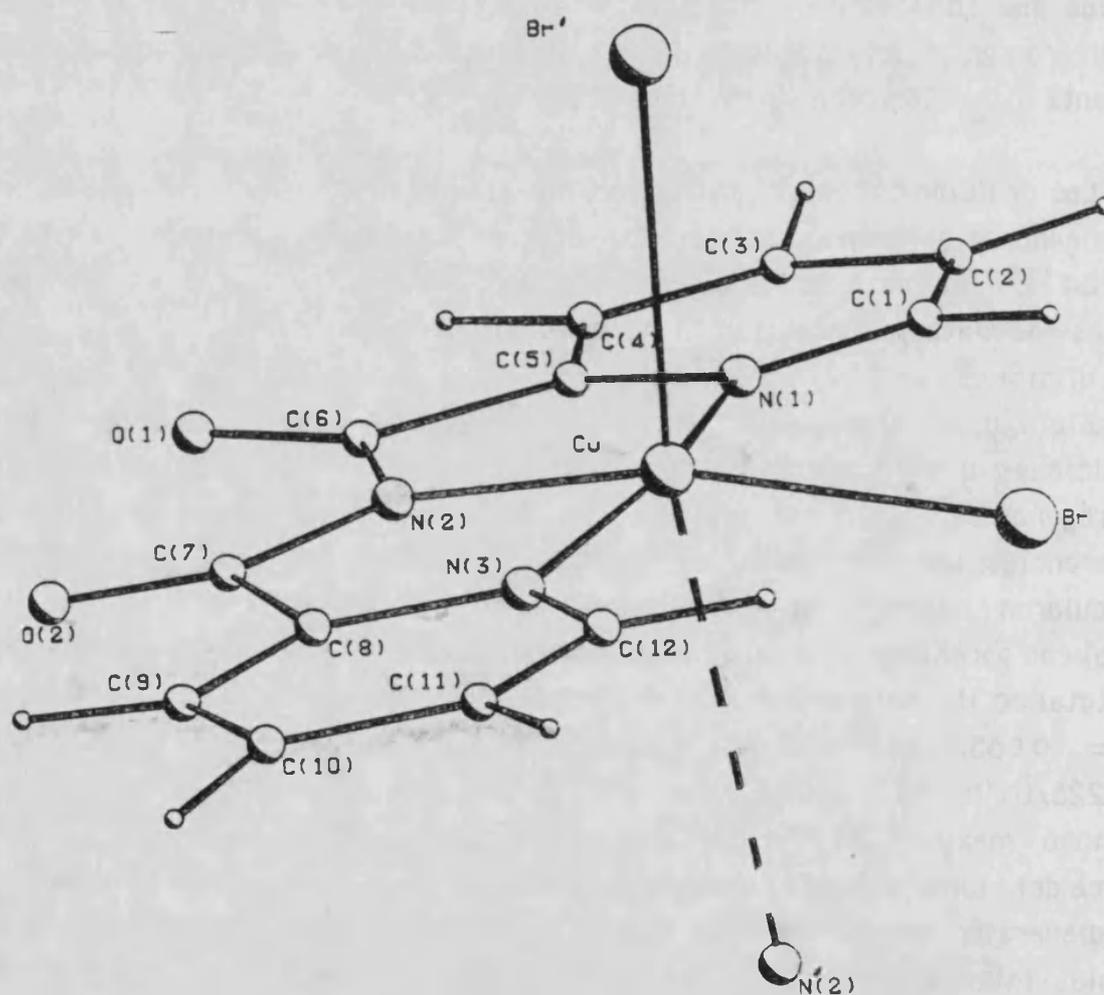


Figura III.2.1. Vista perspectiva de la esfera de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$ en el $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Br}$.

Tabla III.2.2. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace en el complejo Cu(BPCA)Br. Las desviaciones standard se dan entre paréntesis.

Distancias			
Cu-Br=	2.409(3)	Cu-N(3)=	2.019(12)
Cu-N(1)=	2.027(12)	Cu-Br'=	2.887(2)
Cu-N(2)=	1.906(11)	Cu-N'(2)=	3.449(12)
Ángulos			
Br-Cu-Br'=	94.0(2)	N(1)-Cu-Br=	96.2(4)
N(2)-Cu-Br=	165.3(4)	N(3)-Cu-N(1)=	158.5(1)
N(3)-Cu-N(2)=	89.4(5)	N(3)-Cu-Br=	97.5(3)
N(2)-Cu-Br'=	100.6(4)	N(2)-Cu-N(1)=	82.3(5)
N(3)-Cu-Br'=	92.1(3)	N(1)-Cu-Br'=	94.2(4)
N(3)-Cu-N'(2)=	88.7(1)	N(2)-Cu-N'(2)=	88.2(5)
N'(2)-Cu-Br=	77.1(4)	N'(2)-Cu-Br'=	171.2(4)
N(1)-Cu-N'(2)=	86.5(5)		

La estructura está construida por cadenas infinitas a lo largo de la dirección (100) formadas por unidades Cu(BPCA)Br paralelas, relacionadas por la operación de simetría $(x+1, y, z)$. Estas unidades están enlazadas por los átomos de bromo que actúan de puente entre dos iones cobre(II). Las cadenas adyacentes interactúan solamente por fuerzas de Van der Waals.

El poliedro de coordinación alrededor del cobre (II) puede describirse como una pirámide de base cuadrada. Las posiciones basales se encuentran ocupadas por los tres átomos de nitrógeno del ligando BPCA y el átomo de bromo, mientras que la posición apical la ocupa otro átomo de bromo (Br') que pertenece a una molécula adyacente. Las distancias Cu-N, que varían en el rango 1.906-2.027 Å, son similares a las encontradas en otros complejos de cobre(II) con ligandos N-heterocíclicos relacionados, mientras que la distancia Cu-Br(basal) es de 2.409(2) Å y la distancia Cu-Br(apical) es de 2.887(2) Å. Los cuatro átomos basales son prácticamente coplanares con una desviación de su plano medio no superior a 0.08 Å, mientras que el átomo de cobre(II) se encuentra desplazado 0.19 Å por encima de dicho plano. El plano

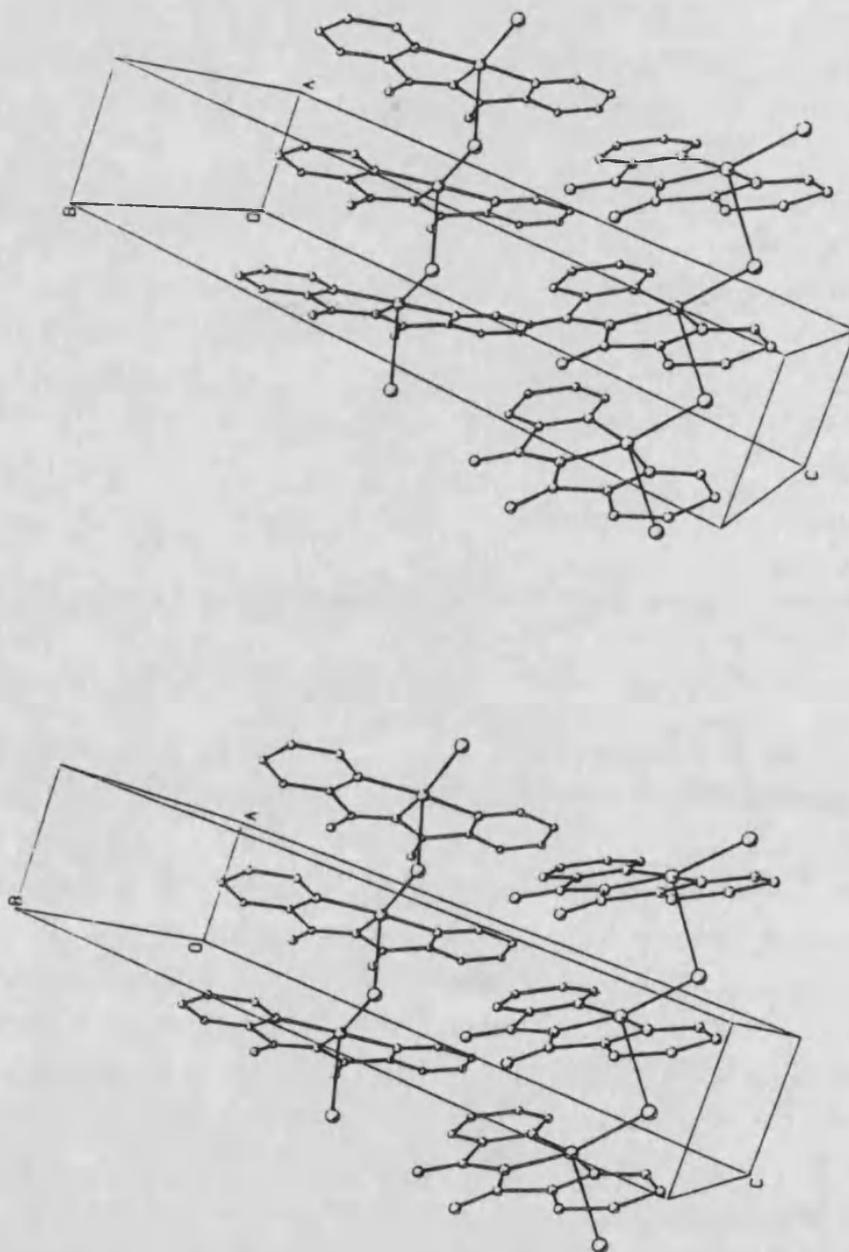


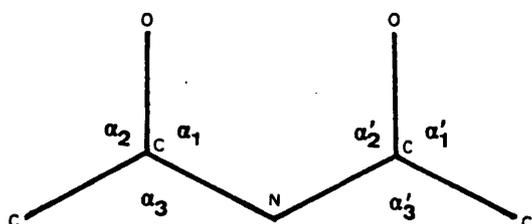
Figura III.2.2. Vista estereoscópica de la celda unidad del Cu(BPCA)Br.

definido por los átomos Cu, Br y Br' forma un ángulo de 91.1° con el plano medio basal. El ángulo puente Cu-Br-Cu' (así como el ángulo Br-Cu-Br') es igual a $94.0(2)^\circ$ y la distancia Cu-Cu' es $3.888(3) \text{ \AA}$.

Por otra parte, como puede apreciarse en las Figuras III.2.1 y III.2.2, cada átomo de nitrógeno N(2) podría considerarse como "semicoordinado" a un segundo átomo de cobre de una molécula adyacente, aunque la distancia entre ambos átomos es relativamente grande (3.449 \AA). En este sentido, el entorno alrededor del cobre(II) podría ser descrito como un octaedro alargado, esto es $4+1+1$. Esta débil interacción puede comprenderse si tenemos en cuenta que el nitrógeno N(2) debe de tener un gran carácter básico puesto que proviene de un grupo imida desprotonado. Por el contrario, la repulsión entre las nubes π de los ligandos BPCA puede ser la responsable de una distancia Cu-N(2) tan larga.

El ligando BPCA puede considerarse globalmente plano con una desviación de los átomos no hidrógenos respecto de su plano medio no superior a 0.1 \AA . Sin embargo, una definición mejor de su conformación sería considerar aisladamente las dos alas "piridincarbonil" separadas por el nitrógeno central. En este caso las desviaciones de los átomos respecto de los planos medios no superan a 0.07 \AA en una de las alas y a 0.02 \AA en la otra. Los planos medios de ambas alas forman entre sí un ángulo de 3.1° . Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Lerner⁽¹⁾ en el complejo $[\text{Cu}(\text{BPimCA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde BPimCA = N-2-pirimidilcarbonil-2-pirimidin-carboximidato.

Otro punto a tener en cuenta en la geometría del ligando BPCA es el valor de los ángulos alrededor de los átomos de carbono, C(6) y C(7), implicados en los grupos C=O. La hibridación sp^2 necesaria para formar los enlaces de cada uno de éstos átomos con el oxígeno respectivo, el nitrógeno central, N(2) y el átomo de carbono que los une al ciclo aromático implicaría ángulos ideales de 120° . Sin embargo, en el BPCA, estos ángulos están desviados respecto a 120° . Los valores de estos ángulos (α_i) se encuentran tabulados en la Tabla III.2.3, en la que se ha seguido la nomenclatura detallada en el esquema siguiente:



En dicha Tabla se han incluido los correspondientes valores de los citados ángulos en un complejo de Cu(II) con terpy y en otros dos de Ni(II) y Co(II) con terpy (31,32) y TPT (33,34), a efectos de comparación.

Tabla III.2.3. Valores de los ángulos α_i ($^\circ$) en algunos complejos de BPCA, terpy y TPT

Compuesto ^a	α_1 (α'_1)	α_2 (α'_2)	α_3 (α'_3)	$\alpha_1 - \alpha_3$	$\alpha_2 - \alpha_3$
Cu-BPCA	129.0(128.5)	120.6(122.5)	110.3(109.2)	18.7(19.3)	10.3(13.3)
Cu-terpy	119.0(119.0)	127.5(127.5)	113.5(113.5)	5.5(5.5)	14.0(14.0)
Ni-terpy	118.8(117.0)	127.0(126.6)	113.1(116.2)	5.7(0.8)	13.9(10.4)
Co-terpy	117.3(117.3)	126.1(126.1)	116.6(116.6)	0.7(0.7)	9.5(9.5)
Ni-TPT	124(120)	121(124)	115(116)	9(4)	6(8)
Co-TPT	118(118)	119(125)	122(117)	4(1)	3(8)

^a Cu-BPCA= Cu(BPCA)Br, Cu-terpy= [Cu(terpy)(OOCH)(OH₂)](ClO₄), Ni-terpy= Ni(terpy)₂(PF₆)₂, Co-terpy= Co(terpy)(NCO)₂, Ni-TPT= [Ni(TPTH)(OH₂)₃]Br₃.H₂O, Co-TPT= [Co₂(TPT)Cl₄(OH₂)].H₂O.

Como puede comprobarse por los datos de la Tabla III.2.3., las tensiones angulares en los complejos de terpy son bastante importantes, especialmente en el caso del cobre(II). Este hecho tiene su origen en la necesidad de enlaces cortos metal-nitrógeno, que en el caso del Cu(II) son del orden de 2.0 Å y de 2.12 y 2.10 Å en el Co(II) y Ni(II), respectivamente.

Aparentemente, la hidrólisis del ligando TPT se produce cuando éste se encuentra coordinado al cobre(II) pero no prospera cuando lo está al Ni(II) ó el Co(II), o a otros cationes más voluminosos como el Pb(II). Un hecho significativo lo constituye el que en los dos complejos de TPT con Ni(II) y Co(II) cuya estructura se conoce (33,34), los valores de α_i no se encuentran

muy alejados de 120° , aunque las distancias metal-nitrógeno son relativamente cortas, 2.09 y 2.08 Å, respectivamente.

Según Lerner y Lippard⁽¹⁾, son las tensiones angulares que se deben originar cuando el ligando TPT se coordina al Cu(II) (tenemos en cuenta que la distancia media Cu-N encontrada en el caso del BPCA es de 1.98 Å) las que desestabilizan el anillo triazina de forma que lo hacen más susceptible a la hidrólisis. De hecho, la 1,3,5-triazina no sustituida se hidroliza completamente en agua a 25 °C, en sólo diez minutos, mientras que un anillo piridina es mucho más difícil de hidrolizar.

En este último hecho reside la causa por la que los complejos de terpy no se hidrolizan, aunque los ángulos α_i estén muy tensionados.

Por último, destaquemos que aunque los ángulos α_i también se alejan respecto de 120° de manera considerable en el complejo Cu(BPCA)Br, los carbonos involucrados en los grupos C=O soportan mejor estas tensiones y la hidrólisis del TPT finaliza en este punto.

