



# Compostos polinuclears de Coure i Manganès amb lligands oxima. Estudi magnètic

Beatriz Cordero Crespo



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 3.0. Spain License.**



# Compostos polinuclears de Coure i Manganès amb lligands oxima. Estudi magnètic.

**Beatriz Cordero Crespo**

Tesi Doctoral



Universitat de Barcelona  
Facultat de Química  
Departament de Química Inorgànica

Programa de doctorat: Química Inorgànica Molecular

Bienni: 2006-2008

Compostos polinuclears de Coure i Manganès  
amb lligands oxima. Estudi Magnètic.

Memòria presentada per  
Beatriz Cordero Crespo  
per a optar al grau de Doctora  
per la Universitat de Barcelona

Barcelona, Juny 2012





**Albert Escuer i Fité**, Catedràtic del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

**CERTIFICA:** que el treball titulat *Compostos polinuclears de Coure i Manganès amb lligands oxima. Estudi Magnètic* que presenta la Beatriz Cordero Crespo per optar al grau de Doctora de la Universitat de Barcelona, ha realitzat sota la seva direcció al Departament de Química Inorgànica d'aquesta Facultat.

Barcelona, juny de 2012



**Guillermo Muller Jevenois**, Catedràtic del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha estat el tutor responsable dels estudis de Doctorat realitzats durant el bienni 2006-2008 dins del programa de Doctorat de Química Inorgànica per la Beatriz Cordero Crespo.

Barcelona, Juny de 2012

Dr. Guillermo Muller Jevenois



## ABREVIATURES

### DISSOLVENTS

MeOH

EtOH

MeCN

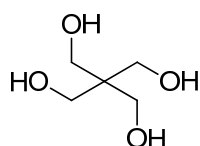
Metanol

Etanol

Acetonitril

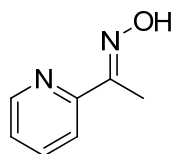
### LLIGANDS

peolH<sub>4</sub>



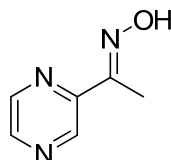
Pentaeritritol

pyC(Me)NOH



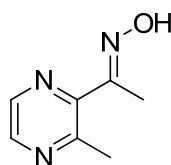
Piridilcetoxima

pzC(Me)NOH



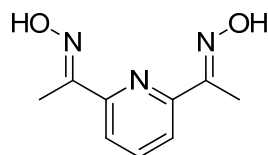
Pirazilcetoxima

3-MepzC(Me)NOH



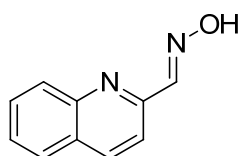
3-metilpirazilcetoxima

dapdoH<sub>2</sub>

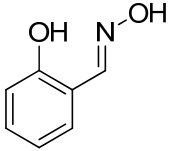
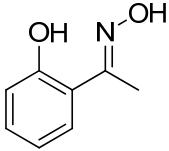
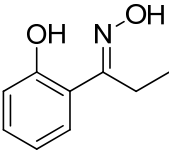
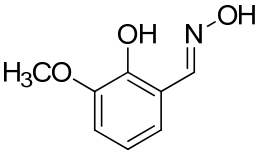
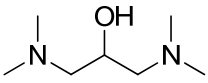
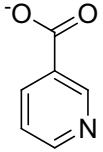
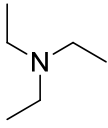

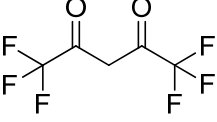
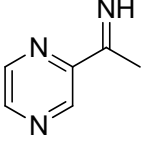
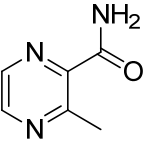


Diacetilpiridildioxima

quinNOH



Quinolilaldoxima

SaOH <sub>2</sub>		Salicilaldoxima
MeSaOH <sub>2</sub>		Metilsalicilcetoxima
EtSaOH <sub>2</sub>		Etilsalicilcetoxima
MeOSaOH <sub>2</sub>		Metoxisalicilaldoxima
bdmapH		1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol
Nic		Nicotinat
Et <sub>3</sub> N		Trietilenamina
tBu		Tert-butil
Hfacac		hexafluoroacetilacetonat
pzC(Me)NH		pirazilcetoimina
3-MepzCNHOH		3-metilpirazilamida

# CONTINGUTS

## CAPÍTOL I

### Introducció

1.1.	INTRODUCCIÓ HISTÒRICA AL MAGNETISME MOLECULAR.....	3
1.1.1.	Nanomagnetisme .....	3
1.1.2.	Imants Unimoleculars .....	4
1.1.3.	Propietats magnètiques .....	7
1.2.	LLIGANDS EMPRATS EN AQUEST TREBALL .....	9
1.2.1.	Lligands piridil- pirazil- i quinoliloxima .....	9
1.2.2.	Lligand saliciloxima.....	11
1.2.3.	Lligand pentaeritritol .....	12
1.2.4.	Lligand bdmmap.....	13
1.3.	GENERALITATS SOBRE MAGNETISME MOLECULAR.....	14
1.4.	SISTEMES MAGNÈTICAMENT FRUSTRATS.....	17
1.4.1.	Susceptibilitat Magnètica per a sistemes triangulars amb $S$ fraccionari .....	18
1.4.2.	Ressonància Paramagnètica d'Espín per a triangles de $Cu^{II}$ .....	23
1.4.3.	Relacions magneto-estructurals per a triangles de $Cu^{II}$ .....	24
1.5.	EXPRESSIONS DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNÈTICA MOLAR .....	25
1.5.1.	Compostos dinuclears de coure.....	25
1.5.2.	Compostos triangulars de coure .....	27
1.5.3.	Compostos trinuclears lineals de coure .....	28
1.5.4.	Compostos trinuclears lineals de manganès.....	29
1.5.5.	Cadenes de Manganès (II) .....	29
1.5.6.	Sistemes amb nuclearitat elevada .....	30



1.6.	OBJECTIUS DEL TREBALL .....	31
1.7.	BIBLIOGRAFIA .....	33

## CAPÍTOL II

### Síntesi

2.1.	PRODUCTES DE PARTIDA .....	45
2.2.	COMPOSTOS DE COURE .....	47
2.2.1.	Compostos de coure amb el lligand pirazilcetoxima.....	48
2.2.1.1.	Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})_2(\text{Cl})_4]$ (1) .....	48
2.2.1.2.	Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})] \cdot 3.5\text{MeOH}$ (3-3.5MeOH) .....	49
2.2.1.3.	Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2]_n[\text{Tf}]_{2n}$ (15) .....	49
2.2.1.4.	Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{OH})_{0.5}(\text{O})_{0.5}]_n[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2]_{1.5n}[\text{BF}_4]_{5n}$ (16) .....	50
2.2.1.5.	Compost $[\text{Cu}_6(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{Cl})_3(\text{OMe})_2]\text{Cl}$ (9) .....	50
2.2.1.6.	Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)(\text{MeOH})(\text{OH})]_n(\text{NO}_3)_n$ (14) .....	50
2.2.1.7.	Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{MeOH}$ (5-2MeOH) .....	51
2.2.1.8.	Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{OH})]$ (6) .....	51
2.2.1.9.	Compost $[\text{Cu}_6(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (11-2MeOH) .....	52
2.2.1.10.	Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	52
2.2.2.	Compostos de coure amb el lligand piridilcetoxima.....	53
2.2.2.1.	$[\text{Cu}_3(\text{pyC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{ClO}_4)(\text{OH})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ (8-MeOH) .....	53
2.2.2.2.	Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	53
2.2.3.	Compostos de coure amb el lligand quinolilaldoxima .....	53
2.2.3.1.	Compost $[\text{Cu}_3(\text{quinNO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (4-5.5H <sub>2</sub> O) .....	53
2.2.3.2.	Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	54
2.2.4.	Compostos de coure amb el lligand 3-metilpirazilcetoxima .....	54
2.2.4.1.	Compost $[\text{Cu}_3(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{MeO})(\text{OH})]$ (7) .....	54
2.2.4.2.	Compost $[\text{Cu}_6(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{Cl})_3(\text{OMe})_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10-3H <sub>2</sub> O) ....	54

2.2.4.3. Compost [Cu <sub>3</sub> (3-MepzC(Me)NO) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (12)	54
2.2.4.4. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig	55
<b>2.2.5. Compostos de coure amb altres lligands</b>	<b>55</b>
2.2.5.1. Compost [Cu <sub>2</sub> (pzC(Me)NH) <sub>2</sub> (Br) <sub>4</sub> ] (2)	55
2.2.5.2. Compost [Cu(3-MepzCONH) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (13)	56
2.2.5.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig	56
<b>2.3. COMPOSTOS DE MANGANÈS</b>	<b>57</b>
<b>2.3.1. Compostos de manganès amb el lligand diacetilpiridildioxima</b>	<b>58</b>
2.3.1.1. Compost [Mn <sub>3</sub> (dapdoH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (HCOO) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> (24)	58
2.3.1.2. Compost [Mn <sub>3</sub> (AcO) <sub>6</sub> (dapdoH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (18)	58
2.3.1.3. Compost [Mn <sub>3</sub> (BzO) <sub>6</sub> (dapdoH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (19)	58
2.3.1.4. Compost [Mn <sub>6</sub> (dapdo) <sub>2</sub> (dapdoH) <sub>4</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2Et <sub>2</sub> O·2MeOH (20·2Et <sub>2</sub> O·2MeOH)	59
2.3.1.5. Compost [Mn <sub>6</sub> (OMe) <sub>2</sub> (dapdo) <sub>2</sub> (dapdoH) <sub>4</sub> (O) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (21)	59
2.3.1.6. Compost [Mn <sup>II</sup> <sub>6</sub> Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (dapdo) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (22·H <sub>2</sub> O)	60
2.3.1.7. Compost [Mn(dapdoH <sub>2</sub> )(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (23·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	60
2.3.1.8. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig	60
<b>2.3.2. Compostos de manganès amb el lligand pirazilcetoxima</b>	<b>61</b>
2.3.2.1. Compost [Mn(pzC(Me)NO) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (17·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	61
2.3.2.2. Compost [Mn <sup>II</sup> <sub>2</sub> Mn <sup>III</sup> (pzC(Me)NO) <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>3</sub> (Cl) <sub>3</sub> ] (25)	62
2.3.2.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig	62
<b>2.3.3. Compostos de manganès amb el lligand metoxisalicilaldoxima</b>	<b>62</b>
2.3.3.1. Compost [Mn <sub>3</sub> (MeOSaO) <sub>3</sub> (l)(EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (O)] (26)	62
2.3.3.2. Compost [Mn <sub>6</sub> (MeOSaO) <sub>6</sub> (BzO) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> (O) <sub>2</sub> ]·MeOH·2H <sub>2</sub> O (27·MeOH·2H <sub>2</sub> O)	63
2.3.3.3. Compost Na <sub>2n</sub> [Mn <sub>6</sub> (MeOSaO) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> (O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (29)	63
2.3.3.4. Compost Na <sub>2</sub> [Mn <sub>6</sub> (MeOSaO) <sub>6</sub> (Nic) <sub>2</sub> (NicH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> ] (30)	63
2.3.3.5. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig	64
<b>2.3.4. Compostos de manganès amb el lligand salicilaldoxima</b>	<b>64</b>
2.3.4.1. Compost [Mn <sub>6</sub> (SaO) <sub>6</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (O) <sub>2</sub> ]·Et <sub>2</sub> O (28·Et <sub>2</sub> O)	64
2.3.4.2. Compost [Mn <sub>12</sub> (SaO) <sub>12</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (O) <sub>4</sub> ]·4MeOH·2H <sub>2</sub> O (32·4MeOH·2H <sub>2</sub> O)	65
2.3.4.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig	65
<b>2.3.5. Compostos de manganès amb el lligand metilsalicilcetoxima</b>	<b>65</b>

2.3.5.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{MeSaO})_6(\text{N}_3)_6(\text{MeOH})_8(\text{O})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ (31·4MeOH).....	65
2.3.5.2. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{MeSaO})_4(\text{MeSaOH})_4]$ (33) .....	66
2.3.5.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	66
<b>2.3.6. Compostos de manganès amb el lligand etilsalicilcetoxima .....</b>	<b>66</b>
2.3.6.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{EtSaO})_6(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2(\text{O})_2] \cdot \text{MeOH}$ (34) .....	66
2.3.6.2. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	67
<b>2.3.7. Compostos de manganès amb el lligand pentaeritritol .....</b>	<b>67</b>
2.3.7.1. Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{peolH})_4(\text{OMe})_4(\text{OBz})_{10}(\text{O})_2]$ (37·Et <sub>2</sub> O·MeOH) .....	67
2.3.7.2. Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{peolH})_4(3\text{-MePhCOO})_{10}(\text{OMe})_4(\text{O})_2]$ (38) .....	67
2.3.7.3. Compost de Mn amb el lligand pentaeritritol (39) .....	68
2.3.7.4. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_5^{\text{III}}\text{Cs}_3(\text{peol})_3(\text{peolH})(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O})]$ (35·MeOH) .....	68
2.3.7.5. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	69
<b>2.3.8. Compostos de manganès amb lligands carboxilat .....</b>	<b>69</b>
2.3.8.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_5(3\text{-ClBzO})_{12}(\text{bdmap})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_4]$ (40·3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	69
2.3.8.2. Compost $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{BzO})_{12}(\text{OEt})_6(\text{O})_8]$ (41·EtOH) .....	70
2.3.8.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig .....	70
<b>2.4. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>71</b>

## CAPÍTOL III

### Compostos de coure amb lligands piridil, pirazil i quinoliloxima

<b>3.1. COMPOSTOS DINUCLEARS .....</b>	<b>76</b>
3.1.1. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})_2(\text{Cl})_4]$ (1) .....	76
3.1.2. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NH})_2(\text{Br})_4]$ (2) .....	78
<b>3.2. COMPOSTOS TRINUCLEARS .....</b>	<b>80</b>
3.2.1. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})]$ (3) .....	81
3.2.2. Compost $[\text{Cu}_3(\text{quinNO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})]$ (4) .....	85
3.2.3. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{BF}_4)$ (5) .....	87

3.2.4.	Compost [Cu <sub>3</sub> (pzC(Me)NO) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH)(OH)] (6)	91
3.2.4.	Compost [Cu <sub>3</sub> (3-MepzC(Me)NO) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeO)(OH)] (7)	93
3.2.5.	Compost [Cu <sub>3</sub> (pyC(Me)NO) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> )(OH)]ClO <sub>4</sub> (8)	96
<b>3.3.</b>	<b>COMPOSTOS HEXANUCLEARS DE COURE</b>	<b>99</b>
3.3.1.	Compost [Cu <sub>6</sub> (pzC(Me)NO) <sub>6</sub> (Cl) <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> ]Cl (9)	99
3.3.2.	Compost [Cu <sub>6</sub> (3-MepzC(Me)NO) <sub>6</sub> (Cl) <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> (10)	103
3.3.3.	Compost [Cu <sub>6</sub> (pzC(Me)NO) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (11)	106
<b>3.4.</b>	<b>COMPOST MONODIMENSIONAL DE COURE</b>	<b>109</b>
3.4.1.	Compost [Cu <sub>3</sub> (3-MepzC(Me)NO) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (12)	109
<b>3.5.</b>	<b>COMPOSTOS BI I TRIDIMENSIONALS DE COURE</b>	<b>111</b>
3.5.1.	Compost [Cu(3-MepzCONH) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (13)	111
3.5.2.	Compost [Cu <sub>3</sub> (pzC(Me)NO) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> )(OH)] <sub>n</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> (14)	113
3.5.3.	Compost [Cu <sub>2</sub> (pzC(Me)NO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [Tf] <sub>2n</sub> (15)	117
3.5.4.	Compost [Cu <sub>3</sub> (pzC(Me)NO) <sub>3</sub> (OH) <sub>0.5</sub> (O) <sub>0.5</sub> ] <sub>n</sub> [Cu <sub>2</sub> (pzC(Me)NO) <sub>2</sub> ] <sub>1.5n</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>5n</sub> (16)	119
<b>3.6.</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>124</b>
<b>3.7.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>129</b>

## CAPÍTOL IV

### Compostos de manganès amb lligands pirazil i diacetilpiridildioxima

<b>4.1.</b>	<b>COMPOSTOS MOLECULARS</b>	<b>134</b>
4.1.1.	Compost [Mn(pzC(Me)NO) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ] (17)	134
4.1.2.	Compost [Mn <sub>3</sub> (AcO) <sub>6</sub> (dapdoH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (18)	135
4.1.3.	Compost [Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (dapdo) <sub>2</sub> (dapdoH) <sub>4</sub> (OMe) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (20)	140
4.1.4.	Compost [Mn <sup>II</sup> <sub>6</sub> Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> (dapdo) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> ] (22)	145
<b>4.2.</b>	<b>COMPOSTOS MONODIMENSIONALS</b>	<b>150</b>

4.2.1.	Compost $[\text{Mn}(\text{dapdoH}_2)(\text{N}_3)_2]_n$ (23)	150
4.2.2.	Compost $[\text{Mn}_3(\text{dapdoH}_2)_2(\text{HCOO})_6]_n$ (24)	154
4.2.3.	Compost $[(\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_3(\text{Cl})_3)]_n$ (25)	159
4.3.	CONCLUSIONS	164
4.4.	BIBLIOGRAFIA	165

## CAPÍTOL V

### Compostos de manganès amb lligands saliciloxima

5.1.	COMPOSTOS BASATS EN EL TRIANGLE $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{R-SaO})_3]^+$	169
5.1.1.	Compost $[\text{Mn}_3(\text{MeOSaO})_3(\text{I})(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})]$ (26)	169
5.1.2.	Compost $[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{BzO})_2(\text{MeOH})_4(\text{O})_2]$ (27)	174
5.1.3.	Compost $[\text{Mn}_6(\text{SaO})_6(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{EtOH})_4(\text{O})_2]$ (28)	180
5.1.4.	Compost $\text{Na}_{2n}[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Ph})_4(\text{O})_2]_n$ (29)	183
5.1.5.	Compost $\text{Na}_2[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{Nic})_2(\text{NiCH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_2]$ (30)	190
5.1.6.	Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{MeSaO})_6(\text{N}_3)_6(\text{MeOH})_8(\text{O})_2]$ (31)	195
5.1.7.	Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{SaO})_{12}(\text{N}_3)_4(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_4]$ (32)	198
5.2.	COMPOSTOS AMB LLIGANDS SALICILOXIMA NO BASATS EN $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{R-SaO})_3]^+$	204
5.2.1.	Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{MeSaO})_4(\text{MeSaOH})_4]$ (33)	204
5.2.2.	Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{EtSao})_6(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2(\text{O})_2]$ (34)	208
5.3.	CONCLUSIONS	212
5.4.	BIBLIOGRAFIA	215

## CAPÍTOL VI

### Compostos de manganès amb lligand pentaeritritol

6.1.	Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_5^{\text{III}}\text{Cs}_3(\text{peol})_3(\text{peolH})(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O})]$ (35).....	219
6.2.	Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{peolH})_4(\text{OMe})_4(\text{OBz})_{10}(\text{O})_2]$ (37) .....	226
6.3.	CONCLUSIONS .....	232
6.4.	BIBLIOGRAFIA.....	233

## CAPÍTOL VII

### Compostos de manganès amb lligands carboxilat

7.1.	Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(3\text{-ClBzO})_{12}(\text{bdmap})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_4]$ (40) .....	237
7.2.	Compost $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{O})_8(\text{BzO})_{12}(\text{OEt})_6]$ (41).....	240
7.3.	CONCLUSIONS .....	243
7.4.	BIBLIOGRAFIA.....	245

## CAPÍTOL VIII

### Conclusions

8.	CONCLUSIONS .....	248
----	-------------------	-----



Capítol I

---

**Introducció**

---





## 1.1. Introducció històrica al magnetisme molecular

Cap a finals del segle XX es va començar a estudiar la capacitat de materials magnètics a nivell molecular per a comportar-se com a imants, més enllà dels sistemes n-dimensionals ja àmpliament caracteritzats. Inicialment, es realitzaven mesures de magnetisme per tal d'obtenir informació estructural o electrònica de sistemes senzills paramagnètics. A partir del 1980 els avenços en la síntesi de materials moleculars van donar lloc al Magnetisme Molecular, camp interdisciplinari que combina els coneixements de químics experimentals i teòrics amb els de físics per tal de dissenyar materials magnètics i poder predir i racionalitzar les seves propietats. L'esforç d'aquestes investigacions es va centrar en dos objectius principals: l'obtenció de compostos ferro- o ferrimagnètics que es comportin com un imant i augmentar les temperatures on existeix l'ordre magnètic, que típicament es troben per sota del punt d'ebullició del nitrogen líquid.

Els primers exemples d'imants ferro- i ferrimagnètics són de finals dels anys 80s. El 1987, Miller *et al.* van demostrar que el  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$  es comporta com un sistema amb ordre magnètic per sota de 4.5 K.<sup>1</sup> Un any més tard, Kahn *et al.* van presentar un altre sistema amb ordre ferromagnètic a una temperatura similar (4.6 K) basat en cadenes bimetàl·liques  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ .<sup>2</sup>

El control de les condicions de reacció i la natura química dels compostos emprats permeten la preparació d'imants ferro- o ferrimagnètics en 3D, però també amb dimensionalitats inferiors (2D, 1D o fins i tot 0D).

### 1.1.1. Nanomagnetisme

La contínua miniaturització dels sistemes d'emmagatzematge d'informació magnètics així com el ràpid desenvolupament dels ordinadors d'alta velocitat han portat a un interès creixent en l'obtenció i l'estudi de materials magnètics a escala submicromètrica. Fins ara, aquests materials s'obtenien per fragmentació (aproximació descendent) reduint el seu volum fins a assolir les dimensions desitjades. El principal inconvenient que presenta aquesta tècnica és que els materials magnètics resultants exhibeixen una elevada distribució en la mida de les partícules que en ser massa gran, a la seva vegada, també farà que existeixi una distribució en l'alçada de la barrera

energètica, que està associada amb la inversió de l'orientació dels espins dins dels dominis magnètics. Això farà que els fenòmens quàntics, com ara la relaxació de la magnetització per l'efecte túnel puguin quedar emmascarats. Tot i que això es va poder solucionar mitjançant l'ús de tècniques litogràfiques, resulta interessant trobar nous mètodes per aconseguir disminuir la mida dels dominis magnètics.

Una alternativa complementària desenvolupada durant els últims anys és l'ús de mètodes sintètics (aproximació ascendent) per a l'obtenció dels anomenats imants unimoleculars, on cada molècula o complex polinuclear es comporta com un domini magnètic i presenta les propietats característiques de les partícules magnètiques com són els senyals fora de fase en la susceptibilitat ac (corrent altern) o bé la histèresi en les corbes de magnetització. Aquestes propietats tenen el seu origen associat a cadascuna de les molècules i no a interaccions de llarg abast, com passava fins ara amb els sistemes 3D.

Des d'un punt de vista teòric, la interpretació de les propietats magnètiques d'aquestes molècules suposa una transició contínua entre les propietats magnètiques associades a objectes petits, on es necessiten mecanismes quàntics per a la seva comprensió, i als objectes macroscòpics, la fenomenologia dels quals pot ser compresa a través de la física clàssica.

Totes aquestes característiques fan dels imants unimoleculars uns bons candidats per a sistemes d'emmagatzematge d'alta densitat on cada molècula es comporta com un *bit* d'informació.

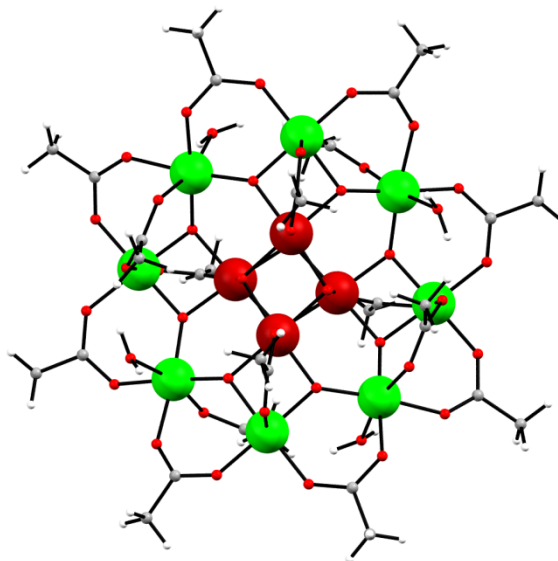
### 1.1.2. Imants Unimoleculars

El nombre de complexos metàl·lics descrits a la literatura és enorme. Tot i això, només alguns d'aquests presenten les característiques típiques dels imants unimoleculars. No només és necessari que el complex posseeixi centres paramagnètics de capa electrònica oberta, la interacció dels quals doni estats fonamentals ( $S$ ) el més elevats possible. També és necessari que aquests compostos presentin una marcada anisotropia magnètica negativa (com pot ser la magnitud del paràmetre de desdoblament a camp nul,  $D$ ). La combinació d'ambdós factors és la que porta a l'existència d'una barrera energètica ( $U=S^2/D$ ) que separa els microestats  $m_{+S}$  dels  $m_{-S}$ , i que serà el causant de la relaxació lenta de la magnetització.

L'origen de l'anisotropia magnètica ve donat per l'existència d'àtoms metàl·lics amb electrons desaparellats la distribució electrònica dels quals no es localitza equivalentment a totes les direccions de l'espai, cosa que depèn directament de la geometria molecular. Qualsevol espècie que posseeixi simetria axial i un pla magnèticament isotrop perpendicular a l'eix de simetria presentarà desdoblament a camp zero (Zero Field Splitting, ZFS), que es caracteritza mitjançant el paràmetre de distorsió  $D$ . No existirà desdoblament si la distribució d'electrons és esfèrica. Seguint el conveni,  $D$  és positiu per a una distribució d'espín estabilitzada mitjançant l'aplanament en una direcció o compressió al llarg d'un eix, mentre que tindrà un valor negatiu si la distribució electrònica implica una elongació en una direcció o allargament en un eix. Per a metalls de transició amb simetria octaèdrica ( $O_h$ ) únicament els estats  $t_{2g}$  triplement degenerats ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) donen lloc a un moment orbital magnètic, mentre que els estats fonamentals tipus  $e_g$ , doblement degenerats ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) no posseeixen cap contribució orbital a l'anisotropia. Si la degeneració orbital es veu alterada per les distorsions Jahn-Teller, s'origina una anisotropia magnètica degut a la mobilitat electrònica cap a una direcció preferencial de la molècula.

El compost arquetípic dins dels imants unimoleculars és el  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$  (Figura 1. 1) de valència mixta ( $4Mn^{IV}8Mn^{III}$ ). No només va ser el primer cas trobat d'imant unimolecular, si no que també és fins ara el més estudiat. Mentre que els primers en proposar la formació d'un complex polinuclear de manganès van ser Weinland i Fisher el 1921,<sup>3</sup> la primera síntesi, determinació estructural i estudi magnètic va ser al 1980.<sup>4</sup> Finalment, als anys noranta es va realitzar un estudi magnètic complet descobrint la verdadera natura del compost i evidenciant l'existència d'una relaxació lenta de la magnetització per sota de 10 K.<sup>5-7</sup>

Es tracta d'un compost polinuclear de transició que combina un estat fonamental d'espín elevat ( $S = 10$ ) amb un eix d'anisotropia significatiu. El complex consta d'un anell de vuit  $Mn^{III}$  ( $S = 2$ ) i un *core* de quatre  $Mn^{IV}$  ( $S = 3/2$ ). Tant els ions de manganès de l'anell exterior com els de l'interior s'acoblen ferromagnèticament entre ells. L'acoblament entre l'anell exterior i el *core* interior, per altra banda, és antiferromagnètic, de manera que s'arriba a un estat fonamental  $S = 10$ . El complex presenta anisotropia axial amb l'existència d'un pla dur de magnetització, que el va dur a ser, durant molt de temps, una de les barreres energètiques més altes conegudes (66 K).



**Figura 1. 1** Estructura molecular del primer imant unimolecular trobat.

Des del seu descobriment, s'han sintetitzat i caracteritzat molts altres complexos polinuclears de metalls de transició. No obstant, els complexos homometàl·lics de  $Mn_x$  o altres derivats del  $Mn_{12}$  han continuat sent la major font d'obtenció d'imants unimoleculars. En el cas del  $Mn_{12}$  s'han obtinguts compostos derivats amb diferents anions, com el dicarboxilat,<sup>8</sup> el sulfat,<sup>9</sup> el nitrat<sup>10</sup> o el fosfonat<sup>11</sup> o amb lligands tripodals.<sup>12-13</sup> Per últim també s'han obtingut  $[Mn_{12}]$  variant el grau d'oxidació mitjançant tècniques electroquímiques, obtenint el compost reduït en un electró,<sup>14</sup> o en dos.<sup>15</sup> Existeixen també altres compostos  $[Mn_{12}]$  amb topologies diferents que es comporten com a SMMs. Es poden trobar en forma de roda amb  $Mn^{II}$  i  $Mn^{III}$  alternats,<sup>16-18</sup> o com una roda  $[Mn_8]$  amb un rombe  $[Mn_4O_4(OMe)_2]^{6+}$  al centre.<sup>19</sup> També trobem l'exemple d'un compost amb un dicubà  $[Mn_4(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_4]$  central i dos tetraedres  $[Mn_4(\mu_4-O)]$  a banda i banda,<sup>20</sup> deu triangles compartint arestes formant una barra,<sup>21</sup> tres parells de cubs units per les cares,<sup>22</sup> o un altre que consisteix en un core  $[Mn^{III}_4Mn^{II}_6]$ , semblant a l'adamantí, envoltat de quatre  $Mn^{II}$ .<sup>23</sup>

Els imants unimoleculars de manganès amb la nuclearitat més baixa són dinuclears  $[Mn^{III}_2]$ , generalment amb presència d'una base de Schiff,<sup>24-28</sup> encara que trobem un exemple amb un lligand tripodal.<sup>29</sup> Existeixen alguns exemples de compostos trinuclears, que generalment es disposen com a triangles,<sup>30-32</sup> o en línia.<sup>33</sup> Més extensa és la família d'SMMs tetranuclears que es poden trobar disposats en forma de papallona,<sup>34-39</sup> com a  $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$  lineal,<sup>40</sup> en forma de quadrat planar,<sup>41</sup>  $[Mn_4O_4]$  formant una escala<sup>39</sup> i per últim el cas més nombrós, en que els compostos tetranuclears tenen

forma de cubà.<sup>42-57</sup> Només trobem un exemple de  $[\text{Mn}_5]$  a la bibliografia, en forma de bipiràmide trigonal.<sup>58</sup>

La família dels  $[\text{Mn}_6]$  és de les més estudiades en el camp dels imants unimoleculars. Entre els seus membres més destacats es troben els compostos amb presència de lligands saliciloxima que es troben disposats com a dos triangles de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  paral·lels i lleugerament desplaçats. Entre ells trobem els SMMs amb les barreres energètiques més elevades dins dels els compostos de manganès.<sup>59-66</sup> Amb aquesta mateixa nuclearitat també trobem compostos amb forma de vara,<sup>67</sup> un altre que consta d'un cubà central  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{-Mn}^{\text{III}}]$  amb dos  $\text{Mn}^{\text{III}}$  units a vèrtex oposats<sup>68</sup> i finalment dos compostos amb un rombe  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{-Mn}^{\text{III}}_2]$  pla i dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  a banda i banda.<sup>69-70</sup>

Tots els compostos  $[\text{Mn}_7]$  trobats tenen forma d'anell,<sup>71-73</sup> mentre que per als  $[\text{Mn}_8]$  trobem topologies més variades, com la d'un core format d'un  $[\text{Mn}_6]$  (dos triangles paral·lels lleugerament desplaçats) amb dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  a banda i banda,<sup>74-75</sup> un altre format per sis  $[\text{Mn}_3\text{O}_4]$  pseudocubans que comparteixen dues cares,<sup>76-77</sup> triangles compartint arestes formant una barra<sup>21</sup> o un anell envoltant un  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  que funciona com a plantilla.<sup>78</sup> Les estructures trobades per als  $[\text{Mn}_9]$  comprenen un supertetraedre sense vèrtex superior<sup>79</sup> i un altra que recorda a la del primer  $[\text{Mn}_{12}]$ .<sup>80</sup>

Per últim, existeixen molts imants unimoleculars de nuclearitats molt diverses i elevades:  $[\text{Mn}_{10}]$ ,<sup>81</sup>  $[\text{Mn}_{11}]$ ,<sup>82</sup>  $[\text{Mn}_{15}]$ ,<sup>83</sup>  $[\text{Mn}_{16}]$ ,<sup>69,84-89</sup>  $[\text{Mn}_{18}]$ ,<sup>81</sup>  $[\text{Mn}_{22}]$ ,<sup>88,90-91</sup>  $[\text{Mn}_{25}]$ ,<sup>92</sup>  $[\text{Mn}_{26}]$ ,<sup>93-95</sup>  $[\text{Mn}_{30}]$ ,<sup>96</sup>  $[\text{Mn}_{44}]$ ,<sup>97</sup>  $[\text{Mn}_{84}]$ .<sup>98</sup> Tot i que molts d'aquests compostos presenten estats fonamentals d'espín molt elevats, és molt difícil trobar-ne un amb els eixos Jahn-Teller convenientment orientats. Això fa que l'anisotropia magnètica sigui molt reduïda i la barrera d'inversió de la magnetització quedi molt més petita del que, a priori, es podria esperar.

Més recentment s'ha iniciat la caracterització d'imants unimoleculars amb altres metalls de transició com Fe, Ni, Co, V, lantànids (entre els quals es troba el de major barrera energètica)<sup>99</sup> i compostos heteronuclears que combinen un metall de transició i un lantànid.

### 1.1.3. Propietats magnètiques

La marcada magnetoanisotropia negativa comporta l'aparició d'una barrera energètica. En aplicar un camp magnètic extern, prou elevat, fins arribar a la saturació de la mostra i seguidament eliminar-lo, aquesta barrera energètica serà la causant de que el

compost torni al seu estat fonamental amb velocitats de relaxació lentes. A temperatures suficientment baixes aquesta barrera, que impedeix els espins reorientar-se ràpidament origina uns temps de relaxació que poden arribar als dos mesos. Tots aquests factors són els causants de que s'originin pics en la mesura de susceptibilitat alterna fora de fase, així com la presència d'histèresi en les corbes de magnetització. Totes aquestes peculiaritats estan associades a les propietats de les molècules i no a l'existència d'interaccions intermoleculares.

Per a una molècula paramagnètica, la inversió de la direcció de la magnetització ( $M$ ) varia molt ràpidament ( $\leq 10^{-9}$  s). Si s'aplica un camp magnètic oscil·lant ac de magnitud petita (1-5 G) a una freqüència determinada ( $\nu$ ), és possible estudiar els fenòmens dinàmics corresponents a la relaxació de la magnetització. Si el vector de la magnetització pot relaxar-se suficientment ràpid, la susceptibilitat magnètica mesurada ( $\chi = \delta M / \delta H$ ) variarà en fase amb el camp magnètic. Aquesta component mesurada en fase amb la magnetització ( $\chi'_M$ ) equival a la susceptibilitat mesurada en dc. No obstant, si la barrera que ha de superar la magnetització durant el procés de relaxació és significativa en comparació amb l'activació tèrmica ( $kT$ ), la susceptibilitat en fase disminuirà donant lloc a l'aparició d'una component fora de fase ( $\chi''_M$ ). La mesura de la temperatura i freqüència a la que s'assoleix el màxim de susceptibilitat permet extreure informació sobre la temperatura de bloqueig ( $T_B$ ) per sota de la qual el sistema es comporta com un *superparamagneto*.

Usualment,  $\chi''_M$  presenta un pic màxim per a cada freqüència que es pot emprar per a calcular la barrera energètica efectiva ( $U_{eff}$ ) corresponent a la relaxació de la magnetització. Les dades es poden representar com a  $\ln(1/\tau)$  en front de  $1/T$  i ajustar-se a una equació d'Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/kT)$$

on  $\tau_0$  és el factor pre-exponencial,  $\tau$  és el temps de relaxació i  $k$  és la constant de Boltzmann.

Una altra de les mesures habituals representa la magnetització en front del camp magnètic aplicat (cíclic) a temperatures en que l'activació tèrmica és mínima. A més del fenomen d'histèresi típic per a dominis magnètics, les corbes mostren, a camps ressonants  $H_r$ , increments en la velocitat de relaxació de la magnetització quan les energies dels microestats a banda i banda del pou de potencial coincideixen. Aquests fenòmens es poden atribuir a l'existència de ressonància per efecte túnel. Aquest fet fa que aquestes molècules no només siguin interessants des del punt de vista de

l'emmagatzematge d'informació sinó també, des d'un punt de vista teòric, com a excel·lents exemples per a estudiar fenòmens quàntics.