III.3. Propiedades magnéticas de los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

El valor del momento magnético a temperatura ambiente de los compuestos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) está próximo a 1.9 MB, de acuerdo con lo esperado para un sistema de iones $\text{Cu}(\text{II})$ aislados con $S=1/2$. La susceptibilidad magnética de ambos productos se ha medido en el intervalo de temperaturas 5-0.5 K ($\text{X}=\text{Br}$) y 5-1 K ($\text{X}=\text{Cl}$). En la Figura III.3.1 se ha representado la variación de la susceptibilidad molar corregida (χ_m) frente a la temperatura, para ambos compuestos. La observación de un máximo ancho alrededor de 1.5 K ($\text{X}=\text{Br}$) es indicativa de la presencia de iones cobre(II) acoplados antiferromagnéticamente (AF). Aunque no se aprecia un máximo similar en el caso del cloruro, en el rango de temperaturas medido experimentalmente, sí se observa una ligera inflexión en los alrededores de 1 K.

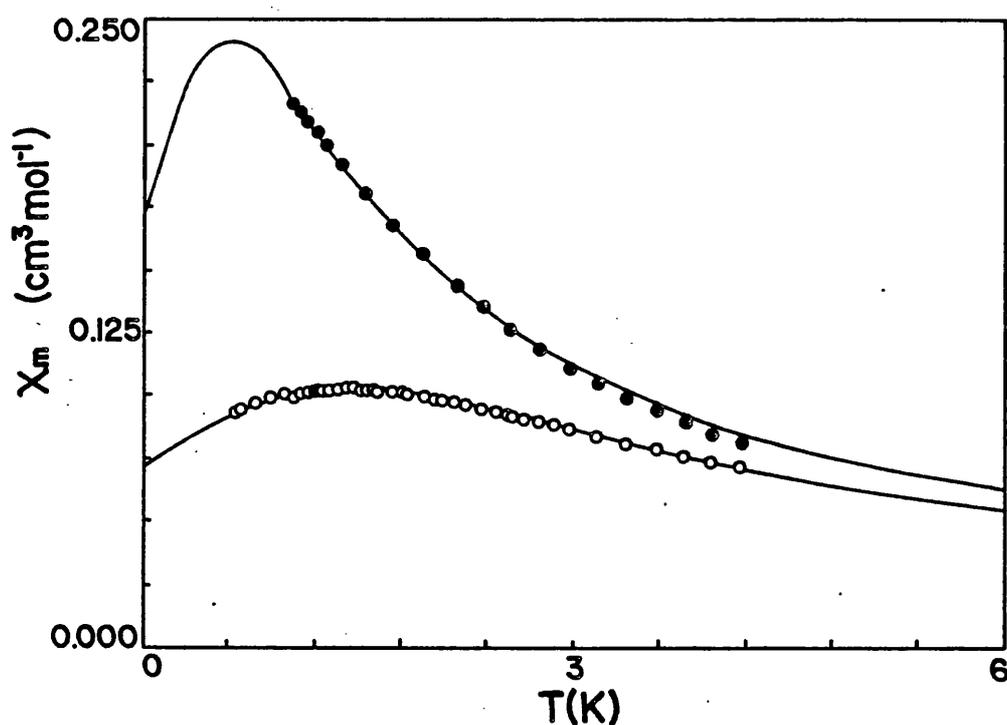


Figura III.3.1. Variación de χ_m con la temperatura en los compuestos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$; $\text{X}=\text{Cl}$ (●) y $\text{X}=\text{Br}$ (○).

El comportamiento AF puede visualizarse mejor en la representación del producto $\chi_m \cdot T$ frente a T (Figura III.3.2). En ambos casos, dicho producto, proporcional al cuadrado del momento magnético efectivo, disminuye al disminuir la temperatura a partir de 5 K.

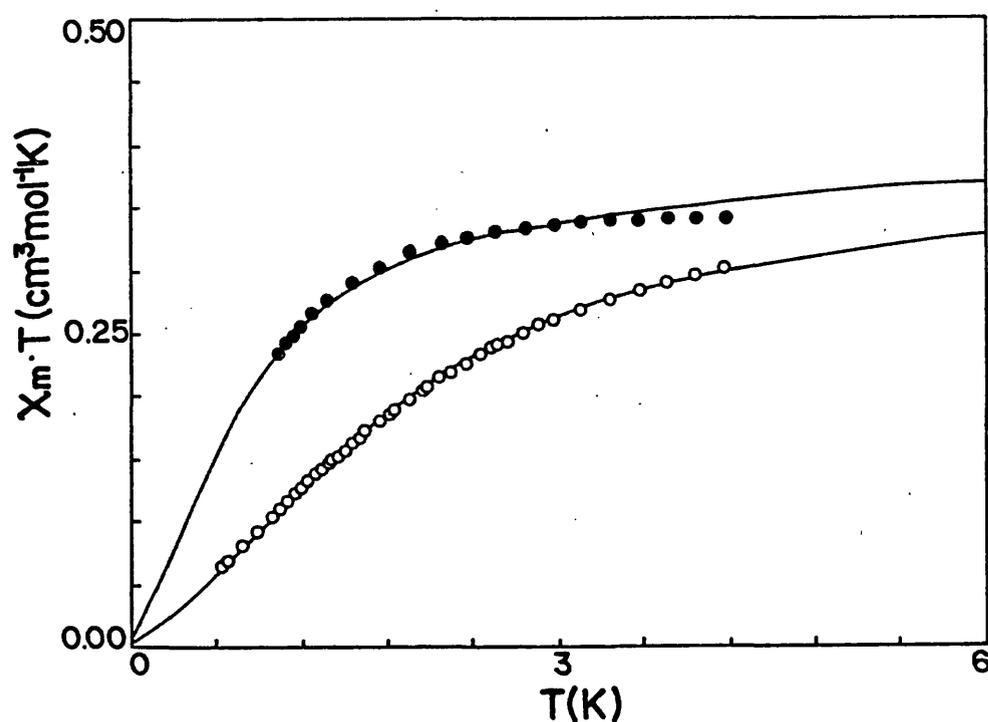


Figura III.3.2. Representación del producto $\chi_m \cdot T$ frente a la temperatura en los compuestos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$; $\text{X} = \text{Cl}$ (●), $\text{X} = \text{Br}$ (○). Las líneas continuas corresponden al mejor ajuste obtenido.

En el caso de iones cobre(II) acoplados magnéticamente, la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura se puede describir por el modelo de acoplamiento isotrópico de Heisenberg. En este modelo el Hamiltoniano que describe el sistema es del tipo $H = -2J \sum S_i \cdot S_j$

Para el caso de una cadena de iones con $S = 1/2$, Bonner y Fisher⁽³⁵⁾ han llevado a cabo aproximaciones numéricas para cadenas cortas (anillos) y han extrapolado sus resultados al límite de una cadena infinita. Dado que estos resultados se presentan en forma gráfica y no se ha derivado una expresión exacta de la susceptibilidad de una cadena infinita, Jotham⁽³⁶⁾ y Hall⁽³⁷⁾ han desarrollado expresiones polinómicas que describen los resultados de Bonner y Fisher de manera satisfactoria, para el caso de un acoplamiento AF. La función polinómica obtenida por Hall⁽³⁷⁾ viene reflejada por la ecuación (1):

$$\chi_m = (Ng^2\beta^2/KT)(0.25 + 0.14995x + 0.30094x^2)(1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3)^{-1} \quad (1)$$

donde los símbolos poseen el significado usual y $x = [J]/KT$.

Los datos experimentales de los compuestos en estudio se han ajustado a la ecuación (1) y el mejor ajuste corresponde a las líneas sólidas dibujadas en las Figuras III.3.1 y III.3.2. En el programa de minimización se ha introducido como parámetro fijo el valor medio de g calculado a partir del espectro experimental de r.s.e. para ambos compuestos ($g = 2.10$). Los valores de J obtenidos son -0.8 cm^{-1} para el complejo de bromuro y -0.35 cm^{-1} para el de cloruro, con factores de acuerdo R (definido previamente) de 6.5×10^{-5} y 1.8×10^{-4} , respectivamente.

Como se ha visto en la sección III.2, el entorno de coordinación del cobre(II) en el $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Br}$ se puede describir como una pirámide de base cuadrada distorsionada. En este caso, el estado fundamental del catión metálico es básicamente del tipo $d_{x^2-y^2}$ y son las pequeñas variaciones respecto de la geometría ideal PBC las que promueven una ligera contribución del tipo d_{z^2} . Aunque no se ha podido resolver la estructura molecular del derivado de cloruro (debido a la dificultad de obtener monocristales adecuados), su carácter isoestructural con el complejo de bromuro, así como los datos espectroscópicos (r.s.e., UV-V) sugieren una geometría del entorno del $\text{Cu}(\text{II})$ similar. Por otra parte, las unidades $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Br}$ son paralelas, por lo que los orbitales magnéticos son prácticamente ortogonales y su solapamiento es muy débil. Por tanto, es de esperar que las interacciones magnéticas sean muy débiles en ambos casos, lo que está en completo acuerdo con los valores de J obtenidos.

En los últimos años ha habido numerosos intentos de abordar una

correlación magneto-estructural en los dímeros de cobre(II) di- μ -halo del tipo $[\text{CuL}_3\text{X}]_2$. Hatfield⁽³⁸⁾ ha apuntado que existe una correlación suave entre el parámetro de acoplamiento J y la razón ϕ/R (ϕ = ángulo puente Cu-X-Cu, R= distancia Cu-X más larga), mientras que Beltrán⁽³⁹⁾ y Landee⁽⁴⁰⁾ sugieren, recientemente, que dicha correlación existe pero que el parámetro a considerar está relacionado con el ángulo X-Cu-L_t (θ , L_t = ligando situado en posición trans al átomo X puente), que da una idea acerca de la distorsión del entorno del cobre(II) respecto de la geometría PBC. Sin embargo, hay que hacer constar que, en dímeros en los que existe un centro de inversión en la unidad Cu_2X_2 , ambos ángulos (ϕ y θ) están relacionados y no son independientes entre sí.

Tabla III.3.1. Parámetros magneto-estructurales en cadenas de Cu(II) con puentes mono μ -halo.

Compuesto	J(cm ⁻¹)	R	θ	ϕ	θ/ϕ	$\theta/2R$	$\theta R/\phi$	ϕ/R	Ref.
$\text{Cu}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$	-6.1	2.702	146.1	144.6	1.01	27.0	36.6	53.5	(41)
$\text{Cu}(\text{DMSO})_2\text{Br}_2$	-7.9	2.777	146.1	144.6	1.01	26.3	35.6	52.1	(41)
$\text{Cu}(\text{IMH})_2\text{Cl}_2$	-2.1	2.751	166.9	117	1.43	30.3	25.5	42.5	(41)
$\text{Cu}(\text{CAF})_2(\text{OH}_2)\text{Cl}_2$	+0.5	2.788	178.8	128.1	1.40	32.1	25.7	45.9	(41)
$\text{Cu}(\text{MAEP})_2\text{Cl}_2$	+1.6	2.785	176.0	113.6	1.54	31.6	23.2	40.8	(41)
$[\text{Cu}(\text{paphy})\text{Cl}](\text{PF}_6)\text{H}_2\text{O}$	+0.5	2.805	167.6	102.3	1.64	29.8	21.8	36.4	(42)
$\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Br}$	-0.8	2.887	165.3	94.0	1.75	28.6	19.7	32.5	esta
$\text{Cu}(\text{BPCA})\text{Cl}$	-0.4								mem.

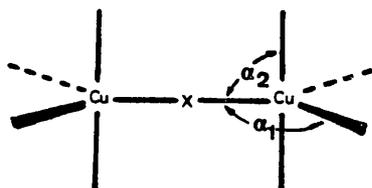
$[\text{Cu}(\text{paphy})\text{Br}](\text{PF}_6)\text{H}_2\text{O}$	≈ 0	3.358	178.4	81.7	2.18	26.6	13.6	24.3	(42)

^a Valores x 10²

Por el contrario, existen muy pocos compuestos del tipo catena-mono- μ -halo caracterizados estructuralmente, y únicamente uno de ellos, además del compuesto aquí presentado, contiene puentes mono- μ -bromo. Los datos estructurales y magnéticos más relevantes para este tipo de compuestos se resumen en la Tabla III.3.1.

Desde un punto de vista teórico, Hoffmann⁽⁴³⁾ ha sugerido, a través de cálculos de orbitales moleculares, que en el dímero hipotético $X_3\text{-Cu-X-Cu-X}_3$, donde el Cu(II) posee un entorno de coordinación cuadrado plano, el acoplamiento AF aumenta a medida que el ángulo puente Cu-X-Cu varía desde 90° ($J \approx 0$) hasta 180° (J máximo). En este caso, los orbitales magnéticos del cobre(II) son del tipo x^2-y^2 y la disminución de dicho ángulo respecto de 180° lleva consigo la disminución del solapamiento efectivo entre dichos orbitales y los correspondientes orbitales magnéticos del haluro puente, con lo que el acoplamiento magnético debe ser menor.

De manera similar, en el caso del dímero pentacoordinado hipotético $X_4\text{-Cu-X-Cu-X}_4$, y manteniendo el ángulo puente igual a 180° , los ángulos que pueden hacer variar la geometría del dímero son α_1 y α_2 .



Para $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$ (geometría PBC ideal), no hay orbitales del ligando puente de simetría apropiada para interactuar con los orbitales magnéticos del cobre(II) (x^2-y^2) y el acoplamiento AF debe ser nulo. Sin embargo, cuando dichos ángulos varían de 90° a 120° , aunque los orbitales magnéticos del cobre(II) siguen siendo del tipo x^2-y^2 , existe una cierta contribución del tipo z^2 que puede originar una estabilización del estado singlete frente al triplete.

En los casos reflejados en la Tabla III.3.1, la coordinación alrededor del cobre(II) es aproximadamente PBC distorsionada, donde el haluro puente ocupa al mismo tiempo una posición basal en una unidad y la posición apical en la

unidad adyacente (Figura III.2.3). Por otra parte, los planos medios que contienen los átomos basales no son en todos los casos totalmente paralelos.

Una observación de la Tabla III.3.1 permite concluir que no existe una correlación inmediata del valor de J en función de un solo parámetro estructural. De lo expuesto en los párrafos anteriores es de esperar que en los casos que nos ocupan tanto el valor del ángulo puente como la desviación del entorno de coordinación del cobre(II) respecto de la geometría PBC deberán influir en el signo y magnitud del acoplamiento magnético. Como se aprecia en la Tabla, parece evidente que tanto el aumento del ángulo puente, ϕ , como la disminución del ángulo trans, θ , hacen que el valor de J sea más negativo.

De cualquier manera, hay que hacer constar que la mayoría de los productos descritos se encuentran en el límite entre el comportamiento antiferro y ferromagnético, con valores de θ entre 165° y 180° y de ϕ entre 94° y 130° , y que únicamente los dos derivados que exhiben un valor de J más negativo poseen tanto un valor del ángulo θ alejado de 180° como ϕ alejado de 90° . En este caso, la apreciable contribución del tipo z^2 al estado fundamental del cobre(II) y el mayor grado de solapamiento entre los orbitales magnéticos deben favorecer el acoplamiento AF.

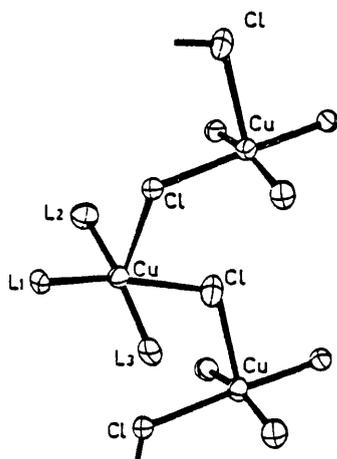


Figura III.2.3. Esquema de la estructura de las cadenas monodimensionales de Cu(II) mono- μ -halo.

III.4. Estudio del complejo $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III.4.1. *Estudio cristalográfico.*

III.4.1.1. Datos cristalográficos. Los cristales prismáticos azules de $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{CuN}_3\text{O}_6$, $M=384.5$, pertenecen al sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, con los siguientes valores de los parámetros: $a= 7.416(2)$, $b= 8.632(4)$, $c= 13.034(3)$ Å, $\alpha = 74.55(3)$, $\beta= 84.84(3)$, $\gamma = 81.04(5)^\circ$, $V= 793.4(9)$ Å³, $Z= 2$, $D_c= 1.609$ g.cm⁻³, $F(000)= 390$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)= 13.8$ cm⁻¹.

III.4.1.2. Toma de datos. Resolución de la estructura y refinamiento.

Un cristal bien formado de dimensiones 0.16x0.18x0.20 mm se seleccionó y se montó en un difractor Enraf-Nonius CAD-4 equipado con un monocromador de grafito. Las dimensiones de la celda unidad se obtuvieron por refinamiento por mínimos cuadrados de 25 reflexiones bien centradas ($14^\circ < 2\theta < 27^\circ$) utilizando radiación $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.70926$ Å). El grupo espacial $P\bar{1}$ se decidió a partir del valor esperado de la densidad (entre 1.5 y 2 g cm⁻³) por aplicación de la fórmula: $D_c=1.66 \times M \times Z / V$, donde para un valor de $Z=2$ la densidad calculada es $D_c=1.609$ g cm⁻³. El examen de cuatro reflexiones estandar, controladas cada 50 reflexiones, no mostró una disminución apreciable de la intensidad. Se midieron 2926 reflexiones ($2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $-8 < h < 8$, $-10 < k < 10$, $0 < l < 15$) utilizando la técnica de velocidad variable en $\omega-2\theta$, de las que 2534 fueron únicas y con intensidad, I , mayor que $2.5\sigma(I)$ y se utilizaron en la determinación de la estructura. Se aplicaron correcciones de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

Las posición del cobre y de 14 átomos pesados se determinó por métodos directos aplicando el programa MULTAN 11/84 (25). El resto de los átomos no hidrógenos se localizaron a través de sucesivas síntesis de Fourier. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo con el sistema de programas SHELX76(26) por mínimos cuadrados con matriz completa y factores de temperatura anisotrópicos. Las posiciones atómicas de todos los átomos de hidrógeno (a excepción de uno asociado al ligando BPCA y otro asociado a una molécula de agua) se obtuvieron mediante una o varias síntesis de Fourier de diferencias y introdujeron en el refinamiento final con parámetros térmicos isotrópicos fijados en $U= 0.075$ Å². Se ajustaron un total de 218 parámetros y los factores de acuerdo finales fueron $R= 0.047$ y $R_w= 0.049$. La función minimizada fue $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ con $w=1/(\sigma^2(F_o)+0.028834 F_o^2)$ con $\sigma^2(F_o)$ a

partir de estadística de cuentas. Los residuos máximos en el mapa final de diferencias fueron menores de $0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Los factores de difusión atómica y las correcciones de dispersión anómala para el átomo de cobre se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía⁽²⁷⁾. Los cálculos geométricos se llevaron a cabo con los programas XANADU⁽²⁸⁾ y DISTAN⁽²⁹⁾ y las ilustraciones moleculares se dibujaron con el programa PLUTO⁽³⁰⁾.

III.4.1.3. Descripción de la estructura. La Figura III.4.1 muestra una vista perspectiva de la molécula con la numeración detallada de los átomos y la Figura III.4.2 muestra una vista estereoscópica de la celda unidad. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se resumen en la Tabla III.4.1.

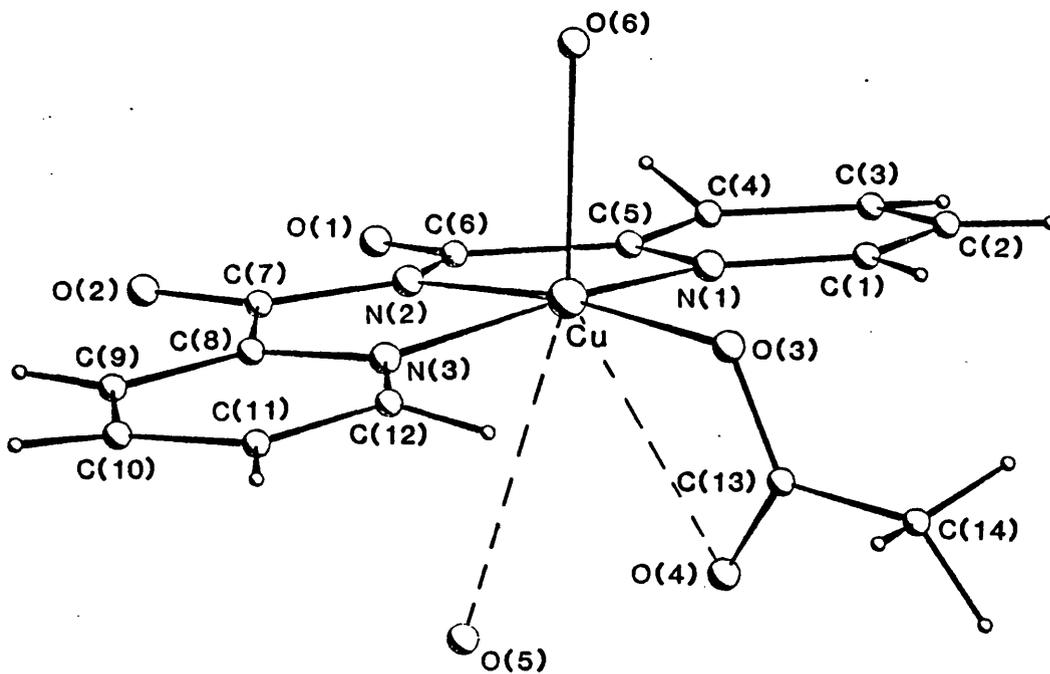


Figura III.4.1. Vista perspectiva del complejo $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ con la numeración de los átomos.

Tabla III.4.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en el $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las desviaciones standard se dan entre paréntesis.

Distancias

Cu-O(6)=	2.338(2)	Cu-O(5)=	3.506(4)
Cu-O(3)=	1.942(2)	C(13)-O(4)=	1.234(5)
Cu-N(1)=	1.998(2)	C(13)-O(3)=	1.270(4)
Cu-N(2)=	1.947(2)	O(6)-H(ψ60)=	0.827(5)
Cu-N(3)=	2.000(2)	O(6)-H(ψ61)=	0.806(6)
Cu-O(4)=	2.790(3)	O(5)-H(ψ50)=	0.937(3)

Ángulos

O(3)-Cu-O(6)=	91.5(1)	O(4)-Cu-O(6)=	142.3(1)
O(4)-Cu-O(3)=	51.4(1)	N(1)-Cu-O(6)=	92.4(1)
N(1)-Cu-O(3)=	97.3(1)	N(1)-Cu-O(4)=	87.2(1)
N(2)-Cu-O(6)=	96.5(1)	N(2)-Cu-O(3)=	172.0(1)
N(2)-Cu-O(4)=	120.7(1)	N(2)-Cu-N(1)=	82.3(1)
N(3)-Cu-O(6)=	97.5(1)	N(3)-Cu-O(3)=	97.4(1)
N(3)-Cu-O(4)=	94.0(1)	N(3)-Cu-N(1)=	162.0(1)
N(3)-Cu-N(2)=	81.6(1)	O(5)-Cu-O(6)=	161.0(1)
O(6)-Cu-N(1)=	92.4(1)	O(6)-Cu-N(2)=	96.5(1)
O(6)-Cu-N(3)=	97.5(1)	O(6)-Cu-O(3)=	91.5(1)
H(ψ60)-O(6)-H(ψ61)=	104.5(9)	O(4)-C(13)-O(3)=	121.8(3)

Puentes de hidrógeno^a

O(5)...O(4)'''=	2.782	O(5)-H(ψ50)-O(4)'''=	167
O(5)...O(4)=	3.052	O(6)-H(ψ60)-O(1)'=	131
O(6)...O(1)'=	2.977	O(6)-H(ψ60)-O(2)''=	142
O(6)...O(2)''=	2.890	O(6)-H(ψ61)-O(2)'''=	167
O(6)...O(2)'''=	2.989		

^a O(1)' y O(2)'' a partir de O(1) y O(2) y la operación de simetría 1-x, -y, 2-z

O(2)''' a partir de O(2) y la operación de simetría -1+x, y, z.

O(4)''' a partir de O(4) y la operación de simetría 1-x, -y, 1-z.

El poliedro de coordinación alrededor del cobre (II) puede describirse como una pirámide de base cuadrada. Las posiciones basales se encuentran ocupadas por los tres átomos de nitrógeno del ligando BPCA y un átomo de oxígeno (O(3)) del anión acetato, mientras que la posición apical la ocupa un átomo de oxígeno (O(6)) de una de las moléculas de agua. Las distancias Cu-N, que varían en el rango 1.947-2.000 Å, son similares a las encontradas en el complejo Cu(BPCA)Br y en otros complejos de cobre(II) con ligandos N-heterocíclicos relacionados, mientras que la distancia Cu-O(basal) es de 1.942(2) Å y la distancia Cu-O(apical) es de 2.338(3) Å. Los cuatro átomos basales son prácticamente coplanares con una desviación de su plano medio no superior a 0.01 Å, mientras que el átomo de cobre(II) se encuentra desplazado 0.15 Å por encima de dicho plano. El plano definido por los átomos Cu, O(3) y O(6) forma un ángulo de 87.41° con el plano medio basal. Por otra parte, el segundo átomo de oxígeno del anión acetato (O(4)) podría considerarse como "semicoordinado" al cobre(II) [Cu-O(4)= 2.790(3)] y entonces el entorno de coordinación del cobre(II) debería describirse como un octaedro alargado en uno de sus ejes y fuertemente distorsionado ya que el ángulo O(3)-Cu-O(4) es de 51.4(1)°. Igualmente, el átomo de oxígeno de la otra molécula de agua (O(5)) se encuentra situado a una distancia del cobre de 3.506(4) Å en la dirección apical, por lo que también podemos suponer una ligera interacción de enlace Cu-O(5).

El ligando BPCA puede considerarse globalmente plano con una desviación de los átomos no hidrógenos respecto de su plano medio no superior a 0.12 Å. De manera semejante al Cu(BPCA)Br, una definición mejor de la conformación del ligando se obtiene al considerar las dos "alas" piridincarbonil por separado. En este caso las desviaciones de los átomos respecto de los planos medios no superan a 0.02 Å en una de las alas y a 0.04 Å en la otra. Los planos medios de ambas alas forman un ángulo entre sí de 6.62°.

El valor de los ángulos alrededor de los átomos de carbono implicados en los grupos carbonilo, C(6) y C(7) y sus desviaciones respecto de 120° son similares a las encontradas en el Cu(BPCA)Br: $\alpha_1(\alpha_1')=128.4(128.3)$, $\alpha_2(\alpha_2')=121.1(121.2)$ y $\alpha_3(\alpha_3')=110.4(110.6)$.

Tal como se aprecia en la Figura III.4.2, la estructura global del compuesto puede considerarse construida por entidades "pseudo-dímeros" $\{[Cu(BPCA)(OOCMe)(OH_2)] \cdot H_2O\}_2$. Así, la molécula de agua más alejada del cobre

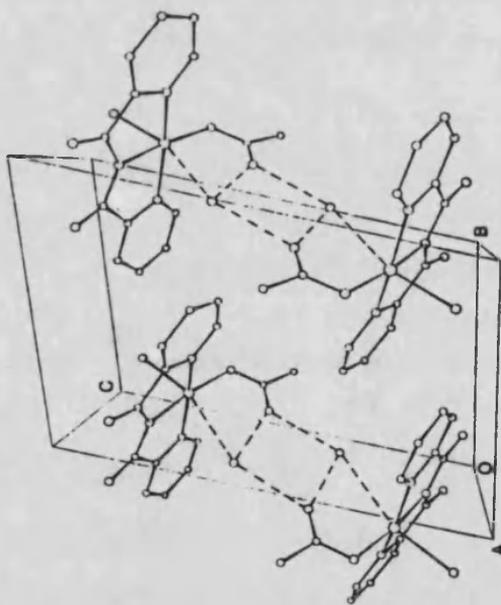
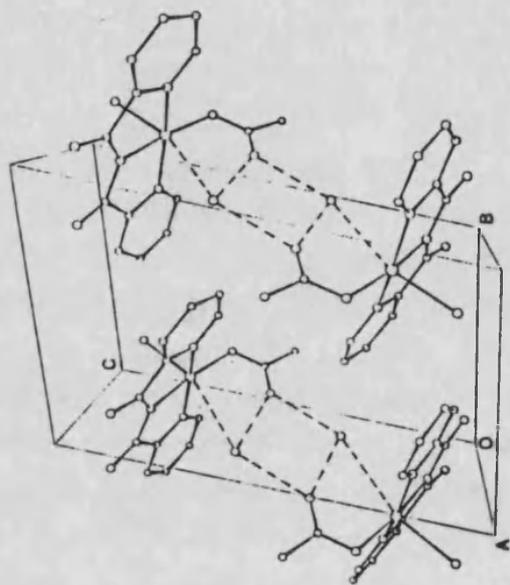


Figura III.4.2. Vista estereoscópica de la celda unidad del $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(Cu-O(5)= 3.506(4) Å) se encuentra formando puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno (O(4) y O(4')) de dos grupos acetato de dos moléculas diferentes, relacionadas entre sí por un centro de inversión, lo que da lugar a dicha disposición "dímera". Sin embargo, tales unidades no se encuentran aisladas puesto que la molécula de agua coordinada (O(6)) al cobre(II) interacciona a través de puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno de dos ligandos BPCA pertenecientes a unidades vecinas, tal como se aprecia por las distancias de contacto reflejadas en la Tabla III.4.1.

III.4.2. Estudio espectroscópica

En el espectro i.r. del complejo en estudio se observan las bandas típicas del ligando BPCA y la banda asignable a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo imida aparece situada a 1710 cm^{-1} . Entre 3200 y 3700 cm^{-1} aparece una banda ancha correspondiente a las vibraciones "stretching" O-H de las moléculas de agua, con dos máximos bien definidos a 3430 y 3500 cm^{-1} y un hombro a 3290 cm^{-1} . Asimismo, una banda de intensidad débil a 450 cm^{-1} puede asociarse a vibraciones Cu-O(agua coordinada)⁽⁴⁴⁾. Debido a que en la zona de 1300 a 1700 cm^{-1} el espectro propio del ligando BPCA es muy complicado y presenta gran número de bandas, las posiciones correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ del grupo acetato son difíciles de localizar. Por comparación del espectro i.r. del complejo en estudio con el del complejo Cu(BPCA)Cl pueden localizarse, en el primero, dos nuevas bandas situadas a 1590 y 1415 cm^{-1} asignables a dichas vibraciones, respectivamente.

En el espectro electrónico en reflectancia difusa aparece una sola banda con un máximo de absorción muy ancho centrado alrededor de 16.200 cm^{-1} . Este valor está de acuerdo con el índice (4+1) y la geometría del entorno de coordinación del cobre(II) (piramidal de base cuadrada) encontrado^(20,21).