## 1.2. Lligands emprats en aquest treball

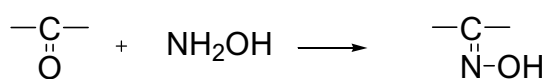
### 1.2.1. Lligands piridil- pirazil- i quinoliloxima

En aquest treball s'han emprat els lligands piridilcetoxima (pyC(Me)NOH), diacetilpiridildioxima (dapdoH<sub>2</sub>), quinolilaldoxima (quinNOH), pirazilcetoxima (pzC(Me)NOH) i 3-metilpirazilcetoxima (3-MepzC(Me)NOH).

Els lligands 2-piridiloximat s'han emprat àmpliament en Química de Coordinació durant els últims anys degut a la seva gran capacitat per generar sistemes polinuclears de dimensionalitat i topologia molt variada.<sup>100</sup> A la bibliografia es troben al voltant de quaranta compostos amb presència de manganès i R-2-piridil-aldoxima o R-2-piridil-cetoxima (on R= CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ph i Py), amb nuclearitats que van des de complexos mononuclears<sup>101-106</sup> fins a Mn<sub>2</sub>,<sup>101,105,107</sup> Mn<sub>3</sub>,<sup>31-32,108-109</sup> Mn<sub>4</sub>,<sup>101,105,110-115</sup> Mn<sub>6</sub>,<sup>116-118</sup> Mn<sub>8</sub>,<sup>104,119</sup> Mn<sub>10</sub>,<sup>120</sup> Mn<sub>15</sub>,<sup>121</sup> Mn<sub>16</sub><sup>122</sup> i també compostos formant cadenes.<sup>123-125</sup>

Per altra banda, la reactivitat de lligands tipus 2,6-piridildioximat amb cations metàl·lics de transició ha estat poc estudiada existint només dos compostos hexanuclears<sup>126-127</sup> i altres tres compostos amb nuclearitats: Mn,<sup>128</sup> Mn<sub>2</sub><sup>129</sup> i Mn<sub>8</sub>.<sup>127</sup> Aquests lligands es poden trobar en forma neutra o en les formes mono- o di- protonades que afavoreixen la formació d'espècies d'alta nuclearitat. Amb altres metalls, s'han sintetitzat alguns complexos amb aquest lligand, com per exemple un mononuclear, dinuclear i tetranuclear de Cu<sup>II</sup><sup>128,130</sup>, complexos de Ni<sup>II</sup> amb nuclearitats diverses<sup>131-132</sup> i un compost trinuclear de Fe<sup>II,III</sup>.<sup>133</sup> Recentment, també s'ha descrit un complex heterometàl·lic Cr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>.<sup>134</sup>

En general, el mètode més usual per a la síntesi de lligands oxima és l'addició d'hidroxiimina a aldehids o cetones (Esquema 1. 1).

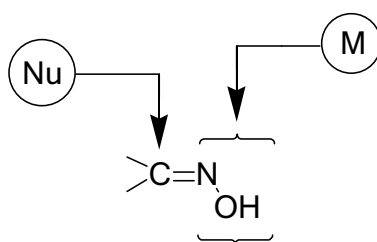


**Esquema 1. 1** Síntesi d'oximes.



L'interès de les oximes en química de la coordinació rau fonamentalment en la capacitat del grup oximat per a establir metalls en estats d'oxidació elevats i en les seves possibilitats com a lligands pont. A més, també són capaces d'establir diferents tipus de ponts d'hidrogen que afavoreixen l'estabilització de complexos polinuclears.

Cal tenir present que la funció oxima és moderadament reactiva. Els possibles atacs nucleòfils, en condicions molt específiques, afectaran al carboni del doble enllaç mentre que els electròfils, més habituals, atacaran més aviat l'oxigen o el nitrogen (Esquema 1. 2).



Esquema 1. 2 Reactivitat del grup oxima.

Si ens fixem concretament en el lligand dapdoH<sub>2</sub> emprat en aquest treball, en cas que es trobi completament protonat, només hi haurà un mode de coordinació possible, afavorit per l'efecte quelat, amb paràmetres d'enllaç similars al lligand terpiridina (terpy). En el cas en que es trobi mono- o di- desprotonat les possibilitats són moltes. Fins al moment s'han trobat caracteritzats els modes de coordinació que es mostren a la Figura 1. 2.

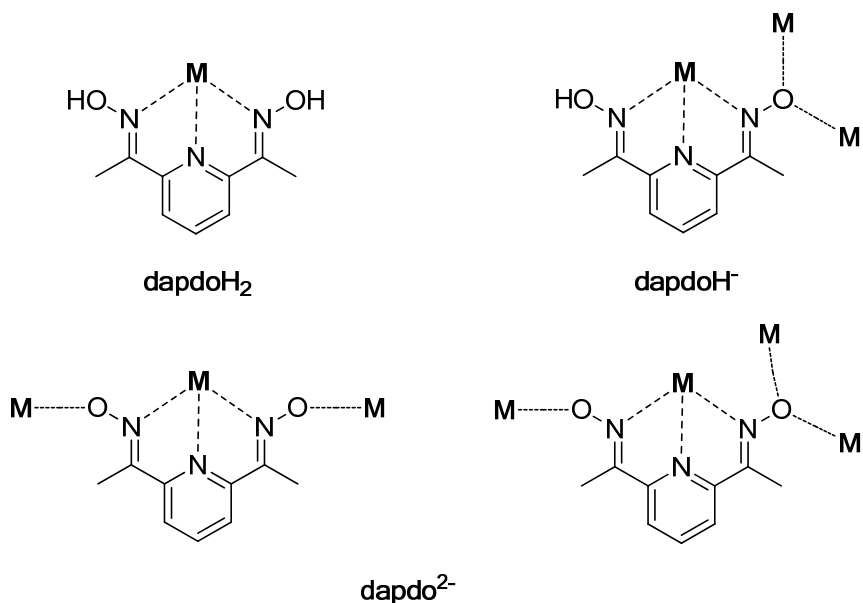
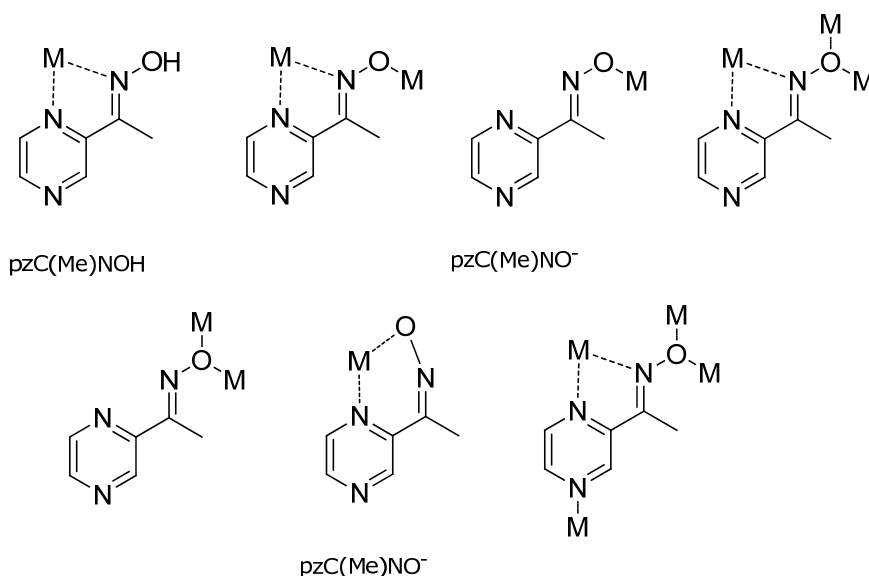


Figura 1. 2 Modes de coordinació del lligand dapdoH<sub>2</sub>.

Alguns modes de coordinació per al lligand pzC(Me)NOH es troben a la Figura 1. 3. Aquests modes es donen també per als lligands 3-MepzC(Me)NOH, pyC(Me)NOH i quinNOH (tenint en compte l'absència del segon nitrogen a l'anell).



**Figura 1. 3** Alguns modes de coordinació del lligand pzC(Me)NOH.

### 1.2.2. Lligand saliciloxima

Les saliciloximes, amb una fórmula general R-saoH<sub>2</sub> (R= H, Me, Et, Ph, etc) són bones candidates per a la formació de compostos polinuclears de manganès amb anisotropia magnètica elevada, ja que tendeixen a estabilitzar compostos de Mn<sup>III</sup> que en molts casos tenen els eixos Jahn-Teller convenientment alineats. A la bibliografia es troben molts exemples de compostos que segueixen aquestes característiques, sobretot amb nuclearitats Mn<sub>3</sub>, en forma de triangle i Mn<sub>6</sub>, dos triangles paral·lels units per ponts oxigen provinents de grups oxima. Aquests compostos tenen una fórmula general [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O(R-sao)<sub>3</sub>(X)(Y)<sub>n</sub>] (on R= H, Me, Et, Ph, tBu, Naph; X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, BzO<sup>-</sup> i altres carboxilats; Y= py, bipy, pic i diferents solvents)<sup>30,74,135-146</sup> i [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(R-sao)<sub>6</sub>X<sub>2</sub>(Y)<sub>n</sub>] (on R= H, Me, Et, Ph, Naph; X= HCO<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, BzO<sup>-</sup>, Bz(Me)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> i altres carboxilats més voluminosos, O<sub>2</sub>PH(Ph)<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>; Y= py i diferents solvents).<sup>59-66,74,138,144,147-155</sup> Trobem altres compostos amb nuclearitats diferents però topologies relacionades: Mn<sub>6</sub> (dos triangles units per dues bipyridines),<sup>135,156</sup> Mn<sub>7</sub> (dos triangles units per un manganès central)<sup>157</sup>, Mn<sub>8</sub> (una unitat Mn<sub>6</sub> amb dos manganesos a les cares exteriors)<sup>74-75,158</sup> i cadenes de Mn<sub>3</sub><sup>142,159-161</sup> i Mn<sub>6</sub>.<sup>162-164</sup> Finalment, també es troben compostos amb altres disposicions espacials

amb nuclearitats variades: Mn,<sup>165</sup> Mn<sub>2</sub>,<sup>166</sup> Mn<sub>4</sub>,<sup>47,157,166-170</sup> Mn<sub>5</sub>,<sup>58,137,144,171-172</sup> Mn<sub>6</sub>,<sup>62,143</sup> Mn<sub>9</sub>,<sup>79,173</sup> Mn<sub>32</sub>.<sup>174</sup>

Els principals modes de coordinació trobats a la bibliografia per a aquests compostos són els que es mostren al gràfic Figura 1. 4.

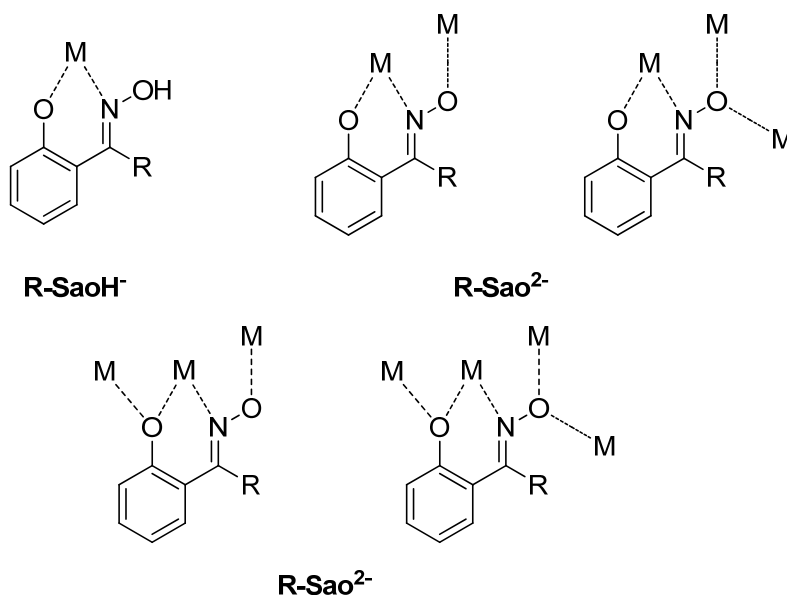


Figura 1. 4 Alguns modes de coordinació del lligand saliciloxima.

### 1.2.3. Lligand pentaeritritol

L'ús de lligands tripodals ha donat lloc a la síntesi de molts compostos polinuclears de manganès, com ara [Mn<sub>2</sub>],<sup>29</sup> [Mn<sub>4</sub>],<sup>175</sup> [Mn<sub>6</sub>],<sup>67,70,176-180</sup> [Mn<sub>7</sub>],<sup>180</sup> [Mn<sub>8</sub>],<sup>180-183</sup> [Mn<sub>9</sub>],<sup>80,184-186</sup> [Mn<sub>10</sub>],<sup>187-188</sup> [Mn<sub>12</sub>],<sup>12,21,178,180-181,189-190</sup> [Mn<sub>16</sub>],<sup>87-88,191</sup> [Mn<sub>18</sub>]<sup>192</sup> i [Mn<sub>22</sub>]<sup>88,91</sup> alguns dels quals presenten comportament d'imant uni-molecular.<sup>190</sup> Si ens fixem en el lligand emprat, el pentaeritritol, tot i que té quatre grups hidroxil, també es comporta com un lligand tripodal, encara que el quart grup alcoxo podria donar lloc a nous modes de coordinació. Rarament es troben a la bibliografia compostos tridimensionals amb metalls de transició paramagnètics amb aquest lligand. Sí que existeixen, però, clústers d'oxovanadi i oxomolibdè.<sup>193-195</sup>

Les estructures que pot arribar a formar depenen tant del grau de desprotonació del lligand com de la presència d'altres co-ligands pont com ara els carboxilats o els dicetonats, etc.<sup>7,196-197</sup> En general, es tractarà d'estructures molt complexes, ja que cada oxigen pot enllaçar entre un i tres centres metàl·lics.

Els modes de coordinació seran, doncs, molt nombrosos. Un dels més freqüents forma centres trimetàl·lics en disposició triangular (Figura 1. 5). De la mateixa manera, la unitat alcoxitrimetàl·lica pot esdevenir una subunitat estructural per a la construcció de clústers d'alta nuclearitat.<sup>195</sup>

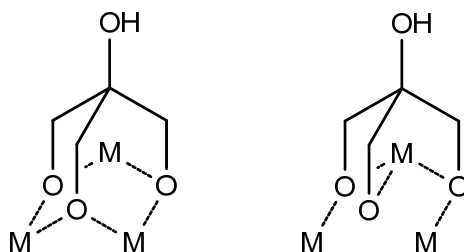


Figura 1. 5 Possibles disposicions del lligand pentaeritrol amb tres centres manganès.

#### 1.2.4. Lligand bdmmap

El bdmmap (1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol) és un lligand flexible i amb la presència de tres àtoms donadors de densitat electrònica, que poden enllaçar dos o més centres metàl·lics, donant lloc a diferents modes de coordinació (Figura 1. 6):

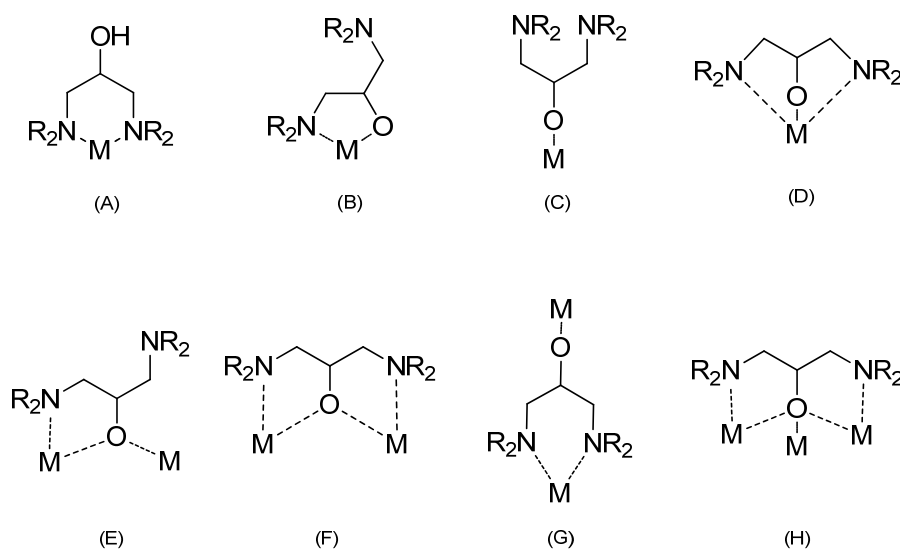


Figura 1. 6 Modes de coordinació del lligand bdmmap.

El mode de coordinació més freqüent és l'(F), on el lligand ocupa dues posicions de coordinació de cada àtom metàl·lic mitjançant un grup amino neutre i un altre alcoxo que actua de pont entre els centres metàl·lics.

A la bibliografia es troben nombrosos compostos de coure amb presència de lligand bimap amb diferents nuclearitats [Cu],<sup>198-199</sup> [Cu<sub>2</sub>],<sup>200-203</sup> [Cu<sub>3</sub>],<sup>201</sup> [Cu<sub>4</sub>],<sup>204-212</sup> [Cu<sub>8</sub>],<sup>205</sup> [Cu<sub>9</sub>].<sup>205</sup> També s'han sintetitzat altres compostos, generalment amb nuclearitats no molt elevades, amb Mn,<sup>213</sup> Zn,<sup>214</sup> Ti<sup>215</sup> i Cd.<sup>216</sup>

### 1.3. Generalitats sobre magnetisme molecular

Existeixen diferents propietats magnètiques, però les estudiades en la caracterització dels complexos polinuclears en aquest treball són la susceptibilitat magnètica, la magnetització i en determinats casos, l'EPR.<sup>217</sup> La susceptibilitat magnètica molar es defineix com:

$$\chi_M = \frac{M_M}{H} \quad (1)$$

on  $M_M$  és la magnetització molar i  $H$  és el camp magnètic extern. Així doncs, les unitats de la susceptibilitat magnètica molar són  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .

La magnetització és la variació de l'energia interna de la mostra en ser pertorbada per un camp magnètic extern:

$$M = -\frac{\delta E}{\delta H} \quad (2)$$

La magnetització molar total serà:

$$M_M = N \langle \mu \rangle \quad (3) \qquad \mu_n = -\frac{\delta E}{\delta H} \quad (4)$$

on  $N$  és el número d'Avogadro,  $\langle \mu \rangle$  la magnetització promig de totes les molècules.

Aplicant el factor de probabilitat de Boltzman ( $P_n$ ), que indica la probabilitat de població d'un estat energètic en funció de la temperatura, obtenim una equació:

$$M = N \underbrace{\sum_n \mu_n P_n}_{\langle \mu \rangle} = N \frac{\sum_n (-\delta E_n / \delta H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (5)$$

on  $k$  és la constant de Boltzman, igual a  $0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  i  $E_n$  ( $n = 1, 2, 3..$ ) els diferents estats energètics d'una molècula de la mostra. Tenint en compte l'equació de la magnetització, la susceptibilitat molar quedarà:

$$\chi_M = \frac{N}{H} \frac{\sum_n (-\delta E_n / \delta H) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad (6)$$

S'ha de tenir en compte, però, que la susceptibilitat magnètica que es mesura ( $\chi_{Mes}$ ) és la suma de dues contribucions: una de paramagnètica ( $\chi_{Para}$ ) produïda pels electrons desaparellats i un altra diamagnètica ( $\chi_{Dia}$ ) causada pels lligands i els electrons aparellats de les capes internes. La primera contribució és positiva i depèn de la temperatura i prové de la ruptura de la simetria esfèrica dels àtoms en aplicar-se un camp magnètic extern. Perquè es doni això cal que existeixin capes electròniques incompletes.

$$\chi_{Mes} = \sum \chi_{para} - \sum \chi_{dia} \quad (7)$$

La segona es calcula amb les constants de Pascal que es troben tabulades, és negativa i el seu ordre de magnitud és unes cent vegades inferior a la contribució paramagnètica, cal tenir-la en compte a l'hora de fer els càlculs però en cap cas no emmascararà el paramagnetisme de la mostra.

Per tal de simplificar l'expressió de la susceptibilitat magnètica, l'any 1932, Van Vleck, basant-se en el mètode de pertorbacions, va suposar que existeix una zona on la magnetització té un comportament lineal respecte al camp magnètic.

Primerament, va descomposar l'energia del sistema en funció de les pertorbacions:

$$E_n = E_n^{(0)} + H E_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (8)$$

On  $E_n^{(0)}$  és l'energia del nivell  $n$  en absència de camp i  $E_n^{(1)}$  i  $E_n^{(2)}$  són els coeficients Zeeman de primer i segon ordre.

Van Vleck també va suposar que  $H/kT \ll 1$ , per  $H$  no molt gran i  $T$  no molt petita. Amb aquestes dues aproximacions s'arriba matemàticament a la següent expressió de la susceptibilitat:

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left[ \frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (9)$$

L'expressió anterior es pot simplificar en el cas de compostos mononuclears o polinuclears formats per ions sense contribució orbital ( $E_n^{(2)} = 0$ ), donant lloc a :

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) \exp[-E_s^{(0)} / kT]}{\sum_S (2S+1) \exp[-E_s^{(0)} / kT]} \quad (10)$$

On  $S$  representa l'espín total corresponent a cadascun dels estats d'energia  $E_s^{(0)}$ .

D'aquesta manera, realitzant la mesura de susceptibilitat molar experimental i a través de l'equació de van Vleck, s'aconsegueixen les expressions analítiques que defineixen el comportament magnètic de cadascun dels compostos segons la seva topologia (detallades a l'apartat 1.4 d'aquest capítol).

Un altre tipus de mesura que es realitza per a la caracterització magnètica de la mostra és la de magnetització. Generalment es representen les mesures de magnetització molar en front del camp magnètic  $H$ . Normalment, a temperatures baixes, en augmentar el camp magnètic s'arriba a un valor constant anomenat magnetització de saturació, que únicament depèn de l'espín de l'estat. D'aquesta manera, suposant que  $g$  sigui similar a la de l'electró lliure ( $g = 2$ ), i seguint la Llei de Brillouin (Equació (11)), es podrà arribar a conèixer el nombre d'electrons desaparellats del compost en el seu estat fonamental, permetent-nos també conèixer l'estat fonamental del compost.

$$M_s = Ng\beta S \quad (11)$$

Finalment, també s'ha emprat la tècnica de ressonància paramagnètica electrònica (RPE), que és l'estudi de les transicions energètiques entre dos estats en aplicar una ona electromagnètica de freqüència adequada. La freqüència amb la que es treballa es troba a la zona de microones, generalment, la banda X que correspon a una freqüència  $\approx 9.5$  GHz. En aplicar un camp magnètic extern a un electró aïllat, les dues components  $M_s$  de l'espín es desdoblen segons les seves energies. Donat que la població dels estats no és la mateixa, per a qualsevol camp magnètic existirà una radiació electromagnètica d'energia  $E=h\nu$  que donarà lloc a una transició entre els dos

estats. El tractament de les dades serà diferent segons si es tracta de sistemes isotròpics o anisotròpics, on també s'haurà de tenir en compte si es tracta d'un compost mono- o polieletrònic.

## 1.4. Sistemes magnèticament frustrats

En aquest treball es presenten tot un seguit de compostos trinuclears de core disposats en forma de triangle (3-8). Aquest tipus de compostos presenten frustració magnètica, un fenomen que ha focalitzat molta atenció durant els darrers anys, degut a la seva tendència a adoptar estats fonamentals exòtics, no gaire ben compresos.<sup>218</sup> Generalment, era possible ajustar el seu comportament magnètic fins als 100 K tot i que més endavant es va aconseguir ajustar el comportament magnètic d'aquests compostos a temperatures molt baixes.<sup>219-220</sup> Finalment, Lloret i col·laboradors han trobat una expressió de la susceptibilitat magnètica que és capaç d'ajustar les dades experimentals de 2-300 K.<sup>221</sup>

Aquesta expressió, que és la que s'ha emprat en aquest treball, té en compte la frustració dins de la molècula (existeixen forces que competeixen o que es contradiuen) i ve donada per la geometria o topologia del compost. En aquest cas es diu que existeix frustració geomètrica, com és el cas d'un triangle equilàter amb tres espins veïns (Figura 1. 7).

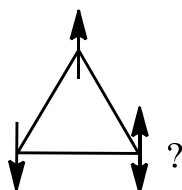


Figura 1. 7 Esquema d'interaccions.

Sota la condició de que  $J_{ij}$  és negativa, que porta a una alineació antiparal·lela (interacció antiferromagnètica), i que és igual per als tres parells veïns, queda clar que només dues de les tres interaccions es poden donar satisfactòriament. Com a conseqüència d'aquest fet, l'estat fonamental resultant serà degenerat.



### 1.4.1. Susceptibilitat Magnètica per a sistemes triangulars amb S fraccionari

Per tal d'interpretar les propietats magnètiques per a aquest tipus de sistemes, a més del Hamiltonià Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDvV) isotròpic també cal introduir una nova interacció antisimètrica (ASE, Antisymmetric Exchange).

El terme d'intercanvi antisimètric és el  $G_{AB}[S_A \chi S_B]$ , on  $G_{AB}$  és el vector antisimètric ( $G_{AB} = -G_{BA}$ ). Mentre que el terme isotròpic del hamiltonià ( $S_A D_{AB} S_B$ ) tendeix a situar els espins paral·lels o antiparal·lels, el terme antisimètric tendeix a disposar els espins perpendiculars entre ells i a  $G_{AB}$ . Aquest fet provoca que els espins dins del triangle no quedin alineats (es dona *spin canting*). L'angle de *canting*,  $\alpha$ , és en general molt petit ja que  $J$  predomina sobre  $G$ .

Així doncs, l'intercanvi isotròpic es descriu amb el Hamiltonià convencional HDVV per a un triangle d'interaccions de parells d'espins ( $S = 1/2$ ).

$$\hat{H}_{iso} = -J_{12} \hat{S}_1 \hat{S}_2 - J_{13} \hat{S}_1 \hat{S}_3 - J_{23} \hat{S}_2 \hat{S}_3 \quad (12)$$

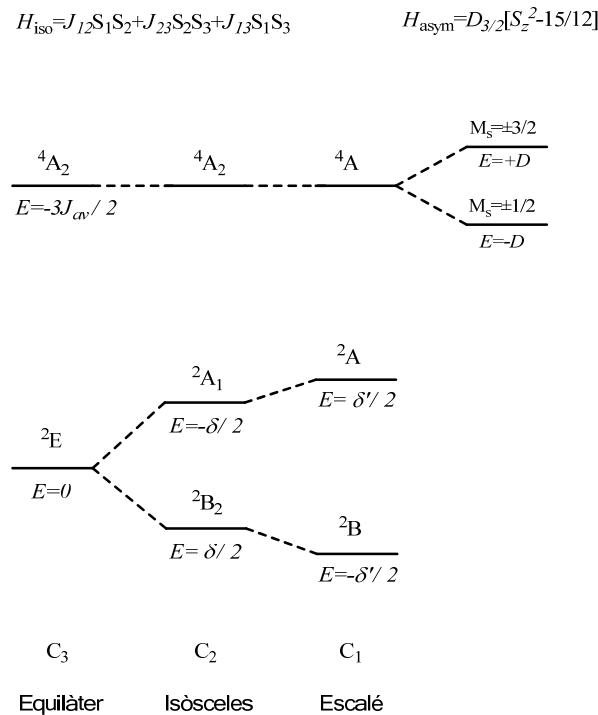
Per tal de calcular els nivells energètics corresponents obtinguts per a aquest Hamiltonià per a un triangle equilàter ( $J_{12}=J_{23}=J_{13}$ ), isòsceles ( $J_{12}=J_{23} \neq J_{13}$ ) i escalè ( $J_{12} \neq J_{23} \neq J_{13}$ ) cal tenir en compte:

$$J_{av} = (J_{12} + J_{23} + J_{13}) / 3 \quad (13a)$$

$$\delta = J - j \text{ on } J = J_{12} = J_{23} \text{ i } j = J_{13} \quad (13b)$$

$$\delta' = [(\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2) / 8]^{1/2} \text{ on } \Delta_1 = J_{12} - J_{13}, \Delta_2 = J_{12} - J_{23} \text{ i } \Delta_3 = J_{13} - J_{23} \quad (13c)$$

Per a un triangle equilàter ( $C_3$ ) hi haurà dos estats doblet degenerats  ${}^2E$ , com a estat fonamental, i un estat excitat quadruplet,  ${}^4A$ , separats per un salt energètic igual a  $3J/2$ . Una distorsió del triangle que trenqués la simetria  $C_3$ , provocaria la separació dels dos estats fonamentals degenerats i les  $J$  deixarien de ser equivalents.



**Figura 1. 8** Nivells energètics per a triangle equilàter, isòsceles i escalè en absència d'interaccions antisimètriques.

Així doncs, amb un grau de simetria baixa i acoblaments antiferromagnètics, els estats de baixa energia seran: un estat fonamental doblet ( ${}^2A$ ), un altre estat fonamental doblet ( ${}^2B$ ) a una energia  $\delta$  i un altre estat excitat ( ${}^4A$ ) a una distància de  $3J_{av}/2$ .

La susceptibilitat magnètica isotròpica per a aquest sistema s'expressa:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \frac{\cosh\left(\frac{x}{2kT}\right) + 5 \exp\left[\frac{3J_{av}}{2kT}\right]}{\cosh(x/2kT) + \exp(3/2kT)} \quad (14)$$

essent  $x = 0$  (equilàter),  $\bar{\delta}$  (isòsceles) i  $\bar{\delta}'$  (escalè), i  $N$ ,  $g$ ,  $\beta$  i  $k$  amb els valors habituals.

Generalment, es tracta de triangles escalens, ja que els tres coures són cristal·logràficament independents. De qualsevol manera, per aquest tipus de triangles no es pot fer una determinació inequívoca de les tres interaccions ja que, si ens fixem en l'esquema de nivells energètics (Figura 1. 8), tant per triangles isòsceles com escalens, les energies relatives dels estats només depenen de dos salts energètics ( $\delta$  o  $\delta'$ ). D'aquesta manera, considerarem els triangles com a isòsceles, essent equivalents els dos coures més propers dins de l'estructura.

El trencament de la simetria a temperatura baixa és degut a l'efecte Jahn-Teller, que trenca la degeneració de l'estat fonamental induint certa distorsió geomètrica dins del compost.

Les interaccions isotròpiques no són capaces d'explicar el comportament magnètic del sistema a temperatures baixes, ja que s'obtenen valors de  $\chi_M T$  inferiors als esperats per a un doblet d'espín que segueix la llei de Curie. Tampoc no es pot pensar que existeixin interaccions antiferromagnètiques entre els triangles ja que s'obtindrien valors de  $\theta$  molt poc realistes i el valor de  $\chi_M T$  tendiria a zero a 0 K. Cal tenir en compte, doncs, altres possibles interaccions. Com ara;

-L'intercanvi biquadràtic, que pot reduir el moment magnètic de l'estat fonamental, però que en aquest cas no es pot donar perquè no és operatiu per  $S=1/2$ .

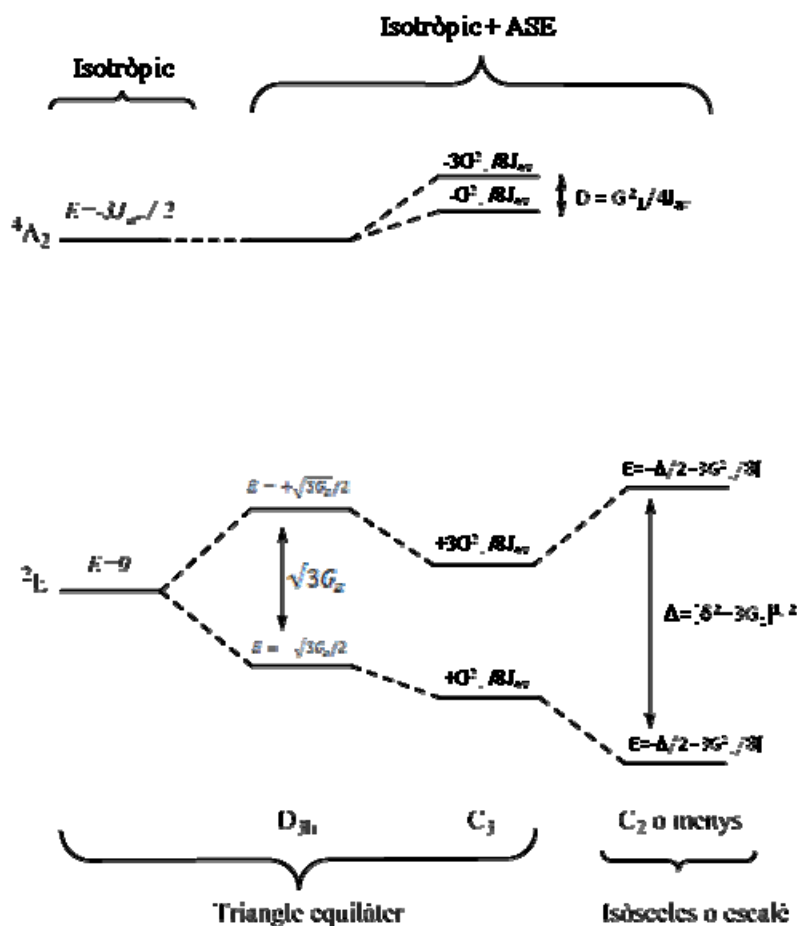
-L'intercanvi  $S_A D_{AB} S_B$ , però que només és operatiu per  $S > 1/2$ , és a dir, que només afectaria a l'estat quadruplet (com s'observa a la Figura 1. 9) però no a l'estat fonamental doblet.

Així doncs, el trencament de la degeneració ha de venir donat per un nou intercanvi anomenat antisimètric, que seria el culpable que l'estat fonamental  $^2E$  es desdoblés, per acoblament espín-òrbita de primer ordre, en dos doblets, i que l'estat excitat  $^4A_2$  també ho fes en menor magnitud per un acoblament a camp nul de segon ordre ( $G_{\perp}^2/8J_{av}$  sent  $G_{\perp}^2 = G_x^2 + G_y^2$ , veure Figura 1. 9). És important que la part "normal" de l'intercanvi ( $G_z$ ) operi només sobre l'estat fonamental, mentre que els dos termes del Hamiltonià que es troben dins del pla, associats amb els paràmetres  $G_x$  i  $G_y$ , només porten a una barreja dels estats fonamentals doblet amb l'estat excitat quadruplet, separats per un salt energètic de  $3J_{av}/2$ , donant lloc a una mescla d'estats que resulta en un estat fonamental anisotròpic.

El hamiltonià d'intercanvi antisimètric per a un triangle es pot descriure

$$\hat{H}_{ASE} = G_{12}[\hat{S}_1 \times \hat{S}_2] + G_{23}[\hat{S}_2 \times \hat{S}_3] + G_{32}[\hat{S}_3 \times \hat{S}_1] \quad (15)$$

On  $[\hat{S}_i \times \hat{S}_j]$  i  $G_{ij}$  són el vector producte i el vector antisimètric ( $G_{ij} = -G_{ji}$ ) respectivament.



**Figura 1. 9** Nivells energètics per a triangle equilàter, isòsceles i escalè en presència tant d'interaccions isotròpiques com antisimètriques.

Trobarem diferents valors de  $G_{ij}$  segons la simetria del sistema. En aquest cas, no només és important el tipus de triangle, sinó que els lligands també determinaran la simetria del sistema. Per a un triangle equilàter, on els lligands mantenen la màxima simetria del sistema ( $D_{3h}$ ), el vector  $G_{ij}$  serà perpendicular al triangle i  $G_{12}^z = G_{23}^z = G_{31}^z$ , amb  $G_x = G_y = 0$ . Si rebaixem la simetria del sistema ( $D_3$ ), hi haurà un eix  $C_2$  per a cada parell d'espins de manera que els vectors  $G_{ij}$  en seran perpendiculars, obtenint  $G_{12}^z = G_{23}^z = G_{31}^z$ ,  $G_{12}^x = G_{23}^x = G_{31}^x$  i  $G_y = 0$ . Un altre cas seria tenir una simetria  $C_{3v}$ , on cada parell només està relacionat per un pla de simetria, perpendicular a l'enllaç Cu-Cu i els vectors  $G_{ij}$  seran situats sobre el pla, obtenint  $G_{12}^z = G_{23}^z = G_{31}^z$ ,  $G_{12}^y = G_{23}^y = G_{31}^y$  i  $G_x = 0$ . Per últim, sota una simetria  $C_3$  no existeixen restriccions i tots els components seran diferents de zero ( $G_x = G_y = G_z \neq 0$ ). Per al triangle isòsceles (grup puntual  $C_2$ ) hi haurà sis paràmetres a tenir en compte, ja que  $G_{12}^u = G_{23}^u \neq G_{31}^u$  on  $u = x, y, z$ , mentre que per a un triangle escalè amb  $G_{12}^u \neq G_{23}^u \neq G_{31}^u$  existeixen nou paràmetres independents.