El espectro de r.s.e. sobre polvo policristalino en banda X es de tipo axial, sin acoplamiento hiperfino y no sufre variación entre temperatura ambiente y 125 K (Figura III.4.3). Los valores de $g_{\parallel} = 2.23$ y $g_{\perp} = 2.06$ indican que el estado fundamental del Cu(II) es el $d_{x^2-y^2}$, de acuerdo con todas las consideraciones anteriores. Un hecho significativo en el espectro r.s.e. de este compuesto es la observación de la señal a campo mitad, de mucha menor intensidad que la señal principal, que como hemos visto anteriormente sugiere un acoplamiento magnético entre dos iones Cu(II). El origen de esta señal

puede estar en la "dimerización" por puentes de hidrógeno que se ha discutido en el apartado anterior. En efecto, como se señaló también en la sección II.2 (ver CA) y se ha observado en algunos trabajos recientes ⁽⁴⁵⁾, los enlaces por puentes de hidrógeno, entre átomos enlazados o no directamente al cobre(II), pueden soportar el acoplamiento magnético entre dos centros metálicos y dar lugar a la observación en el espectro de r.s.e. de señales de $\Delta M_S = \pm 2$.

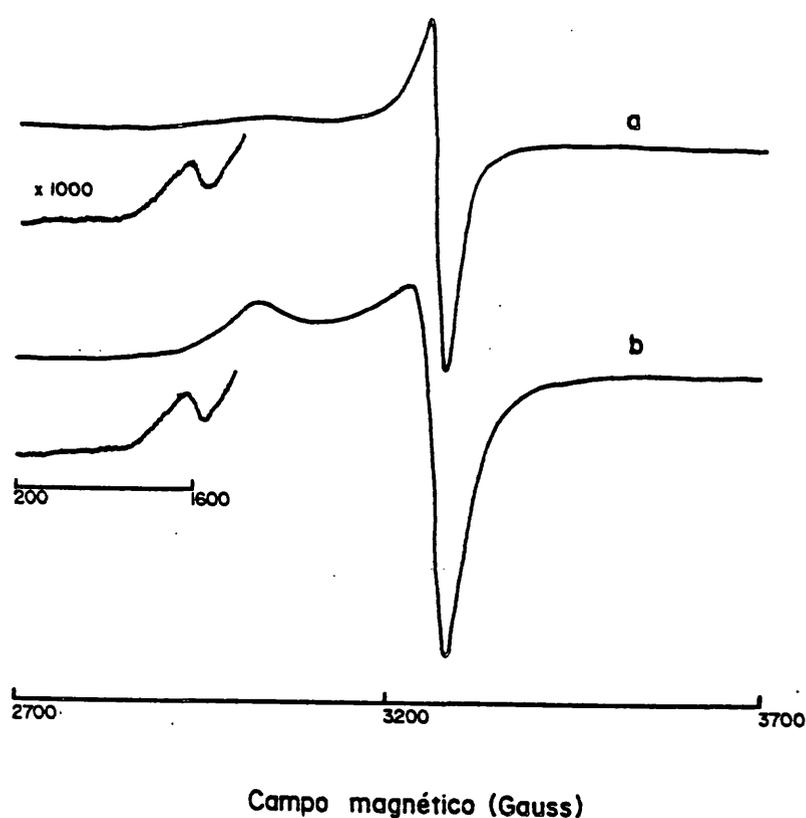


Figura III.4.3. Espectros de r.s.e. (banda X) sobre muestra policristalina de (a) $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente y (b) $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})]$ a 150°C .

El espectro de r.s.e. de una disolución diluida del compuesto en etanol realizado a 125 K (Figura III.4.4) proporciona una información adicional. En este caso se observa una señal rómbica con tres valores de g ($g_1=2.24$, $g_2=2.08$ y $g_3=2.02$). Sobre la componente g_1 se observan cuatro señales correspondientes al acoplamiento hiperfino con el núcleo de Cu. El valor calculado de A_1 es 178 Gauss y está de acuerdo con lo esperado para un complejo monómero de Cu(II) con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. Sin embargo, sobre las componentes g_2 y g_3 no se aprecia acoplamiento hiperfino (que debe ser del orden de pocos Gauss) aunque sí se observa acoplamiento superhiperfino con tres núcleos de ^{14}N , que da lugar a 7 señales ($2 \times 3 \times 1 + 1$) sobre cada una de las componentes. Los valores de $A(^{14}\text{N})$ que se pueden calcular a partir de dichas señales son 16 y 14 Gauss, respectivamente y se encuentran en el rango descrito para este tipo de acoplamientos⁽⁴⁶⁾.

El valor elevado de A_1 supone un coeficiente de contribución $\alpha=0.86$ del orbital $d_{x^2-y^2}$ al orbital molecular fundamental, lo que conduce a pensar que en disolución congelada la geometría del entorno de coordinación del cobre debe ser cuadrado plana u octaédrica con una distorsión por alargamiento de los enlaces apicales considerable. Por tanto la especie que debe existir en este caso es el $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})]^\dagger$ solvatado.

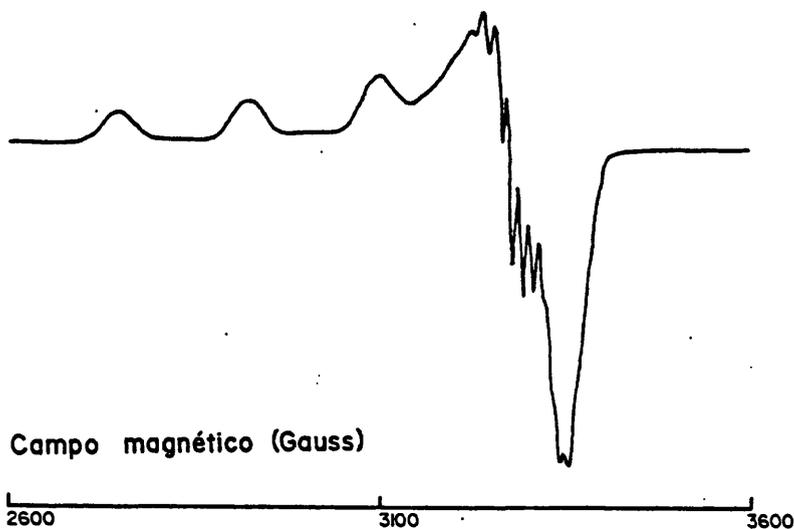


Figura III.4.4. Espectro de r.s.e. (banda X) del $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en disolución de etanol a 125 K.

III.4.3. *Estudio de la evolución térmica del complejo.*

La deshidratación térmica del compuesto en estudio transcurre aparentemente en una sola etapa. Esto es, la curva de ATD, en el proceso que corresponde a la pérdida de las dos moléculas de agua, únicamente presenta un pico endotérmico a 115 °C. Por otra parte, la fase anhidra no vuelve a sufrir variación en su peso, al aumentar la temperatura, al menos hasta 200 °C.

Sin embargo, un difractograma de rayos X realizado sobre la fase anhidra (residuo de una experiencia de deshidratación térmica), dejada en contacto con el aire un cierto tiempo, reveló los mismos picos encontrados en los difractogramas de la fase hidratada inicial. Asimismo, en el espectro de i.r. de este residuo se observó la presencia de dos picos a 3430 y 3500 cm^{-1} , asignables a vibraciones $\nu(\text{O-H})$. De estos hechos podemos concluir que la fase anhidra no es estable a temperatura ambiente en presencia de aire húmedo y que, aparentemente, en estas condiciones evoluciona hacia una fase hidratada que se identifica como el producto inicial.

Hemos seguido la deshidratación térmica del $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a través de las técnicas de difracción de rayos X y de r.s.e. sobre polvo cristalino. Los difractogramas realizados a varias temperaturas, en la zona $16^\circ \pm 2^\circ \pm 6^\circ$, se presentan en la Figura III.4.5. En ella se observa que, a 80 °C, aparecen unos picos nuevos, respecto del difractograma inicial, cuya intensidad aumenta como lo hace la temperatura, mientras que los picos asignables a la fase hidratada disminuyen su intensidad y se hacen imperceptibles por encima de 120 °C. A 150 °C, únicamente aparecen picos asignables a la fase anhidra.

Al dejar enfriar la muestra hasta temperatura ambiente, en presencia de aire húmedo, se observa como aparecen, de nuevo, en el difractograma los picos correspondiente a la fase hidratada inicial y desaparecen, en poco tiempo, los asignables a la fase anhidra: quince minutos después de que la muestra alcance la temperatura ambiente, tan sólo se observan los picos correspondientes a la fase hidratada inicial (Figura III.4.6).

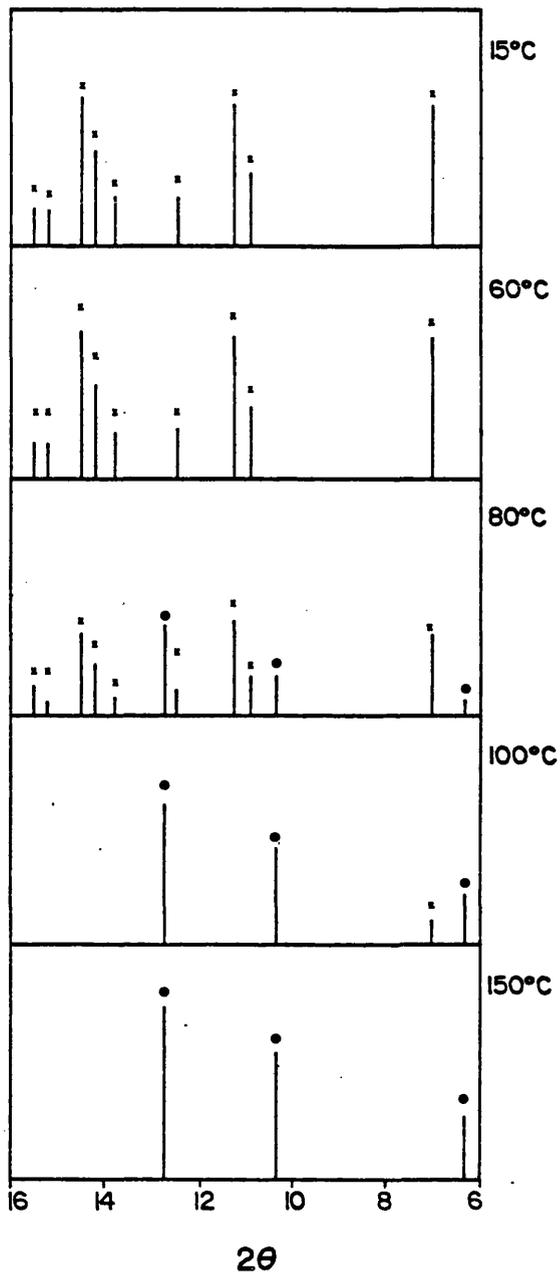


Figura III.4.5. Difractogramas de rayos X realizados sobre una muestra de $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ calentada desde temperatura ambiente hasta 150 °C. (x) Picos correspondientes a la fase hidratada y (●) a la fase anhidra.

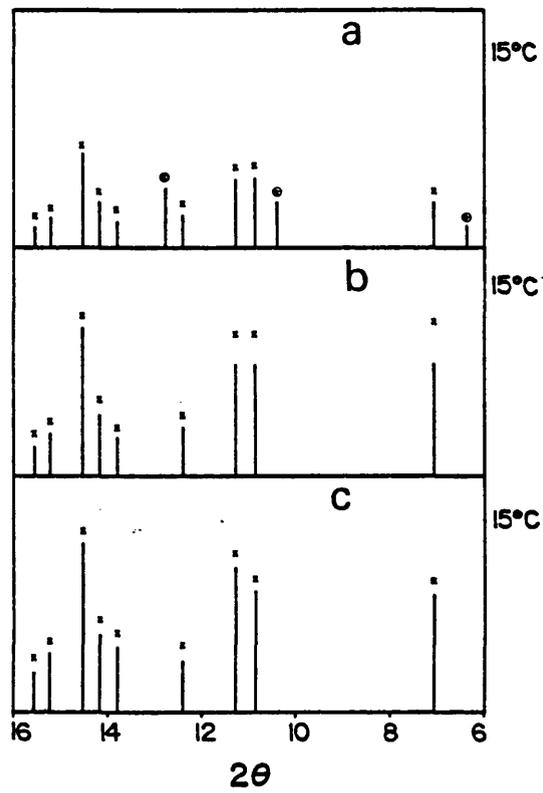
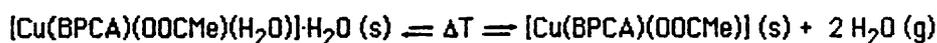


Figura III.4.6. Difractogramas de rayos X realizados sobre la fase anhidra en presencia de aire húmedo al cabo de 5 (a), 10 (b) y 15 (c) minutos.

Estos resultados indican que existe un proceso reversible, que se refleja

en el equilibrio:



que, aparentemente, transcurre en una sola etapa y que no implica la formación de un monohidrato intermedio.

En la Figura III.4.4. se ha dibujado, junto con el espectro de r.s.e. sobre polvo policristalino (banda X) de la muestra hidratada inicial a temperatura ambiente, el espectro resultante después de someterla, en la misma cavidad del espectrómetro de r.s.e., durante 2 horas a una temperatura de 150 °C, que se mantuvo durante la realización del espectro. En ambos casos, las señales son de tipo axial y los valores de g_{\parallel} y g_{\perp} son prácticamente los mismos (2.23 y 2.06, respectivamente). La única diferencia reside en que, en el espectro de la fase anhidra, la componente paralela está mejor definida.

El hecho de que no varien los valores del factor g (tampoco lo hace de forma apreciable la posición del máximo de absorción en el espectro electrónico) puede sugerir que, tras la deshidratación, el ion $\text{Cu}(\text{II})$ permanece probablemente pentacoordinado. Esto último debe implicar la coordinación del grupo acetato de forma pseudo-quelada (tipo pseudo 2_1 en la nomenclatura de Porai-Koshits ⁽⁴⁷⁾), es decir, con una distancia $\text{Cu}-\text{O}$ más larga que la otra.

Sorprendentemente, la señal prohibida de $\Delta M_S = \pm 2$ se mantiene en el espectro de r.s.e. de la fase anhidra. Este resultado, está en aparente contradicción con la observación que antes hemos señalado en cuanto a que el origen de la dimerización fuesen los puentes de hidrógeno, ya que, evidentemente, en la fase anhidra estos no son posibles. Por tanto, el origen de esta señal a campo mitad puede ser una interacción dipolo-dipolo (la distancia $\text{Cu}-\text{Cu}$ más corta es 6.8 Å), o bien un acoplamiento entre dos centros de $\text{Cu}(\text{II})$ distintos, a través de una interacción entre las nubes π de los anillos piridina de los ligandos BPCA. Esta cuestión permanece abierta por el momento.

Por último, la reversibilidad del proceso hidratación-deshidratación puede comprenderse si consideramos que la estructura del compuesto es de tipo laminar, con una alternancia de "capas" de $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})]$ y "capas" de moléculas de agua. Por tanto, las moléculas de agua pueden deslizarse con

relativa facilidad entre las capas de $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})]$ al aumentar la temperatura y por tanto la agitación de dichas moléculas.

La rapidez con que la fase anhidra recupera las dos moléculas de agua nos hace pensar que esta fase es muy poco estable respecto de la hidratada que debe ser la preferida energéticamente a bajas temperaturas y en presencia de humedad. De hecho, se ha recristalizado el complejo $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en etanol absoluto y en presencia de un exceso del agente deshidratante acetal (dimetoxipropanona) en un desecador sobre pentóxido de fósforo. Sin embargo, los cristales azules transparentes (en forma de plaquetas delgadas) que se han obtenido son extremadamente inestables fuera del contacto de la disolución y en ambiente húmedo, por lo que, hasta ahora, no se han podido caracterizar correctamente.

III.5 Obtención y caracterización del ligando BPCAH. Estudio de los complejos $M(\text{BPCA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}$).

III.5.1. *Obtención y caracterización del ligando BPCAH*

III.5.1.1. Síntesis del $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Para obtener este compuesto se ha seguido la síntesis descrita por Lerner⁽¹⁾ pero con algunas modificaciones. Se mezclaron, con agitación, disoluciones que contenían TPT (1 mmol) en etanol (15 cm³) y $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) en agua (15 cm³). La disolución verde resultante se calentó suavemente hasta alcanzar la ebullición incipiente que se mantuvo durante 1 hora, y la disolución azul final se dejó reposar a temperatura ambiente. Al cabo de varias horas se separaron por filtración las finas agujas azules que se formaron y se lavaron con acetona fría. El producto así obtenido se caracterizó por análisis termico gravimétrico y por su espectro de i.r. y los resultados están de acuerdo con los descritos por Lerner⁽¹⁾.

III.5.1.2. Separación del ligando BPCAH. Se formó una suspensión con el producto obtenido en el apartado anterior, 2 cm³ de agua y 20 cm³ de CH_2Cl_2 . Sobre esta suspensión, se añadió, lentamente y con agitación, un exceso de una disolución acuosa de Na_2S , y se observó la aparición de un precipitado marrón de CuS . Se ajustó el pH de la suspensión resultante hasta un valor aproximado de 7 y, posteriormente, la suspensión se filtró sobre placa filtrante. De esta manera, se separó el CuS , que se lavó con abundante CH_2Cl_2 y las aguas de lavado se recogieron junto con el filtrado inicial (fase orgánica más fase acuosa). La fase orgánica se separó de la acuosa por medio de un embudo de decantación y sobre la fase acuosa se realizaron varias extracciones con porciones de CH_2Cl_2 . Se unieron todos los volúmenes de fase orgánica y se dejaron evaporar al aire, con lo que se obtuvieron unas agujas de color blanco-amarillento.

El producto así obtenido se purificó por cromatografía de columna de gel de sílice/hexano. Una vez preparada la columna, se disolvió el producto amarillento obtenido en CHCl_3 :hexano (1:1), y la disolución resultante se añadió sobre el líquido de la columna. En una primera etapa, se eluyó con CHCl_3 :hexano (1:1) y posteriormente con acetona. Se recogieron por separado la primera fase (CHCl_3 :hexano) y la segunda fase (acetona) y se dejaron evaporar al aire. De la primera fase se recogió una pequeñísima cantidad de un

producto de color amarillo-pardo, con un olor característico a SH_2 . En el espectro de i.r. de esta sustancia únicamente aparecen dos bandas de débil intensidad cerca de 2900 cm^{-1} , asignables a vibraciones ν_{st} (C-H). De este hecho se puede desprender que esta sustancia debe ser algún producto de reacción del anión sulfuro con el disolvente (CH_2Cl_2), formado durante la etapa de separación del CuS .

De la fase acetona, se separó un producto blanco-amarillento cuya caracterización se describe a continuación.

III.5.1.3. Caracterización del compuesto BPCAH. El producto obtenido en el apartado anterior se ha caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de i.r. y resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y de carbono.

Los datos del análisis elemental se reflejan en la Tabla III.5.1 y están de acuerdo con la fórmula $\text{C}_{12}\text{N}_3\text{H}_9\text{O}_2$. Los hechos más importantes del espectro de i.r. del compuesto son la aparición de una fuerte absorción a 1750 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo imida y la de un pico estrecho de intensidad media a 3240 cm^{-1} asignable a las vibraciones $\nu(\text{N}-\text{H})$. Este pico es característico de la forma protonada BPCAH y como hemos visto en las secciones anteriores no aparece en los complejos que contienen la forma aniónica BPCA. El espectro de RMN de protón del BPCAH (Figura III.5.1,a) consta de dos tripletes, dos dobletes y una señal sencilla y está de acuerdo con la estructura esperada del ligando. Igualmente, el espectro RMN de carbono (Figura III.5.1,b) consta de seis señales correspondientes a los seis carbonos (el BPCAH es simétrico) diferentes presentes en el BPCAH. Los desplazamientos observados coinciden prácticamente con los esperados teóricamente para los entornos de cada carbono.

III.5.2. Estudio de los complejos $M(\text{BPCA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, n=1, 2$; $M = \text{Ni}, n=0$).

III.5.2.1. Preparación de los complejos.

Se añadió, con agitación, una disolución de BPCAH (0.2 mmol) en acetona (2 cm^3) sobre otra del correspondiente nitrato metálico (0.1 mmol) disuelto en

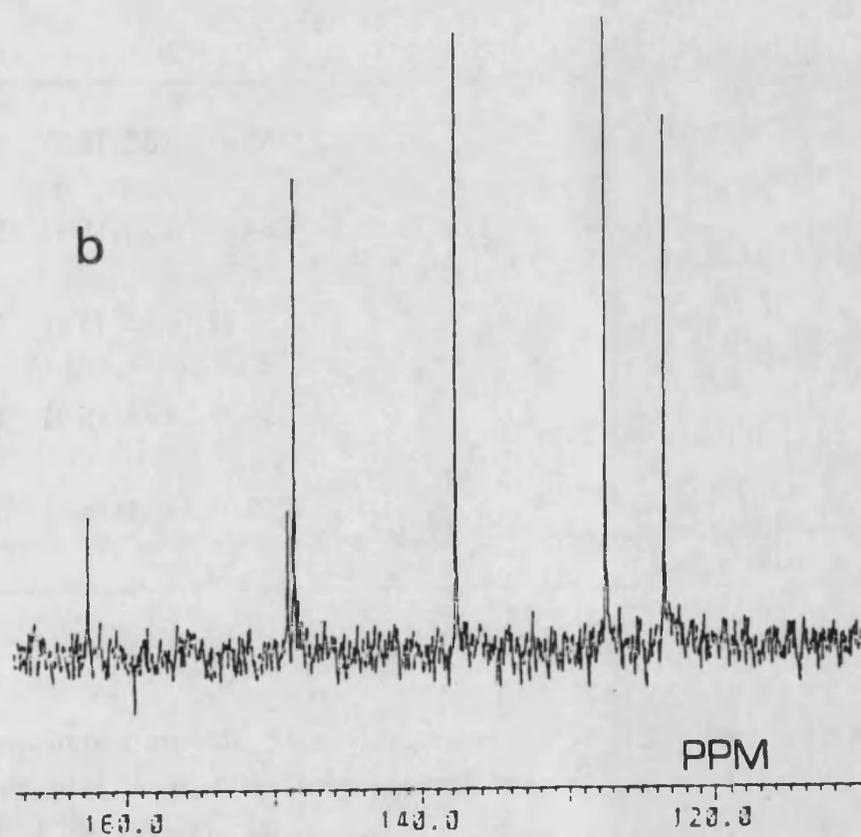
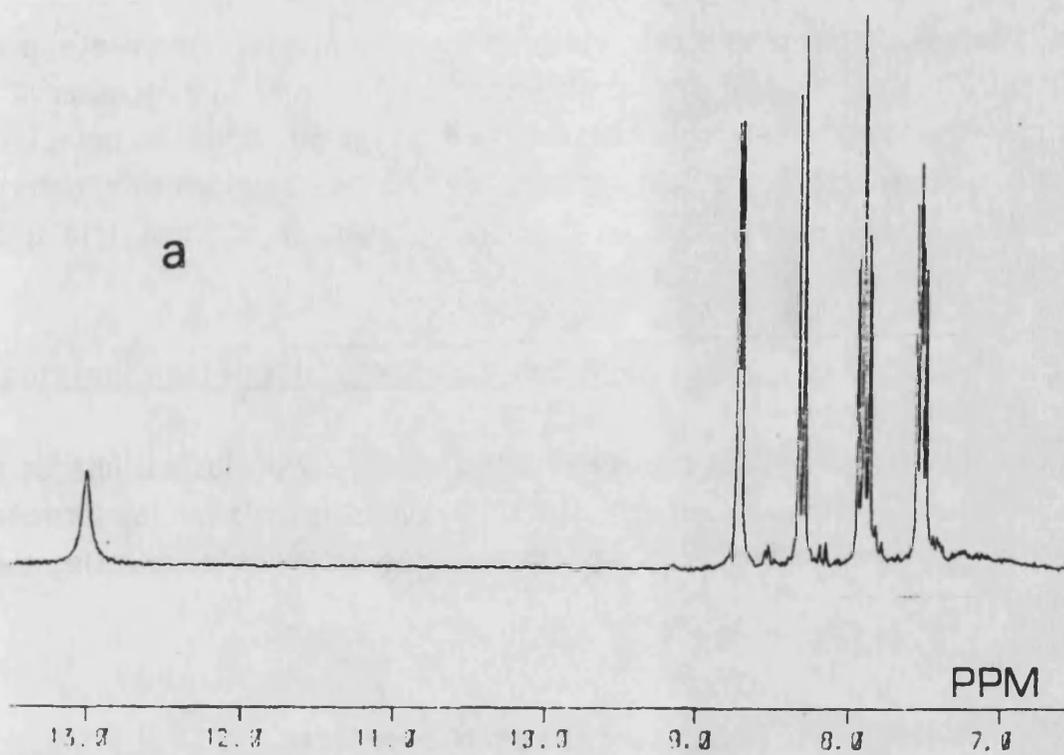


Figura III.5.1. Espectros de RMN de protón (a) y de ^{13}C (b) del BPCA.

agua (10 cm³). El pH de la disolución resultante se ajustó, lentamente, a un valor entre 7 y 8, con una disolución acuosa diluida de NaOH y se observó la aparición de sólidos pulverulentos. Se mantuvo la agitación durante unos minutos y la suspensión se dejó reposar. Los sólidos obtenidos se separaron por filtración, se lavaron con un pequeño volumen de acetona fría y se guardaron en un desecador sobre gel de sílice.

III.5.2.2. Caracterización analítica y espectroscópica de los complejos.

Los datos analíticos del ligando BPCAH y de los complejos estudiados en esta sección se reflejan en la Tabla III.5.1 y están de acuerdo con las fórmulas moleculares asignadas. Los datos espectroscópicos (i.r., visible) se reflejan en la Tabla III.5.2.

Tabla III.5.1. Datos analíticos de los complejos y del ligando BPCAH.

Compuesto	Color	Encontrado(teórico)%			
		M	C	N	H
BPCAH	blanco-amarillo		63.1(63.4)	18.5(18.5)	4.1(4.0)
Cu(BPCA) ₂ .H ₂ O	verde	11.6(11.9)	54.3(54.0)	15.7(15.7)	3.2(3.0)
Zn(BPCA) ₂ .H ₂ O	blanco		53.6(53.6)	15.3(15.6)	3.3(3.4)
Mn(BPCA) ₂ .H ₂ O	naranja		54.5(54.7)	15.8(15.9)	3.3(3.4)
Ni(BPCA) ₂	marrón		56.3(56.8)	16.6(16.6)	3.0(3.0)

El hecho más significativo de los espectros i.r. de los complejos es la observación de una banda muy intensa alrededor de 1700 cm⁻¹, asignable a las vibraciones de los enlaces C=O del grupo imida del ligando BPCA. En este sentido, hay que destacar que, mientras en el ligando neutro (BPCAH) esta

banda aparece a 1750 cm^{-1} , tanto en los complejos estudiados en esta sección como en los complejos del tipo $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}$ (sección III.1), se observa a menor energía. Este hecho puede deberse a la presencia de tensiones angulares en la entidad $-\text{C}(\text{C}=\text{O})-\text{N}-$ que deben surgir como consecuencia de la coordinación del ligando al catión metálico, y que no estarán presentes en el ligando libre.

Tabla III.5.2. Datos espectroscópicos relevantes.

Comp.	I.r./ cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	E. Electrónico $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	
BPCAH		3240 m	1750 MI		
$\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3480 m, 3550 m		1710 I, 1690 MI	14100	7800
$\text{Zn}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3420 m, 3540 m		1690 MI	-----	-----
$\text{Mn}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3480 m, 3550 m		1690 MI	20000	
$\text{Ni}(\text{BPCA})_2$			1690 MI	22000	12000 (18000 h, 10000h)

MI= muy intensa, m= media, h= hombro.

Por otra parte, en ningún caso aparecen bandas en la zona $3200-3300\text{ cm}^{-1}$, por lo que concluimos que el ligando se encuentra en su forma aniónica en todos los complejos. En cuanto a los derivados hidratados, la posición y forma de las bandas asignables a las vibraciones $\nu(\text{O-H})$, junto con el hecho de que la deshidratación térmica ocurre a temperaturas relativamente bajas ($\approx 80\text{ }^\circ\text{C}$), nos permite suponer que las moléculas de agua no deben estar coordinadas al catión metálico aunque probablemente estén involucradas en puentes de hidrógeno de intensidad débil-moderada^(4,5).

En el espectro electrónico en reflectancia difusa del compuesto $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observan dos bandas bien diferenciadas cuyos máximos están situados a 7800 y 14100 cm^{-1} . De manera análoga a lo discutido al

estudiar los complejos $\text{Cu}(\text{TPT})_2\text{X}_2$, estas dos bandas son compatibles con la presencia de cromóforos CuN_6 de geometría octaédrica con un alargamiento de los enlaces apicales. Aunque en los espectros de los compuestos homólogos con Mn y Ni las bandas de absorción están menos definidas, en ambos casos los resultados son también consistentes con cromóforos MN_6 octaédricos.

El espectro de r.s.e. sobre polvo policristalino a temperatura ambiente (banda X) del compuesto $\text{Cu}(\text{BPCA})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ es de tipo axial y no se observa acoplamiento hiperfino (Figura III.5.2). Aunque la señal es apreciablemente ancha (140 Gauss pico a pico) se puede calcular unos valores de $g_{\parallel} = 2.24$ y $g_{\perp} = 2.06$, que indican que el estado fundamental del Cu(II) es el $d_{x^2-y^2}$, de acuerdo con todas las consideraciones anteriores. Cuando el espectro se realiza a 110 K, la señal disminuye en anchura (100 Gauss) y se observa una definición mejor de la componente paralela, pero los valores del factor g no varían.

La observación de una señal de tipo axial en el espectro de r.s.e. realizado sobre polvo policristalino a temperatura ambiente puede indicar, en el caso de cromóforos CuN_6 , la presencia de una distorsión de tipo Jahn-Teller estático en el mismo, tal como vimos en el capítulo II. Este hecho queda confirmado por la resolución de la estructura cristalina de este complejo por difracción de rayos X sobre monocristal, que se describe en el apartado siguiente.