Per evitar la sobreparametrizació que genera el descens de simetria i tenint en compte que les diferències entre els diferents tipus de triangles són petites i que  $G_x$  i  $G_y$  són més petits que  $G_z$ , normalment es considera, des del punt de vista del vector antisimètric, el cas d'un triangle equilàter amb una simetria  $D_{3h}$ .

Per tal d'estudiar les propietats magnètiques de la molècula cal tenir en compte a) les interaccions isotròpiques per a un triangle isòsceles  $H_{ISO}$ , ( $J = J_{12} = J_{23}$  i  $j = J_{13}$ ), b) les antisimètriques (AS) axials  $H_{ASE}$  ( $G_z$  és paral·lel al l'eix  $C_3$  i  $G_{\perp} \neq 0$ ) i per últim c) cal assumir que la part Zeeman del Hamiltonià també serà axial amb  $g_{\parallel} = g_{1z} = g_{2z} = g_{3z}$  i  $g_{\perp}$  ( $= g_{1x} = g_{2x} = g_{3x} = g_{1y} = g_{2y} = g_{3y}$ ) com s'indica a l'equació següent:

$$H_{ISO} + H_{ASE} + H_{Zeem} \quad (16a)$$

$$H_{ISO} = -J(S_1 S_2 + S_1 S_3) - j S_2 S_3 \quad (16b)$$

$$H_{ASE} = G_z [S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_1 \times S_3] \quad (16c)$$

$$H_{Zeem} = g_{\parallel} (S_{1z} + S_{2z} + S_{3z}) H_z + g_{\perp} [(S_{1x} + S_{2x} + S_{3x}) H_x + (S_{1y} + S_{2y} + S_{3y}) H_y] \quad (16d)$$

Suposant que  $J \gg G$  i que  $H_{aplicat} \ll kT$ , l'expressió analítica de la susceptibilitat magnètica (Equació de van Vleck) serà:

$$\chi_M^{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \left[ \frac{\cosh(x) + 5 \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right)}{\cosh(x) + \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right)} \right] \quad (17a)$$

$$\chi_M^{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4kT} \left[ \frac{\rho^2 \cosh(x) + 5 \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right) + \frac{(1-\rho^2) \sinh(x)}{x}}{\cosh(x) + \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right)} \right] \quad (17b)$$

on  $x = \frac{\Delta}{2kT}$ ,  $\rho = \frac{\delta}{\Delta}$  i  $\Delta = [\delta^2 + 3G_z^2]^{1/2}$

$$\chi_M^{av} = \frac{\chi_M^{\parallel} + 2\chi_M^{\perp}}{3} \quad (17c)$$

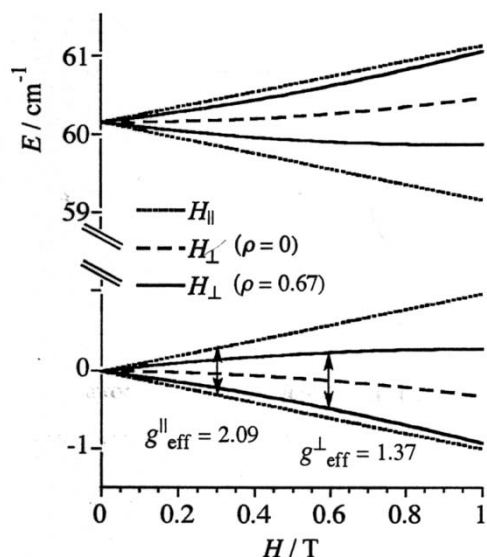
On els paràmetres rellevants són  $J_{av}$ ,  $\delta$ ,  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$  i  $G_z$ . La susceptibilitat paral·lela ( $\chi_M^{\parallel}$ ) no es veurà substancialment afectada per les interaccions antisimètriques i seguirà la llei de Curie amb el mateix valor de  $g$ .  $\chi_M^{\perp}$  també segueix Curie a temperatures i camps elevats, però si aquests són baixos, s'obtidran resultats inferiors als de la llei de Curie, existint una  $g$  efectiva que es calcula segons la Equació (18). D'aquesta manera, només afectarà a la part de temperatura baixa de la corba de susceptibilitat magnètica.

$$g_{\text{eff}}^{\perp} = g_{\perp} \rho = g_{\perp} \frac{\delta}{\Delta} = g_{\perp} \frac{\delta}{[\delta^2 + 3G^2]^{1/2}} \quad (18)$$

#### 1.4.2. Ressonància Paramagnètica d'Espín per a triangles de $\text{Cu}^{\text{II}}$

L'efecte Zeeman a l'estat fonamental i els doblets de baixa energia es mostren a la Figura 1. 10. Les línies de punts representen els nivells energètics Zeeman per a un triangle isòsceles ( $\rho \neq 0$ ) quan el camp aplicat és paral·lel, mentre que les línies contínues els representen per a un camp aplicat perpendicular. En el cas d'un camp paral·lel, no es dona acoblament spin-òrbita entre els dos doblets, els nivells energètics Zeeman varien linealment segons el camp aplicat i  $g_{\text{eff}} > 2$  que correspon a  $g_{\parallel}$  dels centres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  individuals del complex triangular. Quan el camp aplicat és perpendicular, existirà un acoblament espín-òrbita mitjançant un intercanvi antisimètric, de manera que els doblets es barrejen i el desdoblament de Zeeman deixa de ser lineal amb el camp aplicat. Conseqüentment, el desdoblament esdevé més estret i el valor efectiu de  $g$  serà  $g_{\text{eff}} < 2$ .

Per a un triangle equilàter ( $\rho = 0$ ) sota un camp aplicat perpendicular (línia discontinua), no es donarà cap desdoblament i, per tant, no hi haurà cap senyal d'EPR. A més a més, les transicions entre els doblets estan prohibides per a un triangle estrictament equilàter. El fet que existeixin bandes a  $g < 2$  indica que el triangle presenta una simetria menor a la del triangle equilàter i que hi ha intercanvi antisimètric.



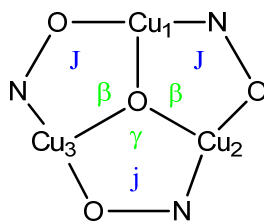
**Figura 1. 10** Efecte Zeeman i efecte de les transicions d'EPR sobre els estats doblet fonamental i el següent d'energia més baixa.

La banda que correspon al camp paral·lel, que apareix a camps més baixos, correspon al valor usual de g per a un  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dins del trimer. Aquests són els valors típics per als orbitals magnètics  $\{d_{x^2-y^2}\}$  i  $\{d_{xy}\}$  o per als  $\text{Cu}^{\text{II}}$  amb simetria axial. Alguns compostos presenten també un altra banda a camps més alts que correspon a  $g^{\perp}$ , discutit anteriorment.

Aquestes bandes poden ser atribuïdes a transicions entre estats  $S = 1/2$  acoblats antisimètricament, que esdevenen permeses en entorns fortament axials o ròmbics, on  $G_{12}^u \neq G_{23}^u \neq G_{31}^u \neq 0$ . També es podria donar que aquestes bandes vinguessin d'altres configuracions geomètriques o inhomogeneïtats estructurals resultants de pèrdues parcials de solvent.

### 1.4.3. Relacions magneto-estructurals per a triangles de $\text{Cu}^{\text{II}}$

Els paràmetres més rellevants (distàncies i angles), juntament amb les constants d'acoblament es mostren a la Figura 1. 11.



**Figura 1. 11** Esquema d'angles i interaccions per als compostos triangulars de coure.

$\beta$  correspon als dos angles més semblants dins del triangle, i  $\gamma$  al més diferent. Es defineix com a angle mitjà:

$$\alpha_{av} = \frac{(2\beta + \gamma)}{3} \quad (19)$$

El mateix es dona per les constants d'acoblament, on  $J = J_{12} = J_{13}$  i  $j = J_{23}$

$$J_{av} = \frac{(2J + j)}{3} \quad (20)$$

Les interaccions magnètiques entre els coures del triangle es donen a través d'un pont oxima i un pont  $\mu_3\text{-O}$  (hidroxo o alcoxo). Les distàncies entre el coure i els lligands no varien substancialment entre els diferents triangles. A més a més, no hi ha cap relació entre la variació d'aquests paràmetres i els d'acoblament magnètic.

El que sí determina l'acoblament magnètic és la distància entre l'oxigen tricoordinat i el centroide del pla que conformen els tres coures. Existeix una relació linear que determina que com més gran sigui aquesta distància, menys antiferromagnètic serà l'acoblament. Aquesta distància també es troba directament relacionada amb l'angle Cu-O-Cu, de manera que com més gran sigui la distància, més petit serà l'angle, i més feble serà l'acoblament antiferromagnètic.<sup>220</sup>

## 1.5. Expressions de la susceptibilitat magnètica molar

### 1.5.1. Compostos dinuclears de coure

El Hamiltonià que descriu fenomenològicament la interacció entre els espins s'anomena Hamiltonià de Heisenberg-Dirac-van-Vleck (HvVD) i permet calcular l'energia d'interacció entre dos o més ions en funció del paràmetre d'intercanvi  $J$ . Per



als compostos homodinuclears, la part isotròpica (escalar) del Hamiltonià es formula de la següent manera:

$$\hat{H} = -J \cdot s_1 \cdot s_2 = (-J/2)(s^2 - s_1^2 - s_2^2) \quad (21)$$

On  $J$  és la constant d'acoblament,  $S_1$  i  $S_2$  són els espins que s'acoblen i  $S$  és l'operador d'espín total que pren valors des de  $|S_1 - S_2|$  fins a  $|S_1 + S_2|$ .

A partir d'aquest Hamiltonià i de l'equació d'Schrödinger s'obté la distribució energètica dels estats d'espín mitjançant l'expressió;

$$E(S) = (-J/2)[S(S+1)] \quad (22)$$

En aplicar un camp magnètic, els nivells energètics es desdoblen en els seus components  $m_s$ .

Per a calcular la susceptibilitat magnètica molar cal aplicar l'equació simplificada de Van Vleck per a cada desdoblament dels nivells energètics i calcular la suma per a tots els  $S$  corresponents al complex dinuclear. Així doncs, per als compostos dinuclears de coure (1, 2 i 15) on  $S_1 = S_2 = 1/2$ ,  $S$  prendrà els valors 0 i 1, arribant a una expressió de Bleaney-Bowers:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{k_B T} \frac{2 \exp(J/k_B T)}{1 + 3 \exp(J/k_B T)} \quad (23)$$

Experimentalment, els compostos presenten altres efectes que cal tenir en compte a l'hora d'estudiar la susceptibilitat magnètica molar experimental, encara que només afecten a temperatures molt baixes. Els efectes més importants i freqüents són l'existència d'impureses mononuclears (en el cas de compostos antiferromagnètics), compost 15, les interaccions interdimèriques (molt visible per a compostos ferromagnètics) i el desdoblament a camp nul (o Zero Field Splitting, ZFS).

Per a impureses paramagnètiques, cal introduir un terme corrector a l'equació de susceptibilitat magnètica molar:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{k_B T} \frac{2 \exp(J/k_B T)}{1 + 3 \exp(J/k_B T)} (1 - \rho) + \frac{1}{2} \frac{Ng^2 \beta^2}{k_B T} \rho \quad (24)$$

On  $\rho$  és la proporció en tant per u d'impureses paramagnètiques (es considera que el seu pes molecular és la meitat que el del dinuclear).

Si existeixen interaccions interdimèriques, cal introduir el terme  $\theta$  que permet calcular una segona constant d'acoblament  $J'$ , ja que  $J' = \theta \cdot k_B$ .

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{k_B(T-\theta)} \frac{2 \exp(J/k_B T)}{1 + 3 \exp(J/k_B T)} \quad (25)$$

### 1.5.2. Compostos triangulars de coure

El comportament magnètic d'aquests compostos es troba descrit a l'apartat 1.4.1 d'aquesta introducció, arribant a una expressió analítica de la susceptibilitat magnètica (Equació de van Vleck):

$$\chi_M^{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \left[ \frac{\cosh(x) + 5 \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right)}{\cosh(x) + \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right)} \right] \quad (26a)$$

$$\chi_M^{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4kT} \left[ \frac{\rho^2 \cosh(x) + 5 \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right) + \frac{(1-\rho^2)\sinh(x)}{x}}{\cosh(x) + \exp\left(\frac{J_{av}}{kT}\right)} \right] \quad (26b)$$

$$\text{On } \chi = \frac{\Delta}{2kT} \text{ i } \rho = \frac{\delta}{\Delta}$$

$$\chi_M^{av} = \frac{\chi_M^{\parallel} + 2\chi_M^{\perp}}{3}$$

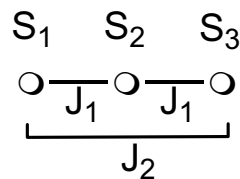
Els paràmetres rellevants són  $J_{av}$ ,  $\delta$ ,  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$  i  $G_z$ .

Aquesta equació serveix per explicar el comportament magnètic dels compostos trinuclears de coure 3-8, però també els dels compostos hexanuclears 9-11 ja que les

interaccions entre els triangles es consideren menyspreables. Els compostos 3D **14** i **16**, basats en unitats triangulars també s'han ajustat amb aquesta equació.

### 1.5.3. Compostos trinuclears lineals de coure

Els centres metàl·lics es troben en la disposició que s'observa a l'Esquema 1. 3 (compost **12**).



**Esquema 1. 3** Acoblaments dins el complex trinuclear.

Es pot deduir l'expressió de  $\chi_M$  a partir de l'equació de Van Vleck per a aquests compostos, si es té en compte que tenen un centre de simetria, i per tant, es pot considerar que les interaccions entre el Cu<sup>II</sup> central i els dos dels extrems són idèntiques ( $J_1$ ). Llavors, el Hamiltonià d'espín queda:

$$H = -J_1(S_1S_2 + S_2S_3) - J_2(S_1S_3) \quad (27)$$

Tenint en compte que la distància entre els àtoms de coure terminals és gran i es pot considerar  $J_2 = 0$ , l'energia es pot descriure en funció de l'espín total,  $S_T$  i de  $S_{13} = S_1 + S_3$ :

$$E(S_{13}, S_T) = -(J/2)[S_T(S_T + 1) - S_{13}(S_{13} + 1)] - (J_{13}/2)S_{13}(S_{13} + 1) \quad (28)$$

Amb els valors de  $S_T$ ,  $S_{13}$  i l'energia de cada estat i a partir de l'equació de Van Vleck es dedueix l'expressió per a  $\chi_M$  en funció de la temperatura:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4k_B T} \frac{1 + \exp(J/k_B T) + 10 \exp(3J/2k_B T)}{1 + \exp(J/k_B T) + 2 \exp(3J/2k_B T)} \quad (29)$$

### 1.5.4. Compostos trinuclears lineals de manganès

L'esquema d'interaccions per aquests compostos serà el mateix que en l'apartat anterior (Esquema 1.3).

L'expressió del Hamiltonià també serà la mateixa:

$$H = -J_1(S_1 S_2 + S_2 S_3) - J_2(S_1 S_3) \quad (27)$$

L'acoblament entre els àtoms de manganès terminals també serà negligible ( $J_2 = 0$ ). Com en el cas anterior, també es pot deduir l'expressió de  $\chi_M$  en funció de la temperatura, tenint en compte que per al  $Mn^{II}$   $S = 5/2$ .

$$\begin{aligned} \chi_M = (Ng^2 \beta^2 / k_B T) [ & 340 \exp(27.5) + 227.5 \exp(20x) + 143 \exp(20x) + 82.5 \exp(8x) + 42 \exp(3.5x) + \\ & 17.5 + 227.5 \exp(25x) + 143 \exp(18.5x) + 82.5 \exp(13x) + 42 \exp(8.5) + 17.5 \exp(5x) + 5 \exp(2.5x) + \\ & 143 \exp(22.5x) + 82.5 \exp(17x) + 42 \exp(12.5x) + 17.5 \exp(9x) + 5 \exp(6.5x) + 1/2 \exp(5x) + \\ & 82.5 \exp(20x) + 42 \exp(15.5x) + 17.5 \exp(12x) + 5 \exp(9.5) + 1/2 \exp(8x) + 42 \exp(17.5) + 17.5 \exp(14x) + \\ & 5 \exp(11.5x) + 17.5 \exp(15x)] / [16 \exp(27.5x) + 14 \exp(20x) + 12 \exp(13.5x) + 10 \exp(8x) + 8 \exp(3.5x) + \\ & 6 + 14 \exp(25x) + 12 \exp(18.5x) + 10 \exp(13x) + 8 \exp(8.5x) + 6 \exp(5x) + 4 \exp(2.5x) + 12 \exp(22.5x) + \\ & 10 \exp(17x) + 8 \exp(12.5x) + 4 \exp(6.5x) + 2 \exp(5x) + 10 \exp(20x) + 8 \exp(15.5) + 6 \exp(12x) + \\ & 4 \exp(9.5x) + 2 \exp(8x) + 6 \exp(9x) + 8 \exp(17.5x) + 6 \exp(14x) + 4 \exp(11.5x) + 6 \exp(15x) \end{aligned} \quad (30)$$

$$x = J/k_B T$$

### 1.5.5. Cadenes de Manganès (II)

Els ajustos pel sistema monodimensional de manganès s'han realitzat amb l'equació de Fisher<sup>222</sup> basada en el Hamiltonià:

$$H = \sum -J(S_i \cdot S_{i+1}) \quad (31)$$

i una expressió de la susceptibilitat magnètica:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3k_B T} \frac{1+u}{1-u} \quad (32)$$

$$\text{on } S = 5/2 \text{ i } u = \left( \coth \frac{JS(S+1)}{k_B T} - \frac{k_B T}{JS(S+1)} \right)$$

### 1.5.6. Sistemes amb nuclearitat elevada

En el cas dels sistemes més complicats, l'ajust de les dades experimentals per tal de trobar les constants d'acoblament s'ha fet emprant el programa CLUMAG.<sup>223</sup>

L'error de càlcul per a aquest programa s'expressa:

$$R = \frac{\sum (\chi_{calc} - \chi_{obs})^2}{\sum (\chi_{obs})^2}$$

Per a sistemes molt grans, ha estat impossible realitzar l'ajust de les dades ja que el nombre d'estats d'espín excedeix les capacitats de computació disponibles. Generalment, per al programa CLUMAG, els compostos de Mn<sup>III</sup> poden tenir fins a un màxim de sis àtoms.

## 1.6. Objectius del treball

Un dels objectius d'aquest treball és la síntesi i reactivitat de nous lligands oxima i el seu ús en la formació de nous compostos discrets de manganès i coure.

Per aconseguir la síntesi de nous compostos de  $Mn^{III}$  utilitzaré lligands oxima, dioxima i saliciloxima amb l'objectiu que es comportin com a imants unimoleculars. Cal destacar el lligand MeOSaOH<sub>2</sub>, del qual no existeixen compostos de manganès a la bibliografia i del que es pot esperar la coordinació de l'oxigen metòxid per a donar noves estructures.

En el cas dels compostos de coure l'objectiu és la síntesi de noves estructures ja siguin moleculars o de dimensions més elevades i aprofundir en l'estudi magnètic de les estructures basades en el triangle de coure, per tal d'estudiar les interaccions antisimètriques.

Un altre dels lligands emprats en aquest treball és el pentaeritritol. Dins d'aquest treball es realitzen diferents síntesis per tal d'aconseguir que el lligand es comporti com a tetrapodal, el que possibilitaria l'obtenció de nuclearitats més elevades.



## 1.7. Bibliografia

- (1) Joel S. Miller, J. C. C., Heiko Rommelmann, Siless R. Chittipeddi, Jian H. Zhang, William M. Reiff, Arthur J. Epstein *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 761.
- (2) Kahn, O.; Pei, Y.; Verdagner, M.; Renard, J. P.; Sletten, J. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 782.
- (3) Weinland, R. F.; Fischer, G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1921**, *120*, 161.
- (4) Lis, T. *Acta Crystallographica Section B* **1980**, *36*, 2042.
- (5) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5873.
- (6) R. Sessoli, D. G., A. Caneschi, M.A. Novak *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (7) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1804.
- (8) Pacchioni, M.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Zobbi, L.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Chastanet, G.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Chemical Communications* **2004**, 2604.
- (9) Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Dalton Transactions* **2003**, 2243.
- (10) Artus, P.; Boskovic, C.; Yoo, J.; Streib, W. E.; Brunel, L.-C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4199.
- (11) Boskovic, C.; Pink, M.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9914.
- (12) Leng, J.-D.; Dian, L.-Y.; Liu, J.-L.; Tong, M.-L. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 2317.
- (13) Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Brechin, E. K.; Christou, G. *Dalton Transactions* **2006**, 2285.
- (14) Eppley, H. J.; Tsai, H.-L.; de Vries, N.; Folting, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 301.
- (15) Soler, M.; Chandra, S. K.; Ruiz, D.; Huffman, J. C.; Hendrickson\*, D. N.; Christou\*, G. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1279.
- (16) Shah, S. J.; Ramsey, C. M.; Heroux, K. J.; DiPasquale, A. G.; Dalal, N. S.; Rheingold, A. L.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9569.
- (17) Rumberger, E. M.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 6531.
- (18) Foguet-Albiol, D.; O'Brien, T. A.; Wernsdorfer, W.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 897.
- (19) Tasiopoulos, A. J.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6338.
- (20) Taguchi, T.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2009**, *49*, 199.
- (21) Brechin, E. K.; Soler, M.; Christou, G.; Helliwell, M.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W. *Chemical Communications* **2003**, 1276.
- (22) Boskovic, C.; Brechin, E. K.; Streib, W. E.; Folting, K.; Bollinger, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3725.
- (23) Barra, A. L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Goldberg, D. P.; Sessolici, R. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145*, 484.
- (24) Mandal, S.; Rout, A. K.; Fleck, M.; Pilet, G.; Ribas, J.; Bandyopadhyay, D. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 2250.



- (25) Bhargavi, G.; Rajasekharan, M. V.; Costes, J. P.; Tuchagues, J. P. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1253.
- (26) Lü, Z.; Yuan, M.; Pan, F.; Gao, S.; Zhang, D.; Zhu, D. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3538.
- (27) Miyasaka, H.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Lecren, L.; Bonhomme, C.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2801.
- (28) Mandal, S.; Rosair, G.; Ribas, J.; Bandyopadhyay, D. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 2200.
- (29) Rajaraman, G.; Sañudo, E. C.; Helliwell, M.; Piligkos, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2450.
- (30) Yang, C.-I.; Wernsdorfer, W.; Cheng, K.-H.; Nakano, M.; Lee, G.-H.; Tsai, H.-L. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 10184.
- (31) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2165.
- (32) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Lee, S.-C.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Hill, S. O.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9484.
- (33) Scott, R. T. W.; Parsons, S.; Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2005**, 2083.
- (34) Taylor, S. M.; Karotsis, G.; McIntosh, R. D.; Kennedy, S.; Teat, S. J.; Beavers, C. M.; Wernsdorfer, W.; Piligkos, S.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 7521.
- (35) Ako, A. M.; Mereacre, V.; Hewitt, I. J.; Clerac, R.; Lecren, L.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2579.
- (36) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Massi, M.; Moubaraki, B.; Berry, K. J.; Murray, K. S. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 7236.
- (37) Yang, E.-C.; Harden, N.; Wernsdorfer, W.; Zakharov, L.; Brechin, E. K.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1857.
- (38) Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Krzystek, J.; Streib, W. E.; Brunel, L.-C.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4604.
- (39) Yoo, J.; Brechin, E. K.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Huffman, J. C.; Maniero, A. L.; Brunel, L.-C.; Awaga, K.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 3615.
- (40) Li, D.; Wang, H.; Wang, S.; Pan, Y.; Li, C.; Dou, J.; Song, Y. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 3688.
- (41) Boskovic, C.; Bircher, R.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Güdel, H. U.; Paulsen, C.; Wernsdorfer, W.; Barra, A.-L.; Khatsko, E.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14046.
- (42) Dam, A. T. N. a. H. C. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 015011.
- (43) Hendrickson, D. N.; Christou, G.; Schmitt, E. A.; Libby, E.; Bashkin, J. S.; Wang, S.; Tsai, H. L.; Vincent, J. B.; Boyd, P. D. W. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 2455.
- (44) Wang, S.; Folting, K.; Streib, W. E.; Schmitt, E. A.; McCusker, J. K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 305.
- (45) Li, Q.; Vincent, J. B.; Libby, E.; Chang, H.-R.; Huffman, J. C.; Boyd, P. D. W.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 1731.
- (46) Bashkin, J. S.; Chang, H. R.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 6502.
- (47) Inglis, R.; Stoumpos, C. C.; Prescimone, A.; Siczek, M.; Lis, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4777.

- (48) Aliaga-Alcalde, N.; Edwards, R. S.; Hill, S. O.; Wernsdorfer, W.; Folting, K.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12503.
- (49) Hill, S.; Edwards, R. S.; Aliaga-Alcalde, N.; Christou, G. *Science* **2003**, *302*, 1015.
- (50) Aromí, G.; Bhaduri, S.; Artús, P.; Folting, K.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 805.
- (51) Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcalde, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Nature* **2002**, *416*, 406.
- (52) Wang, S.; Wemple, M. S.; Yoo, J.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Hagen, K. S.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 1501.
- (53) Aubin, S. M. J.; Dilley, N. R.; Wemple, M. W.; Maple, M. B.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 839.
- (54) Aromí, G.; Wemple, M. W.; Aubin, S. J.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5850.
- (55) Wemple, M. W.; Adams, D. M.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 7275.
- (56) Wemple, M. W.; Adams, D. M.; Hagen, K. S.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1591.
- (57) Wemple, M. W.; Tsai, H. L.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 2025.
- (58) Yang, C.-I.; Wernsdorfer, W.; Lee, G.-H.; Tsai, H.-L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 456.
- (59) Song, X.; Liu, R.; Zhang, S.; Li, L. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13*, 828.
- (60) Inglis, R.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4826.
- (61) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 3403.
- (62) Jones, L. F.; Inglis, R.; Cochrane, M. E.; Mason, K.; Collins, A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2008**, 6205.
- (63) Jones, L. F.; Cochrane, M. E.; Koivisto, B. D.; Leigh, D. A.; Perlepes, S. P.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3420.
- (64) Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12505.
- (65) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Prescimone, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6547.
- (66) Milios, C. J.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Lloret, F.; Vicente, R.; Perlepes, S. P.; Escuer, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 210.
- (67) Heroux, K. J.; Shah, S. J.; O'Brien, J. R.; Nakano, M.; DiPasquale, A. G.; Hendrickson, D. N. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *364*, 46.
- (68) Stoumpos, C. C.; Inglis, R.; Roubeau, O.; Sartzi, H.; Kitos, A. A.; Milios, C. J.; Aromí, G.; Tasiopoulos, A. J.; Nastopoulos, V.; Brechin, E. K.; Perlepes, S. P. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 4388.
- (69) Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 892.
- (70) Milios, C. J.; Manoli, M.; Rajaraman, G.; Mishra, A.; Budd, L. E.; White, F.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6782.
- (71) Koizumi, S.; Nihei, M.; Shiga, T.; Nakano, M.; Nojiri, H.; Bircher, R.; Waldmann, O.; Ochsenein, S. T.; Güdel, H. U.; Fernandez-Alonso, F.; Oshio, H. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 8445.

- (72) Koizumi, S.; Nihei, M.; Nakano, M.; Oshio, H. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1208.
- (73) Saalfrank, R. W.; Scheurer, A.; Prakash, R.; Heinemann, F. W.; Nakajima, T.; Hampel, F.; Leppin, R.; Pilawa, B.; Rupp, H.; Müller, P. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1586.
- (74) Milios, C. J.; Inglis, R.; Jones, L. F.; Prescimone, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 2812.
- (75) Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Prescimone, A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2007**, 2738.
- (76) Godbole, M. D.; Roubeau, O.; Mills, A. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Bouwman, E. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6713.
- (77) Godbole, M. D.; Roubeau, O.; Clerac, R.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Bouwman, E. *Chemical Communications* **2005**, 3715.
- (78) Tasiopoulos, A. J.; Wernsdorfer, W.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15274.
- (79) Inglis, R.; White, F.; Piligkos, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; Papaefstathiou, G. S. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3090.
- (80) Brechin, E. K.; Soler, M.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S.; Christou, G. *Chemical Communications* **2002**, 2252.
- (81) Langley, S. K.; Berry, K. J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Dalton Transactions* **2009**, 973.
- (82) Brechin, E. K.; Sañudo, E. C.; Wernsdorfer, W.; Boskovic, C.; Yoo, J.; Hendrickson, D. N.; Yamaguchi, A.; Ishimoto, H.; Concolino, T. E.; Rheingold, A. L.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 502.
- (83) Moushi, E. E.; Masello, A.; Wernsdorfer, W.; Nastopoulos, V.; Christou, G.; Tasiopoulos, A. J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4978.
- (84) Taguchi, T.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 10579.
- (85) Price, D. J.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Chemical Communications* **2002**, 762.
- (86) King, P.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7315.
- (87) Manoli, M.; Prescimone, A.; Mishra, A.; Parsons, S.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2007**, 532.
- (88) Manoli, M.; Prescimone, A.; Bagai, R.; Mishra, A.; Murugesu, M.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6968.
- (89) Shah, S. J.; Ramsey, C. M.; Heroux, K. J.; O'Brien, J. R.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Barco, E. d.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6245.
- (90) Brockman, J. T.; Stamatatos, T. C.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9160.
- (91) Murugesu, M.; Raftery, J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4203.
- (92) Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4766.
- (93) Li, J.-T.; Ma, Y.-S.; Li, S.-G.; Cao, D.-K.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Zheng, L.-M. *Dalton Transactions* **2009**, 5029.
- (94) Jones, L. F.; Rajaraman, G.; Brockman, J.; Murugesu, M.; Sañudo, E. C.; Raftery, J.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K.; Collison, D. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 5180.
- (95) Green, J. J.; Ying, L.; Klenerman, D.; Balasubramanian, S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3763.
- (96) Soler, M.; Wernsdorfer, W.; Folting, K.; Pink, M.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 2156.

- (97) Sarwar, M. G.; Dragisic, B.; Salsberg, L. J.; Gouliaras, C.; Taylor, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1646.
- (98) Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2117.
- (99) Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9489.
- (100) Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2006**, *25*, 134.
- (101) Milios, C. J.; Kyritsis, P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Vicente, R.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Dalton Transactions* **2005**, 501.
- (102) Villamena, F. A.; Dickman, M. H.; Crist, D. R. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1446.
- (103) Zuo, J.; Dou, J.; Li, D.; Wang, D.; Sun, Y. *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, m3183.
- (104) Stoumpos, C. C.; Stamatatos, T. C.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P.; Christou, G.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3703.
- (105) Milios, C. J.; Kefalloniti, E.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Escuer, A.; Vicente, R.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2004**, *23*, 83.
- (106) Milios, Constantinos J.; Stamatatos, Theocharis C.; Kyritsis, P.; Terzis, A.; Raptopoulou, Catherine P.; Vicente, R.; Escuer, A.; Perlepes, Spyros P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 2885.
- (107) Constantinos G. Efthymiou, V. N., Catherine Raptopoulou, Anastasios Tasiopoulos, Spyros P. Perlepes, and Constantina Papatriantafyllopoulou *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2010**, 960571
- (108) Alexiou, M.; Zaleski, C. M.; Dendrinou-Samara, C.; Kampf, J.; Kessissoglou, D. P.; Pecoraro, V. L. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 2348.
- (109) Alexiou, M.; Dendrinou-Samara, C.; Karagianni, A.; Biswas, S.; Zaleski, C. M.; Kampf, J.; Yoder, D.; Penner-Hahn, J. E.; Pecoraro, V. L.; Kessissoglou, D. P. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2185.
- (110) Hołyńska, M.; Dehnen, S. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14*, 1290.
- (111) Milios, C. J.; Piligkos, S.; Bell, A. R.; Laye, R. H.; Teat, S. J.; Vicente, R.; McInnes, E.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; Winpenny, R. E. P. *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 638.
- (112) Zhao, Y.; Zhang, S.; Zheng, L.; Chen, Y.; Hu, B.; Li, Y. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637*, 1304.
- (113) Afrati, T.; Dendrinou-Samara, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Kessissoglou, D. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2148.
- (114) Zaleski, C. M.; Weng, T.-C.; Dendrinou-Samara, C.; Alexiou, M.; Kanakarakaki, P.; Hsieh, W.-Y.; Kampf, J.; Penner-Hahn, J. E.; Pecoraro, V. L.; Kessissoglou, D. P. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6127.
- (115) Milios, C. J.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Vicente, R.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 1056.
- (116) Roubeau, O.; Lecren, L.; Li, Y.-G.; Le Goff, X. F.; Clérac, R. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 314.
- (117) Zhang, S.; Zhen, L.; Xu, B.; Inglis, R.; Li, K.; Chen, W.; Zhang, Y.; Konidaris, K. F.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K.; Li, Y. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 3563.
- (118) Lampropoulos, C.; Stamatatos, T. C.; Manos, M. J.; Tasiopoulos, A. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 2244.
- (119) Milios, C. J.; Kefalloniti, E.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Vicente, R.; Lalioti, N.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Chemical Communications* **2003**, 819.
- (120) Papatriantafyllopoulou, C.; Raptopoulou, C. P.; Escuer, A.; Milios, C. J. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 61.

- (121) Alexandropoulos, D. I.; Papatriantafyllopoulou, C.; Aromí, G.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 3962.
- (122) Wang, H.-S.; Zhang, Z.-C.; Song, X.-J.; Zhang, J.-W.; Zhou, H.-B.; Wang, J.; Song, Y.; You, X.-Z. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 2703.
- (123) Escuer, A.; Vlahopoulou, G.; Mautner, F. A. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 2717.
- (124) Marsh, R. E. *Acta Crystallographica Section B* **2005**, *61*, 359.
- (125) Song, J.-L.; Mao, J.-G.; Zeng, H.-Y.; Kremer, R. K.; Dong, Z.-C. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 891.
- (126) Khanra, S.; Weyhermuller, T.; Chaudhuri, P. *Dalton Transactions* **2008**, 4885.
- (127) Stamatatos, T. C.; Luisi, B. S.; Moulton, B.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1134.
- (128) Glynn, C. W.; Turnbull, M. M. *Transition Metal Chemistry* **2002**, *27*, 822.
- (129) Nair, B. C. U.; Sheats, J. E.; Ponteciello, R.; Van Engen, D.; Petrouleas, V.; Dismukes, G. C. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 1582.
- (130) Escuer, A.; Vlahopoulou, G.; Perlepes, S. P.; Font-Bardia, M.; Calvet, T. *Dalton Transactions* **2011**, *40*.
- (131) Escuer, A.; Esteban, J.; Roubeau, O. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8893.
- (132) Escuer, A.; Esteban, J.; Aliaga-Alcalde, N. r.; Font-Bardia, M.; Calvet, T.; Roubeau, O.; Teat, S. J. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 2259.
- (133) Vasilevsky, I. S., R.E.; Lingafelter, E.C.; Rose, N.J. *Journal Journal Coordination Chemistry* **1988**, *19*, 171.
- (134) Khanra, S.; Weyhermuller, T.; Chaudhuri, P. *Dalton Transactions* **2007**, 4675.
- (135) Inglis, R.; Katsenis, A. D.; Collins, A.; White, F.; Milios, C. J.; Papaefstathiou, G. S.; Brechin, E. K. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2064.
- (136) Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Manning, P.; Nakano, M.; del Barco, E.; Hill, S.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3480.
- (137) Feng, P. L.; Stephenson, C. J.; Amjad, A.; Ogawa, G.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1304.
- (138) Raptopoulou, C. P.; Boudalis, A. K.; Lazarou, K. N.; Psycharis, V.; Panopoulos, N.; Fardis, M.; Diamantopoulos, G.; Tchuague, J.-P.; Mari, A.; Papavassiliou, G. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3575.
- (139) Inglis, R.; Taylor, S. M.; Jones, L. F.; Papaefstathiou, G. S.; Perlepes, S. P.; Datta, S.; Hill, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 9157.
- (140) Inglis, R.; Jones, L. F.; Karotsis, G.; Collins, A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2008**, 5924.
- (141) Manolopoulou, E.; Stoumpos, C. C.; Siczek, M.; Lis, T.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 483.
- (142) Xu, H.-B.; Wang, B.-W.; Pan, F.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7388.
- (143) Inglis, R.; Jones, L. F.; Mason, K.; Collins, A.; Moggach, S. A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 9117.
- (144) Kozoni, C.; Manolopoulou, E.; Siczek, M.; Lis, T.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 7943.
- (145) Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Nakano, M.; Hill, S.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8610.
- (146) Milios, C. J.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Foguet-Albiol, D.; Lampropoulos, C.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 3932.
- (147) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Whittaker, A. G.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5272.
- (148) Yang, C.-I.; Cheng, K.-H.; Nakano, M.; Lee, G.-H.; Tsai, H.-L. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1842.

- (149) Moro, F.; Corradini, V.; Evangelisti, M.; Renzi, V. D.; Biagi, R.; Pennino, U. d.; Milios, C. J.; Jones, L. F.; Brechin, E. K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 9729.
- (150) Jones, L. F.; Milios, C. J.; Prescimone, A.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11*, 1175.
- (151) Milios, C. J.; Inglis, R.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Collins, A.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2007**, 3476.
- (152) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8.
- (153) Prescimone, A.; Milios, C. J.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. V.; Loose, C.; Kortus, J.; Moggach, S.; Murrie, M.; Warren, J. E.; Lennie, A. R.; Parsons, S.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 4858.
- (154) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2754.
- (155) Prescimone, A.; Milios, C. J.; Moggach, S.; Warren, J. E.; Lennie, A. R.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K.; Bircher, R.; Murrie, M.; Parsons, S.; Brechin, E. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2828.
- (156) Stoumpos, C. C.; Inglis, R.; Karotsis, G.; Jones, L. F.; Collins, A.; Parsons, S.; Milios, C. J.; Papaefstathiou, G. S.; Brechin, E. K. *Crystal Growth & Design* **2008**, *9*, 24.
- (157) Milios, C. J.; Gass, I. A.; Vinslava, A.; Budd, L.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6215.
- (158) Yang, C.-I.; Hung, S.-P.; Lee, G.-H.; Nakano, M.; Tsai, H.-L. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 7617.
- (159) Song, X.; Yang, P.; Mei, X.; Li, L.; Liao, D. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 1689.
- (160) Feng, P. L.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 6393.
- (161) Yang, C.-I.; Tsai, Y.-J.; Hung, S.-P.; Tsai, H.-L.; Nakano, M. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 5716.
- (162) Jones, L. F.; Prescimone, A.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2009**, 2023.
- (163) Haryono, M.; Kalisz, M.; Sibille, R.; Lescouezec, R.; Fave, C.; Trippe-Allard, G.; Li, Y.; Seuleiman, M.; Rousseliere, H.; Balkhy, A. M.; Lacroix, J.-C.; Journaux, Y. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4751.
- (164) Kotzabasaki, V.; Inglis, R.; Siczek, M.; Lis, T.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 1693.
- (165) Dong, W.-K.; Sun, Y.-X.; Zhao, C.-Y.; Dong, X.-Y.; Xu, L. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2087.
- (166) Khanra, S.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Chaudhuri, P. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5911.
- (167) Gibney, B. R.; Wang, H.; Kampf, J. W.; Pecoraro, V. L. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6184.
- (168) Chaudhuri, P.; Rentschler, E.; Birkelbach, F.; Krebs, C.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Flörke, U. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 541.
- (169) Kumbhar, A.; Mulay, M.; Padhye, S.; Tavale, S.; Puranik, V. *Structural Chemistry* **2008**, *19*, 735.
- (170) Hołyńska, M.; Pietzonka, C.; Dehnen, S. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637*, 556.
- (171) Kozoni, C.; Siczek, M.; Lis, T.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *Dalton Transactions* **2009**, 9117.
- (172) Lah, M. S.; Pecoraro, V. L. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7258.
- (173) Wang, S.; Kong, L.; Yang, H.; He, Z.; Jiang, Z.; Li, D.; Zeng, S.; Niu, M.; Song, Y.; Dou, J. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 2705.

- (174) Manoli, M.; Inglis, R.; Manos, M. J.; Nastopoulos, V.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; Tasiopoulos, A. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 4441.
- (175) Zhou, A.-J.; Liu, J.-L.; Herchel, R.; Leng, J.-D.; Tong, M.-L. *Dalton Transactions* **2009**, 3182.
- (176) Stamatatos, T. C.; Pringouri, K. V.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1624.
- (177) Mondal, K. C.; Drew, M. G. B.; Mukherjee, P. S. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5625.
- (178) Liu, D.; Zhou, Q.; Chen, Y.; Yang, F.; Yu, Y.; Shi, Z.; Feng, S. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 2661.
- (179) Stamatatos, T.; Abboud, K.; Christou, G. *Journal of Cluster Science* **2010**, *21*, 485.
- (180) Rajaraman, G.; Murugesu, M.; Sañudo, E. C.; Soler, M.; Wernsdorfer, W.; Helliwell, M.; Muryn, C.; Raftery, J.; Teat, S. J.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15445.
- (181) Manoli, M.; Milios, C. J.; Mishra, A.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1923.
- (182) Milios, C. J.; Fabbiani, F. P. A.; Parsons, S.; Murugesu, M.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2006**, 351.
- (183) Chang-Neng(陈昌能)(1731), L. N. 李. 娜. M. C.-B. 马. W. M. 王. 梅. Z. R.-W. 周. H. M.-Q. 胡. C. *Chinese Journal of Structural Chemistry* **2010**, *29*, 1731.
- (184) Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1845.
- (185) Brechin, E. K.; Soler, M.; Christou, G.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1771.
- (186) Piligkos, S.; Rajaraman, G.; Soler, M.; Kirchner, N.; van Slageren, J.; Bircher, R.; Parsons, S.; Güdel, H.-U.; Kortus, J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5572.
- (187) Stamatatos, T. C.; Poole, K. M.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; O'Brien, T. A.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 5006.
- (188) Bon-Kweon Koo, U. L. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2001**, *22*, 103.
- (189) Inglis, R.; Houton, E.; Liu, J.; Prescimone, A.; Cano, J.; Piligkos, S.; Hill, S.; Jones, L. F.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 9999.
- (190) Li, Y.; Wernsdorfer, W.; Clérac, R.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 2376.
- (191) Scott, R. T. W.; Parsons, S.; Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6540.
- (192) Shi, C.; Chien, C.-W.; Ojima, I. *Chemistry – An Asian Journal* **2011**, *6*, 674.
- (193) Khan, M. I.; Zubieta, J. In *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2007, p 1.
- (194) Cavaluzzo, M.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 131.
- (195) Finn, R. C.; Zubieta, J. *Journal of Cluster Science* **2000**, *11*, 461.
- (196) Christou, G. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065.
- (197) G. Christou, D. G., D.N. Hendrickson, R. Sessoli *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 66.
- (198) Song Gao, O. B., H.Lueken *Acta Phys.Pol.,A* **1996**, *90*, 393
- (199) Becker, R.; Weiß, J.; Winter, M.; Merz, K.; Fischer, R. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *630*, 253.
- (200) Kang, L.-C.; Chen, X.; Wang, H.-S.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9275.
- (201) Zheng, J. C.; Rousseau, R. J.; Wang, S. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 106.

- (202) Das, A.; Rosair, G. M.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Mitra, S. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3301.
- (203) Escuer, A.; El Fallah, M. S.; Vicente, R.; Sanz, N.; Font-Bardia, M.; Solans, X.; Mautner, F. A. *Dalton Transactions* **2004**, 1867.
- (204) Shahid, M.; Mazhar, M.; Malik, M. A.; Brien, P. O.; Raftery, J. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3337.
- (205) El Fallah, M. S.; Escuer, A.; Vicente, R.; Badyine, F.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7218.
- (206) Wang, S.; Trepanier, S. J.; Zheng, J. C.; Pang, Z.; Wagner, M. J. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 2118.
- (207) El Fallah, M. S.; Vicente, R.; Escuer, A.; Badyine, F.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 4065.
- (208) Wang, S.; Pang, Z.; Zheng, J. C.; Wagner, M. J. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 5975.
- (209) El Fallah, M. S.; Badyine, F.; Vicente, R.; Escuer, A.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *Dalton Transactions* **2006**, 2934.
- (210) Wang, S.; Pang, Z.; Smith, K. D. L.; Wagner, M. J. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, 955.
- (211) Shahid, M.; Mazhar, M.; Hamid, M.; O' Brien, P.; Malik, M. A.; Helliwell, M. *Applied Organometallic Chemistry* **2010**, *24*, 714.
- (212) Wang, S.; Smith, K. D. L.; Pang, Z.; Wagner, M. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 1594.
- (213) Escuer, A.; Vicente, R.; Fallah, M. S. E.; Sanudo, E. C.; Teat, S. J.; de Biani, F. F.; Zanello, P. *Dalton Transactions* **2009**, 9924.
- (214) Johnson, A. L.; Hollingsworth, N.; Kociok-Köhn, G.; Molloy, K. C. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 12040.
- (215) Hollingsworth, N.; Kanna, M.; Kociok-Kohn, G.; Molloy, K. C.; Wongnawa, S. *Dalton Transactions* **2008**, 631.
- (216) Johnson, A. L.; Hollingsworth, N.; Kociok-Köhn, G.; Molloy, K. C. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9706.
- (217) J. Ribas, A. E., M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193-195*, 1027.
- (218) Kahn, O. *VCH Publishers* **1993**.
- (219) Afrati, T.; Dendrinou-Samara, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Kessissoglou, D. P. *Dalton Transactions* **2007**, 5156.
- (220) Afrati, T.; Dendrinou-Samara, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Tshipis, A.; Kessissoglou, D. P. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7545.
- (221) Ferrer, S.; Lloret, F.; Pardo, E.; Clemente-Juan, J. M.; Liu-González, M.; García-Granda, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *51*, 985.
- (222) Fisher, M. E. *American Journal of Physics* **1964**, *32*, 343.
- (223) D.Gatteschi, L. P. *Gazetta Chimica Italiana* **1993**, 123.





Capítol II

---

Síntesi

---



Tan els productes resultants de les reaccions entre els lligands i els cations (Cu i Mn) emprats al llarg de la tesi com la seva cristal·linitat són sensibles a les condicions de reacció. Així, les reaccions dels lligands de la Figura 2. 1 amb el cations metàl·lics s'han fet realitzant un escombrat de condicions de treball que consisteix en combinar diferents sals, dissolvents, bases, amb diverses concentracions i mètodes de cristal·lització per una mateixa reacció (difusió d'un solvent en un altre, vial tancat, evaporació lenta... etc), totalitzant en més de mil quatre-cents reaccions.

Donat que pel desenvolupament del treball la caracterització estructural es imprescindible, el conjunt de reaccions descrites en aquest capítol són només les que han permès aconseguir un producte caracteritzable per espectroscòpia de raigs X. També s'hi inclouen les reaccions corresponents a compostos amb estructura molt semblant i que s'han caracteritzat per susceptibilitat magnètica. S'han obtingut molts productes que en no poder ser caracteritzats per cap de les tècniques habituals, romanen com a no identificats.

Com ja s'ha dit anteriorment, l'objectiu del mètode de síntesi emprat en aquest treball és aconseguir productes cristal·lins aptes per a la seva resolució mitjançant espectroscòpia de raigs X. És per això que no s'ha pogut determinar amb precisió el rendiment de cadascuna de les reaccions. Sí que es pot comentar qualitativament si la síntesi dóna un producte abundant (al voltant de 50-60 % de rendiment), escàs (~10 %), o només s'obtenen uns quants cristalls.

## 2.1. Productes de partida

Els lligands emprats en aquest treball, que es mostren a la Figura 2. 1 van ser sintetitzats seguint els procediments que s'explicaran a continuació, en el cas que no existís el reactiu comercial.

Els lligands 2-piridilmetilcetoxima (99+ %) (pyC(Me)NOH), salicilaldoxima (SaOH<sub>2</sub>), pentaeritritol (99+ %) (peolH<sub>4</sub>) i 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol (97 %) (bdmapH) són comercials, tots comprats a Sigma-Aldrich. Han estat emprats sense cap purificació. Per tal de sintetitzar els altres lligands (tots els lligands oxima) es van seguir dos procediments diferents:

El primer és una modificació del mètode Hartkamp i consisteix en afegir en una proporció 1:2:2, l'aldèhid o cetona corresponent (20 mmols) dissolt en MeOH i NH<sub>2</sub>OH·HCl (40 mmols) i NaOH (40 mmols) dissolts en una barreja de MeOH i H<sub>2</sub>O

(1:1). Es porta a reflux durant dues hores i a continuació es refreda la solució amb un bany de gel i es recull el precipitat blanc per filtració al buit. Posteriorment es purifica el precipitat mitjançant una recristal·lització en metanol.<sup>1</sup> Seguint aquest procediment s'ha sintetitzat la diacetilpiridildioxima (dapdoH<sub>2</sub>), la pirazilmetilcetoxima (pzC(Me)NOH), la 3-metilpirazilmetilcetoxima (3-MepzC(Me)NOH) i la quinolilaldoxima (quinNOH).

El segon mètode emprat consisteix en una barreja a parts iguals de l'aldèhid o cetona corresponent i el NH<sub>2</sub>OH·HCl en EtOH. S'escalfa la solució fins a arribar a 80°C i s'hi afegeix NaOAc. Les proporcions dels tres reactius seran de 1:1:1. Es deixa reaccionar durant dues hores i es filtra la solució. A continuació es rotavapora el filtrat obtenint un precipitat blanc que posteriorment es netejarà amb aigua.<sup>2</sup> Seguint aquest mètode es van sintetitzar la salicilmetilcetoxima (MeSaOH), la saliciletilcetoxima (EtSaOH) i la 3-metoxisalicilaldoxima (MeOSaOH<sub>2</sub>).

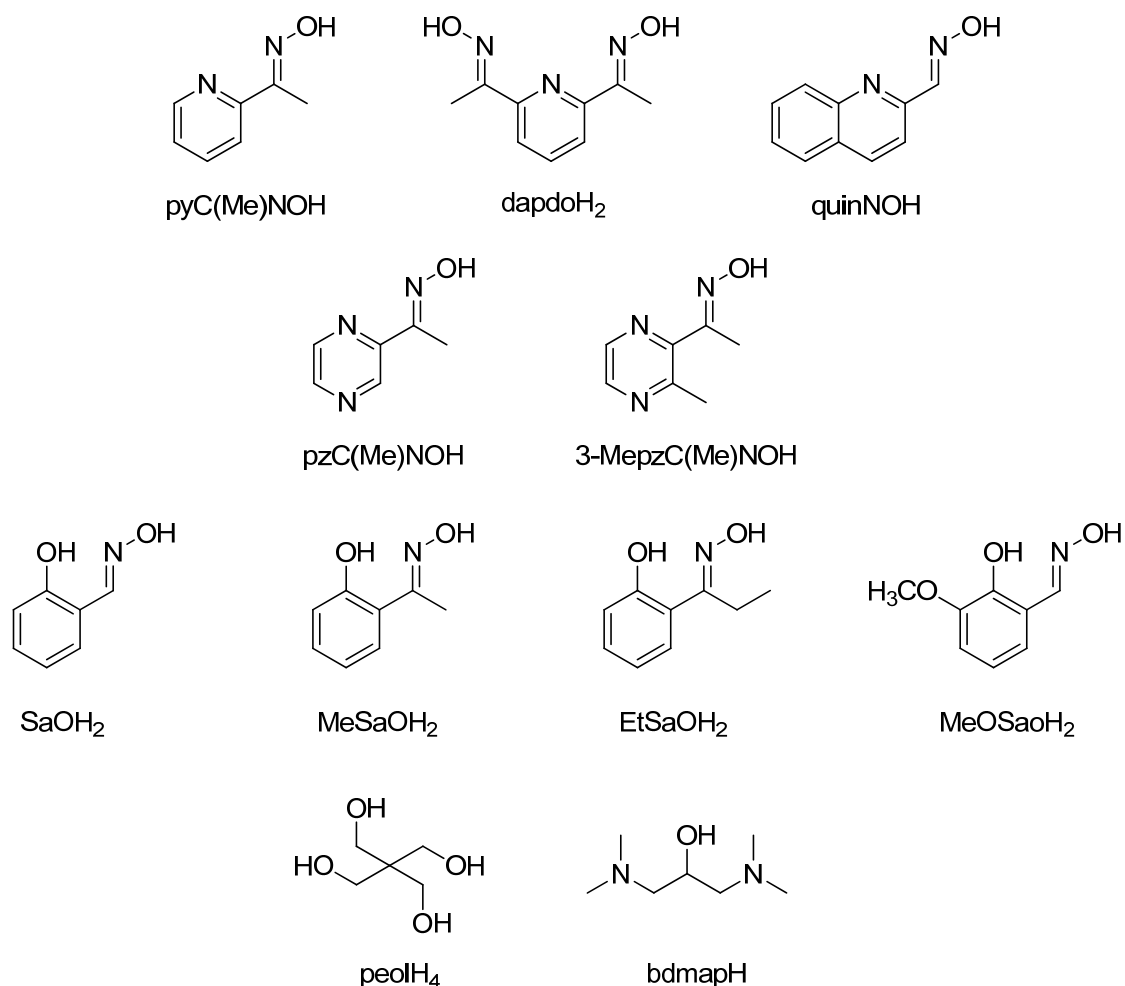


Figura 2. 1 Lligands emprats en aquest treball.

Es va realitzar la caracterització per IR dels lligands sintetitzats observant en tots els casos les bandes típiques de la oxima lliure, que presenta bandes d'intensitat mitjana entre  $1570\text{-}1366\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) i unes altres entre  $1017\text{-}963\text{ cm}^{-1}$ . Tots ells presenten també senyals associats a la deformació de l'anell que es poden associar a les bandes situades entre  $810\text{-}732\text{ cm}^{-1}$ . Una banda ampla situada entre  $3304\text{-}3095\text{ cm}^{-1}$  correspon a tot el conjunt de vibracions stretching  $\nu(\text{OH})$  dels enllaços N-OH dels grups oxima. Els senyals observats són amples degut a l'existència de ponts d'hidrogen. Al costat d'aquesta banda hi ha un altra de  $3095\text{-}2843\text{ cm}^{-1}$  corresponent a l'*stretching* dels enllaços C-H.

Les sals de coure emprades en aquest treball són totes comercials i no han estat purificades. Per altra banda, algunes de les següents sals de manganès que no són comercials, sí que han estat sintetitzades:  $\text{Mn}(\text{PhCOO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{Nic})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{isoNic})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{PhCH}_2\text{COO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{MePhCOO})_2$  i  $\text{Mn}(\text{3-ClPhCOO})_2$ . Es segueix el mètode trobat a la bibliografia<sup>3</sup> on es dissolen 0.18 mols d'àcid carboxílic aigua. A continuació, s'afegeix aquesta solució sobre una suspensió, també aquosa, de  $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$  (0.104 mols) i s'escalfa moderadament durant unes hores per a afavorir la reacció. Es recull el filtrat que posteriorment es concentra a meitat de volum. S'obté un precipitat blanc rosenc que es renta amb èter.

## 2.2. Compostos de coure

S'han sintetitzat setze compostos de coure amb els següents lligands (Figura 2. 2):

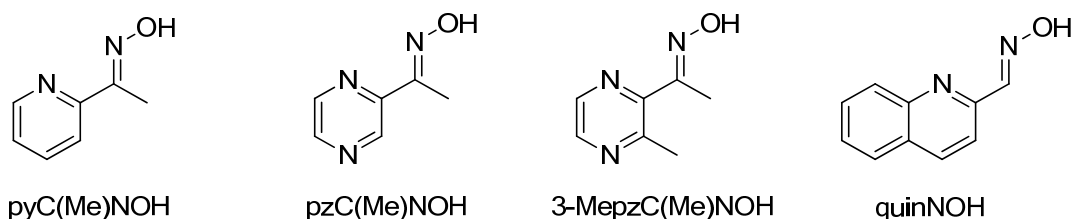


Figura 2. 2 Lligands emprats en la síntesi dels compostos de coure.

Controlant l'acidesa del medi, mitjançant la presència o absència de base, o la seva absència o afegint una segona sal (com ara un altra sal de coure o d'un lantànid), s'arriba a l'obtenció de compostos diferents. Així doncs, en funció d'aquests factors, es va realitzar la síntesi dels compostos seguint els quatre mètodes següents:

#### Mètode A:

Es prepara una solució amb 0.5 mmols de la sal de coure  $\text{CuX}_2$  corresponent en 25 ml de metanol. A aquesta solució se li afegeixen en sòlid 0.5 mmols de lligand.

#### Mètode B:

Es segueix el mateix procediment que al mètode anterior però afegint al final 0.5 mmols de  $\text{Et}_3\text{N}$ . En tots els casos s'empra metanol i s'observa com la solució enfosqueix de manera més o menys immediata en haver afegit la base.

#### Mètode C:

Es prepara una solució on a més del lligand (1mmol) també s'hi barregen dues sals metàl·liques (en proporció 0.75:0.25) en 25 ml de metanol. La sal majoritària ha estat sempre la de coure, mentre que la minoritària pot ser una segona sal de coure o de lantànid.

#### Mètode D:

Es segueix el mateix procediment que per al mètode C, però en aquest cas s'afegeixen finalment 0.5 mmols de  $\text{Et}_3\text{N}$ .

En tots els casos les solucions es deixen reaccionar durant dues hores, es filtren i finalment, es deixen cristal·litzar per difusió lenta d'èter en metanol en un tub tancat. S'han obtingut monocristalls per a tots ells i s'ha resolt la seva estructura per difracció de raigs X de monocristall. S'han obtingut diferents compostos segons l'anió de la sal de partida i segons l'acidesa del medi.

### 2.2.1. Compostos de coure amb el lligand pirazilmetilcetoxima

Els compostos obtinguts amb el **Mètode A** són els següents:

#### 2.2.1.1. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})_2(\text{Cl})_4]$ (1)

S'empra  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com a sal de partida. En una setmana

s'obtenen uns cristalls blau-verdosos allargats abundants. També s'observa la presència d'una pols fina al fons del tub.

Pes Molecular: 543.17 g/mol $\text{Cu}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	2.60	26.53	15.47
		Experimental	2.56	26.97	15.24

### 2.2.1.2. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})] \cdot 3.5\text{MeOH}$ (3·3.5MeOH)

En aquest cas la sal de partida és  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La solució, de color verd, enfosqueix ràpidament sense la formació de cap precipitat. Al cap d'una setmana s'observen cristalls ròmbics (fràgils) molt foscos i abundants.

Pes Molecular: 734.13 g/mol $\text{Cu}_3\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_8$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.43	35.99	17.17
		Experimental	3.50	35.41	17.77

### 2.2.1.3. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2]_n[\text{Tf}]_{2n}$ (15)

Partint del triflat ( $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ , Tf)  $\text{CuTf}_2$  i seguint el mètode A s'obté una solució de color verd sense la formació de cap precipitat. En aquest cas, els primers cristalls que es formen es troben maclats i no són aptes per a la seva resolució mitjançant difracció de raigs X. Després de filtrar la solució i tornar a fer capes amb éter, s'aconsegueix obtenir una quantitat escassa de cristalls foscos amb forma de cub.

Pes Molecular: 697.5 g/mol $\text{Cu}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{F}_6$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	1.73	24.11	12.05
		Experimental	1.90	23.84	11.79

### 2.2.1.4. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{OH})_{0.5}(\text{O})_{0.5}]_n[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2]_{1.5n}[\text{BF}_4]_{5n}$ (16)

Emprant  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com a sal de partida i metanol com a solvent, sobté una solució de color verd fosc de la qual s'obtenen cristalls abundants mitjançant la difusió lenta d'éter en el solvent. Els cristalls són de color verd fosc amb forma hexagonal allargada.



Pes Molecular: 1649.10 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N(%)	F(%)
				Teòric	2.26	26.22
$\text{Cu}_6\text{C}_{36}\text{H}_{36.5}\text{N}_{18}\text{O}_7\text{B}_5\text{F}_{20}$		Experimental	2.33	25.92	14.97	22.84

Seguint el **Mètode B** es van obtenir els compostos següents:

#### 2.2.1.5. Compost $[\text{Cu}_6(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{Cl})_3(\text{OMe})_2]\text{Cl}$ (9)

La sal de partida és el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En afegir-hi la base la solució enfosqueix ràpidament, cap a un color verd fosc. S'obtenen cristalls rectangulars petits però abundants, alguns d'ells aptes per a l'espectroscòpia de raigs X.

Pes Molecular: 1402.00 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
				Teòric	3.02
$\text{Cu}_6\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_4$		Experimental	3.04	32.18	17.31

#### 2.2.1.6. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)(\text{MeOH})(\text{OH})]_n(\text{NO}_3)_n$ (14)

Partint de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  s'obté una solució de color blau que també enfosqueix en afegir-hi la base. Al cap de dos dies es formen uns cristalls blaus prismàtics abundants.

Pes Molecular: 772.09 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
				Teòric	3.00
$\text{Cu}_3\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_{11}\text{O}_{11}$		Experimental	2.86	29.04	19.46

Els compostos obtinguts mitjançant el **Mètode C**, són:

#### 2.2.1.7. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{BF}_4)\cdot 2\text{MeOH}$ (5·2MeOH)

Es parteix de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  com a sal de partida, afegint una petita quantitat de  $\text{CuCl}_2$ , i obtenint una solució de color blau que, en afegir  $\text{Et}_3\text{N}$  enfosqueix lleugerament formant-se un precipitat blanquinós, que es separa per filtració. En un primer moment s'obtenen cristalls foscos allargats escassos. Més endavant també s'obtenen uns altres de color turquesa clar, però són petits i no és possible la seva resolució estructural.

Pes Molecular: 784.37 g/mol $\text{Cu}_3\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_5\text{ClBF}_4$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.21	30.63	16.07
		Experimental	3.31	31.32	16.25

#### 2.2.1.8. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{OH})]$ (6·MeOH·2H<sub>2</sub>O)

Aquest compost es va obtenir en una serie de reaccions en les que es pretenia la síntesi de compostos mixtes coure-lantànid. Tot i no formar part de l'estructura es va comprovar que el compost **6** no s'obtenia si a la solució s'hi afegia únicament el catió coure.

En aquest cas, la sal de partida és  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mentre que la sal de lantànid és  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . S'obtenen cristalls escassos en forma d'agulles blaves dins d'una solució verdosa.

Pes Molecular: 808.12 g/mol $\text{Cu}_3\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_{11}\text{O}_{13}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.36	28.24	19.07
		Experimental	3.12	28.19	19.31

#### 2.2.1.9. Compost $[\text{Cu}_6(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2]\cdot 2\text{MeOH}$ (11·2MeOH)

La síntesi d'aquest compost és exactament igual a la del compost **6** (es va obtenir en intentar repetir-lo). També en resulta una solució verda en la qual es formen escassos

crystals amb forma d'agulles blaves a les parets del tub algunes de les quals resulten prou bones per difracció.

Pes Molecular: 1480.10 g/mol  $\text{Cu}_6\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_{22}\text{O}_{20}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	2.58	29.21	20.82
		Experimental	2.76	28.53	20.36

### 2.2.1.10. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

Tots els espectres presenten una banda ampla situada entre 3000 i 3500  $\text{cm}^{-1}$  que correspon a tot el conjunt de vibracions *stretching*  $\nu(\text{OH})$  de les molècules d'aigua, metanol i els lligands oxima protonats (compost **1**). De la mateixa manera, a tots els compostos també s'hi poden observar les bandes corresponents al lligand piraziloxima. Els lligands oximes lliures presenten les principals bandes, d'intensitat mitjana, a 1566  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) i a 1116  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{N}-\text{O})$ ). També s'observa una banda comú entre 690-900  $\text{cm}^{-1}$  deguda a les deformacions de l'anell pirazina.

Per altra banda, també s'observen senyals d'infraroig diferents segons els contraanions presents a la molècula:

a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , banda d'intensitat mitjana deguda a l'*stretching*  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de l'anió carboxilat (compost **3**),

a 1093  $\text{cm}^{-1}$ , banda ampla i intensa deguda a l'anió  $\text{BF}_4^-$  (compostos **5** i **16**),

a 1384  $\text{cm}^{-1}$ , un altra banda ampla i intensa pertanyent a l'anió nitrat present als compostos **6**, **11** i **14**,

i finalment a 1257, 1172, 1032 i 640  $\text{cm}^{-1}$ , s'observen senyals degudes a l'anió triflat (compost **15**).

## 2.2.2. Compostos de coure amb el lligand metilpiridilcetoxima

### 2.2.2.1. $[\text{Cu}_3(\text{pyC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{ClO}_4)(\text{OH})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ (**8**·MeOH)

Es sintetitza seguint el mètode A, a partir de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  obtenint un precipitat blavós al fons del tub de cristal·lització. Es torna a redissoldre en metanol i es fan capes amb èter. Al cap d'uns dies s'obtenen abundants cristalls blaus de bona qualitat.

Pes Molecular: 811.98 g/mol  $\text{Cu}_3\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Cl}_2$	Anàlisi Elemental:	H (%)	C (%)	N (%)	
		Teòric	2.73	31.06	10.35
		Experimental	2.78	30.52	9.91

### 2.2.2.2. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

El compost obtingut amb aquest lligand presenta també les bandes corresponents a les vibracions de les molècules d'aigua, metanol i els lligands oxima. A més a més, també presenta un altra banda molt intensa a  $1087\text{ cm}^{-1}$  deguda a l'anió perclorat.

### 2.2.3. Compostos de coure amb el lligand quinolilaldoxima

#### 2.2.3.1. Compost $[\text{Cu}_3(\text{quinNO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (4·5.5H<sub>2</sub>O)

Obtingut mitjançant el mètode B i emprant  $\text{Cu}(\text{AcO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com a sal de partida, amb una proporció catió:ligand de 1:1/2. Un parell de dies després s'obté una quantitat escassa de cristalls blau-fosc rectangulars.

Pes Molecular:	Anàlisi Elemental:	H (%)	C (%)	N (%)
938.34 g/mol		4.18	43.52	8.96
$\text{Cu}_3\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_8\cdot (5.5\text{ H}_2\text{O})$	Experimental			

#### 2.2.3.2. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

No es van poder fer mesures d'espectroscòpia infraroja ja que no va ser possible repetir la síntesi del producte.

## 2.2.4. Compostos de coure amb el lligand 3-metilpirazilmetilcetoxima

### 2.2.4.1. Compost $[\text{Cu}_3(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{OH})]$ (7)

Es segueix el mètode C descrit anteriorment dins la sèrie d'intents d'obtenció de compostos mixtes coure-lantànid, tal com s'ha indicat per al compost 6. La sal de partida en aquest cas és el  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i la de lantànid  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2$ . L'estequiometria de la reacció és 1:1:1, és a dir, s'afegeix un equivalent de cadascun dels reactius. El solvent emprat és el metanol. Una setmana després s'obtenen cristalls foscos rectangulars abundants.

Pes Molecular: 814.18 g/mol $\text{Cu}_3\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_{11}\text{O}_{11}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.59	32.46	18.92
		Experimental	3.22	32.02	18.40

### 2.2.4.2. Compost $[\text{Cu}_6(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{Cl})_3(\text{OMe})_2]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10·3H<sub>2</sub>O)

Seguint el mètode D descrit anteriorment, es parteix de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  amb  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i cinc dies després s'obtenen cristalls abundants ròmbics, allargats de color verd fosc.

Pes Molecular: 1537.4 g/mol $\text{Cu}_6\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{BF}_4\text{Cl}_3$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.54	34.37	16.40
		Experimental	3.38	33.90	15.91

### 2.2.4.3. Compost $[\text{Cu}_3(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_2(\text{AcO})_2(\text{MeO})_2]_n$ (12)

El mètode emprat és l'A, agafant, com a sal de partida el  $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . El dia següent s'observa la formació d'uns cristalls petits en un principi, però que amb el pas del temps creixen fins a arribar a un volum adequat per a poder ser resolts mitjançant la difracció de raigs X. Se n'acaba obtenint una quantitat abundant.

Pes Molecular: 671.11 g/mol $\text{Cu}_3\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_8$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	4.21	35.79	12.52
		Experimental	4.13	36.12	12.1

#### 2.2.4.4. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

A tots els espectres s'hi observen els senyals deguts a les molècules d'aigua, metanol i els lligands oxima. Altres bandes destacables en aquests compostos són:

una banda intensa a  $1384\text{ cm}^{-1}$  corresponent a l'anió nitrat (compost 7)

una banda intensa de l'anió  $\text{BF}_4^-$  que queda amagada entre les bandes de l'oxima (compost 10)

i la banda deguda l'*stretching*  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de l'anió acetat (compost 12).

#### 2.2.5. Compostos de coure amb altres lligands

##### 2.2.5.1. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NH})_2(\text{Br})_4]$ (2)

Es sintetitza seguint el mètode A (però emprant acetonitril com a solvent) a partir de  $\text{CuBr}_2$  i el lligand  $\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH}$  (que es veu modificat en reaccionar amb la sal de coure tal com es mostra a la pàgina 79). La solució agafa un color verdós i es forma un precipitat marronós que es separa mitjançant filtració abans de deixar cristal·litzar. Al cap d'un parell de setmanes només es poden obtenir comptades agulles de color verd fosc.

Pes Molecular: 688.97 g/mol $\text{Cu}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Br}_4$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	2.05	20.92	12.20
		Experimental	2.16	21.32	12.08

### 2.2.5.2. Compost [Cu(3-MepzCONH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (13)

Es segueix el mètode B amb el lligand 3-MePzC(Me)NOH (que també es veura modificat, pàgina 112) i Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O com a sal de partida i acetonitril com a dissolvent. En donar-se la reacció es forma un precipitat abundant de color blau clar. La solució que es posa a cristal·litzar queda de color blau clar. El fet que la solució sigui tan diluïda pot ser el motiu de que els cristalls triguin dues setmanes a formarse i que ho facin en molt poca quantitat.

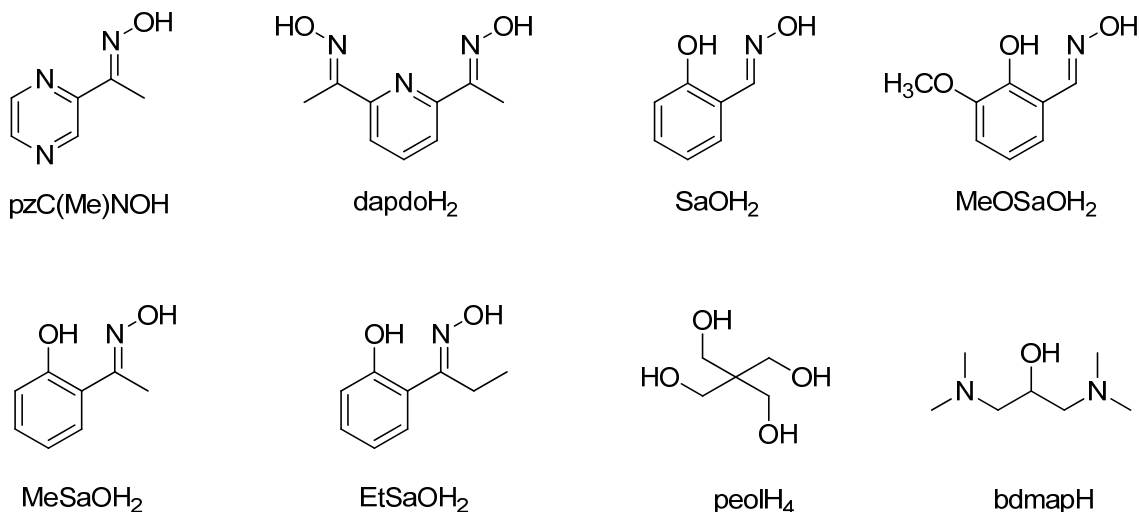
Pes Molecular: 335.80 g/mol  CuC <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.60	42.92	25.03
		Experimental			

### 2.2.5.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

Es van poder fer mesures d'espectroscòpia d'infraroig per als dos compostos. El compost **2** presenta les bandes típiques de vibració de les molècules d'aigua més un altra banda més punxeguda i intensa corresponent a l'*stretching* ν(N-H) de l'amina (3224 cm<sup>-1</sup>). A 1652 cm<sup>-1</sup> s'observa una banda que correspon a l'*stretching* ν(C-N). Per últim, també s'observa la banda típica de la deformació de l'anell pirazina a 901 cm<sup>-1</sup>. El compost **13** presenta bandes molt similars però a més a més també s'hi observen dues bandes sobre els 1419 i els 1330 cm<sup>-1</sup> que corresponen als *bendings* de deformació del fragment CH<sub>3</sub>.

## 2.3. Compostos de manganès

S'han sintetitzat compostos de manganès amb els següents lligands:



**Figura 2. 3** Lligands emprats en la síntesi dels compostos obtinguts amb manganès.

Per als compostos de manganès es segueix una estratègia de síntesi molt similar però en aquest cas els compostos s'han obtingut a partir d'una varietat de reactius molt més gran que en el cas dels compostos de coure. Les condicions de reacció presenten diferències importants i és per això que no s'ha pogut sistematitzar la seva síntesi en uns mètodes determinats com en el cas dels compostos de coure. Per tant, pels compostos de manganès les síntesis es troben convenientment detallades en cada cas.

S'han sintetitzat diferents compostos segons l'anió de la sal de partida, l'acidesa del medi (provant diverses bases) i els colligands presents. De tots aquest compostos se n'han obtingut monocristalls i s'ha resolt la seva estructura per difracció de raigs X de monocristall.