Tabla III.5.3. Datos de r.s.e. (banda X) del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Condiciones.	Temperatura (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (Gauss)	A_{\perp} (Gauss)
sólido microcristalino	110	≈ 2.24	2.06	--	--
	290	≈ 2.24	2.06	--	--
disolución/cloroformo	110	2.25	≈ 2.06	138	≈ 100

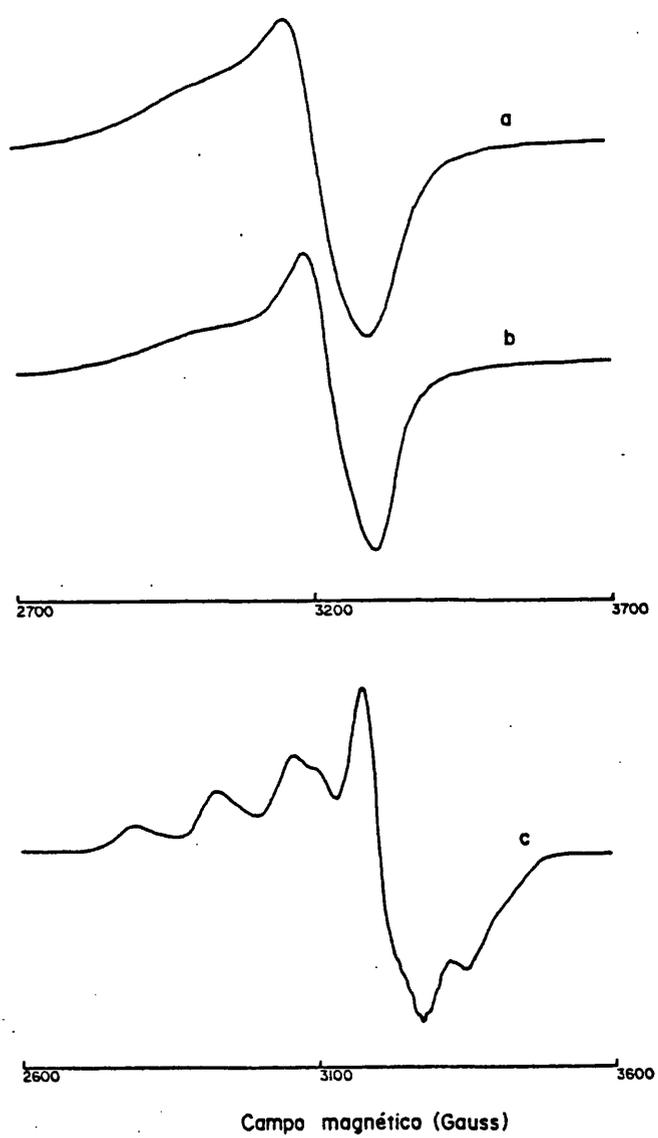


Figura III.5.2. Espectro de r.s.e. (banda X) del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre muestra policristalina a temperatura ambiente (a), a 110 K (b) y en disolución de cloroformo a 110 K (c).

El espectro de r.s.e. realizado sobre una disolución diluida en CHCl_3 a 110 K (disolución congelada), se presenta en la Figura III.5.2c. La señal axial que se observa puede comprenderse suponiendo dos valores de g sobre los que se aprecia, en ambos casos, acoplamiento hiperfino con el núcleo de Cu. Los valores de los factores g y A (Tabla III.5.3) están de acuerdo con lo esperado para una geometría del cromóforo CuN_6 próxima a octaédrica tetragonalmente alargada. Sobre una de las componentes de g_1 se aprecia también acoplamiento superhiperfino con los núcleos de nitrógeno, aunque no puede determinarse exactamente el número total de señales. El valor de A (^{14}N) se puede estimar en 15 Gauss, en completo acuerdo con los valores descritos en la bibliografía⁽⁴⁶⁾.

III.5.3. Estructura cristalina y molecular del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III.5.3.1. Obtención de monocristales.

Se han obtenido monocristales, aptos para la resolución estructural por difracción de rayos X, por difusión lenta de hexano, en recipiente cerrado, sobre una disolución del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en cloroformo. De esta manera cristalizan bloques paralelepípedos transparentes de color verde que se vuelven opacos al sacarlos de la disolución y en contacto con el aire. Por ello, el estudio cristalográfico se ha realizado sobre un cristal que se recubrió, por inmersión, de una delgada capa de pegamento rápido comercial.

III.5.3.2. Datos cristalográficos.

Los cristales prismáticos verdes de $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuN}_6\text{O}_5$, $M=533.5$, pertenecen al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, con los siguientes valores de los parámetros: $a= 8.917(1)$, $b= 8.932(1)$, $c= 28.794(17)$ Å, $\beta= 95.49(2)$, $V= 2282.8(9)$ Å³, $Z= 4$, $D_c= 1.552$ g.cm⁻³, $F(000)= 1092$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)= 9.48$ cm⁻¹.

III.5.3.3. Toma de datos. Resolución de la estructura y refinamiento.

Se seleccionó un cristal (que se protegió como se ha indicado) bien formado, de dimensiones 0.14x0.16x0.20 mm, y se montó en un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4 equipado con un monocromador de grafito. Las

dimensiones de la celda unidad se obtuvieron por refinamiento por mínimos cuadrados de 25 reflexiones bien centradas ($16^\circ < 2\theta < 26^\circ$) utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$). El grupo espacial $P2_1/c$ se decidió a partir del estudio de las extinciones sistemáticas. El examen de cuatro reflexiones estándar, controladas cada 50 reflexiones, no mostró una disminución apreciable de la intensidad. Se midieron 4584 reflexiones ($2^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $0 < h < 10$, $0 < k < 10$, $-34 < l < 34$) utilizando la técnica de velocidad variable en $\omega-2\theta$, de las que 2754 fueron únicas y con intensidad, I , mayor que $2.5\sigma(I)$ y se utilizaron en la determinación de la estructura. Se aplicaron correcciones de Lorentz y de polarización pero no de absorción.

La posición del cobre se determinó a través de mapas de Patterson y el resto de los átomos no hidrógenos se localizaron a través de sucesivas síntesis de Fourier. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo con el sistema de programas SHELX76⁽²⁶⁾ por mínimos cuadrados con matriz completa y factores de temperatura anisotrópicos. Las posiciones atómicas de todos los átomos de hidrógeno (a excepción de uno asociado al ligando BPCA y otro asociado a una molécula de agua que se calcularon) se obtuvieron mediante una o varias síntesis de Fourier de diferencias y introdujeron en el refinamiento final con parámetros térmicos isotrópicos. Se ajustaron un total de 379 parámetros y los factores de acuerdo finales fueron $R = 0.037$ y $R_w = 0.036$. La función minimizada fue $\sum w(F_o - F_c)^2$ con $w = 8.5861/(\sigma^2(F_o) + 0.000169F_o^2)$, con $\sigma^2(F_o)$ a partir de estadística de cuentas. Los residuos máximos en el mapa final de diferencias fueron menores de 0.6 e \AA^{-3} . Los factores de difusión atómica y las correcciones de dispersión anómala para el átomo de cobre se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía⁽²⁷⁾. Los cálculos geométricos se llevaron a cabo con los programas XANADU⁽²⁸⁾ y DISTAN⁽²⁹⁾ y las ilustraciones moleculares se dibujaron con el programa PLUTO⁽³⁰⁾.

III.5.3.4. Descripción de la estructura.

En la Figura III.5.3 se muestra una vista perspectiva de la unidad $\text{Cu}(\text{BPCA})_2$ con la numeración detallada de los átomos y, en la Figura III.5.4 una vista estereoscópica de la celda unidad. En la Tabla III.5.4 se resumen las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$ y del esquema de puentes de hidrógeno.

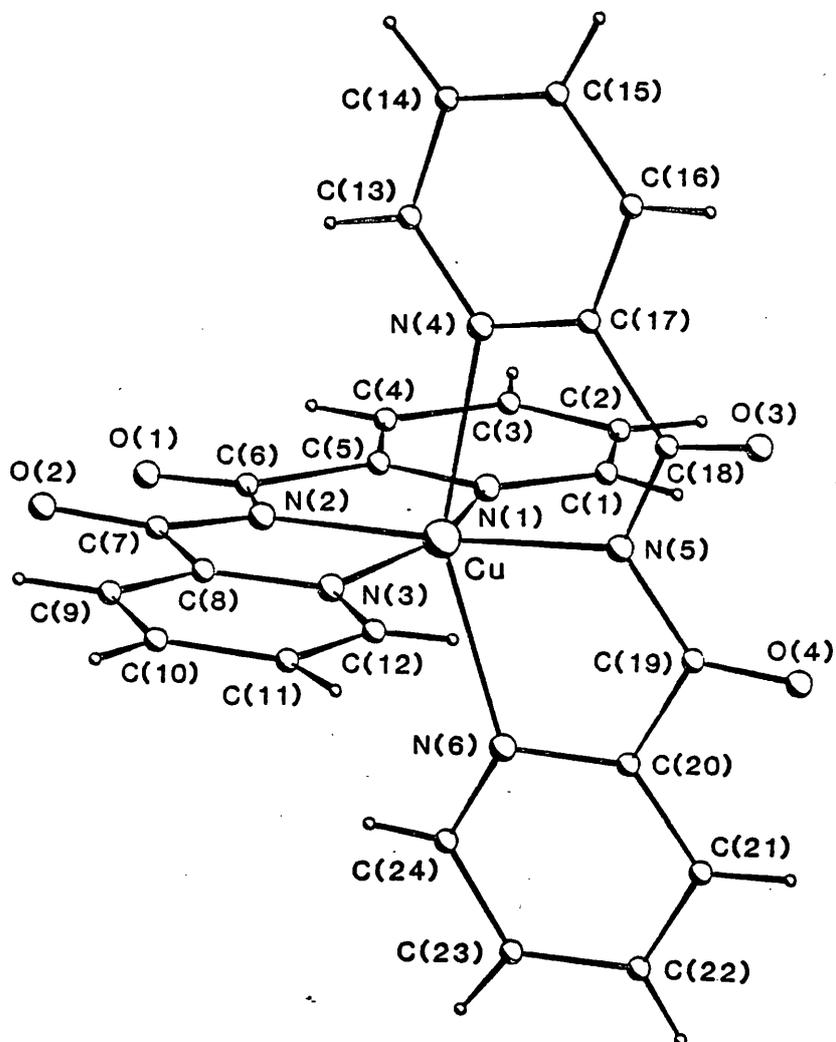


Figura III.5.3. Vista perspectiva de la unidad $\text{Cu}(\text{BPCA})_2$ con la numeración de los átomos.

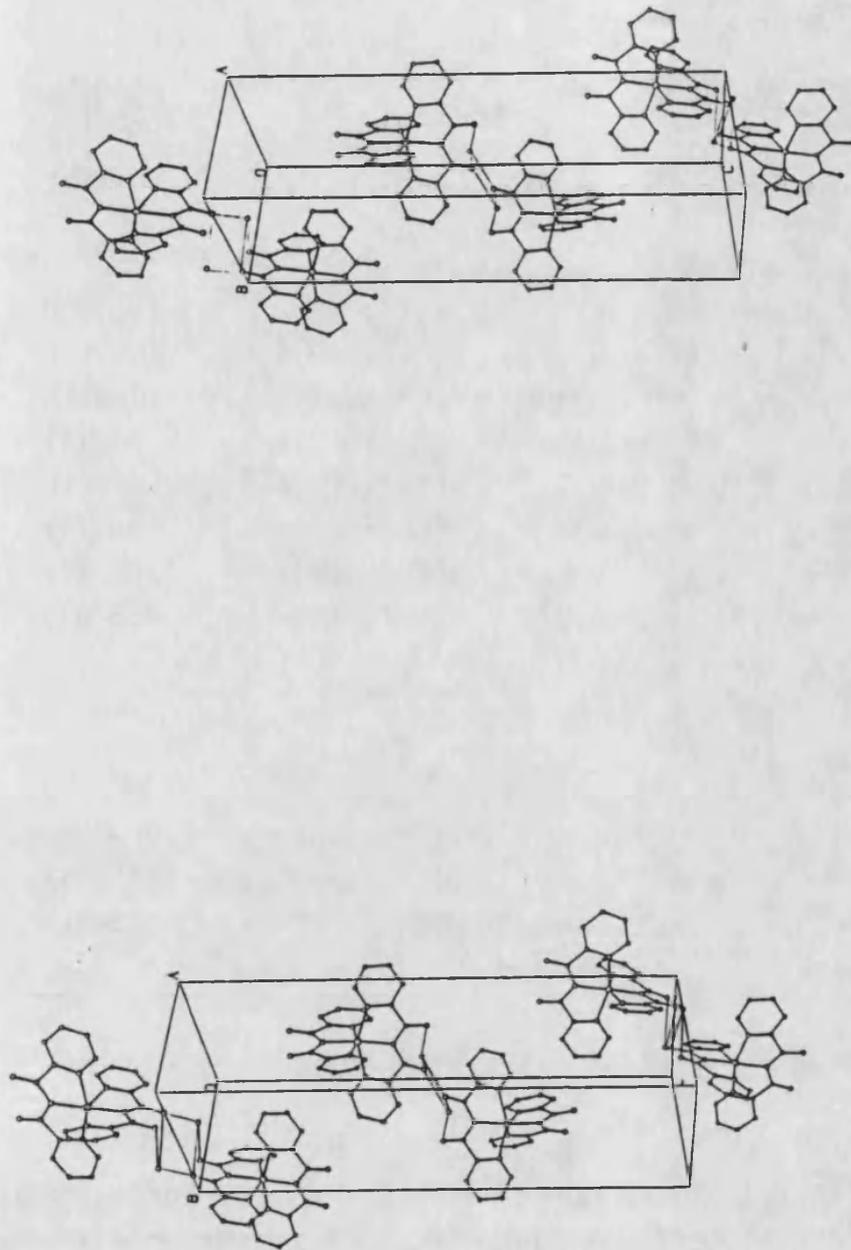


Figura III.5.4. Vista estereoscópica de la celda unidad del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla III.5.4. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace para el complejo $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las desviaciones standard se dan entre paréntesis.

Distancias

Cu-N(1)=	2.084(3)	Cu-N(4)=	2.305(3)
Cu-N(2)=	1.960(3)	Cu-N(5)=	1.997(3)
Cu-N(3)=	2.097(3)	Cu-N(6)=	2.292(3)

Ángulos

N(1)-Cu-N(2)=	80.5(1)	N(1)-Cu-N(3)=	160.7(1)
N(1)-Cu-N(4)=	90.1(1)	N(1)-Cu-N(5)=	101.8(1)
N(1)-Cu-N(6)=	88.4(1)	N(2)-Cu-N(3)=	80.3(1)
N(2)-Cu-N(4)=	98.6(1)	N(2)-Cu-N(5)=	174.9(1)
N(2)-Cu-N(6)=	106.8(1)	N(3)-Cu-N(4)=	94.6(1)
N(3)-Cu-N(5)=	97.5(1)	N(3)-Cu-N(6)=	95.4(1)
N(4)-Cu-N(5)=	76.9(1)	N(4)-Cu-N(6)=	153.9(1)
N(5)-Cu-N(6)=	77.9(1)		

Puentes de hidrógeno

O(w)...O(3)'=	2.941(9)	O(3)-O(w)-O(3)'=	91.4(2)
O(w)...O(3)=	3.161(9)	O(4)-O(w)-O(3)'=	131.1(3)
O(w)...O(4)=	3.151(9)	O(3)-O(w)-O(4)=	50.8(3)

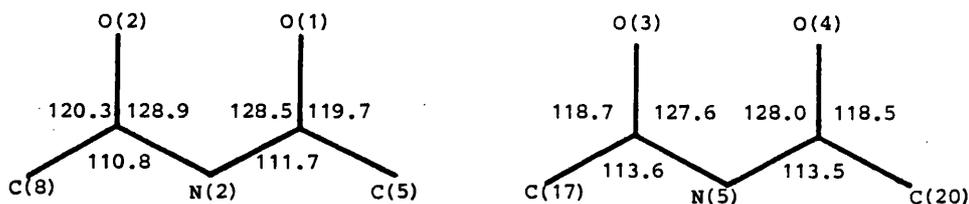
O(3)' se obtiene a partir de O(3) con la operación $1-x, 1-y, 1-z$.

Sin tener en cuenta las distorsiones angulares impuestas por la rigidez del ligando BPCA, la geometría del cromóforo CuN_6 puede considerarse octaédrica rómbicamente distorsionada. Esto es, existen tres pares de distancias de enlace Cu-N diferentes (ver sección II.2) con valores medios de 2.30, 2.09 y 1.98 \AA .