### 2.3.1. Compostos de manganès amb el lligand diacetilpiridioxima

#### 2.3.1.1. Compost $[\text{Mn}_3(\text{dapdoH}_2)_2(\text{HCOO})_6]_n$ (24)

La síntesi d'aquest compost es va dur a terme en atmosfera inert ja que en la síntesi aeròbica es va observar l'aparició d'impureses marrons degudes a l'oxidació parcial del  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Es dissol 1 mmol de  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (163 mg) i 1 mmol de lligand (193 mg) en 20 ml de metanol, obtenint una solució groguenca. Tot seguit, es realitza una cristal·lització per capes amb dietil èter. Dos dies després s'obtenen uns cristalls grocs amb un rendiment abundant.

Pes Molecular: 821.32 g/mol $\text{Mn}_3\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{16}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.44	35.10	10.23
		Experimental	3.43	35.01	10.42

#### 2.3.1.2. Compost $[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{dapdoH}_2)_2]$ (18)

A una solució de 1 mmol de lligand (193 mg) en 10 ml de metanol se li afegeix 1 mmol de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (245 mg). La solució groguenca es cristal·litza mitjançant una difusió lenta per capes en un tub tancat, obtenint abundants cristalls grocs prismàtics al cap de dos dies.

En un intent d'obtenir compostos de manganès trivalent es va partir de  $\text{Mn}(\text{AcO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (271 mg) però la solució fosca inicial, probablement per reacció redox amb el solvent, es va decolorar lentament donant lloc al mateix compost de manganès divalent **18**.

Pes Molecular: 905.48 g/mol $\text{Mn}_3\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{16}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	4.45	39.79	9.28
		Experimental	4.33	39.63	9.40

#### 2.3.1.3. Compost $[\text{Mn}_3(\text{BzO})_6(\text{dapdoH}_2)_2]$ (19)

Es dissol en 1.06 mmols de  $\text{Mn}(\text{BzO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (333 mg) en 5 ml de metanol. A continuació s'hi afegeix una solució de 1 mmol de lligand (193 mg) en 15 ml de metanol. Es fan

capes metanol/èter amb la solució groga que en resulta, obtenint uns cristalls grocs microcristal·lins abundants.

Pes Molecular: 1277.90 g/mol  $Mn_3C_{60}H_{52}N_6O_{16}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	4.10	56.39	6.58
		Experimental	4.00	56.00	6.50

#### 2.3.1.4. Compost $[Mn_6(dapdo)_2(dapdoH)_4(OMe)_2(O)_2](NO_3)_2 \cdot 2Et_2O \cdot 2MeOH$ ( $20 \cdot 2Et_2O \cdot 2MeOH$ )

Es barregen 1.021 mmol de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (293 mg) amb 1.024 mmol del lligand (198 mg) i 0.99 mmol de  $NaN(CN)_2$  (88 mg) en 15 ml de metanol. Al cap d'una hora d'agitació es produeix un canvi de color en la solució, de groc a marró fosc. Dos dies després i per difusió lenta d'èter en la solució metanòlica dins d'un tub tancat s'obtenen cristalls foscos prismàtics amb un rendiment escàs.

Pes Molecular: 1698.86 g/mol  $Mn_6C_{56}H_{64}N_{20}O_{22}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.80	39.59	16.49
		Experimental	3.50	40.10	16.00

#### 2.3.1.5. Compost $[Mn_6(OMe)_2(dapdo)_2(dapdoH)_4(O)_2](CF_3SO_3)_2$ (21)

Es barregen 1.01 mmol de  $Mn(Tf)_2 \cdot 6H_2O$  (465 mg) amb 1.08 mmol del lligand (208 mg) i 1.06 mmol de  $NaN(CN)_2$  (94 mg) en 20 ml de metanol, obtenint una solució fosca. Per difusió lenta d'èter en la solució metanòlica dins d'un tub tancat s'obtenen cristalls foscos ròmbics escassos.

Pes Molecular: 1872.99 g/mol  $Mn_6C_{58}H_{64}N_{18}O_{22}S_2F_6$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N(%)	S(%)
		Teòric	3.44	37.19	13.46	3.42
		Experimental	3.60	37.80	13.80	3.20

### 2.3.1.6. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{dapdo})_6(\text{NO}_3)_2(\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (22·H<sub>2</sub>O)

A una solució de 0.99 mmol de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (285 mg) en acetonitril se li afegeix 1.01 mmol de lligand (195 mg), i 1.01 mmol de  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  (90 mg). Al cap d'una hora la solució enfosqueix lentament fins a marró fosc. Amb la solució resultant es fa una cristal·lització per capes amb èter obtenint una petita quantitat de cristalls foscos al cap de dos mesos.

Pes Molecular: 1742.63 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.12	37.22	16.08
$\text{Mn}_8\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{20}\text{O}_{20}$		Experimental	3.30	37.40	15.70

### 2.3.1.7. Compost $[\text{Mn}(\text{dapdoH}_2)(\text{N}_3)_2]_n\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (23·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Aquest compost es sintetitza mitjançant una reacció en tres capes. Es dissol 0.99 mmol de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (288 mg) en 5 ml de metanol i se li afegeix 1.01 mmol de lligand (195 mg), obtenint una solució groguenca. Per altra banda, es fa una dissolució de 2.01 mmols de  $\text{NaN}_3$  (131 mg) també en 5 ml de metanol. Totes dues solucions es traspassen cap a un tub de cristal·lització de manera que quedin tres capes diferenciades, la inferior formada per la solució de  $\text{NaN}_3$ , la superior per la barreja de la sal de manganès i el lligand i la intermèdia formada únicament per metanol. S'observa com en barrejar-se les fases la solució intermèdia enfosqueix cap a un color marró. El dia següent s'obté un abundant precipitat cristal·lí groc clar.

Pes Molecular: 332.18 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.34	32.54	37.95
$\text{MnC}_9\text{H}_{11}\text{N}_9\text{O}_2$		Experimental	3.25	32.81	37.23

### 2.3.1.8. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

Com en tots els altres compostos, tots presenten una banda ampla situada entre 3000 i 3500 $\text{cm}^{-1}$  que correspon a tot el conjunt de vibracions *stretching*  $\nu(\text{OH})$  de les molècules d'aigua, metanol i els lligands oxima protonats (compostos [18](#), [19](#), [20](#), [21](#), [23](#)

i 24). De la mateixa manera, a tots els compostos també s'hi poden observar les bandes corresponents al lligand diacetilpiridildioxima (bandes d'intensitat mitjana, a  $1566\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  i a  $1116\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N}-\text{O})$ ). També s'observa una banda comú entre  $690\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  deguda a les deformacions de l'anell piridina.

Els senyals d'infraroig degut als diferents anions presents a la molècula són:

a  $1588\text{-}1603\text{ cm}^{-1}$ , banda intensa provinent de l'*stretching*  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de l'anió acetat (compost 18), benzoat (compost 19) i formiat (compost 24),

a  $1384\text{ cm}^{-1}$ , una banda intensa pertanyent a l'anió nitrat present als compostos 20 i 22,

a  $1055\text{ cm}^{-1}$  i  $639\text{ cm}^{-1}$  s'observen dues bandes degudes a l'anió triflat<sup>-</sup> (compost 21),

a  $2074$  i  $2053\text{ cm}^{-1}$ , hi ha una banda ampla amb dos pics corresponent a l'anió azidur present als compost 23.

### 2.3.2. Compostos de manganès amb el lligand metilpirazilcetoxima

#### 2.3.2.1. Compost $[\text{Mn}(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})_2(\text{AcO})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (17·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Seguint el mètode trobat a la bibliografia<sup>4-5</sup>, es prepara una solució de 0.25 mmols de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (62 mg) en una mescla de MeCN/MeOH (2:1) i se li afegeixen 0.75 mmols de lligand (103 mg). S'obté una solució groguenca que es deixa evaporar amb agitació fins arribar a sequedat. A continuació es redissol el precipitat que queda al fons en diclorometà i es fan capes amb hexà. Al cap d'una setmana s'obtenen unes agulles vermelles, massa petites per difracció. Amb el temps, a més de les agulles, també s'obté un únic cristall de color groc amb mida suficient com per poder ser resolt per difracció de raigs X sense problemes.

Pes Molecular:	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
532.25 g/mol		Teòric	4.16	38.36	15.79
$\text{MnC}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$		Experimental			

#### 2.3.2.2. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_3(\text{Cl})_3]$ (25)

Es barregen 0.5 mmols de  $\text{MnCl}_2$  (64 mg) amb 0.5 mmols de lligand (69 mg) i 0.25 mmols de  $\text{Et}_3\text{N}$  (26 mg) en 20 ml de metanol. La solució marronosa resultant es deixa

crystal·litzant per capes amb èter. Primerament, s'obtenen uns cristalls foscos petits, que amb el temps tenen una mida adient per a poder ser resolta per difracció.

Pes Molecular: 701.64 g/mol  $Mn_3C_{17}H_{30}N_6O_7Cl_3$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	4.31	29.10	11.98
		Experimental	4.07	28.50	12.34

### 2.3.2.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

Als espectres d'infraroig s'observen les bandes habituals per a les oximes amb anell pirazina, més les associades a l'*stretching*  $\nu(O-H)$  de l'aigua i el metanol. A tots dos compostos, a més a més, també s'hi observa una banda sobre  $1600\text{ cm}^{-1}$  que correspon a un anió acetat, per al compost **17** i a un anió metòxid al compost **25**. Aquest últim compost també presenta una molècula de metanol a l'estructura que generarà una banda sobre  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3. Compostos de manganès amb el lligand metoxisalicilaldoxima

#### 2.3.3.1. Compost $[Mn_3(MeOSaO)_3(l)(EtOH)_2(H_2O)_2(O)]$ (**26**)

A una solució de 1 mmol de  $MnI_2$  (310 mg) se li afegeix 1.02 mmol de lligand (170 mg), 1.01 mmol de  $Et_3N$  (102 mg) i finalment 1.01 mmol de  $(Me_4N)ClO_4$  (175 mg). S'obté una solució de color marró fosc, que es deixa agitant durant dues hores. A continuació es filtra i es deixa cristal·litzar per evaporació. Dos dies després al fons del cristal·litzador s'observa com s'han format uns cristalls rectangulars molt foscos abundants.

Pes Molecular: 964.37 g/mol  $Mn_3C_{28}H_{37}N_3O_{14}I$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	4.00	36.11	4.51
		Experimental	4.41	35.70	4.60

### 2.3.3.2. Compost $[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{BzO})_2(\text{MeOH})_4(\text{O})_2] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27·MeOH·2H<sub>2</sub>O)

Es dissol 0.99 mmol de  $\text{Mn}(\text{Bz})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (314 mg) en 20 ml de metanol i a continuació s'hi afegeix 1.01 mmol de lligand (169 mg) i 1 mmol de  $(\text{Et}_4\text{N})\text{OH}$  (solució 1.5 M en metanol), donant una solució marró fosc amb un precipitat marró fosc abundant. Després del filtratge pertinent es deixa cristal·litzar per evaporació. Dos dies després s'obtenen uns cristalls rectangulars molt foscos prou abundants.

Pes Molecular: 1758.93 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
				Teòric	4.13
$\text{Mn}_6\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{30}$		Experimental	3.97	44.09	4.78

### 2.3.3.3. Compost $\text{Na}_{2n}[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Ph})_4(\text{O})_2]_n$ (29)

A una solució d'1 mmol de  $\text{Mn}(\text{PhCH}_2\text{COO})_2$  (325 mg) se li afegeix 1 mmol de lligand (167 mg) i finalment un altre mmol de  $(\text{Et}_4\text{N})\text{OH}$  (solució 1.5 M en metanol). La solució resultant es filtra i es deixa cristal·litzar per evaporació lenta del dissolvent. Al cap d'una setmana s'obtenen cristalls marrons foscos escassos al fons del cristal·litzador.

Pes Molecular: 1939.04 g/mol	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
				Teòric	3.63
$\text{Mn}_6\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Na}_2$		Experimental	3.7	49.65	4.18

### 2.3.3.4. Compost $\text{Na}_2[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{Nic})_2(\text{NiCh})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_2]$ (30)

Es barregen 0.99 mmol de  $\text{Mn}(\text{Nic})_2$  (302 mg) i 1.01 mmol de lligand (169 mg) en 20 ml de metanol, afegint posteriorment 0.1 mmol de  $(\text{tBu}_4\text{N})\text{OH}$  (1 M en metanol). Després de filtrar i deixar cristal·litzar per difusió lenta d'éter en metanol en tub tancat, s'obtenen cristalls hexagonals foscos amb un rendiment molt baix.

Pes Molecular: 2171.15 g/mol  $Mn_6C_{84}O_{34}N_{12}H_{74}Na_2$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.43	46.47	7.74
		Experimental	3.12	46.35	7.23

### 2.3.3.5. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

A més de totes les bandes usals per a compostos amb oximes més les bandes associades als solvents (metanol, aigua), també hi haurà les bandes corresponents a l'anió etòxid (sobre  $1476\text{ cm}^{-1}$ , compost **26**) i els anions benzoat i nicotinat (sobre  $1597\text{ cm}^{-1}$ , compost **27** i **30** respectivament). Totes dues bandes queden amagades entre les bandes corresponents a l'oxima.

El compost **29** ha resultat irreproducible i no s'ha pogut realitzar la mesura d'infraroig.

### 2.3.4. Compostos de manganès amb el lligand salicilaldoxima

#### 2.3.4.1. Compost $[Mn_6(SaO)_6(CF_3COO)_2(EtOH)_4(O)_2] \cdot Et_2O$ (**28·Et<sub>2</sub>O**)

Es dissol en 0.45 mmols de  $Mn(hfacac)_2 \cdot 3H_2O$  (234 mg) en 20 ml d'etanol, afegint, tot seguit, 0.58 mmols de lligand (75 mg) i 0.51 mmol de  $Et_3N$  (52 mg). S'obté una solució verda sense precipitat, que després de filtrada es deixa cristal·litzar per difusió lenta d'éter en etanol. Dos dies després s'obtenen cristalls verds foscos rectangulars abundants.

Pes Molecular: 1570.56 g/mol  $Mn_6C_{54}F_6O_{22}N_6H_{54}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.44	40.98	5.31
		Experimental	3.59	39.34	5.09

#### 2.3.4.2. Compost $[Mn_{12}(SaO)_{12}(N_3)_4(MeOH)_6(H_2O)_2(O)_4] \cdot 4MeOH \cdot 2H_2O$ (**32·4MeOH·2H<sub>2</sub>O**)

Es dissol 1 mmol de  $Mn(hfacac)_2 \cdot 3H_2O$  (525 mg) en 20 ml de metanol. A continuació s'hi afegeix 1.04 mmol de lligand (130 mg), 1.01 mmol de  $Et_3N$  (102 mg) i 1.03 mmol de  $NaN_3$  (67 mg). S'obté una solució marró fosc qu

e a continuació es filtra i es deixa cristal·litzar per difusió lenta de l'éter en la solució. Al cap d'uns dies s'obtenen cristalls foscos allargats i escassos.

Pes Molecular: 2905.26 g/mol  $C_{94}H_{108}Mn_{12}N_{24}O_{42}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.75	38.86	11.57
	Experimental	3.64	39.30	11.24	

### 2.3.4.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

El lligand saliciloxima, present a tots dos compostos, presenta les bandes típiques del grup oxima  $1566\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(C=N)$ ) i  $1116\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(N-O)$ ), més les causades pel grup alcohol desprotonat; stretching  $\nu(C-O)$  entre  $970\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  i *bending* O-H dins del pla ( $1330\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ ) i fora del pla ( $650\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ ). També s'hi observarà el senyal típic de deformació de l'anell aromàtic ( $690\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ).

Al compost **32** s'observa una banda a  $2056\text{ cm}^{-1}$  deguda a l'anió azidur mentre que al compost **28**, les bandes degudes a l'anió hexafluoroacetilacetonat queden emmascarades entre les bandes provinents de la saliciloxima.

### 2.3.5. Compostos de manganès amb el lligand salicilmetiloxima

#### 2.3.5.1. Compost $[Mn^{III}_6Mn^{II}_2(MeSaO)_6(N_3)_6(MeOH)_8(O)_2]\cdot 4MeOH$ (**31·4MeOH**)

Es barreja 1.01 mmol de  $Mn(hfacac)_2\cdot 3H_2O$  (526 mg) amb 1.02 mmol de lligand (155 mg) i 1 mmol de  $Et_3N$  (101 mg) en 20 ml de metanol. S'obté una solució molt fosca a la que uns minuts després se li afegeix també 0.96 mmol de  $NaN_3$  (62 mg). Es deixa cristal·litzant per difusió lenta d'éter en metanol i al cap d'uns dies s'obtenen uns cristalls rectangulars molt foscos i escassos.

Pes Molecular: 1874.84 g/mol  $Mn_8N_{24}C_{56}H_{74}O_{22}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	4.03	35.04	18.16
	Experimental	3.79	36.10	17.01	



### 2.3.5.2. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{MeSaO})_4(\text{MeSaOH})_4]$ (33)

La síntesi d'aquest compost és la mateixa que per al **31** sense afegir-hi  $\text{NaN}_3$ . Dos dies després s'obtenen cristalls foscos marrons i abundants.

Pes Molecular: 1416.96 g/mol $\text{Mn}_4\text{N}_8\text{C}_{64}\text{O}_{16}$	Anàlisi Elemental:	H (%)	C (%)	N (%)
	Teòric	4.27	54.24	7.91
	Experimental	4.34	53.82	7.79

### 2.3.5.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

Tots dos compostos presenten les bandes esperades per la saliciloxima, més les ja conegudes per l'aigua i el metanol (entre  $3000$  i  $3500\text{ cm}^{-1}$ ). A més d'aquestes bandes també s'hi trobarà una corresponent a l'anió azidur (sobre  $2069\text{ cm}^{-1}$ ) al compost **31**.

### 2.3.6. Compostos de manganès amb el lligand saliciletiloxima

#### 2.3.6.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{EtSaO})_6(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2(\text{O})_2]\cdot\text{MeOH}$ (34)

La sal metàl·lica emprada és la  $\text{Mn}(\text{hfacac})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 523 mg), que es dissol en 20 ml de metanol. A continuació s'hi afegeix 1.01 mmol de lligand (167 mg), 1 mmol de  $\text{CsOH}$  (150 mg) i 0.98 mmol de  $\text{NaN}_3$  (64 mg). La solució fosca resultant es filtra i es deixa cristal·litzar per capes  $\text{MeOH}/\text{éter}$ . Alguns dies després s'obtenen escassos cristalls foscos allargats que es poden caracteritzar mitjançant difracció de raigs X.

Pes Molecular: 1528.89 g/mol $\text{Mn}_6\text{C}_{60}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{H}_{74}$	Anàlisi Elemental:	H (%)	C (%)	N (%)
	Teòric	4.88	47.14	5.50
	Experimental			

### 2.3.6.2. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

El compost presenta les bandes típiques del lligand etilsaliciloxima, més les de l'aigua i el metanol. També hi haurà les bandes degudes a l'anió metòxid i la molècula de metanol coordinada que queden amagades entre les bandes de l'oxima.

### 2.3.7. Compostos de manganès amb el lligand pentaeritritol

#### 2.3.7.1. Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{peolH})_4(\text{OMe})_4(\text{OBz})_{10}(\text{O})_2]$ (37·Et<sub>2</sub>O·MeOH)

A una solució de 0.95 mmol  $\text{Mn}(\text{PhCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (297 mg) en 20 ml de metanol se li afegeix 1.01 mmol de pentaeritritol (137 mg) i 0.98 mmol de 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, bdmaph (144 mg). Es realitza una cristal·lització per capes amb èter i al cap d'un parell de dies s'obtenen uns abundants cristalls vermell fosc inestables a l'aire.

Pes Molecular: 2559.02 g/mol $\text{Mn}_{12}\text{C}_{94}\text{O}_{42}\text{H}_{98}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)
		Teòric	3.86	44.12
		Experimental	3.73	43.52

#### 2.3.7.2. Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{peolH})_4(3\text{-MePhCOO})_{10}(\text{OMe})_4(\text{O})_2]$ (38)

Es segueix el mateix procediment experimental del compost anterior però en aquest cas la sal de partida és  $\text{Mn}(3\text{-MePhCOO})_2$  (1 mol, 325 mg). No s'aconsegueixen cristalls aptes per difracció de raigs X però tant l'anàlisi elemental com les mesures de magnetisme indiquen que es tracta d'un compost anàleg a l'anterior.

Pes Molecular: 2699.28 g/mol $\text{Mn}_{12}\text{C}_{104}\text{O}_{42}\text{H}_{118}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)
		Teòric	4.41	46.28
		Experimental	4.52	45.59

#### 2.3.7.3. Compost de Mn amb el lligand pentaeritritol (39)

Un altre compost del qual no es disposa estructura es sintetitza a partir de 1 mmol de  $\text{Mn}(3\text{-Cl-PhCOO})_2$  (0.98 mols, 360 mg) en 5 ml de diclorometà. A aquesta solució se li

afegeix 1 mmol de 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol (1.01 mmols, 147mg) i 1/2 mmol del lligand (0.51 mmols, 69 mg). La solució queda de color marró fosc amb un precipitat groguenc. Es filtra i es fan capes amb hexà (5 ml diclorometà / 20 ml hexà). Al cap d'un parell de dies s'obtenen uns cristall foscos.

Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)
	Teòric		
	Experimental	3.93	42.77

#### 2.3.7.4. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_5^{\text{III}}\text{Cs}_3(\text{peol})_3(\text{peolH})(\text{OAc})_6(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O})]$ (35·MeOH)

Partint de 1mmol de  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (210 mg) com a sal de partida, s'hi afegeixen 1.01 mmol de lligand (138 mg) i 1.02 mmols de CsOH (154 mg). En afegir la base la solució es torna de color marró fosc i es forma un precipitat també marró que posteriorment es filtra. El filtrat resultat es deixa cristal·litzar per difusió lenta d'èter en metanol en tub tancat i al cap d'un parell de dies s'obtenen uns cristalls rectangulars adequats per a difracció de raigs X.

En una de les repeticions de la síntesi del compost anterior, es va obtenir un altre compost de nuclearitat molt més elevada (compost 36) però del qual no es va poder realitzar una resolució estructural satisfactòria ni cap mesura de magnetisme o d'anàlisi elemental.

Pes Molecular: 1814.19 g/mol $\text{Mn}_6\text{CsC}_{36}\text{O}_{37}\text{H}_{61}$	Anàlisi Elemental:	H (%)	C (%)
	Teòric	3.39	23.83
	Experimental	3.33	22.92

#### 2.3.7.5. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

El lligand pentaeritritol presenta com a bandes característiques; una banda ampla i intensa entre  $3396\text{-}2861\text{ cm}^{-1}$  seguida d'un altra intensa però més estreta entre  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $1350\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$  hi ha un altra banda deguda a la deformació del fragment  $\text{CH}_2$ , a freqüències més baixes un altra situada entre  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  provinent de l'*stretching*  $\nu(\text{C-O})$  i finalment una última banda entre  $720\text{-}725\text{ cm}^{-1}$  corresponent al *rocking* del fragment  $\text{CH}_2$  del lligand.

Tots els compostos presenten les bandes degudes al lligand pentaeritritol més les corresponents als diferents anions presents a la molècula. Els compostos **35**, **37** i **38** presenten també una banda al voltant de  $1600\text{ cm}^{-1}$  provinent de l'*stretching*  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grup benzoat.

En el cas del compost **39**, del qual no en disposem la fórmula química, s'hi observen dues bandes molt intenses a  $1616$  i  $1394\text{ cm}^{-1}$  i unes altres de menys intenses a  $755$ ,  $736$  i  $619\text{ cm}^{-1}$ . Les primeres podrien correspondre als *stretchings*  $\nu(\text{C}=\text{O})$  i  $\nu(\text{C}-\text{O})$  corresponentment, provinents del 3-Cl-PhCOO, mentre que les situades a freqüències més baixes podrien correspondre a les deformacions de l'anell aromàtic. Així doncs, la mesura de IR no ens permet afirmar que el pentaeritritol formi part de l'estructura del compost.

### 2.3.8. Compostos de manganès amb lligands carboxilat

S'han obtingut dos compostos sense presència de cap dels lligands (piridil/pirazil/salicil oxima) emprats en la síntesi.

#### 2.3.8.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(3\text{-ClBzO})_{12}(\text{bdmap})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_4]$ (40·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

La sal de partida per a aquest compost és  $\text{Mn}(3\text{-ClPhCOO})_2$  (1 mmol, 366 mg). Tot i que s'hi afegeix 1 mmol de lligand pentaeritritol (136 mg), aquest no entra dins de l'estructura i en lloc seu ho fa la base afegida en darrer terme (bdmapH, 1.03 mmol, 150 mg). El solvent emprat en aquest cas és el diclorometà i la cristallització del compost es realitza fent capes amb hexà dins d'un tub de cristallització. Al cap d'una setmana s'obtenen cristalls foscos rectangulars.

Pes Molecular: 2696.70 g/mol	Anàlisi Elemental:	H (%)	C (%)	N (%)
	$\text{Mn}_8\text{C}_{98}\text{O}_{32}\text{H}_{86}\text{Cl}_{12}\text{N}_4$	Teòric	3.21	43.65
Experimental		3.55	43.06	2.16

#### 2.3.8.2. Compost $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{BzO})_{12}(\text{OEt})_6(\text{O})_8]$ (41·EtOH)

Aquest compost es va obtenir seguint dues síntesis diferents (emprant com a lligands de partida el pzC(Me)NOH i el 3-MepzC(Me)NOH) i obtenint sempre el mateix resultat,

que no inclou cap dels dos lligands. Amb el lligand pzC(Me)NOH, a més de la sal de manganès  $\text{Mn}(\text{PhCOO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.02 mmol, 322 mg) també s'afegeix 1.02 mmol de  $\text{Et}_3\text{N}$  (103 mg) amb metanol com a solvent. Amb el 3-MepzC(Me)NOH no s'hi afegeix cap base i s'empra etanol com a dissolvent. En tots dos casos s'obté una solució de color marró fosc i un precipitat de color marró. En deixar cristal·litzar la solució un cop filtrada dins un tub fent capes amb éter. S'obtenen cristalls abundants en forma d'agulles molt primes resolts en Sincrotró.

Pes Molecular: 2565.91 g/mol  $\text{Mn}_{13}\text{C}_{96}\text{O}_{38}\text{H}_{90}$	Anàlisi Elemental:		H (%)	C (%)	N (%)
		Teòric	3.53	44.94	23.69
		Experimental			

### 2.3.8.3. Caracterització per espectroscòpia d'infraroig

Tots dos compostos presenten bandes al voltant de 1600 i 1400  $\text{cm}^{-1}$  degudes als *stretchings*  $\nu(\text{C}=\text{O})$  i  $\nu(\text{C}-\text{O})$  de dos carboxilats (benzoat per al compost **41** i 3-clorobenzoat per al compost **40**), més les bandes sobre 700  $\text{cm}^{-1}$  provinents de les deformacions de l'anell aromàtic. El compost **40** també presenta unes bandes molt febles sobre 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponen als fragments  $\text{CH}_2$  de la bdmaph i un altra banda feble sobre 1070  $\text{cm}^{-1}$  provinent de l'*stretching*  $\nu(\text{C}-\text{N})$ .

## 2.4. Bibliografia

- (1) Glynn, C. W.; Turnbull, M. M. *Transition Metal Chemistry* **2002**, *27*, 822.
- (2) Dunsten, W. R. H., T.A. *Journal of the Chemical Society* **1899**, *75*, 66.
- (3) Yu, S. B.; Lippard, S. J.; Shweky, I.; Bino, A. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3502.
- (4) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 15380.
- (5) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2165.



## Capítol III

---

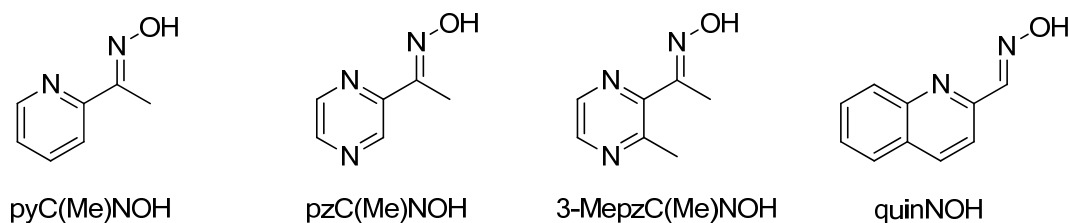
# Compostos de coure amb lligands piridil, pirazil i quinoliloxima

---





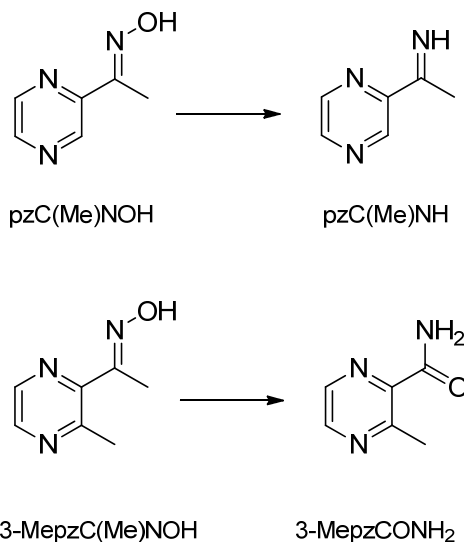
A la bibliografia es troben molts exemples de compostos de coordinació amb lligands piridiloxima, com ja s'ha vist al capítol d'introducció. Per tal de poder obtenir altres compostos polinuclears amb característiques magnètiques interessants s'han emprat els lligands que es mostren a la Figura 3. 1, que corresponen a la piridilmetilcetoxima (pyC(Me)NOH), la pirazilmetilcetoxima (pzC(Me)NOH), la 3-metilpirazilmetilcetoxima (3-MepzC(Me)NOH) i la quinolilaldoxima (quinNOH). A la bibliografia es troben alguns exemples de compostos de coure amb el lligand pyC(Me)NOH<sup>1-2</sup>. En aquest treball es mostren els primers exemples de compostos de coure amb els lligands pzC(Me)NOH, 3-MepzC(Me)NOH i quinNOH.



**Figura 3. 1** Lligands emprats en la síntesi dels compostos polinuclears descrits en aquest capítol.

S'han obtingut compostos de topologies molt variades segons el tipus de lligand oxima i el contraanió de la sal de coure emprats. Els compostos obtinguts es troben ordenats de menor a major dimensió i nuclearitat.

En dur a terme la síntesi dels complexos, s'ha donat el cas d'alguns lligands que en coordinar al metall pateixen modificacions per reactivitat de la funció oxima (Figura 3. 2).



**Figura 3. 2** Lligands que pateixen modificacions en coordinar-se.

### 3.1. Compostos dinuclears

#### 3.1.1. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})_2(\text{Cl})_4]$ (1)

Es tracta d'un compost dinuclear de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  on el lligand  $(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})$  actua com a quelant bidentat (Figura 3. 3). Existeix un centre d'inversió entre els dos coures, que es troben units mitjançant dos clorurs pont. La coordinació resultant per als centres metàl·lics és de piràmide quadrada distorsionada. Formant la base de la piràmide s'hi troben dos àtoms de nitrogen i dos de clor ( $\text{N}(1)$ ,  $\text{N}(3)$ ,  $\text{Cl}(1)$  i  $\text{Cl}(2)$ ) mentre que la posició apical l'ocupa un altre àtom de clor,  $\text{Cl}(1)^i$ . El lligand actua com a bidentat a través dels nitrògens piridínic i imínic, mentre que l' $\text{O}(1)$  no es coordina. El mode de coordinació és  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_1$  (o 1.11 segons la notació de Harris).<sup>3</sup> Totes les distàncies i angles d'enllaç dins de les esferes de coordinació es troben a la Taula 3. 1.

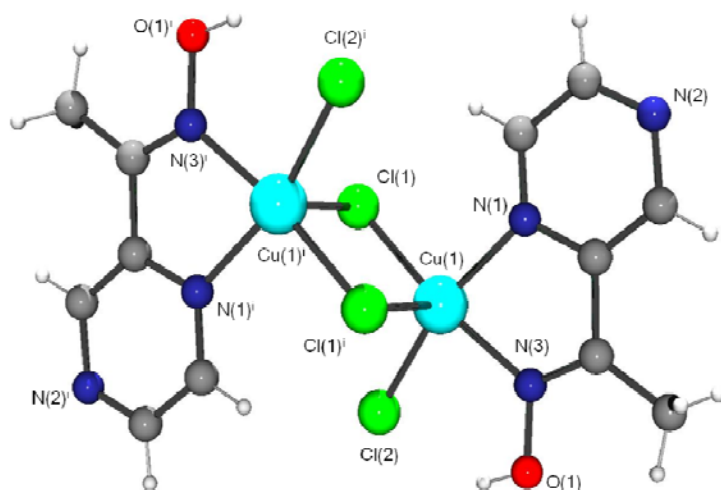


Figura 3. 3 Estructura molecular del compost 1.

Els clorurs pont formen un anell pla de quatre baules amb els dos coures. La separació entre els metalls és de 3.417 Å. El grup OH de l'oxima forma un pont d'hidrogen intermolecular amb l'  $\text{O}(1)$ , d'una molècula veïna.

Taula 3. 1 Distàncies (Å) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost 1.

Cu(1)-N(1)	2.032(3)	Cu(1)-Cl(2)	2.267(2)
Cu(1)-N(3)	2.005(3)	Cu(1)-Cl(1)	2.240(2)
Cu(1)-Cl(1) <sup>i</sup>	2.683(2)		

N(3)-Cu(1)-N(1)	78.5(1)	N(3)-Cu(1)-Cl(1) <sup>i</sup>	93.0(1)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	171.51(8)	N(1)-Cu(1)-Cl(1) <sup>i</sup>	89.95(9)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	95.15(9)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1) <sup>i</sup>	92.59(7)
N(3)-Cu(1)-Cl(2)	89.9(1)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1) <sup>i</sup>	100.66(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	164.70(8)	Cu(1)-Cl(1)-Cu(1) <sup>i</sup>	87.41(7)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	95.34(7)		

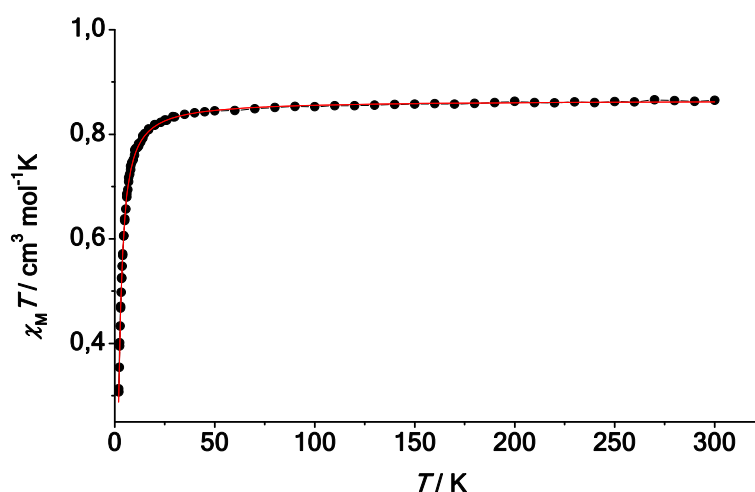
Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

### Descripció de les propietats magnètiques.

La mesura de susceptibilitat es va fer sobre una mostra en pols en un rang de temperatures entre 2-300 K. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $0.88 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ , lleugerament superior a l'esperat per a dos ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aïllats, que seria de  $0.75 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ .

Aquest valor es manté constant en anar disminuint la temperatura fins a arribar als 14 K on  $\chi_M T$  cau abruptament fins a  $0.31 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  a 2 K, tal com s'observa al gràfic de susceptibilitat magnètica (Gràfic 3. 1). El comportament és lleugerament antiferromagnètic, com s'acostuma a donar en interaccions a través de ponts clorur en posició equatorial-axial. Una interacció antiferromagnètica en un compost dinuclear de coure porta a un estat fonamental  $S = 0$ .

L'ajust de les dades experimentals es va dur a terme emprant l'equació derivada del Hamiltonià  $H = -J (S_1 \cdot S_2)$  donant com a constant d'acoblament  $J = -3.04 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 2.15$ .



Gràfic 3. 1 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 1.

El gràfic de magnetització evidencia també que la interacció no és gaire forta ja que presenta una certa magnetització sense arribar a la saturació (el valor màxim és 1.62 en unitats  $\mu_B$ ) degut a la població parcial de l'estat  $S = 1$  excitat.