Los dos ligandos BPCA no pueden considerarse totalmente planos ya que las distancias de los átomos no hidrógenos a los planos medios calculados son de hasta 0.23 \AA en un caso y 0.34 \AA en el otro. No obstante, el ángulo formado por los planos medios de los dos ligandos es de 85.2° . Si consideramos cada

una de las dos alas PyCON, las desviaciones se reducen considerablemente y no superan los 0.09 Å, excepto en una de ellas donde llegan a 0.19 Å. Los ángulos que dichas mitades forman entre sí son de 5.9° y 16.3°.

Los ángulos de enlace alrededor de los átomos de carbono implicados en los grupos C=O son semejantes a los encontrados en el Cu(BPCA)Br y Cu(BPCA)(OOCMe).2H₂O (ver esquema). Es significativo el hecho, de que las desviaciones respecto de 120° son menores en el ligando BPCA que contiene los nitrógenos N(4) y N(6), más alejados del Cu(II), tal como era de esperar.



Los cuatro átomos de nitrógeno N(5)N(2)N(1)N(3) son prácticamente coplanares ± 0.06 Å y el átomo de cobre se encuentra a 0.03 Å del plano definido por los mismos, mientras que las desviaciones en el caso del plano medio de los átomos N(5)N(2)N(6)N(4) son algo mayores (± 0.10 Å) y el cobre se sitúa a 0.04 Å del mismo. Ambos planos medios son prácticamente perpendiculares y definen un ángulo de 89.3°.

El empaquetamiento cristalino del compuesto se realiza a través de puentes de hidrógeno. En la Figura III.5.4. se ha dibujado el sistema de enlaces de hidrógeno. En ella se observa que cada molécula de agua está unida, a través de un puente bifurcado, a los dos átomos de oxígeno de uno de los ligandos BPCA (que pertenece a su misma unidad asimétrica) y, por medio de un puente sencillo, a un átomo de oxígeno de un ligando BPCA perteneciente a una unidad vecina relacionada con la anterior por un centro de inversión.

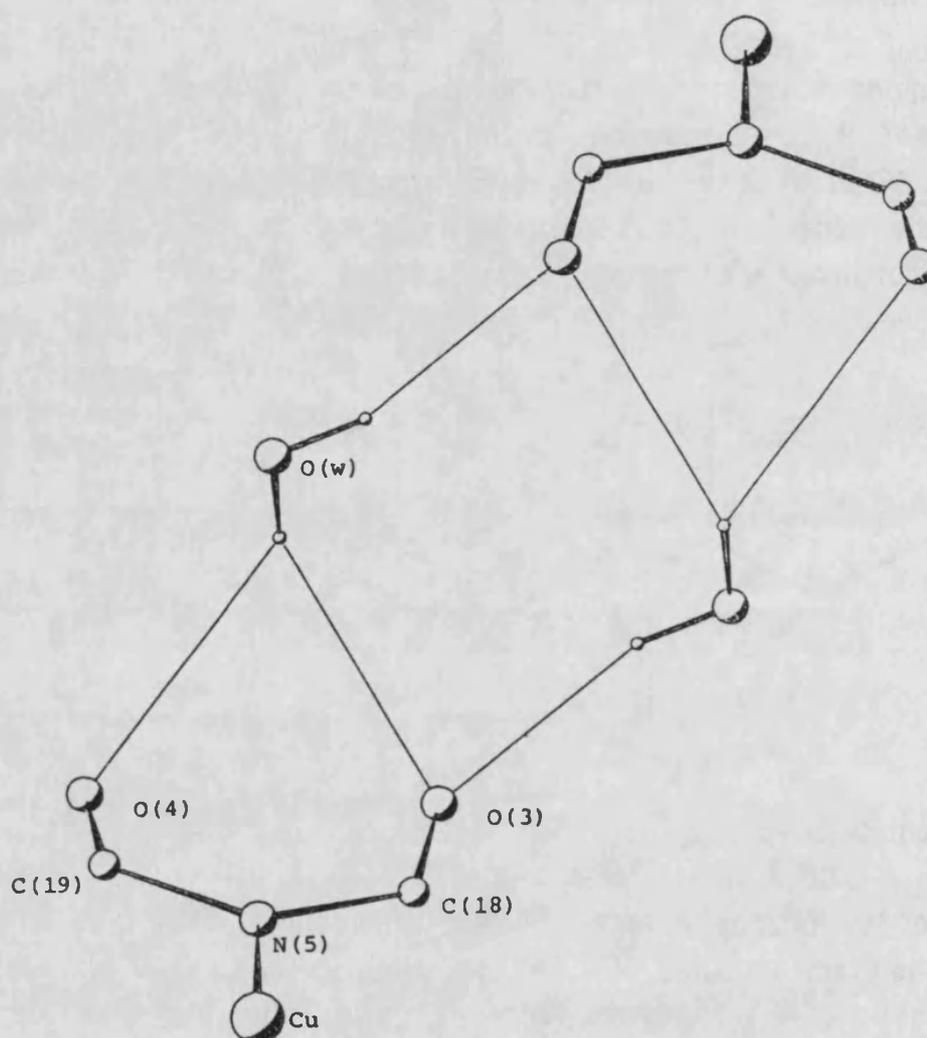


Figura III.5.4. Esquema de los puentes de hidrógeno en el compuesto $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Como hemos visto en capítulos precedentes, en el caso de ligandos N-heterocíclicos como el terpy o el BPCA, las distancias de enlace C-N(central) son siempre más cortas ($\approx 1.93 \text{ \AA}$) que las correspondientes a los nitrógenos de los anillos externos ($\approx 2.05 \text{ \AA}$), como consecuencia de la rigidez de estos ligandos. Este hecho haría suponer que, en los complejos del tipo $\text{Cu}(\text{terpy})_2^{2+}$ o $\text{Cu}(\text{BPCA})_2$, los cromóforos CuN_6 estuviesen tetragonalmente comprimidos, con dos distancias Cu-N(central) más cortas que las otras

cuatro. Este tipo de distorsión se ha observado en los cristales mixtos $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_6$, donde el poliedro CuF_6 presenta una compresión tetragonal debido a fuerzas de empaquetamiento cristalino.

Sin embargo, tanto en el $\text{Cu}(\text{terpy})_2^{2+}$ como en el $\text{Cu}(\text{BPCA})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, el modo de coordinación preferido por el $\text{Cu}(\text{II})$ supone un alargamiento tetragonal considerable, aunque sigue persistiendo el hecho de que las distancias Cu-N más cortas sean las que implican al átomo de N del anillo central. Este hecho se puede explicar por la actuación del efecto Jahn-Teller en este tipo de geometrías y en el caso del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ supone una prueba más de la preferencia energética de la distorsión por alargamiento de los enlaces apicales, frente a una compresión de los mismos, cuando actúa dicho efecto sobre un complejo octaédrico de $\text{Cu}(\text{II})$.

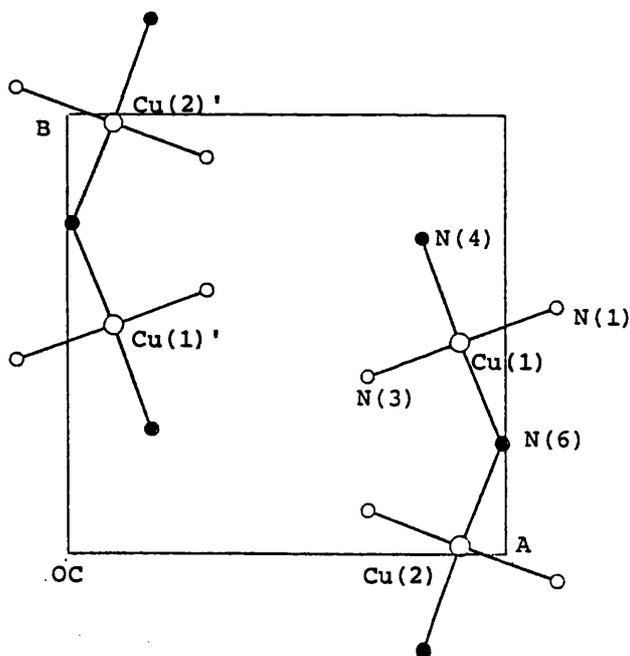


Figura III.5.6. Proyección del poliedro de coordinación de los cuatro iones $\text{Cu}(\text{II})$ de la celda unidad del $\text{Cu}(\text{BPCA})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre el plano ab . (○) $\text{N}(1)$, $\text{N}(3)$; (●) $\text{N}(4)$, $\text{N}(6)$.

La disposición de los poliedros CuN_6 en la celda unidad del $\text{Cu(BPCA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es tal que los enlaces cortos Cu-N son prácticamente perpendiculares al plano "ab". En la Figura III.5.6 se ha dibujado la proyección de los enlaces Cu-N de longitud larga e intermedia sobre dicho plano. Los cromóforos Cu(1) y Cu(1)', así como Cu(2) y Cu(2)' están conectados mediante un centro de inversión, con una orientación paralela de los ejes de enlace. Sin embargo, entre las dos subredes las direcciones de enlace forman un cierto ángulo. Esta inclinación podemos definirla por el ángulo formado entre las normales a los planos equatoriales medios de ambos poliedros que hemos calculado en $2\xi = 41.1^\circ$.

Puesto que no se han podido realizar medidas de r.s.e. sobre monocristal no podemos establecer si ambas subredes están acopladas ya que el pequeño valor del ángulo ξ hace que los valores de g de intercambio (si los hubiese) no sean muy distintos de los valores moleculares. En efecto, suponiendo que los valores de g_1 (2.25) y g_2 (2.06) obtenidos a partir del espectro en disolución congelada fuesen los moleculares, los valores de intercambio vendrían dados por⁽⁴⁵⁾:

$$g_1 = (\cos^2 \xi) g_{11} + (\sin^2 \xi) g_2$$

$$g_2 = (\sin^2 \xi) g_{11} + (\cos^2 \xi) g_2$$

$$g_3 = g_2$$

donde, sustituyendo, obtendríamos $g_1 = 2.23$, $g_2 = 2.08$ y $g_3 = 2.06$. Estos valores no pueden distinguirse claramente en nuestras condiciones experimentales (banda X) en el caso de señales bastante anchas, como es la que observamos en el espectro del $\text{Cu(BPCA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Por tanto, son necesarias medidas de r.s.e. sobre monocristal para poder concluir si existen o no interacciones de intercambio.

Por último señalar que un hecho que puede reforzar de nuevo la hipótesis de la preferencia estructural de la topología octaédrica alargada frente a la comprimida en los complejos hexacoordinados de Cu(II), al mismo tiempo que apoyar este tipo de coordinación en los compuestos $\text{Cu(TPT)}_2 \cdot \text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tal como hemos propuesto en el capítulo II, es el siguiente: el complejo $\text{Cu(BPCA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no puede obtenerse a partir de la hidrólisis de su hipotético

precursor $\text{Cu}(\text{TPT})_2^{2+}$ sino que , en medio acuoso, este catión sufre únicamente una hidrólisis parcial y proporciona especies mixtas del tipo $\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{TPT})^+$.

Tal como hemos indicado en la sección II.2, son las tensiones angulares que se producen en el anillo triazina del ligando TPT cuando se encuentra coordinado al $\text{Cu}(\text{II})$ la causa fundamental de su hidrólisis en presencia de este catión. Sin embargo, en los complejos con estequiometría metal:TPT 1:2, y si la topología del cromóforo CuN_6 es la que proponemos, uno de los ligandos TPT (el que debe soportar las distancias Cu-N más cortas) debe estar mucho más tensionado que el otro (que coordina al $\text{Cu}(\text{II})$ con distancias Cu-N más largas). Por tanto, el ligando TPT más tensionado es el que sufre el proceso de hidrólisis, mientras que el otro, al igual que ocurre en los complejos de TPT con $\text{Ni}(\text{II})$ ó $\text{Co}(\text{II})$, no se hidroliza (al menos en las condiciones suaves en las que trabajamos).



III.6. CONCLUSIONES

La hidrólisis del TPT, que se produce precisamente en presencia del ion Cu(II), nos ha conducido a la obtención de un conjunto de fases condensadas basadas en el sistema Cu(II)-BPCA.

A diferencia de los ligandos terpy y TPT, el carácter aniónico del BPCA ha supuesto una ventaja importante a la hora de sintetizar especies polinucleares ya que la neutralidad de la entidad Cu(BPCA)X elimina la etapa de extrusión de un anión coordinante X en los complejos precursores $\text{Cu}(\text{L}_{\text{III}})\text{X}_2$ que es necesaria cuando el ligando tridentado es neutro.

Como preveíamos, la geometría casi plana de dicha entidad y la capacidad de los aniones X para actuar como puente entre dos o más centros metálicos ha permitido la construcción de sistemas condensados puesto que, en estado sólido, los complejos $\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X=Cl, Br, NCS, NCO, N_3 , CN, OOCMe, 1/2 OX, 1/2 CA, 1/2 DHBQ) obtenidos deben formularse (a excepción del derivado con X= OOCMe) como $[\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}]_n$, con $n=2$ ó ∞ .

En efecto, la determinación estructural por difracción de rayos X sobre monocristal del compuesto Cu(BPCA)Br indica que se trata de una cadena lineal en la que cada anión bromuro une dos entidades Cu-BPCA contiguas y donde el ion Cu(II) se encuentra pentacoordinado con una geometría del entorno de coordinación muy próxima a la PBC. Los resultados espectroscópicos y el carácter isoestructural del derivado Cu(BPCA)Cl sugieren una estructura semejante para este complejo.

Por otra parte, los resultados derivados del estudio del resto de complejos nos ha llevado a concluir que contienen las entidades dimeras $[\text{Cu}(\text{BPCA})\text{X}]_2$ en las que los grupos X sirven de puente entre dos iones Cu(II) cuya coordinación debe ser '4+1' (próxima a PBC).

Las medidas de la susceptibilidad magnética de los compuestos Cu(BPCA)X (X=Cl, Br) se han realizado hasta muy bajas temperaturas (0.5 K) e indican la presencia de un acoplamiento antiferromagnético muy débil entre los iones Cu(II). Los datos experimentales se han ajustado satisfactoriamente a la ecuación desarrollada por Hall para cadenas de iones con $S=1/2$ y proporcionan un valor del parámetro J de intercambio de -0.8 cm^{-1} para el

derivado de bromuro y -0.4 cm^{-1} para el de cloruro. Los valores de J están totalmente de acuerdo con la topología encontrada en los complejos, desfavorable para transmitir eficazmente interacciones magnéticas.

La comparación de los datos magnéticos y estructurales de los anteriores complejos con los descritos en la bibliografía en sistemas semejantes que contienen puentes mono- μ -halo nos permite concluir que no existe una correlación inmediata del valor de J en función de un sólo parámetro estructural. Sin embargo, la tendencia general supone que, tanto el aumento del ángulo puente Cu-X-Cu, como la disminución del ángulo basal X-Cu-ligando trans hacen que la magnitud del parámetro J se haga más negativa (acoplamiento antiferromagnético).

Aunque no se han realizado medidas de susceptibilidad en los complejos que contienen entidades dímeras, la topología que hemos propuesto para dichas entidades hace suponer que las interacciones magnéticas sean muy débiles.

La resolución de la estructura del compuesto $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ha puesto de manifiesto que el ión Cu(II) está pentacoordinado ('4+1') con una geometría del poliedro de coordinación próxima a la PBC, donde las posiciones basales están ocupadas por los tres átomos de nitrógeno del ligando BPCA y un átomo de oxígeno del anión acetato (monodentado), mientras que la posición apical la ocupa el átomo de oxígeno de una de las moléculas de agua. El empaquetamiento cristalino se realiza a través de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua no coordinadas y los átomos de oxígeno del grupo acetato no coordinados, así como entre las moléculas de agua coordinadas y los átomos de oxígeno de los ligandos BPCA pertenecientes a unidades contiguas. Sin embargo, el estudio térmico realizado indica que existe un equilibrio entre la fase hidratada y una fase anhidra en función de la temperatura y la humedad del ambiente. Este proceso de deshidratación \rightleftharpoons hidratación se ha explicado teniendo en cuenta las características estructurales del compuesto, que puede considerarse construido por capas alternas de entidades $[\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{OOCMe})]$ y de moléculas de agua, de manera que pueden deslizarse unas sobre otras facilitando dicho equilibrio.