### 3.1.2. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NH})_2(\text{Br})_4]$ (**2**)

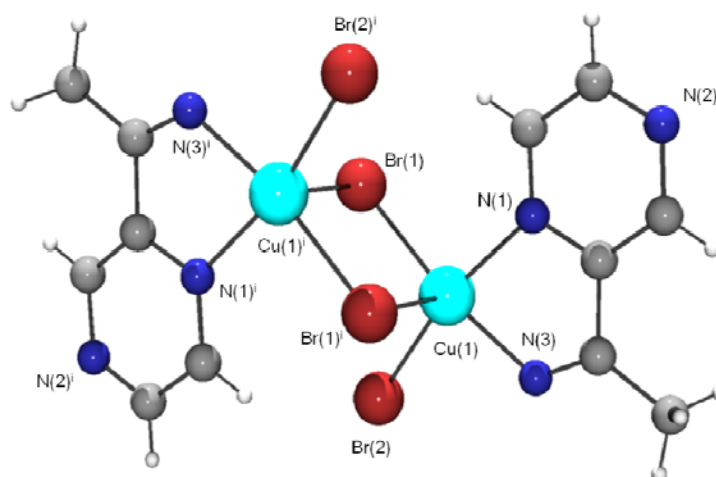


Figura 3. 4 Estructura molecular del compost **2**.

Es tracta d'una estructura similar a l'anterior però amb la particularitat de que el lligand oxima ha perdut el grup hidroxil (Figura 3. 5). A la bibliografia s'han trobat casos similars, en que es dona la desoxigenació de la oxima en presència d'un centre metàl·lic donant com a resultat un grup azavinilidè.<sup>4</sup>



Figura 3. 5 Reacció de ruptura del grup oxima.

La descripció estructural del compost **2** (Figura 3. 4), en termes generals serà la mateixa que per al compost **1** (Figura 3. 3) però aquesta vegada amb doble pont bromur i sense el grup hidroxil. Totes les distàncies i angles d'enllaç dins de les esferes de coordinació es troben a la Taula 3. 2.

**Taula 3. 2** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **2**.

Cu(1)-N(1)	2.055(4)	Cu(1)-Br(2)	2.396(2)
Cu(1)-N(3)	1.967(4)	Cu(1)-Br(1)	2.376(2)
Cu(1)-Br(1) <sup>i</sup>	2.881(2)		
N(3)-Cu(1)-N(1)	78.7(2)	N(3)-Cu(1)-Br(1) <sup>i</sup>	94.7(1)
N(3)-Cu(1)-Br(1)	170.1(1)	N(1)-Cu(1)-Br(1) <sup>i</sup>	86.6(1)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	94.7(1)	Br(1)-Cu(1)-Br(1) <sup>i</sup>	92.20(6)
N(3)-Cu(1)-Br(2)	90.8(1)	Br(2)-Cu(1)-Br(1) <sup>i</sup>	101.80(5)
N(1)-Cu(1)-Br(2)	167.1(1)	Cu(1)-Br(1)-Cu(1) <sup>i</sup>	87.80(6)
Br(1)-Cu(1)-Br(2)	94.71(7)		

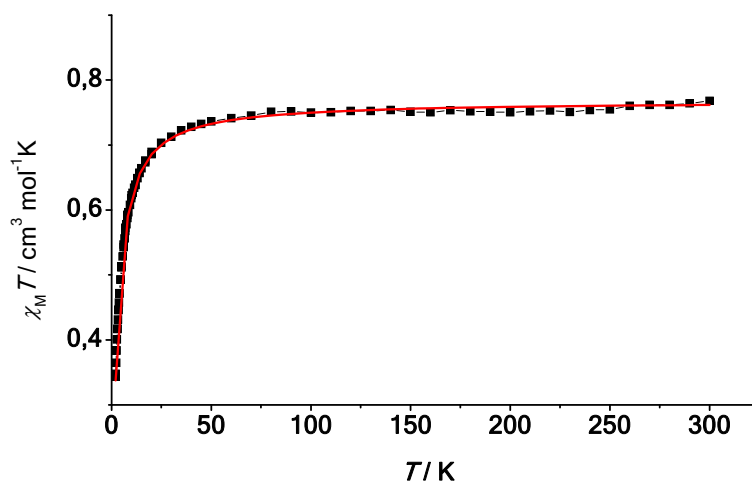
Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

Cal destacar que en eliminar-se el grup hidroxil l'enllaç Cu(1)-N(3) esdevé lleugerament més curt. Això podria ser degut al fet que la presència d'un àtom electroatràient com ho era el O(1) del compost anterior, debilités l'enllaç Cu(1)-N(3). Finalment, els enllaços Cu-Br seran més llargs ja que el brom té un radi atòmic superior. Això també farà que la separació entre els metalls sigui més gran (3.664 Å).

### Descripció de les propietats magnètiques.

En aquest cas també s'observa clarament l'existència d'un acoblament antiferromagnètic feble entre els coures (Gràfic 3. 2). El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $0.77 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ . Es manté constant fins als 59 K on comença un fort descens que arriba fins a  $0.34 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  a 2 K. El valor a temperatura ambient és molt semblant a l'esperat per a dos coures aïllats ( $0.75 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  amb  $g = 2$ ). Com en el compost anterior, aquest també tindrà un estat fonamental  $S = 0$ .

Com en el cas anterior, les dades experimentals s'han pogut ajustar amb el Hamiltonià típic per a un compost dinuclear amb interacció antiferromagnètica, obtenint-se una constant d'acoblament  $J = -2.62 \text{ cm}^{-1}$  amb una  $g = 2.11$  i amb un terme extra que inclou la interacció feble, també antiferromagnètica entre les molècules i que és de  $-0.78 \text{ cm}^{-1}$ .



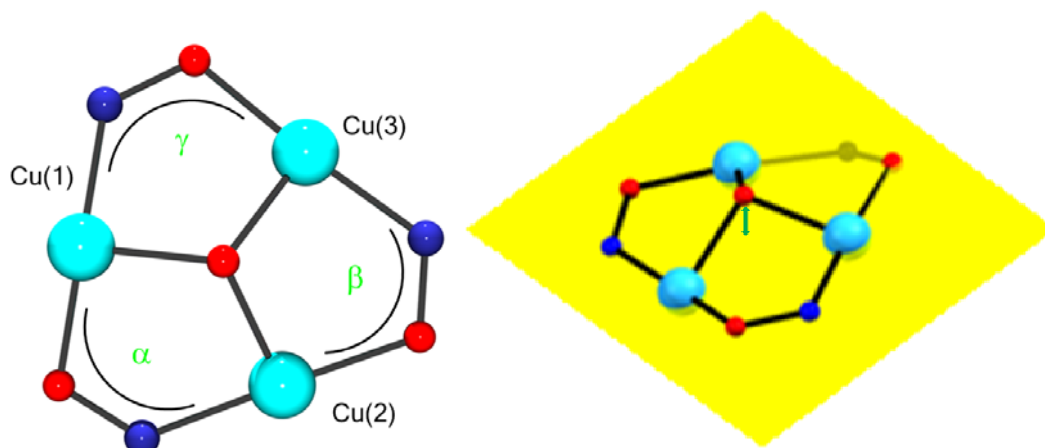
Gràfic 3. 2 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 2.

### 3.2. Compostos trinuclears

S'han obtingut fins a sis compostos trinuclears triangulars de coure. Tots ells contenen el fragment  $\{\text{Cu}_3(\text{oxima})_3(\text{OH})\}^{2+}$  amb paràmetres d'enllaç similars i diferint fonamentalment en les coordinacions dels lligands aniònics axials.

Els coures formen triangles gairebé equilàters amb un oxigen central situat sobre una de les cares del triangle i unint els tres coures amb una coordinació  $\mu_3\text{-OH}$ . Cadascuna de les arestes conté un pont oximat amb una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (o 2.111) (Figura 3. 6). En general, la geometria de coordinació dels coures és de piràmide de base quadrada distorsionada ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ). Usualment, formen la base de la piràmide, dos nitrògens de l'oxima coordinada, un oxigen pertanyent a l'oxima veïna i finalment, l'oxigen del lligand OH central. Les posicions apicals les ocuparan els contraanions corresponents.

Segons l'anió emprat en cadascuna de les síntesis s'obté un triangle més o menys tensionat. Una manera d'avaluar aquesta tensió és mitjançant els angles de torsió dels ponts oxima, situats a les arestes, i la distància de l'oxigen central al pla del triangle.



**Figura 3. 6** Esquema dels angles de torsió dels enllaços Cu-O-N-Cu i de la distància entre el pla del triangle i l'oxigen central.

### 3.2.1. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})]$ (3)

Partint de l'anió acetat s'obté el compost triangular on les posicions de coordinació apicals que corresponen als Cu(1) i Cu(2) es troben ocupades per un lligand acetat coordinat com a  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (o 2.11), mentre que un acetat monocoordinat situat a la cara oposada completa la esfera de coordinació del Cu(3), Figura 3. 7. El costat on els coures estan doblement enllaçats és també la més curta (3.113 Å). Les distàncies dels metalls fins l'oxigen central són per Cu(1)-O(1), Cu(2)-O(1) i Cu(3)-O(1), 1.951, 1.951 i 1.931 Å respectivament. L'acetat bidentat fa de pont entre els Cu(1) i Cu(2) amb unes distàncies de coordinació amb l'oxigen de Cu(1)-O(6) i Cu(2)-O(5) de 2.213 i 2.185 Å, respectivament. Per altra banda, l'oxigen pertanyent a l'acetat monodentat ocupa la posició apical que correspon a l'eix elongat per efecte Jahn-Teller, amb una distància Cu(3)-O(7) de 2.252 Å. Els coures es troben pentacoordinats amb geometria de piràmide de base quadrada ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ). Totes les distàncies i angles d'enllaç dins de les esferes de coordinació es troben a la Taula 3. 3.

Existeix una forta interacció intramolecular entre el grup OH central i l'oxigen lliure de l'acetat monocoordinat, formant un pont d'hidrogen on la distància entre els oxígens O(1) i O(8) és de 2.585 Å.



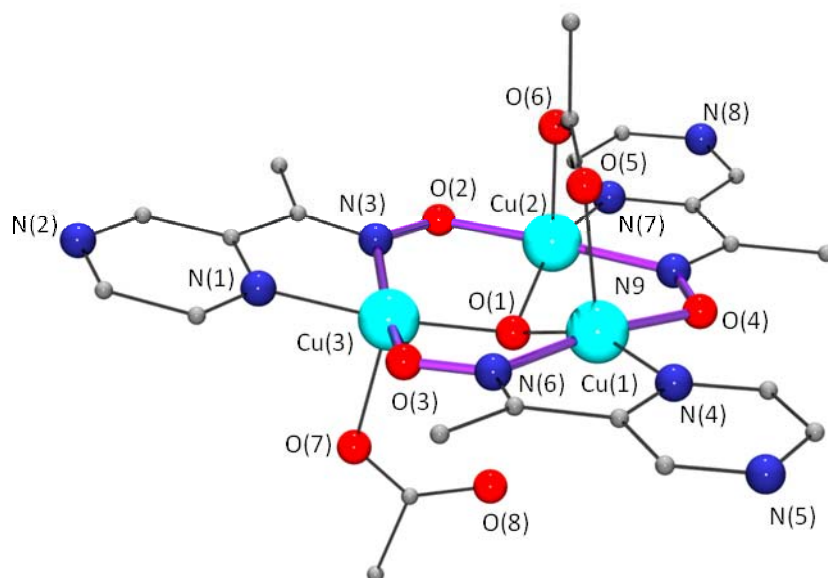


Figura 3. 7 Estructura molecular del compost 3.

Els ponts oxima (Cu-O-N-Cu) formen una superfície gairebé plana sobre el pla del triangle, amb uns angles de torsió de 3.8, 12.6 i 8.9° per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament. L'àtom d'oxigen O(1) es troba 0.599 Å per sobre del pla. Si ens fixem en la coplanaritat dels plans basals dels coures amb el pla Cu(1, 2, 3) veiem que formen angles de 11.0, 12.41 i 30.1° (amb una mitjana de 17.8°).

Taula 3. 3 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 3.

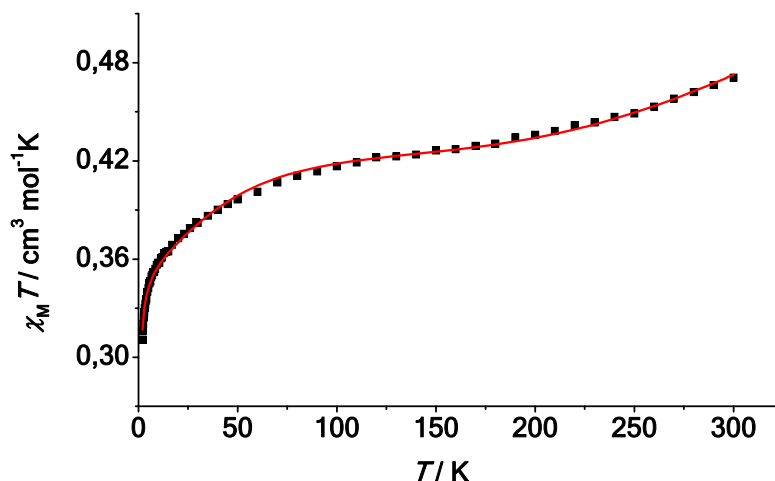
Cu(1)-O(4)	1.935(3)	Cu(2)-N(7)	2.010(3)
Cu(1)-O(1)	1.951(2)	Cu(2)-O(5)	2.185(3)
Cu(1)-N(6)	1.988(3)	Cu(3)-O(1)	1.931(2)
Cu(1)-N(4)	1.997(3)	Cu(3)-O(3)	1.949(3)
Cu(1)-O(6)	2.213(3)	Cu(3)-N(3)	1.991(3)
Cu(2)-O(2)	1.932(2)	Cu(3)-N(1)	2.004(3)
Cu(2)-O(1)	1.951(2)	Cu(3)-O(7)	2.252(3)
Cu(2)-N(9)	1.968(3)		
Cu(1)···Cu(2)	3.113(2)	Cu(2)···Cu(3)	3.233(1)
Cu(1)···Cu(3)	3.246(2)		
O(4)-Cu(1)-O(1)	94.0(1)	N(9)-Cu(2)-N(7)	80.7(1)
O(4)-Cu(1)-N(6)	172.2(1)	O(2)-Cu(2)-O(5)	94.9(1)
O(1)-Cu(1)-N(6)	88.4(1)	O(1)-Cu(2)-O(5)	100.4(1)
O(4)-Cu(1)-N(4)	95.1(1)	N(9)-Cu(2)-O(5)	90.9(1)

O(1)-Cu(1)-N(4)	157.5(1)	N(7)-Cu(2)-O(5)	100.8(1)
N(6)-Cu(1)-N(4)	80.1(1)	O(1)-Cu(3)-O(3)	94.4(1)
O(4)-Cu(1)-O(6)	94.7(1)	O(1)-Cu(3)-N(3)	89.5(1)
O(1)-Cu(1)-O(6)	99.9(1)	O(3)-Cu(3)-N(3)	159.8(1)
N(6)-Cu(1)-O(6)	92.3(1)	O(1)-Cu(3)-N(1)	170.2(1)
N(4)-Cu(1)-O(6)	99.9(1)	O(3)-Cu(3)-N(1)	94.2(1)
O(2)-Cu(2)-O(1)	94.0(1)	N(3)-Cu(3)-N(1)	80.8(1)
O(2)-Cu(2)-N(9)	172.8(1)	O(1)-Cu(3)-O(7)	91.95(9)
O(1)-Cu(2)-N(9)	89.1(1)	O(3)-Cu(3)-O(7)	100.7(1)
O(2)-Cu(2)-N(7)	94.1(1)	N(3)-Cu(3)-O(7)	99.0(1)
O(1)-Cu(2)-N(7)	156.5(1)	N(1)-Cu(3)-O(7)	91.1(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	105.8(1)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	112.7(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	113.5(1)		

Aquest compost també es podria descriure com un exemple d'un complex 9-metal·locorona-3 inversa. La corona és relativament plana amb una distància mitjana des del pla format pels tres coures i els àtoms de nitrogen i oxigen de 0.31 Å.

#### Descripció de les propietats magnètiques.

La dependència de  $\chi_M T$  envers la temperatura es mostra al Gràfic 3. 3. El valor de la susceptibilitat magnètica decreix en baixar des de temperatura ambient, on té un valor de  $0.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , clarament inferior a l'esperat per a tres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  independents, que és de  $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , fins a formar un "plateau" sobre  $0.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 120 K a partir del qual comença a decreixer molt més ràpidament arribant a  $0.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. El valor al que tendeix la corba abans de canviar de pendent és proper a l'esperat per a un estat  $S = 1/2$  aïllat ( $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). La corba indica clarament l'existència d'un fort acoblament antiferromagnètic dins del trímer, és per aquest motiu que el valor a temperatura ambient és molt inferior al de tres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aïllats.



Gràfic 3. 3 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 3.

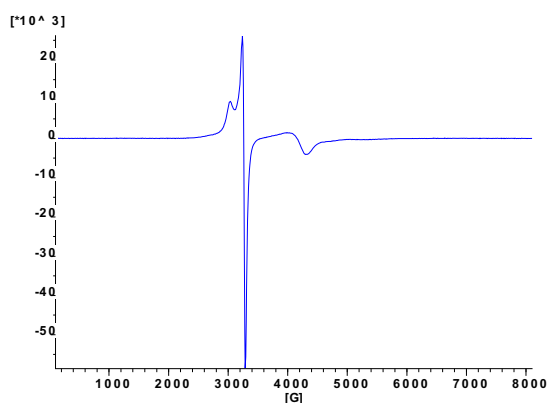
El Hamiltonià emprat per a interpretar el comportament magnètic contempla l'existència d'interaccions antisimètriques:

$$H_{ISO} + H_{ASE} + H_{zeem}$$

Tal com s'explica a l'apartat 1.4.1 de la introducció, es realitza l'ajust de les dades experimentals segons el Hamiltonià (Equació 16) tenint en compte les interaccions isotròpiques per a un triangle isòsceles, les antisimètriques sabent que  $G_z$  serà paral·lel a l'eix  $C_3$  del triangle i que  $G_{\perp} = 0$ , i per últim que la part Zeeman també serà axial amb  $g_{\parallel} (= g_{1z} = g_{2z} = g_{3z})$  i  $g_{\perp} (= g_{1x} = g_{2x} = g_{3x} = g_{1y} = g_{2y} = g_{3y})$ , obtenint com a millors paràmetres d'ajust:  $J = -784 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -697 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 86.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.34$ ,  $g_{\perp} = 2.04$ ,  $G_z = 53.67 \text{ cm}^{-1}$  i  $\theta = -0.25 \text{ K}$ .

La mesura de magnetització augmenta constantment sense arribar a cap valor constant, assolint un màxim de  $0.90 \mu_B$  a 5 T, per sota del valor esperat per a un estat fonamental  $S = 1/2$ .

L'existència de bandes d'EPR a  $g_{eff} < 2$  és un altre indicador que el triangle té una simetria més baixa que la del triangle equilàter i que es donen interaccions antisimètriques.



**Gràfic 3. 4** Espectre d'EPR del compost **3**.

El Gràfic 3. 4 mostra de l'espectre d'EPR en banda-X per una mostra en pols enregistrada a 4 K. Apareix una banda entre 2900-3100 G ( $g_{eff}^{\parallel} = 2.185$ ) que queda lleugerament solapada per un altra de més intensa 3100-3400 G ( $g_{eff}^{\perp} = 2.070$ ). Aquestes bandes es poden atribuir al camp paral·lel i al perpendicular respectivament i corresponen als valors usuals de  $g$  del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dins del trímer. El valor de  $g_{eff}^{\perp}$  està dins dels típics per als orbitals magnètics amb simetria axial del  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $\{dx^2-y^2\}$  o  $\{d_{xy}\}$ . També s'observa una tercera banda a camps més baixos entre 4000-5000 G, ( $g_{eff}^{\perp} = 1.606$ ) que correspon també a un valors esperats per a un camp perpendicular, per a compostos on es donen interaccions antisimètriques. Si comparem els valor de  $g_{eff}^{\perp}$  extrets de l'espectre d'EPR amb el calculat a partir de l'ajust de les dades de susceptibilitat i segons l'equació

$$g_{eff}^{\perp} = g_{\perp} \rho$$

s'obté un valor lleugerament superior a l'obtingut a camps més baixos ( $g_{eff}^{\perp}(\text{calc}) = 1.71$ ) amb  $\rho = 0.84$ .

### 3.2.2. Compost $[\text{Cu}_3(\text{quinNO})_3(\text{AcO})_2(\text{OH})]$ (**4**)

L'estructura d'aquest compost és molt semblant a la del compost **3** (Figura 3. 8). La única diferència entre els dos compostos, que tenen el mateix anió, és l'existència d'un segon anell aromàtic que no modifica significativament l'estructura anterior. En aquest cas el costat més curt també és el que té un enllaç *syn-syn* carboxilat entre els coures (3.199 Å) i és d'una distància semblant a la del compost **3**. Les distàncies metall-ligand són també equivalents, com es pot comprovar a la Taula 3. 4.

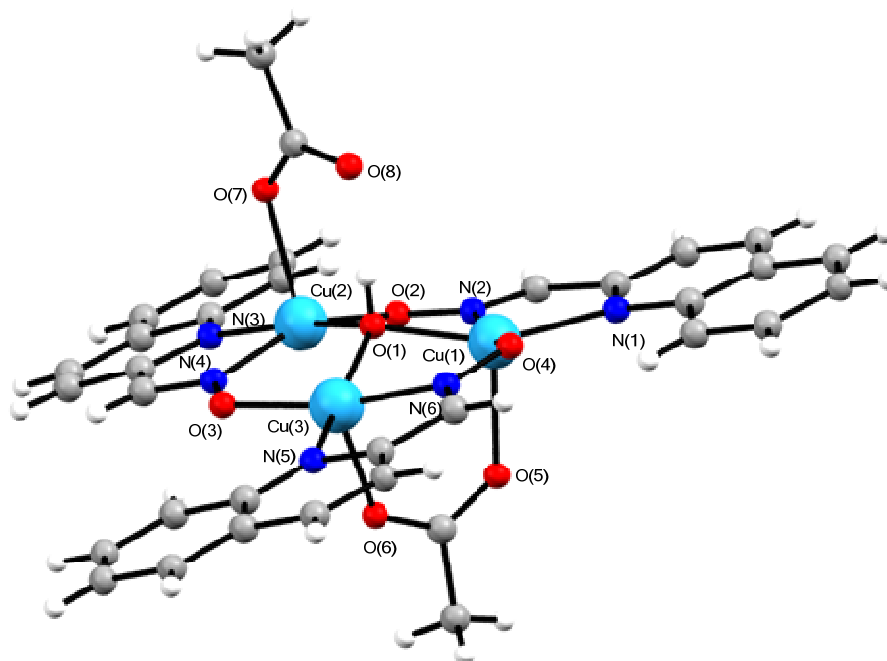


Figura 3. 8 Estructura molecular del compost 4.

Els ponts oxima tenen uns angles de torsió més grans que per **3**, essent 16.07, 14.52 i 17.15° per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament. Això pot ser degut al major impediment estèric que provoca un lligand molt més voluminós que l'anterior. L'àtom d'oxigen O(1) es troba a una distància per sobre del pla Cu(1, 2, 3) similar a la del compost anterior, 0.526 Å. Els plans basals dels diferents coures formen angles de 22.90, 24.51 i 20.89° (22.77° de mitjana).

**Taula 3. 4** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 4.

Cu(1)-O(4)	1.949(1)	Cu(2)-N(3)	2.065(1)
Cu(1)-O(1)	1.994(1)	Cu(2)-O(7)	2.2464(9)
Cu(1)-N(2)	1.971(1)	Cu(3)-O(1)	1.980(1)
Cu(1)-N(1)	2.100(2)	Cu(3)-O(3)	1.935(1)
Cu(1)-O(5)	2.185(1)	Cu(3)-N(5)	2.081(1)
Cu(2)-O(2)	1.946(1)	Cu(3)-N(6)	1.969(1)
Cu(2)-O(1)	1.961(1)	Cu(3)-O(6)	2.193(1)
Cu(2)-N(4)	1.977(1)		
Cu(1)···Cu(2)	3.3783(5)	Cu(2)···Cu(3)	3.3218(6)
Cu(1)···Cu(3)	3.1987(4)		

O(4)-Cu(1)-O(1)	89.79(4)	O(7)-Cu(2)-O(1)	91.36(4)
O(4)-Cu(1)-N(2)	167.57(5)	O(7)-Cu(2)-O(2)	104.04(4)
O(1)-Cu(1)-N(1)	157.15(4)	O(7)-Cu(2)-N(3)	92.02(4)
O(4)-Cu(1)-O(5)	98.38(4)	O(7)-Cu(2)-N(4)	99.80(4)
O(1)-Cu(1)-O(5)	99.77(4)	N(3)-Cu(2)-N(4)	81.05(5)
N(1)-Cu(1)-N(2)	80.63(5)	N(4)-Cu(2)-O(1)	87.48(4)
N(2)-Cu(1)-O(4)	167.57(5)	O(1)-Cu(2)-O(2)	91.56(4)
N(2)-Cu(1)-O(1)	85.84(4)	O(2)-Cu(2)-N(3)	98.30(5)
N(2)-Cu(1)-O(5)	93.87(5)	N(4)-Cu(2)-O(2)	156.16(5)
N(1)-Cu(1)-O(4)	99.55(5)	N(3)-Cu(2)-O(1)	94.2(1)
O(6)-Cu(3)-O(1)	93.60(4)	N(6)-Cu(3)-O(1)	86.67(4)
O(6)-Cu(3)-O(3)	94.92(4)	O(6)-Cu(3)-O(1)	93.60(4)
O(6)-Cu(3)-N(5)	100.88(4)	O(1)-Cu(3)-O(3)	91.33(4)
O(6)-Cu(3)-N(6)	96.59(5)	O(3)-Cu(3)-N(5)	98.16(4)
N(6)-Cu(3)-N(6)	80.94(5)	N(5)-Cu(3)-O(1)	161.88(4)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	117.36(5)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	114.90(5)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	107.23(5)		

Com en el cas anterior, hi ha un pont d'hidrogen entre el grup OH central i l'O(8) lliure de l'acetat monocoordinat a una distància de 2.643 Å.

### Descripció de les propietats magnètiques.

No s'ha pogut obtenir suficient producte per a poder realitzar una mesura de susceptibilitat magnètica i EPR, encara que es pot esperar que el comportament sigui el mateix que el que presenta el compost anterior.

### 3.2.3. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{BF}_4)$ (5)

Emprant tetrafluoroborat i clorur com a anions s'obté un altre compost trinuclear de coure en forma de triangle gairebé equilàter (Figura 3. 9). En aquest cas, dos dels coures estan units axialment mitjançant un pont clorur que marca la distància més curta entre coures dins del triangle (3.084 Å) que és sensiblement més petita que

l'aresta més curta del compost anterior, on el lligand pont era un acetat. L'esfera de coordinació del Cu(2) es completa amb una molècula de metanol.

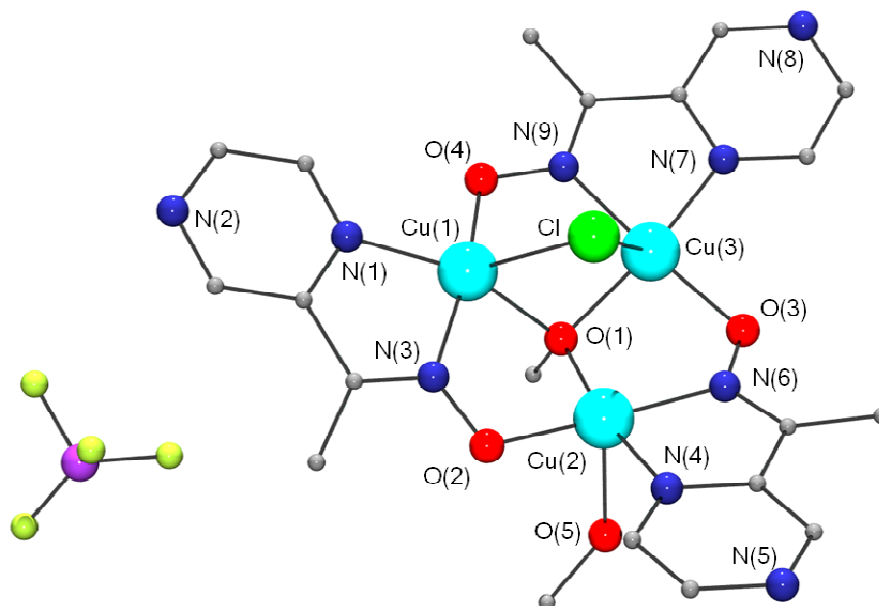


Figura 3. 9 Estructura molecular del compost 5.

La geometria de coordinació dels centres metàl·lics també és de piràmide de base quadrada distorsionada ( $N_2O_2+Cl$ ), per als Cu(1) i Cu(3) mentre que continua sent  $N_2O_3$  per al Cu(2). El fet que el Cu(1) i el Cu(3) comparteixin un clor en la posició apical de la piràmide no només fa que la distància entre els coures sigui menor, sinó que l'angle que formen els dos coures amb l'O(1) també serà més petit ( $100.7^\circ$ ) en comparació amb el dels compostos 3, 4, 6 i 7, que tenen ponts acetat o nitrat ( $106-108^\circ$ ). Això, també farà que augmenti la distància entre el pla del triangle i l'oxigen central. Finalment, la distància entre el Cu(2) i el metanol axial és més curta que en el compost anterior ( $2.283 \text{ \AA}$ ).

La tensió que provoca el clorur pont fa que un dels enllaços oxima que uneixen els coures del triangle es trobi bastant més distorsionat que en els compostos anteriors amb uns angles de torsió de  $8.7$ ,  $28.1$  i  $18.3^\circ$  per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament. És per això que l'oxigen que coordina els tres coures per la cara oposada a O(1) es troba a una distància molt més gran que en el cas anterior ( $0.859 \text{ \AA}$ ). Els angles que formen els plans basals dels coures amb el pla Cu(1, 2, 3) són de  $16.5$ ,  $20.8$  i  $29.8^\circ$ , amb una mitjana de  $22.4^\circ$ .

Totes les distàncies i angles d'enllaç es troben a la Taula 3. 5.

**Taula 3. 5** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **5**.

Cu(1)-O(4)	1.931(3)	Cu(2)-N(4)	2.000(3)
Cu(1)-N(3)	1.963(3)	Cu(2)-O(5)	2.283(3)
Cu(1)-N(1)	1.998(3)	Cu(3)-O(1)	1.982(3)
Cu(1)-O(1)	2.024(3)	Cu(3)-O(3)	1.924(3)
Cu(1)-Cl	2.512(1)	Cu(3)-N(7)	1.976(4)
Cu(2)-O(2)	1.928(3)	Cu(3)-N(9)	1.963(3)
Cu(2)-O(1)	1.986(3)	Cu(3)-Cl	2.792(3)
Cu(2)-N(6)	1.978(3)		
Cu(1)···Cu(2)	3.1358(7)	Cu(2)···C(3)	3.1467(9)
Cu(1)···Cu(3)	3.0840(9)		
O(4)-Cu(1)-N(3)	167.3(2)	O(1)-Cu(2)-N(4)	169.9(1)
O(4)-Cu(1)-N(1)	94.5(1)	O(2)-Cu(2)-O(5)	91.7(1)
N(3)-Cu(1)-N(1)	80.5(1)	N(6)-Cu(2)-O(5)	94.1(1)
O(4)-Cu(1)-O(1)	92.0(1)	O(1)-Cu(2)-O(5)	96.0(1)
N(3)-Cu(1)-O(1)	88.8(1)	N(4)-Cu(2)-O(5)	89.6(1)
N(1)-Cu(1)-O(1)	158.8(1)	O(3)-Cu(3)-N(9)	174.7(1)
O(4)-Cu(1)-Cl	99.0(1)	O(3)-Cu(3)-N(7)	94.4(1)
N(3)-Cu(1)-Cl	93.6(1)	N(9)-Cu(3)-N(7)	80.9(2)
N(1)-Cu(1)-Cl	118.2(1)	O(3)-Cu(3)-O(1)	94.1(1)
O(1)-Cu(1)-Cl	80.47(9)	N(9)-Cu(3)-O(1)	90.1(1)
O(2)-Cu(2)-N(6)	172.4(1)	N(7)-Cu(3)-O(1)	166.6(1)
O(2)-Cu(2)-O(1)	93.5(1)	O(1)-Cu(3)-Cl	74.28(4)
N(6)-Cu(2)-O(1)	90.8(1)	O(3)-Cu(3)-Cl	100.0(1)
O(2)-Cu(2)-N(4)	94.8(1)	N(7)-Cu(3)-Cl	114.3(1)
N(6)-Cu(2)-N(4)	80.4(1)	N(9)-Cu(3)-Cl	84.2(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	102.9(1)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	104.9(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	100.7(1)		

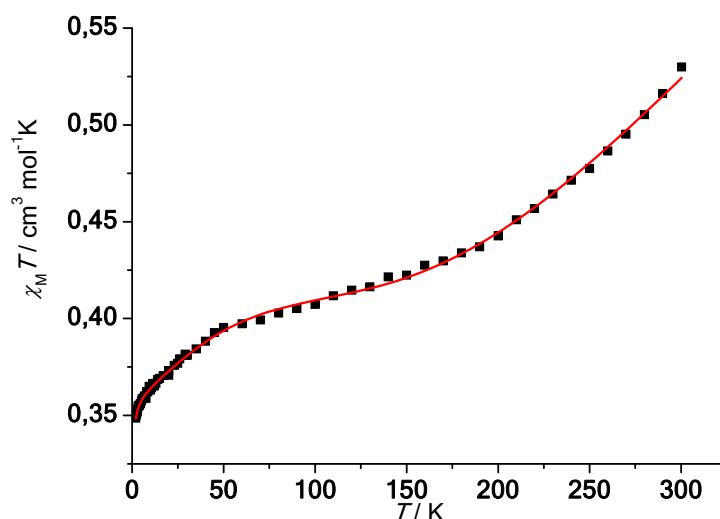
Aquest compost també pertany al grup de les 9-metal·locorones-3 inverses i també és relativament planar, amb una distància mitjana entre el pla i els àtoms de nitrogen i oxigen de 0.179 Å.



### Descripció de les propietats magnètiques.

Es va mesurar la susceptibilitat magnètica en front de la temperatura amb un resultat relativament semblant al compost **3** (Gràfic 3. 5). El valor de la susceptibilitat a temperatura ambient és de  $0.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , que és un valor bastant inferior al que donarien tres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  independents ( $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). En baixar la temperatura també ho fa el valor de  $\chi_M T$  fins a formar un "plateau" a  $0.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 80 K, a partir del qual  $\chi_M T$  segueix baixant fins a arribar a  $0.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.

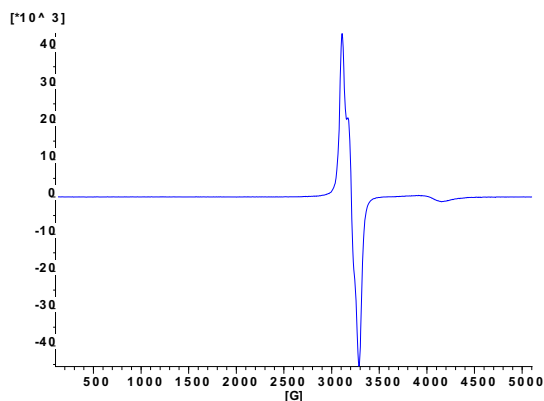
Les dades experimentals s'ajusten perfectament amb el mateix Hamiltonià que el compost anterior. Seguint aquest ajust s'obtenen els següents resultats finals :  $J = -586 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -491 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 94.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.16$ ,  $g_{\perp} = 2.09$ ,  $G_z = 29.2 \text{ cm}^{-1}$  i  $\theta = -0.07 \text{ K}$ .



Gràfic 3. 5 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost **5**.

El gràfic de magnetització mostra com la magnetització augmenta sense arribar a la saturació ( $0.88 \mu_B$  a 5 T), evidenciant l'acoblament antisimètric.

A la mesura d'EPR per a aquest sistema (Gràfic 3. 6) s'observa majoritàriament l'existència d'una banda entre 3000-3400 G ( $g_{\perp}^{\text{eff}} = 2.104$ ) que correspon a la del camp perpendicular. També s'observa una banda molt petita a camps més alts 4000-4300 G ( $g_{\perp}^{\text{eff}} = 1.655$ ) pertanyent a la banda perpendicular i que certifica l'existència d'interaccions antisimètriques. La banda paral·lela queda solapada dins de la banda intensa  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 2.104$ . En aquest cas  $g_{\perp}^{\text{eff}}$  calculada a partir de l'ajust de susceptibilitat dona un resultat superior a l'obtingut a la mesura d'EPR ( $g_{\perp}^{\text{eff}}(\text{calc}) = 1.84$ ,  $\rho = 0.88$ ).