La síntesis del complejo neutro $\text{Cu}(\text{BPCA})_2$ a partir de la hidrólisis de su hipotético precursor $\text{Cu}(\text{TPT})_2^{2+}$ no es posible ya que la hidrólisis de esta

última especie da como resultado complejos mixtos del tipo $\text{Cu}(\text{BPCA})(\text{TPT})^+$. Con objeto de obtener complejos con estequiometría metal:BPCA 1:2, así como de ampliar la gama de fases condensadas a otros cationes metálicos diferentes del Cu(II) hemos desarrollado un método de separación de la forma ácida BPCAH a partir de la especie $\text{Cu}(\text{BPCA})^+$. Hemos caracterizado el ligando BPCAH analíticamente y espectroscópicamente así como sintetizado un conjunto de complejos de fórmula general $\text{M}(\text{BPCA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}$).

Los datos de que disponemos hasta el momento acerca de estos complejos sugieren la presencia de cromóforos MN_6 de geometría octaédrica en los mismos.

Tanto los resultados espectroscópicos (r.s.e) como la determinación estructural del complejo $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ indican un comportamiento de tipo Jahn-Teller estático del cromóforo CuN_6 cuya geometría puede considerarse como octaédrica rímbicamente distorsionada, con tres pares de distancias de enlace Cu-N diferentes: 2.30, 2.09 y 1.98 Å. De nuevo, la preferencia energética de la distorsión por alargamiento de los enlaces axiales frente a la compresión de los mismos en los complejos octaédricos de Cu(II) queda demostrada.

III.7. Referencias.

1. E. I. Lerner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5397. E. I. Lerner, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **16**, 1546(1977).
2. V. S. M. Gil, R. D. Guillard, P. A. Williams, R. S. Vagg, E. C. Walton, *Transition Met. Chem.*, 1979, **4**, 14. R. D. Guillard, P.A. Williams, *ibid.*, 1979, **4**, 18.
3. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2^a. Ed., Chapman and Hall, London, 1980, vol. 2, p. 183.
4. J. V. Folgado, E. Escrivá, A. Beltrán, D. Beltrán, *Transition Met. Chem.*, en prensa.
5. E. Escrivá, A. Fuertes, J. V. Folgado, E. Martínez-Tamayo, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, *Thermochim. Acta*, 1986, **104**, 223.
6. M. Falk, O. Knop, en "Water: a Comprehensive Treatise" F. Frank Ed., Plenum Press: New York. 1973, vol 2. cap. 2.
7. J. V. Folgado, E. Escrivá, A. Beltrán, D. Beltrán, *Transition Met. Chem.*, 1986, **11**, 485.
8. A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Rad.*, 1975, **17**, 232.
9. M. E. Farago, J. M. James, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1706.
10. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 4^a. Ed. Wiley. Nueva York, 1986.
11. D. S. Bieksza, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 924.
12. J. Kohout, M. Hvastijova, J. Gazo, *Coord. Chem. Rev.*, 1978, **27**, 140.
13. D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2422.
14. Los cálculos "SCF ab-initio" con optimización con geometría completa se han realizado con el sistema de programas MONSTERGAUSS (M. Peterson, R. Poirier. MONSTERGAUSS program. University of Toronto. Toronto. Ontario. Canada). Las bases empleadas fueron las standard 6-311G** (CN⁻, NCO⁻, N3⁻) y 6-31G** (NCS⁻). Los resultados están de acuerdo, cualitativamente, con los realizados por B. R. Hollebhone, *J. Chem. Soc.(A)*, 1971, 3021.
15. D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 2929.
16. Y. Nakao, M. Yamazaki, S. Suzuki, W. Mori, A. Nakahara, K. Matsumoto, S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta*. 1983, **74**, 159.
17. M. A. A. Beg, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 1972, **14**, 452.
18. J. V. Folgado, R. Ibáñez, E. Coronado, D. Beltrán, J. M. Savariault, J. Galy, *Inorg. Chem.*, aceptado.
19. R. A. Morton en R.A. Morton (Ed.), "Biochemistry of Quinones", Academic

- Press, London, 1965, cap. 2.
20. B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **41**, 423. B. J. Hathaway, *Struct. Bonding*, 1984, **57**, 55, y sus referencias.
 21. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy". 2^a Edición. Elsevier: Amsterdam, 1985, p. 568.
 22. D. F. Shriver, *Struct. Bonding*, 1966, **1**, 32.
 23. W. Beck, W. P. Feldhammer, *MTP Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser. 1*, 1972, **2**, 253.
 24. O. P. Anderson, A. B. Packard, M. Wicholas, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1613.
 25. P. Main, G. Germain, M. M. Woolfson, MULTAN 11/84. A System of Computer Programs for the Automatic Solutions of Crystals Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. de York,, Inglaterra, Louvain, Belgica (1984).
 26. G. M. Sheldrick, SHELX76. Program for Crystal Structure Determination. Univ. de Cambridge, Inglaterra (1976).
 27. D. T. Cromer, J. T. Waber, "International Tables for X-ray Crystallography". Kynoch Press: Birmingham, Inglaterra, 1974, Vol. IV, p. 72-98.
 28. P. Roberts, G. M. Sheldrick, XANADU. Program for Crystallographic Calculations. Univ. de Cambridge, Inglaterra (1975).
 29. J. Burzlaff, V. Bohme, M. Gomm, DISTAN. Univ. de Erlangen, República Federal de Alemania(1977).
 30. W. D. S. Motherwell, W. Clegg, PLUTO78. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures. Univ. de Cambridge. Inglaterra (1978).
 31. M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigó, G. Germain, J. P. Declercq, *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 1982, **91**, 337.
 32. D. L. Kepert, E. S. Kucharski, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 1932.
 33. G. A. Barclay, R. S. Vagg, E. C. Watton, *Acta Crystallogr.*, 1977, **B33**, 3487.
 34. G. A. Barclay, R. S. Vagg, E. C. Watton, *Acta Crystallogr.*, 1978, **B34**, 1833.
 35. J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, 1964, **A135**, 640.
 36. R. W. Jotham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 266.
 37. J. W. Hall. Tesis Doctoral. Universidad de North Carolina. 1977.
 38. W. E. Hatfield en "Magnetostructural Correlations in Exchange-coupled Systems", NATO-ASI Series, R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (eds). Reidel, Dordrecht, Holanda, 1985. pag. 555.
 39. T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltrán-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 285
 40. C. P. Landee, R. E. Greeney, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3771.
 41. W. E. Estes, W. E. Hatfield, J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, *J. Chem. Soc.*

Dalton Trans. , 1980, 2121.

42. J. L. Mesa, T. Rojo, resultados sin publicar.
43. P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884.
44. J. R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds". Plenum Press, New York, 1971.
45. Ver D. N. Hendrickson en ref. 38, pag. 523.
46. B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Red.* , 1970, **13**, 136.
47. M. S. Porei-Koshits, *Zhur. Struk. Khim.* , 1980, **21**, 146.
48. W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* , 1983, **22**, 2658.

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS.

En el presente estudio hemos desarrollado vías de síntesis para la obtención de fases condensadas basadas en el sistema Cu(II)-L_{III}, donde L_{III} = terpy, TPT ó BPCA.

La estrategia general preparativa supone la formación de unidades casi planas Cu-L_{III}-X que constituyen los bloques susceptibles de ser apilados para dar, en estado sólido, especies [Cu(L_{III})X]_nⁿ⁺ (n= 2 ó ∞), en las que el anión coordinante X actúa como puente entre dos centros metálicos.

Mientras que, aparentemente, los ligandos terpy y TPT favorecen la formación de especies dinucleares, el BPCA (como ocurre en el caso del paphy) permite la obtención de entidades polinucleares (cadenas lineales).

Hemos comprobado que la geometría de las entidades [Cu(L_{III})X]_nⁿ⁺ no es favorable para transmitir las interacciones magnéticas, debido a la topología de la esfera de coordinación del ion Cu(II) y al hecho de que los aniones puente X ocupen simultáneamente una posición ecuatorial en una unidad y una posición axial en la unidad adyacente.

Por otra parte, el único derivado en el que el acoplamiento magnético entre los iones Cu(II) es de una considerable magnitud contiene la entidad dímica [Cu₂(terpy)₂(OH)]³⁺ que no responde a la topología antes señalada sino que, en este caso, el ligando puente OH ocupa una posición ecuatorial en cada una de las esferas de coordinación de los iones Cu(II). La preparación y estudio de diferentes sales de este catión dinuclear, así como la sustitución del grupo OH por otros aniones coordinantes (alcóxidos, haluros, pseudohaluros) constituye una dirección por la que seguir para avanzar en la comprensión de los mecanismos y factores que gobiernan las interacciones de intercambio magnético.

La posibilidad de obtención de sistemas polímeros monodimensionales utilizando como ligando terminal el anión BPCA nos abre también un nuevo campo de actuación, en el que podemos incluir especies con spin diferente de $1/2$, para profundizar en nuestra investigación en el área de magnetoquímica.

Los estudios que hemos realizado en los complejos con estequiometría cobre(II):ligando 1:2 han mostrado la existencia de diferentes tipos de comportamiento Jahn-Teller en los cromóforos CuN_6 : estático en el complejo $\text{Cu}(\text{BPCA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y dinámico en las especies $\text{Cu}(\text{TPT})_2^{2+}$. La ampliación de estos estudios (medidas de r.s.e. sobre monocristal, banda Q, etc.) constituye otro de nuestros objetivos a corto plazo.

APENDICES

Apéndice I.- Técnicas experimentales utilizadas.

Análisis. La determinación del contenido en C, N e H en los sólidos estudiados se llevó a cabo por análisis elemental, mientras que el cobre se analizó por absorción atómica y el agua se determinó termogravimétricamente utilizando una Termobalanza Setaram B70 con ATG-ATD simultáneos.

Medidas Físicas.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con pastillas de KBr en el rango de $4000-250\text{ cm}^{-1}$ utilizando un espectrofotómetro Pye-Unicam SP 2000.

Los espectros electrónicos se registraron en un espectrofotómetro Pye-Unicam SP 180 utilizando la técnica del papel de filtro/suspensión en Nujol y también por reflectancia difusa en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR.

Los espectros de r.s.e. sobre muestras policristalinas (y en su caso sobre disolución congelada) se registraron en un espectrómetro Bruker E.R. 200 D (banda X y banda Q, en su caso) dotado de unidades standard de temperatura variable por flujo de nitrógeno líquido (110-600 K) o helio (4.2 K).

Los espectros de RMN se obtuvieron con un espectrómetro Bruker 200 AC.

Los espectros de difracción de rayos X sobre polvo policristalino se realizaron en un difractómetro Siemens Kristalloflex 810. dotado de una cámara de alta temperatura, utilizando radiación $\text{Cu-K}\alpha$.

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en el rango de temperaturas 4-300 K utilizando un aparato tipo péndulo equipado con un criostato de He. Las susceptibilidades se corrigieron del diamagnetismo de los constituyentes y del paramagnetismo independiente de la temperatura (estimado en $60 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$ por ion Cu(II)).

Apéndice II.- Abreviaturas y símbolos utilizados.

Abreviaturas

paphy= piridina-2-aldehído-2'-piridilhidrazona.

terpy= 2,2',6',2"-terpiridina.

TPT= 2,4,6,-tris(2-piridin)-1,3,5-triazina.

BPCA= anión monovalente N-2-piridinilcarbonil-2-piridinacarboximidato.

BPCA^H= N-2-piridinilcarbonil-2-piridinacarboximida.

BPImCA= anión monovalente N-2-pirimidinilcarbonil-2-pirimidinacarboximidato.

L_{III}= ligando tridentado.

OX= anión divalente oxalato.

CA= anión divalente del ácido cloranílico.

DHBQ= anión divalente de la 2,5, dihidroxiparabenzoquinona.

CAH₂= ácido cloranílico.

DHBQH₂= 2,5, dihidroxiparabenzoquinona.

Me= metil.

Et= etil.

Pr= propil.

Ph= fenil.

py= piridina.

PA= 2-picolinamida.

bipy= 2,2'-bipiridina.

phen= 1,10-fenantrolina.

dien= dietilentriamina

tren= tris(2-aminoetil)amina.

Me₅dien= petdien= N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina.

petdien= N,N,N',N',N"-pentaetildietilentriamina.

tp= anión divalente tereftalato.

DMA= dimetilamonio.

IPA= isopropilamonio.

MAP= metil-2-aminopiridinio.

CHAC= ciclohexilamonio.

CPAC= ciclopentilamonio.

DMSO= dimetilsulfóxido.

IMH= imidazol.

CAF= 1,3,7-trimetil-2,6-purinadiona (cafeína).

MAEP=2-(2-metilaminoetil)-piridina.
 l.c.= índice de coordinación.
 i.r.= infrarrojos.
 UV-V= ultravioleta-visible.
 r.s.e.= resonancia de spin electrónico.
 RMN= resonancia magnética nuclear.
 PBC= piramidal de base cuadrada.
 BPT= bipiramidal trigonal.
 OD= octáedrica distorsionada.
 PCD= piramidal cuadrada deformada.
 u.a.= unidades atómicas.
 HOMO= orbital molecular más alto en energía.
 ATD= análisis térmico diferencial.
 ATG= análisis térmico gravimétrico.
 Abs= absorbancia.
 ac= acuoso.
 solv= solvatado.

Símbolos

Espectroscopía y magnetismo.

ν = frecuencia.
 χ_a, χ_m = susceptibilidad atómica ó molar corregida.
 J = parámetro de acoplamiento magnético.
 H = Hamiltoniano
 c = constante de Curie.
 θ = temperatura de Curie-Weiss.
 TIP= paramagnetismo independiente de la temperatura.
 g = factor giromagnético.
 β, μ_B = magnetón de Bohr.
 N = número de Avogadro.
 k = constante de Boltzmann.
 h = constante de Planck.
 K = Kelvin.
 T = temperatura (en K).
 μ_{ef} = momento magnético efectivo.
 S = spin electrónico.

I = spin nuclear.

$A(n)$ = parámetro de acoplamiento hiperfino con el núcleo n .

u = contribución orbital al factor g .

k = parámetro de covalencia.

λ_0 = parámetro de acoplamiento spin-órbita.

Cristalografía.

a, b, c = longitudes de los ejes de la celda unidad.

α, β, γ = ángulos entre los ejes de la celda unidad.

h, k, l = índices de Miller.

V = volumen de la celda unidad.

D_c, D_m = densidad calculada y medida.

Z = número de unidades fórmula en la celda unidad.

$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = coeficiente de absorción lineal para la radiación $\text{Mo-K}\alpha$.

θ = ángulo de barrido.

I = intensidad de las reflexiones.

σ = desviación standard.

U = factor de temperatura isotrópico.

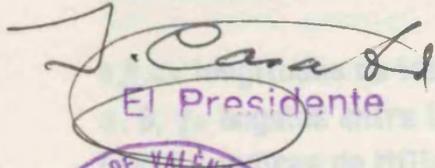
F_o, F_c = factores de estructura observado y calculado.

R_w, R = factores de acuerdo pesado y sin peso.

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha, acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de D. JOSE VICENTE FOLGADO MATEU la calificación de "Apto cum laude"

Valencia, a 6 de Octubre de 1987

El Secretario,


El Presidente