Gràfic 3. 6 Espectre d'EPR del compost 5.

### 3.2.4. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{OH})]$ (6)

Aquesta estructura (Figura 3. 10) segueix la línia de les anteriors però en aquest cas un dels coures, el Cu(3), té geometria octaèdrica amb les posicions axials ocupades per un oxigen provinent d'un grup nitrat bidentat O(8) i un altre pertanyent a una molècula de metanol O(11) que corresponen a l'eix Jahn-Teller. Els Cu(1) i Cu(2) tenen geometria de piràmide de base quadrada distorsionada amb la posició apical ocupada per un oxigen provinent d'un grup nitrat monodentat O(5) i bidentat O(10). Es tracta d'un triangle gairebé equilàter ja que ni tan sols l'aresta unida pel pont nitrat és més curta que les altres. Les distàncies rellevants dins del *core* de la molècula es troben a la Taula 3. 6.

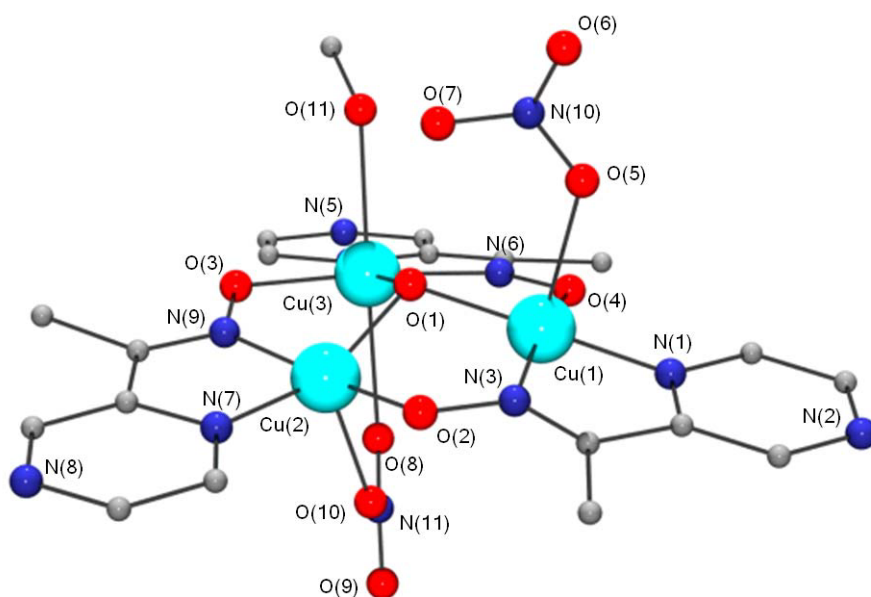


Figura 3. 10 Estructura molecular del compost 6.

Els ponts oxima (Cu-O-N-Cu) formen una superfície gairebé plana sobre el pla del triangle, amb uns angles de torsió de 13.2, 3.0 i 4.9° per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament. L'àtom d'oxigen O(1) es troba 0.633 Å per sobre del pla determinat pels àtoms metàl·lics. Els plans basals dels diferents coures formen angles amb el pla dels metalls de 24.9, 25.5 i 29.4° (amb 26.6° de mitjana).

**Taula 3. 6** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 6.

Cu(1)-O(1)	1.90(2)	Cu(2)-N(6)	1.88(2)
Cu(1)-O(4)	1.88(1)	Cu(2)-N(4)	1.91(1)
Cu(1)-O(5)	2.32(2)	Cu(3)-O(1)	1.93(2)
Cu(1)-N(3)	1.97(2)	Cu(3)-O(3)	1.93(2)
Cu(1)-N(9)	2.72(2)	Cu(3)-O(10)	2.42(2)
Cu(1)-N(1)	1.89(1)	Cu(3)-O(11)	2.35(2)
Cu(2)-O(1)	1.93(2)	Cu(3)-N(6)	2.68(2)
Cu(2)-O(2)	1.87(2)	Cu(3)-N(9)	2.00(2)
Cu(2)-O(8)	2.23(2)	Cu(3)-N(7)	1.92(1)
Cu(2)-N(3)	2.68(3)		
Cu(1)···Cu(2)	3.116(5)	Cu(2)-Cu(3)	3.123(5)
Cu(1)···Cu(3)	3.167(5)		
O(1)-Cu(1)-O(4)	95.8(7)	O(8)-Cu(2)-N(4)	105.5(6)
O(1)-Cu(1)-O(5)	87.3(6)	N(3)-Cu(2)-N(6)	158.2(8)
O(1)-Cu(1)-N(3)	89.6(8)	N(3)-Cu(2)-N(4)	118.1(6)
O(1)-Cu(1)-N(9)	71.7(7)	N(6)-Cu(2)-N(4)	83.4(7)
O(1)-Cu(1)-N(1)	169.4(7)	O(1)-Cu(3)-O(3)	92.6(7)
O(4)-Cu(1)-O(5)	97.8(6)	O(1)-Cu(3)-O(10)	94.4(6)
O(4)-Cu(1)-N(3)	167.9(8)	O(1)-Cu(3)-O(11)	89.6(7)
O(4)-Cu(1)-N(9)	25.1(7)	O(1)-Cu(3)-N(6)	67.8(6)
O(4)-Cu(1)-N(1)	94.4(7)	O(1)-Cu(3)-N(9)	90.2(8)
O(5)-Cu(1)-N(3)	93.4(8)	O(1)-Cu(3)-N(7)	169.9(7)
O(5)-Cu(1)-N(9)	103.2(6)	O(3)-Cu(3)-O(10)	91.1(7)
O(5)-Cu(1)-N(1)	88.3(6)	O(3)-Cu(3)-O(11)	91.3(7)
N(3)-Cu(1)-N(9)	154.1(8)	O(3)-Cu(3)-N(6)	27.4(6)
N(3)-Cu(1)-N(1)	81.0(8)	O(3)-Cu(3)-N(9)	174.4(8)
N(9)-Cu(1)-N(1)	118.8(6)	O(3)-Cu(3)-N(7)	97.4(7)
O(1)-Cu(2)-O(2)	94.6(7)	O(10)-Cu(3)-O(11)	175.3(7)
O(1)-Cu(2)-O(8)	95.4(7)	O(10)-Cu(3)-N(6)	82.0(6)
O(1)-Cu(2)-N(3)	70.5(7)	O(10)-Cu(3)-N(9)	83.9(8)
O(1)-Cu(2)-N(6)	88.1(8)	O(10)-Cu(3)-N(7)	85.6(6)

O(1)-Cu(2)-N(4)	158.3(6)	O(11)-Cu(3)-N(6)	101.9(7)
O(2)-Cu(2)-O(8)	92.0(7)	O(11)-Cu(3)-N(9)	93.6(8)
O(2)-Cu(2)-N(3)	27.6(7)	O(11)-Cu(3)-N(7)	90.1(7)
O(2)-Cu(2)-N(6)	169.9(8)	N(6)-Cu(3)-N(9)	152.7(8)
O(2)-Cu(2)-N(4)	90.7(6)	N(6)-Cu(3)-N(7)	122.1(6)
O(8)-Cu(2)-N(3)	81.2(7)	N(9)-Cu(3)-N(7)	79.7(8)
O(8)-Cu(2)-N(6)	97.5(7)		
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	109.0(8)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	108.3(8)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	111.7(8)		

Existeix un pont d'hidrogen entre l'oxigen O(7) pertanyent al nitrat monocoordinat i l'O(1) central a una distància de 2.607 Å.

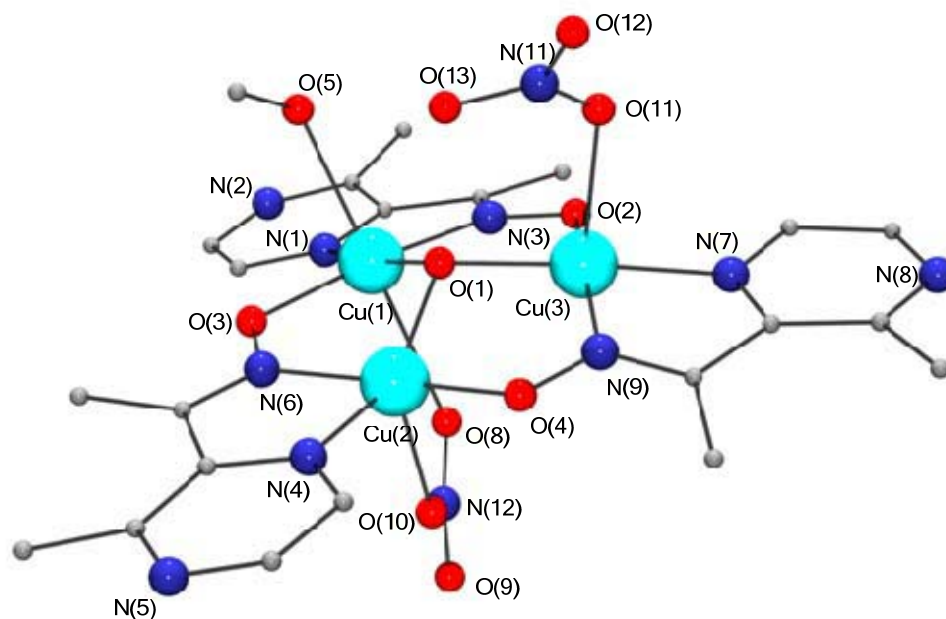
#### Descripció de les propietats magnètiques.

Va ser impossible tornar a sintetitzar aquest compost, ja que, en tornar a repetir la reacció, sempre s'obtenia el compost **10**. És per aquest motiu que no s'han pogut realitzar mesures de susceptibilitat magnètica. De qualsevol manera, és d'esperar que aquestes siguin equivalents a les dels compostos anteriors.

#### 3.2.4. Compost $[\text{Cu}_3(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{OH})]$ (**7**)

L'estructura és quasi igual que l'anterior ja que la presència del grup 3-Me sobre l'anell aromàtic no genera cap canvi estructural significatiu. La descripció estructural serà, doncs la mateixa i les distàncies i els angles d'enllaç seran també similars, com es pot veure a la Figura 3. 11 i a la Taula 3. 7.

Els angles de torsió a les arestes del triangle són també molt similars als del compost anterior 2.8, 11.8 i 4.1° per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament. La distància entre el pla del triangle i l'oxigen central és de 0.610 Å. Els angles que formen els plans bassals dels diferents coures amb el pla dels metalls són 26.0, 26.4 i 20.4° (24.3° de mitjana).


**Figura 3. 11** Estructura molecular del compost **7**.

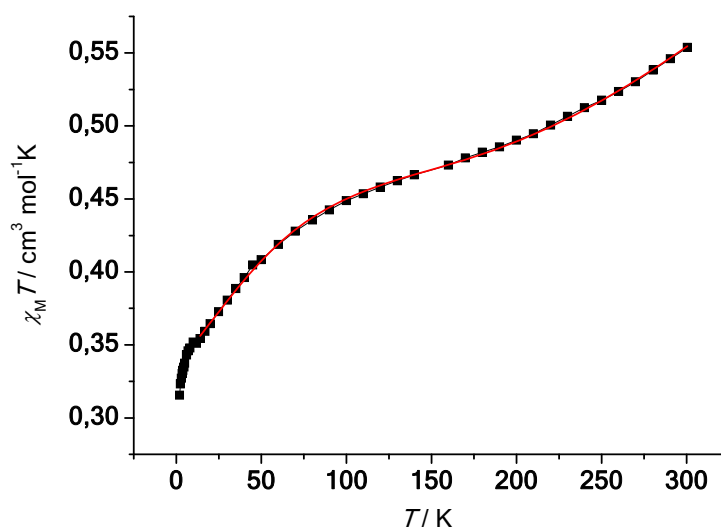
**Taula 3. 7** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **7**.

Cu(1)-O(1)	1.932(2)	Cu(2)-O(10)	2.272(2)
Cu(1)-O(3)	1.962(2)	Cu(2)-N(6)	1.963(3)
Cu(1)-O(5)	2.344(3)	Cu(2)-N(9)	2.730(3)
Cu(1)-O(8)	2.515(3)	Cu(3)-O(1)	1.943(2)
Cu(1)-N(3)	1.982(2)	Cu(3)-O(2)	1.946(3)
Cu(1)-N(1)	1.963(2)	Cu(3)-O(11)	2.337(2)
Cu(2)-O(1)	1.959(2)	Cu(3)-N(7)	1.980(3)
Cu(2)-O(4)	1.909(2)	Cu(3)-N(9)	1.973(3)
Cu(1)···Cu(2)	3.163(1)	Cu(2)···Cu(3)	3.203(1)
Cu(1)···Cu(3)	3.227(1)		
O(8)-Cu(1)-O(1)	86.75(7)	N(6)-Cu(2)-O(1)	89.78(9)
O(5)-Cu(1)-N(1)	86.48(1)	O(1)-Cu(2)-N(4)	153.74(9)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.33(1)	O(11)-Cu(3)-N(7)	87.85(9)
O(1)-Cu(1)-N(3)	90.62(9)	N(7)-Cu(3)-N(9)	80.21(1)
O(10)-Cu(2)-N(4)	98.99(9)	O(2)-Cu(3)-N(7)	95.87(9)
N(4)-Cu(2)-N(6)	80.56(1)	O(2)-Cu(3)-N(9)	165.46(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	108.74(9)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	110.37(9)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	112.76(9)		

Com en els casos anteriors, en aquest compost també existeix un pont d'hidrogen entre l'oxigen O(13) del nitrat monocoordinat i l'O(1) central a una distància de 2.649 Å.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Les mesures de susceptibilitat segueixen la tendència dels compostos triangulars de coure (Gràfic 3. 7). El valor de la susceptibilitat a temperatura ambient és de  $0.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , que és un valor molt inferior al que donarien tres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  independents ( $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Les interaccions entre els metalls són antiferromagnètiques de manera que el valor de  $\chi_M T$  decreix fins a arribar a  $0.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. L'ajust de les dades experimentals s'ha pogut dur a terme en un interval de temperatures de 14 a 300 K, amb el Hamiltonià habitual per a compostos triangulars de coure amb interaccions antisimètriques. Els resultats obtinguts són els següents;  $J = -768 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 78.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.3$ ,  $g_{\perp} = 2.13$ ,  $g_z = 39.0 \text{ cm}^{-1}$  i  $\theta = -0.04 \text{ K}$ .

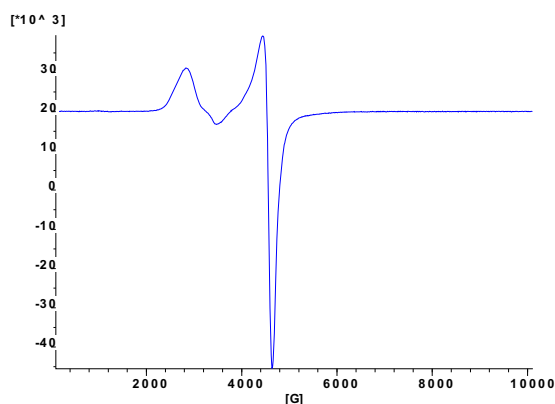


Gràfic 3. 7 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 7.

Els valors de magnetització augmenten constantment fins a arribar a  $0.84 \mu_B$ , valor molt allunyat de l'esperat per a  $S = 1/2$ .

Com en tots els compostos triangulars de coure, també s'han fet mesures d'EPR a una mostra en pols enregistrada a 4 K (Gràfic 3. 8). La banda que es troba a camps més baixos és menys intensa que la que es troba a camps més alts. La banda que correspon al camp paral·lel es troba a una  $g_{\text{eff}}^{\parallel} = 2.17$ . La banda del camp

perpendicular dóna una  $g_{eff}^{\perp} = 1.48$  entre 3500-5200 G, relativament inferior al calculat a partir de la susceptibilitat  $g_{eff}^{\perp}(cal) = 1.61$  ( $\rho = 0.76$ ).



Gràfic 3. 8 Espectre d'EPR de la compost 7.

### 3.2.5. Compost $[Cu_3(pyC(Me)NO)_3(ClO_4)(OH)]ClO_4$ (8)

Aquest compost varia tant en el lligand emprat (pyC(Me)NOH), com en el contraanió ( $ClO_4^-$ ) (Figura 3. 12). Tot i que el lligand afavoriria estructures molt similars a les discutides anteriorment, el contraanió força una estructura lleugerament diferent respecte als altres compostos triangulars de coure. Aquest, és l'únic dels casos en que el contraanió coordina axialment els tres coures per una de les cares, amb un mode de coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  (o 3.111). Els Cu(1, 3) tenen una coordinació de piràmide de base quadrada distorsionada ( $N_2O_3$ ), mentre que el Cu(2) té coordinació octaèdrica ( $N_2O_4$ ). Per al Cu(2), les posicions axials, que corresponen a les de l'eix Jahn-Teller, les ocupen el perclorat tricoordinat i un altre perclorat monocoordinat.

El fet que els tres coures es coordinin a un mateix lligand pont, fa que les distàncies entre ells siguin molt similars (veure Taula 3. 8). Els angles de torsió dels ponts oxima són també molt semblants entre ells, essent 10.8, 11.2 i 9.7° per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament.

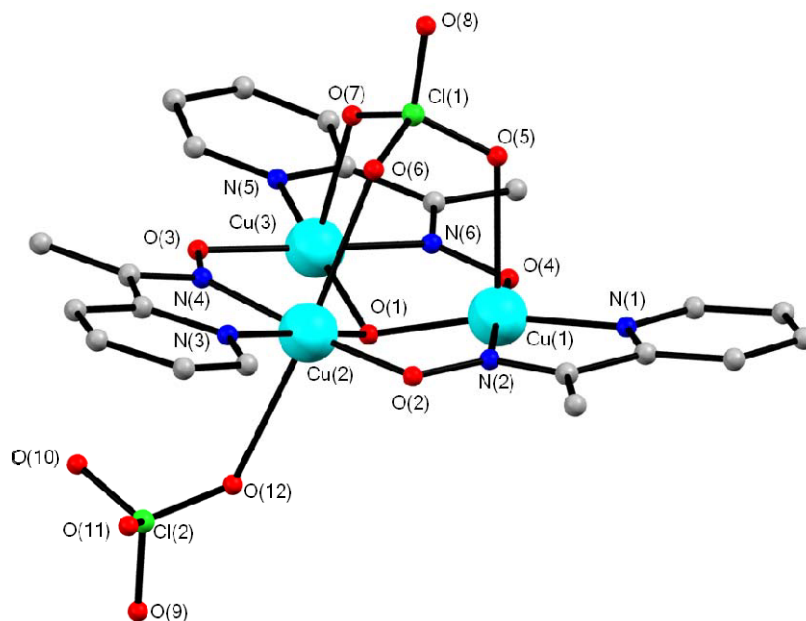


Figura 3. 12 Estructura molecular del compost 8.

L'àtom d'oxigen O(1) es troba 0.574 Å per sobre del pla. Si ens fixem en la inclinació dels plans bassals dels coures amb el pla metàl·lic, veiem que formen uns angles de 22.9, 24.5 i 20.9° (22.8° de mitjana).

Taula 3. 8 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 8.

Cu(1)-O(1)	1.944(3)	Cu(2)-O(12)	2.705(4)
Cu(1)-O(4)	1.936(3)	Cu(2)-N(3)	1.961(4)
Cu(1)-O(5)	2.455(4)	Cu(2)-N(4)	1.972(3)
Cu(1)-N(1)	1.956(3)	Cu(3)-O(1)	1.955(3)
Cu(1)-N(2)	1.971(4)	Cu(3)-O(3)	1.926(3)
Cu(1)-O(1)	1.939(3)	Cu(3)-O(7)	2.401(4)
Cu(2)-O(2)	1.931(3)	Cu(3)-N(5)	1.964(3)
Cu(2)-O(6)	2.653(4)	Cu(3)-N(6)	1.969(4)
Cu(1)···Cu(2)	3.2305(8)	Cu(2)···Cu(3)	3.2181(3)
Cu(1)···Cu(3)	3.2133(8)		
O(5)-Cu(1)-O(1)	98.65(1)	N(4)-Cu(2)-O(2)	174.41(1)
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.70(1)	O(12)-Cu(2)-N(3)	90.21(1)
O(4)-Cu(1)-N(1)	96.90(1)	O(7)-Cu(3)-N(5)	93.54(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	165.89(1)	N(5)-Cu(3)-N(6)	81.40(1)
O(6)-Cu(2)-N(3)	95.82(1)	O(3)-Cu(3)-N(5)	95.59(1)
N(3)-Cu(2)-N(4)	81.90(1)	O(3)-Cu(3)-N(6)	176.88(1)
O(2)-Cu(2)-N(3)	95.53(1)		

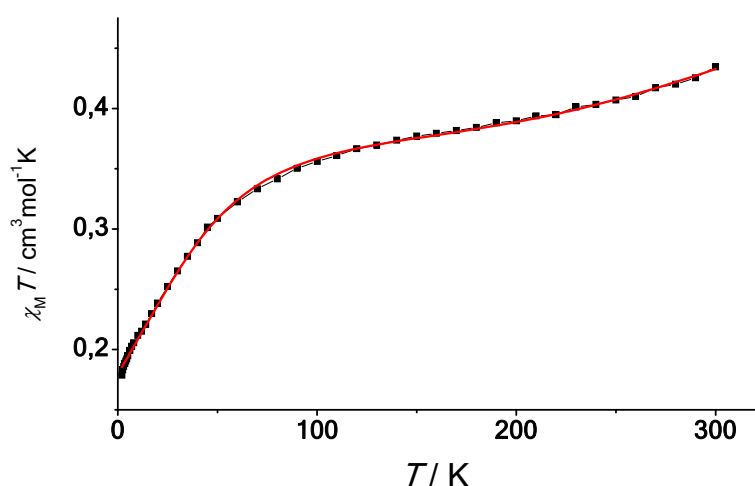


Cu(1)-O(1)-Cu(2)	112.6(1)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	111.5(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	111.0(1)		

### Descripció de les propietats magnètiques.

Com es pot veure al Gràfic 3. 9, el valor de la susceptibilitat a temperatura ambient és de  $0.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , un valor molt inferior al que donarien tres  $\text{Cu}^{\text{II}}$  independents ( $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ).  $\chi_M T$  decreix fins a arribar a  $0.18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K, degut a interaccions antiferromagnètiques entre els coures.

L'ajust de les dades experimentals de la mesura de susceptibilitat magnètica es va realitzar segons el model de triangles de coure amb interaccions antisimètriques emprat en els compostos anteriors.



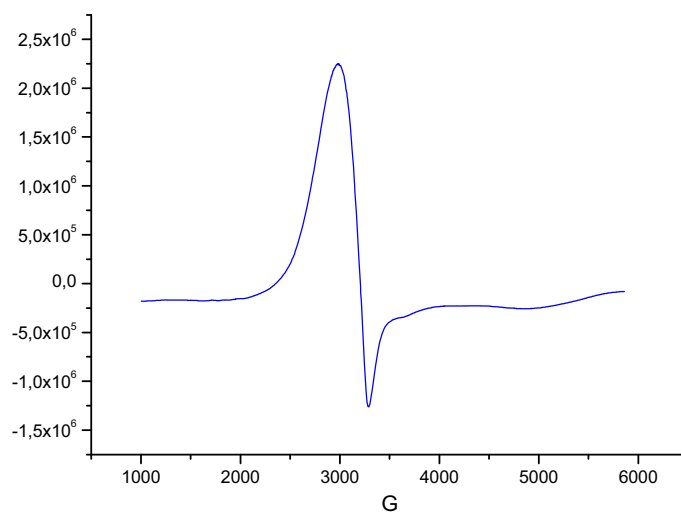
**Gràfic 3. 9** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 8.

Els resultats obtinguts són els següents;  $J = -725 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -693 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 31.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.24$ ,  $g_{\perp} = 1.93$ ,  $G_{z\neq} = 55.5 \text{ cm}^{-1}$ .

La magnetització augmenta constantment fins a arribar a  $0.53 \mu_B$ , valor molt allunyat de l'esperat per a  $S = 1/2$ .

En la mesura d'EPR (Gràfic 3.10) s'observa com existeix una banda paral·lela (a camps baixos) però no es pot determinar el valor de  $g_{\parallel}$  ja que la banda queda solapada sota la perpendicular (que és clarament més ampla). Observem la presència de dues bandes perpendiculars, una primera a camps més baixos i molta intensitat amb un

valor de  $g_{\perp} \approx 2.10$  i un altra banda, poc intensa, a  $g_{\perp} \approx 1.88$ . Es tracta d'un valor molt allunyat del calculat  $g_{\perp}^{L}(\text{calc}) = 0.61$  amb  $\rho = 0.32$ .



**Gràfic 3.10** Espectre d'EPR del compost **8**.

### 3.3. Compostos hexanuclears de coure

S'han obtingut dos compostos hexanuclears de coure. En tots dos casos es tracta de dos dímers de triangles de coure units mitjançant ponts aniònics.

#### 3.3.1. Compost $[\text{Cu}_6(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{Cl})_3(\text{OMe})_2]\text{Cl}$ (**9**)

Consta de dos triangles de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  seguint l'estructura del compost **5** units mitjançant un enllaç clorur pont (Figura 3. 13). Els tres coures formen un triangle isòsceles amb unes distàncies de 3.168 Å  $\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)$ , 3.064 Å  $\text{Cu}(2)\text{-Cu}(3)$  i de 3.185 Å  $\text{Cu}(3)\text{-Cu}(1)$  i uns angles de 105.7°  $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)\text{-Cu}(2)$ , 99.3°  $\text{Cu}(2)\text{-O}(1)\text{-Cu}(3)$  i 107.3°  $\text{Cu}(3)\text{-O}(1)\text{-Cu}(1)$ . La distància més curta correspon als coures units pel pont clorur. L'oxigen central del triangle pertany a un grup metoxi i es troba molt desplaçat respecte al pla que formen els coures (0.821 Å). És una distància comparable a la del compost **5**, ja que en tots dos casos hi ha un clorur coordinant dos coures a la cara oposada del triangle.

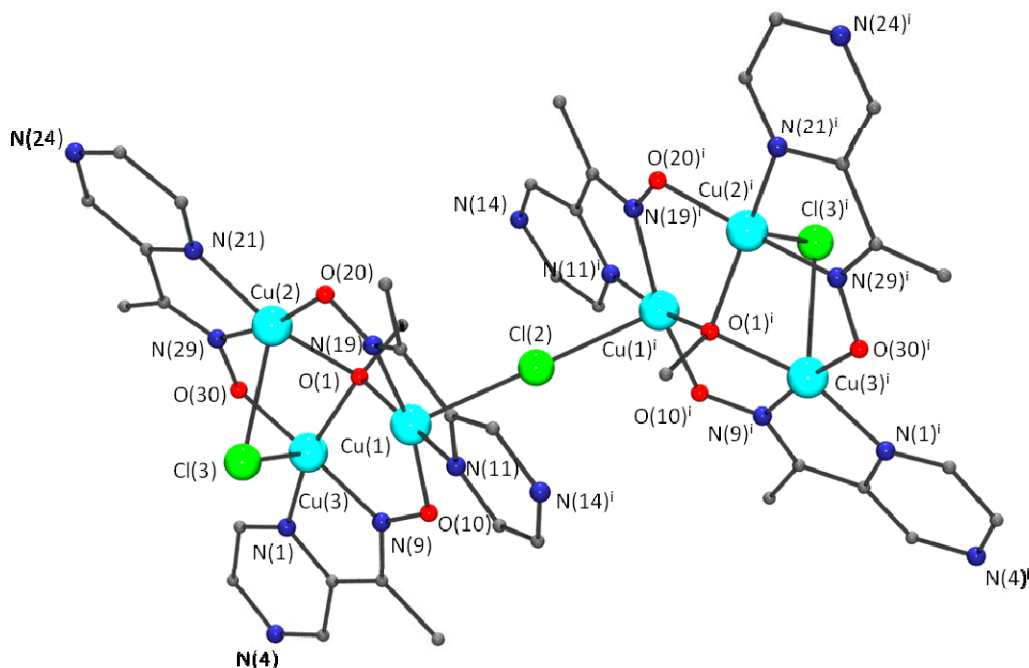


Figura 3. 13 Estructura molecular del compost 9.

La geometria de coordinació dels coures és de piràmide de base quadrada distorsionada ( $N_2O_2+Cl$ ) per a tots ells. En tots els casos els clorurs ocupen les posicions apicals. El Cl(3) força un angle  $Cu(2)-O(1)-Cu(3)$  de  $99.3^\circ$ , lleugerament inferior al del compost trinuclear 5, on també hi ha un pont clorur entre dos dels coures. Totes les distàncies dins de l'esfera de coordinació dels coures es troben a la Taula 3. 9. La disposició dels ponts oxima en aquest cas també és relativament planar amb uns angles de torsió de  $22.0$ ,  $11.4$  i  $5.8^\circ$ . Els angles que formen els plans bassals dels coures són  $33.9$ ,  $34.0$  i  $34.1^\circ$  ( $34.0^\circ$  de mitjana).

Taula 3. 9 Distàncies (Å) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost 9.

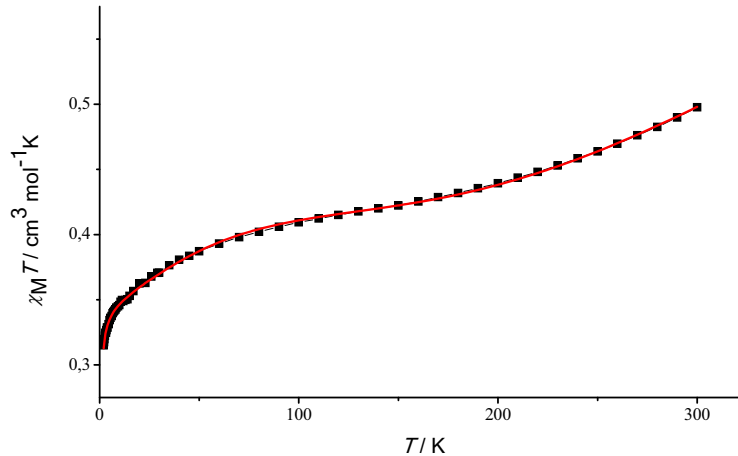
Cu(1)-O(10)	1.95(1)	Cu(2)-O(1)	2.02(1)
Cu(1)-O(1)	1.96(1)	Cu(2)-Cl(3)	2.598(5)
Cu(1)-N(11)	1.99(1)	Cu(3)-O(30)	1.91(1)
Cu(1)-N(19)	2.03(1)	Cu(3)-N(9)	1.95(1)
Cu(1)-Cl(2)	2.534(3)	Cu(3)-O(1)	2.00(1)
Cu(2)-N(20)	1.91(1)	Cu(3)-N(1)	2.00(1)
Cu(2)-N(29)	1.98(1)	Cu(3)-Cl(3)	2.704(5)
Cu(2)-O(21)	2.00(1)		
Cu(1)···Cu(2)	3.168(3)	Cu(2)···Cu(3)	3.064(3)

Cu(1)···Cu(3)	3.185(3)		
O(10)-Cu(1)-O(1)	94.4(5)	O(20)-Cu(2)-N(21)	93.4(5)
O(10)-Cu(1)-N(11)	93.5(5)	N(29)-Cu(2)-N(21)	78.9(6)
O(1)-Cu(1)-N(11)	171.0(5)	O(20)-Cu(2)-O(1)	93.4(5)
O(10)-Cu(1)-N(19)	166.0(6)	N(29)-Cu(2)-O(1)	91.7(5)
O(1)-Cu(1)-N(19)	89.8(5)	N(21)-Cu(2)-O(1)	159.1(5)
N(11)-Cu(1)-N(19)	81.5(6)	O(20)-Cu(2)-Cl(3)	100.8(4)
O(10)-Cu(1)-Cl(2)	96.6(4)	N(29)-Cu(2)-Cl(3)	88.7(4)
O(1)-Cu(1)-Cl(2)	98.5(4)	N(21)-Cu(2)-Cl(3)	118.9(5)
N(11)-Cu(1)-Cl(2)	84.8(4)	O(1)-Cu(2)-Cl(3)	79.1(4)
N(19)-Cu(1)-Cl(2)	95.9(4)	O(30)-Cu(3)-N(9)	173.6(5)
O(20)-Cu(2)-N(29)	169.9(6)	O(30)-Cu(3)-O(1)	94.6(5)
N(9)-Cu(3)-O(1)	89.9(5)	O(30)-Cu(3)-Cl(3)	94.0(4)
O(30)-Cu(3)-N(1)	93.4(5)	N(9)-Cu(3)-Cl(3)	91.5(4)
N(9)-Cu(3)-N(1)	81.0(6)	O(1)-Cu(3)-Cl(3)	76.9(4)
O(1)-Cu(3)-N(1)	162.6(6)	N(1)-Cu(3)-Cl(3)	117.9(5)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	105.7(5)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	99.3(5)
Cu(3)-O(1)-Cu(1)	107.3(5)		

### Descripció de les propietats magnètiques.

El comportament magnètic és equiparable al dels triangles aïllats de coure (Gràfic 3. 11). En aquest compost també cal tenir en compte, doncs, l'existència d'interaccions antisimètriques. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $1.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  i és molt inferior al valor de sis coures a temperatura ambient ( $2.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). El valor de  $\chi_M T$  disminueix fins a arribar a  $0.62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.

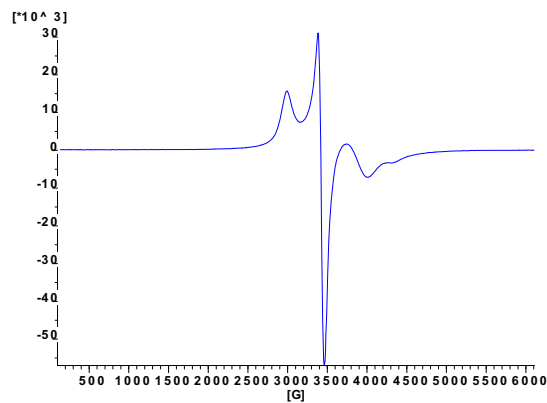
Els resultats de l'ajust són els següents:  $J = -677 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -574 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 103 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.24$ ,  $g_{\perp} = 2.09$ ,  $g_{Z\neq} = 39.8 \text{ cm}^{-1}$  i  $\theta = -0.21 \text{ K}$ .



**Gràfic 3. 11** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 9.

Els valors de magnetització no arriben en cap moment a la saturació ( $1.62 \mu_B$ ).

A la mesura d'EPR (Gràfic 3. 12) es pot veure com dues bandes es troben superposades dins del rang 2700-5000 G. Integrant les bandes s'aconsegueix observar que una d'elles pertany a la  $g$  paral·lela amb un valor de  $g_{\parallel} = 2.18$ , mentre que l'altra correspon a la  $g$  perpendicular situada a camps més baixos  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 1.98$ . El valor que correspon a camp més alt és igual a 1.77, lleugerament superior a la calculada  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 1.73$  ( $\rho = 0.83$ ).



**Gràfic 3. 12** Espectre d'EPR del compost 9.

### 3.3.2. Compost $[\text{Cu}_6(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{Cl})_3(\text{OMe})_2]\text{BF}_4$ (10)

Aquest compost té la mateixa estructura que el compost 9, tenint en aquest cas  $\text{BF}_4^-$  com a anió (Figura 3. 14). La única diferència estructural és que l'angle  $\text{Cu}(1)\text{-Cl}(2)\text{-Cu}(1)^i$  és més petit ( $161.06^\circ$ ).

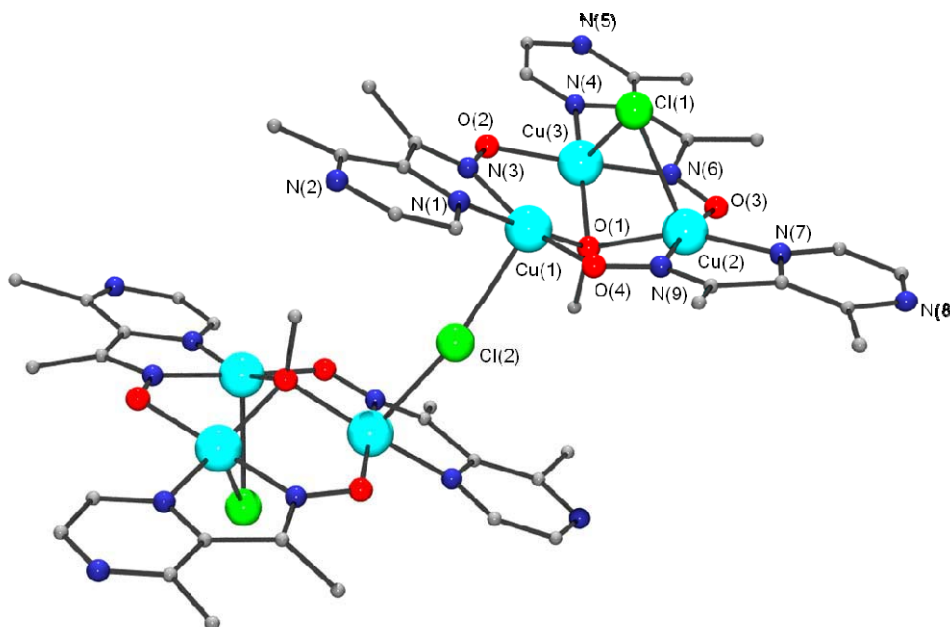


Figura 3. 14 Estructura molecular del compost 10.

Les distàncies i angles d'enllaç més rellevants es troben a la Taula 3. 10. En aquest cas, els angles de torsió són encara més petits que en el cas del compost 9 ( $0.6$ ,  $9.7$  i  $11.3^\circ$ ) i la distància de l'O(1) al pla format pels tres coures és de  $0.888 \text{ \AA}$ . L'angle  $\text{Cu}(3)\text{-O}(1)\text{-Cu}(2)$  serà encara més petit que per al compost 9, amb un valor de  $97.1^\circ$ . Els angles que formen els plans bassals dels coures són  $33.9$ ,  $34.0$  i  $34.1^\circ$  ( $34.0^\circ$  de mitjana).

Taula 3. 10 Distàncies ( $\text{\AA}$ ) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost 10.

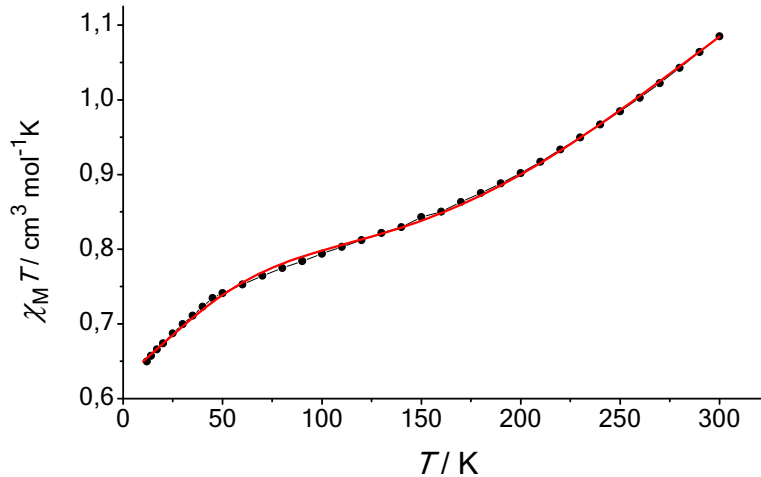
$\text{Cu}(1)\text{-O}(4)$	1.897(4)	$\text{Cu}(2)\text{-O}(1)$	2.010(5)
$\text{Cu}(1)\text{-N}(1)$	1.941(5)	$\text{Cu}(2)\text{-Cl}(1)$	2.586(2)
$\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$	1.982(4)	$\text{Cu}(3)\text{-N}(6)$	1.926(5)
$\text{Cu}(1)\text{-N}(3)$	1.992(5)	$\text{Cu}(3)\text{-O}(2)$	1.927(5)
$\text{Cu}(1)\text{-Cl}(2)$	2.644(1)	$\text{Cu}(3)\text{-N}(4)$	2.001(5)
$\text{Cu}(2)\text{-N}(9)$	1.956(5)	$\text{Cu}(3)\text{-O}(1)$	2.032(5)
$\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$	1.960(4)	$\text{Cu}(3)\text{-Cl}(1)$	2.653(2)
$\text{Cu}(2)\text{-N}(7)$	1.995(5)		

Cu(1)···Cu(2)	3.162(1)	Cu(2)···Cu(3)	3.030(1)
Cu(1)···Cu(3)	3.156(1)		
O(4)-Cu(1)-N(1)	94.5(2)	N(7)-Cu(2)-O(1)	158.4(2)
O(4)-Cu(1)-O(1)	93.7(2)	N(9)-Cu(2)-Cl(1)	92.7(1)
N(1)-Cu(1)-O(1)	171.7(2)	O(3)-Cu(2)-Cl(1)	93.9(1)
O(4)-Cu(1)-N(3)	164.7(2)	N(7)-Cu(2)-Cl(1)	118.4(1)
N(1)-Cu(1)-N(3)	79.2(2)	O(1)-Cu(2)-Cl(1)	80.9(1)
O(1)-Cu(1)-N(3)	92.5(2)	N(6)-Cu(3)-O(2)	173.8(2)
O(4)-Cu(1)-Cl(2)	95.4(1)	N(6)-Cu(3)-N(4)	82.5(2)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	85.6(1)	O(2)-Cu(3)-N(4)	91.3(2)
O(1)-Cu(1)-Cl(2)	95.2(1)	N(6)-Cu(3)-O(1)	90.5(2)
N(3)-Cu(1)-Cl(2)	98.0(2)	O(2)-Cu(3)-O(1)	95.1(2)
N(9)-Cu(2)-O(3)	173.0(2)	N(4)-Cu(3)-O(1)	161.1(2)
N(9)-Cu(2)-N(7)	80.0(2)	N(6)-Cu(3)-Cl(1)	86.8(2)
O(3)-Cu(2)-N(7)	94.7(2)	O(2)-Cu(3)-Cl(1)	97.0(1)
N(9)-Cu(2)-O(1)	90.1(2)	N(4)-Cu(3)-Cl(1)	118.1(2)
O(3)-Cu(2)-O(1)	93.3(2)	O(1)-Cu(3)-Cl(1)	78.8(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	104.7(2)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	97.1(2)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	103.7(2)		

### Descripció de les propietats magnètiques.

Com és d'esperar, la mesura de magnetisme és anàloga a l'obtinguda per al compost **9**. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $1.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (inferior a l'esperat per a sis  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aïllats) i disminueix fins a arribar a  $0.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (Gràfic 3. 13).

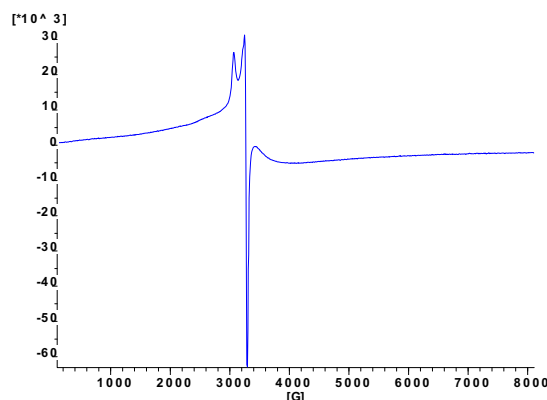
El millor resultat que s'ha pogut obtenir a partir de l'ajust de les dades experimentals és:  $J = -550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -452 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 97.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.18$ ,  $g_{\perp} = 2.09$ ,  $g_{z\neq} = 45.6 \text{ cm}^{-1}$ . Es tracta de valors relativament semblants als del compost **9**, cosa que ja era d'esperar degut a la seva similaritat estructural.



**Gràfic 3. 13** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 10.

Com en el cas anterior els valors de magnetització no arriben mai a la saturació assolint un màxim de  $1.57 \mu_B$  a 5 T.

La mesura d'EPR a 60 K mostra dos senyals molt propers l'un de l'altre (Gràfic 3. 14). En fer la mesura a temperatures més baixes, el senyal provinent de la  $g_{\parallel}$  queda amagat sota el senyal (molt més intens) de la  $g_{\perp}$ . Obtenim els valors per les dues g integrant les bandes a la mesura d'EPR, donant com a resultat que la  $g_{eff}^{\perp} = 2.07$  i  $1.96$  mentre que la  $g_{\parallel}$  seguirà amagada sota la banda perpendicular de camp més baix. En aquest cas la calculada té un valor substancialment baix en comparació amb l'experimental ( $g_{eff}^{\perp} = 1.63$ ,  $\rho = 0.78$ ).



**Gràfic 3. 14** Espectre d'EPR del compost 10.



### 3.3.3. Compost $[\text{Cu}_6(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (11)

Es tracta de dos triangles de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  similars als dels compostos **6** i **7** units mitjançant dos ponts nitrat que coordinen dos coures de cada triangle ocupant posicions axials (Figura 3. 15). Un altre grup nitrat es situa a la cara exterior dels triangles tot fent de pont entre dos coures dins de cada triangle i ocupant a la vegada posicions axials dins de l'esfera de coordinació corresponent. El fet de que existeixin dos ponts unint els triangles fa que la coordinació del Cu(2) variï i passi de ser de piràmide de base quadrada a octaèdrica ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Els altres continuen pentacoordinats ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ). Les distàncies entre els coures dins del triangle són 3.165 Å Cu(1)-Cu(2), 3.284 Å Cu(2)-Cu(3), 3.280 Å Cu(3)-Cu(1) amb uns angles de 106.6° Cu(1)-O(1)-Cu(2), 112.9° Cu(2)-O(1)-Cu(3) i 113.5° Cu(3)-O(1)-Cu(1).

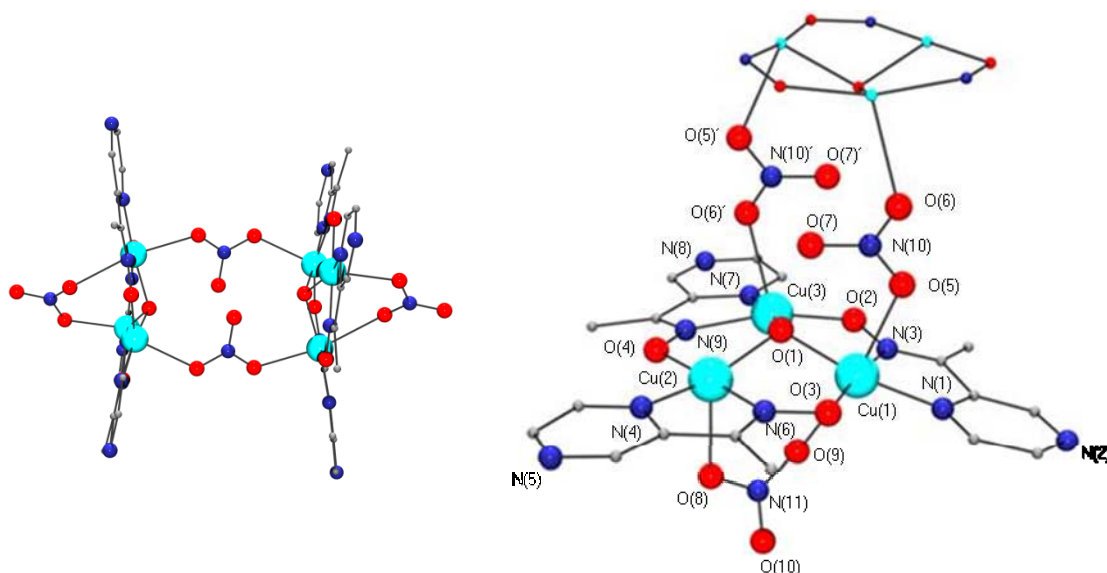


Figura 3. 15 Estructura molecular del compost **11**.

L'oxigen situat al centre del triangle es troba 0.605 Å desplaçat per sobre del pla del triangle. Tota la informació sobre l'esfera de coordinació dels coures es mostra a la Taula 3. 11. Existeix un pont d'hidrogen entre l'O(1) i l'O(5) amb una distància de 2.673 Å. Els angles de torsió dels ponts oxima són 3.78, 12.62 i 8.86° per a  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  respectivament i els angles que formen els plans bassals dels coures són 26.64, 25.32 i 18.06° (23.34° de mitjana).

Taula 3. 11 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **11**.

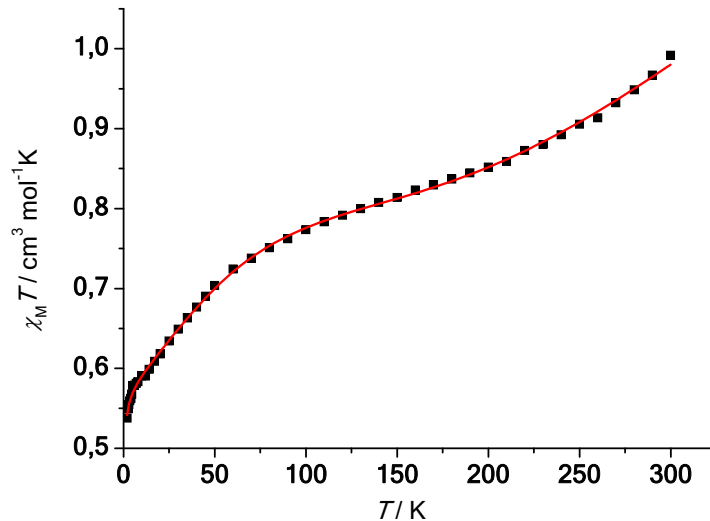
Cu(1)-O(1)	1.965(3)	Cu(2)-N(6)	1.995(4)
Cu(1)-O(3)	1.967(4)	Cu(2)-N(4)	2.026(4)
Cu(1)-N(1)	1.976(4)	Cu(2)-O(8)	2.256(5)

Cu(1)-N(3)	2.046(4)	Cu(3)-O(2)	1.911(4)
Cu(1)-O(5)	2.368(4)	Cu(3)-O(1)	1.958(3)
Cu(1)-O(9)	2.513(7)	Cu(3)-N(9)	1.989(4)
Cu(2)-O(4)	1.952(4)	Cu(3)-N(7)	2.023(4)
Cu(2)-O(1)	1.984(3)	Cu(3)-O(6) <sup>i</sup>	2.345(5)
Cu(1)···Cu(2)	3.165(2)	Cu(2)···Cu(3)	3.284(2)
Cu(1)···Cu(3)	3.280(2)		
O(1)-Cu(1)-O(3)	95.9(1)	N(6)-Cu(2)-N(4)	79.4(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)	168.5(2)	O(4)-Cu(2)-O(8)	94.2(2)
O(3)-Cu(1)-N(1)	94.4(2)	O(1)-Cu(2)-O(8)	113.1(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)	87.8(2)	N(6)-Cu(2)-O(8)	86.8(2)
O(3)-Cu(1)-N(3)	173.8(2)	N(4)-Cu(2)-O(8)	87.3(2)
N(1)-Cu(1)-N(3)	82.5(2)	O(2)-Cu(3)-O(1)	95.4(2)
O(1)-Cu(1)-O(5)	90.8(2)	O(1)-Cu(3)-N(9)	163.3(2)
O(3)-Cu(1)-O(5)	94.0(2)	O(2)-Cu(3)-N(7)	89.6(1)
N(1)-Cu(1)-O(5)	83.3(2)	O(1)-Cu(3)-N(7)	94.3(2)
N(3)-Cu(1)-O(5)	91.0(2)	O(1)-Cu(3)-N(7)	170.3(2)
O(4)-Cu(2)-O(1)	92.9(1)	N(9)-Cu(3)-N(7)	81.4(2)
O(4)-Cu(2)-N(6)	176(2)	O(2)-Cu(3)-O(6) <sup>i</sup>	109.5(2)
O(1)-Cu(2)-N(6)	90.4(2)	O(1)-Cu(3)-O(6) <sup>i</sup>	94.7(2)
O(4)-Cu(2)-N(4)	96.7(2)	N(9)-Cu(3)-O(6) <sup>i</sup>	86.0(2)
O(1)-Cu(2)-N(4)	156.8(2)	N(7)-Cu(3)-O(6) <sup>i</sup>	81.1(2)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	106.5(1)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	112.9(1)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	113.5(1)		

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Presenta el mateix comportament magnètic que el compost anterior (Gràfic 3. 15). En aquest sistema el valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $0.99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  i decreix, fent una corba semblant a la dels compostos anteriors, fins a arribar a  $0.54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.

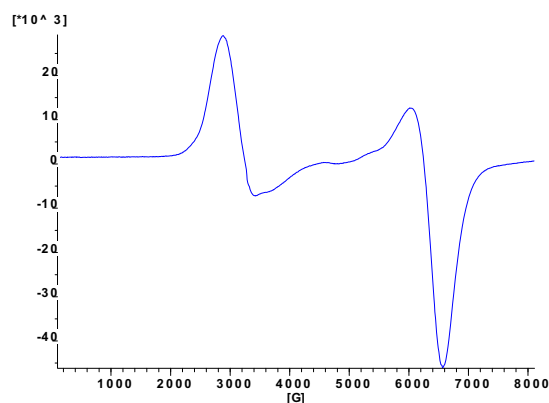


**Gràfic 3. 15** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 11.

En aquest cas, s'ha realitzat l'ajust de les dades de magnetisme de 7-300K, obtenint com a resultats:  $J = -657 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -563 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 93.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{||} = 2.18$ ,  $g_{\perp} = 2.08$ ,  $G_{z\#} = 54.5 \text{ cm}^{-1}$ .

El valor màxim al que s'arriba en la mesura de magnetització és de  $1.30 \mu_B$ , sense arribar al valor de saturació.

Es van realitzar mesures d'EPR de la mostra en pols a 4 K, obtenint bandes que ens permeten comprovar que dins del triangle es donen interaccions antisimètriques (Gràfic 3. 16). La banda paral·lela queda amagada sota la banda perpendicular de camps baixos, que es situa a  $g_{\perp}^{eff} = 2.08$ . A camps més alts s'observa una segona banda corresponent a una  $g_{\perp}^{eff}$  amb un valor de 1.08, molt petit per a aquest tipus de compostos. La  $g_{\perp}^{eff}$  calculada a partir de l'ajust de la susceptibilitat magnètica té un valor de  $g_{\perp}^{eff}(\text{calc}) = 1.47$  amb  $\rho = 0.7$ , bastant més alt al de la banda perpendicular efectiva.



**Gràfic 3. 16** Espectre d'EPR del compost 11.

### 3.4. Compost monodimensional de coure

#### 3.4.1. Compost $[\text{Cu}_3(3\text{-MepzC}(\text{Me})\text{NO})_2(\text{AcO})_2(\text{MeO})_2]_n$ (12)

Es tracta d'una cadena de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  agrupats en unitats trinuclears lineals que s'uneixen entre elles mitjançant ponts dobles oxo, pertanyents a lligands acetat (Figura 3. 16). El lligand 3-metilpirazilcetoxima es situa a la part exterior dels trímers com a lligand tridentat donador N, N', O amb una coordinació ( $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  o 2.111). Els dos nitrògens s'uneixen al coure de l'extrem mentre que l'oxigen ho fa al central, donant lloc a un pont oximat. Un lligand pont metoxi dona lloc a la formació d'un anell de cinc baules que conté  $\text{Cu}(1)\text{-O}(4)\text{-Cu}(2)\text{-N}(3)\text{-O}(1)$ .

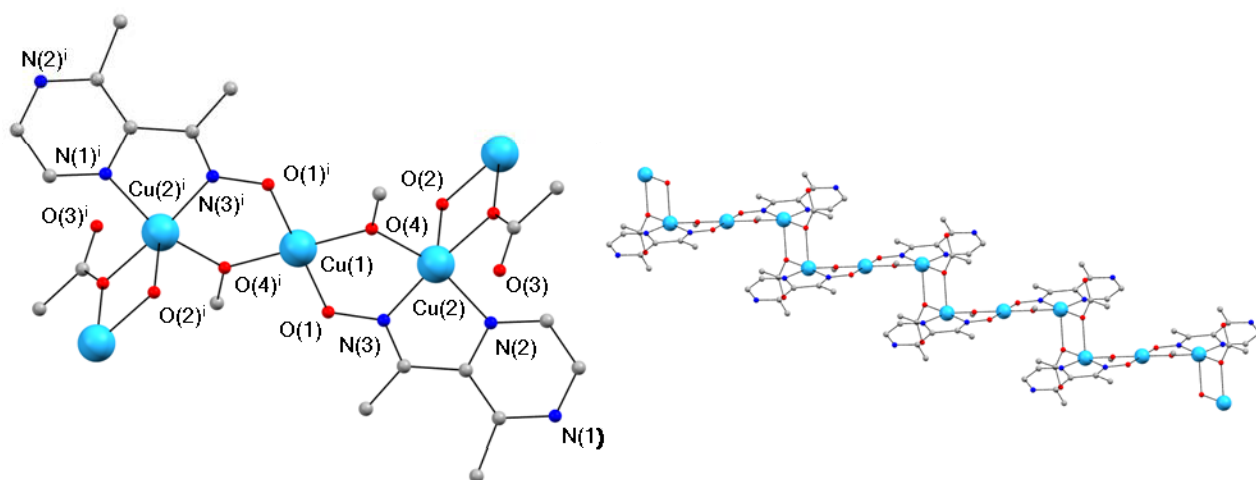


Figura 3. 16 Estructura molecular del compost 12.

El poliedre al voltant dels  $\text{Cu}(2)$  és una piràmide de base quadrada distorsionada ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ). Els nitrògens equatorials provenen d'un lligand oxima, mentre que els oxígens pertanyen a un pont metoxi i a un altre acetat, respectivament. La posició axial l'ocupa també l'oxigen provinent d'un lligand acetat pont. El coure central,  $\text{Cu}(1)$ , és tetracoordinat amb una geometria planoquadrada ( $\text{O}_4$ ), en que dos dels oxígens provenen de dos grups oxima diferents mentre que els altres pertanyen a dos ponts metoxi.

La distància  $\text{Cu}(1)\cdots\text{Cu}(2)$  dins la unitat trimèrica és de 3.295 Å mentre que la distància  $\text{Cu}(2)\cdots\text{Cu}(2)$  entre trímers és de 3.287 Å. Les distàncies i els angles d'enllaç més rellevants es troben a la Taula 3. 12.

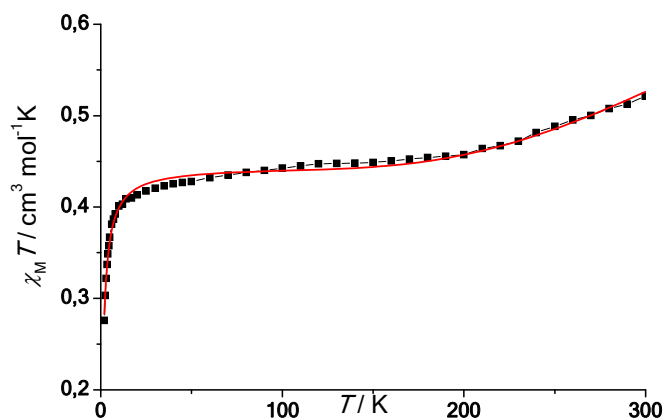
**Taula 3. 12** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **12**.

Cu(1)-O(4)	1.908(2)	Cu(2)-O(4)	1.927(2)
Cu(1)-O(4) <sup>i</sup>	1.908(2)	Cu(2)-O(2)	1.939(2)
Cu(1)-O(1) <sup>i</sup>	1.931(2)	Cu(3)-N(3)	1.959(2)
Cu(1)-O(1)	1.931(2)	Cu(3)-N(1)	2.025(2)
		Cu(3)-O(2) <sup>i</sup>	2.396(2)
O(4)-Cu(1)-O(4) <sup>i</sup>	180.0(1)	O(2)-Cu(2)-N(3)	174.45(8)
O(4)-Cu(1)-O(1) <sup>i</sup>	89.19(7)	O(4)-Cu(2)-N(1)	162.41(9)
O(4) <sup>i</sup> -Cu(1)-O(1) <sup>i</sup>	90.81(7)	O(4)-Cu(2)-N(1)	95.20(9)
O(4)-Cu(1)-O(1)	90.81(7)	N(3)-Cu(2)-N(1)	79.25(9)
O(4) <sup>i</sup> -Cu(1)-O(1)	89.19(7)	O(4)-Cu(2)-O(2) <sup>i</sup>	97.92(8)
O(1) <sup>i</sup> -Cu(1)-O(1)	180.0(1)	O(2)-Cu(2)-O(2) <sup>i</sup>	81.95(7)
O(4)-Cu(2)-O(2)	97.92(8)	N(3)-Cu(2)-O(2) <sup>i</sup>	98.25(8)
O(4)-Cu(2)-N(3)	87.56(9)	N(1)-Cu(2)-O(2) <sup>i</sup>	95.47(8)

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

### Descripció de les propietats magnètiques.

El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $0.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , molt inferior al valor de tres coures aïllats ( $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Les interaccions entre els metalls es donen a través d'un doble pont oxo/oximato i són antiferromagnètiques, de manera que el valor de  $\chi_M T$  decreix fins a arribar a  $0.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. Les interaccions porten cap a un estat fonamental  $S = 1/2$ , com es pot veure al Gràfic 3. 17.



**Gràfic 3. 17** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost **12**.

S'ajusta com a compost trinuclear de coure lineal. La interacció dins del trímer és molt més gran que la intertrímer. Això es justifica perquè la interacció en aquest cas, és axial-equatorial, que és molt més feble i la podem considerar negligible.

L'ajust es realitza doncs, considerant només una constata d'acoblament entre els coures de la unitat  $\text{Cu}_3$  i emprant el Hamiltonià d'un compost trinuclear lineal de coure en que no es considera la interacció entre els coures dels extrems, tal com es mostra a la Figura 3. 17.



Figura 3. 17 Interaccions i Hamiltonià per al compost 12.

Els resultats de l'ajust són  $J = -502 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.18$  i en aquest cas, també es tenen en compte les interaccions entre les cadenes  $\theta = -1.14 \text{ K}$ .

La mesura de magnetització no arriba al valor de saturació assolint un valor màxim de  $0.94 \mu_B$ .

### 3.5. Compostos bi i tridimensionals de coure

#### 3.5.1. Compost $[\text{Cu}(\text{3-MepzCONH})_2]_n$ (13)

En aquest compost també es dona la reacció lateral del lligand que es transforma en una amida. La reacció que es dona és la que es mostra a la Figura 3. 18:

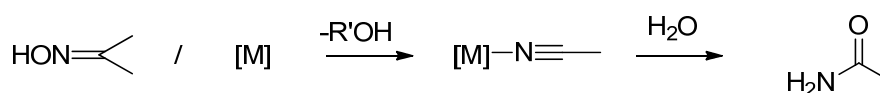
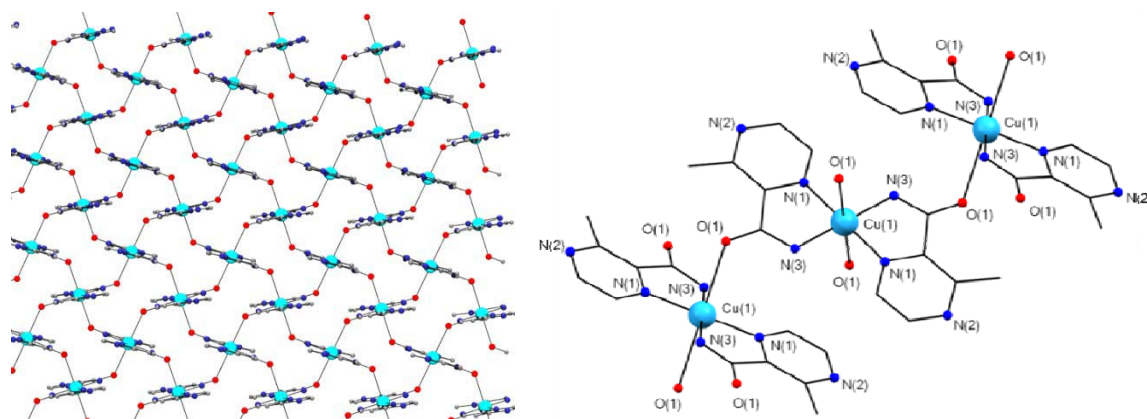


Figura 3. 18 Reacció de ruptura del grup oxima.

A la transposició de Beckmann<sup>4</sup> es dona la conversió dels grups aldoxima en amides. Es donen dues hidròlisis consecutives, de manera que es forma un intermediari nitril. La transposició la provoca la presència de centres metàl·lics, en aquest cas de coure.

L'estructura consta de mononuclears de coure (Figura 3. 19) que s'enllacen entre ells formant una xarxa bidimensional a través dels grups amida. El nitrogen del grup amida s'uneix a un coure ocupant una posició equatorial, mentre que l'oxigen s'uneix axialment al coure adjacent. Això fa que cada coure s'uneixi a quatre altres coures formant una superfície on els grups pirazina queden a l'exterior.



**Figura 3. 19** Vista del pla estructural al llarg de la direcció *a*. Estructura molecular del compost **13**.

La coordinació del coure és octaèdrica ( $N_4O_2$ ). Les posicions equatorials les ocupen quatre nitrògens, dos provinents de dos grups amida de dos lligands diferents i dos més que pertanyen a l'anell pirazínic. Les dues posicions axials les ocupen els oxígens de dos grups amida de dos complexos adjacents. Així doncs la coordinació del lligand pirazilamida, en aquest cas, és de  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  o 2.111, segons la notació de Harris. Com es pot veure a la Taula 3. 13 la distància Cu-O és molt més llarga, ja que correspon a l'eix Jahn-Teller.

**Taula 3. 13** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **13**.

Cu(1)-O(1)	2.638(2)	Cu(1)-N(3)	1.935(2)
Cu(1)-N(1)	1.968(2)		
O(1)-Cu(1)-N(1)	93.70(5)	O(1)-Cu(1)-N(3)	97.18(5)
O(1)-Cu(1)-N(1)	86.30(5)	O(1) <sup>i</sup> -Cu(1)-N(3)	82.82(5)
O(1) <sup>i</sup> -Cu(1)-N(1)	86.30(5)	N(1)-Cu(1)-N(3)	82.75(6)
N(1) <sup>i</sup> -Cu(1)-N(3)	97.25(6)		

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Per a aquest compost no s'han realitzat mesures de magnetisme ja que l'acoblament entre els coures es dona a través d'un pont (OCN) amb l'oxigen unit al Cu axialment. L'acoblament a través de l'eix Jahn-Teller del coure serà molt i molt feble ja que la distància d'enllaç és de 2.638 Å i la interacció esdevindrà negligible.

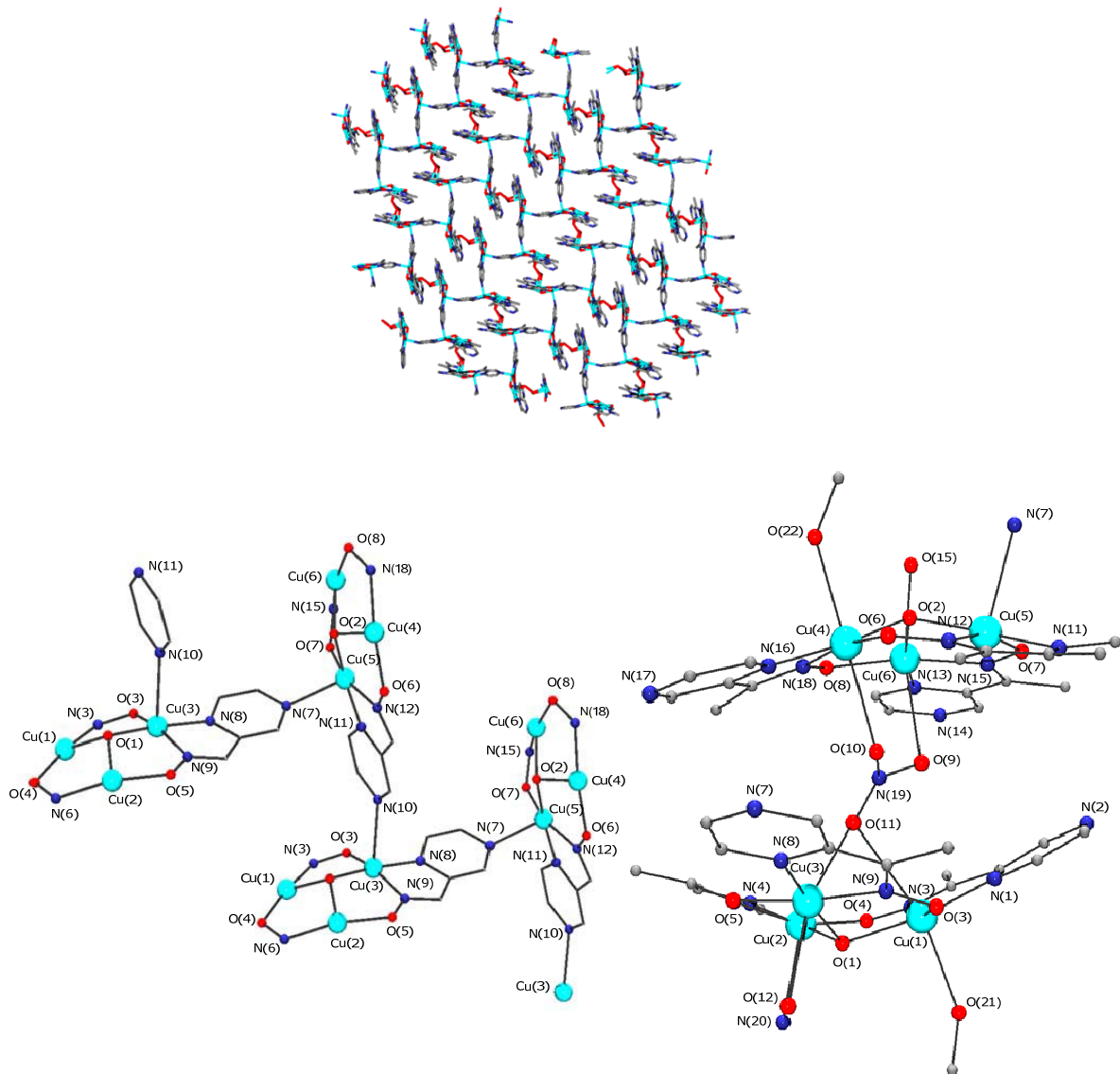
#### 3.5.2. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{NO}_3)(\text{OH})]_n(\text{NO}_3)_n$ (14)

L'estructura d'aquest compost conté triangles semblants als dels compostos anteriors amb la diferència que en aquest cas un dels llocs de coordinació axial l'ocupa un nitrogen pirazínic d'un altre triangle veí (Figura 3. 20). Aquest fet confirma que el segon nitrogen present a la pirazina pot servir per expandir la dimensionalitat del sistema. La resta de posicions axials les ocupen anions nitrat monodentats, una molècula de solvent, i una segona molècula de nitrat amb una coordinació  $\mu_4\text{-O,O,O',O''}$ , que serveix per enllaçar les cadenes de trímers, donant una xarxa bidimensional.

La xarxa consta de dos triangles no equivalents units mitjançant enllaços nitrat i pirazina. Tot i no ser equivalents, la coordinació dins del *core* de la molècula és molt semblant. En tots dos casos trobem dos coures hexacoordinats (Cu(1, 2) i Cu(4, 6)) i un de pentacoordinat (Cu(3, 5)). Les posicions equatorials de tots els coures les ocupen dos nitrògens i un oxigen provinents de grups oxima i un O provinent del grup OH situat al centre del triangle. En els coures hexacoordinats, les posicions axials les ocupen dos grups nitrat, un monocoordinat i l'altre tetracoordinat i que és el nexa d'unió amb el triangle adjacent. La posició axial l'ocupa un nitrogen provinent de l'anell pirazínic d'una piraziloxima provinent d'un triangle veí.

Per tal que es doni la xarxa 2D cal que les pirazines funcionin com a lligands pont unint els Cu(5→3) de dos triangles no equivalents, ocupant posicions axials i equatorials dins l'esfera de coordinació dels metalls, formant un angle gairebé recte, 88.5° per a N(11)-Cu(5)-N(7) i 92.5° per a N(8)-Cu(3)-N(10).





**Figura 3. 20** Vista de l'estructura des de la direcció *a*. Estructura molecular del compost **14**.

Els plans dels triangles Cu(1, 2, 3) i Cu(4, 5, 6) formen angles de  $9.0^\circ$  (gairebé se'ls pot considerar paral·lels) i de  $76.0^\circ$  entre triangles de cadenes que s'entrecreuen.

La distància entre l'oxigen central del triangle i el pla que formen els tres coures és diferent als dos triangles. Al triangle Cu(1, 2, 3) la distància és de  $0.649 \text{ \AA}$  mentre que al que formen els Cu(4, 5, 6) és de  $0.599 \text{ \AA}$ , aquesta última és més llarga degut a l'angle Cu(1)-O(11)-Cu(2) que provoca tensió en el triangle i fa que l'oxigen es desplaci. Els ponts oxima, situats a les arestes del triangle tenen uns angles de torsió de  $3.8$ ,  $12.6$  i  $8.9^\circ$  dins del triangle format per Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) i  $16.1$ ,  $6.1$ ,  $9.4^\circ$  per al triangle Cu(4)-Cu(5)-Cu(6) (Taula 3. 14). Els angles formats pels plans basals són  $41.0$ ,  $34.1$  i  $32.6^\circ$  ( $35.9^\circ$  de mitjana) per a Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) i  $28.5$ ,  $28.9$  i  $28.4^\circ$  ( $28.6$  de mitjana) per a Cu(4)-Cu(5)-Cu(6).

**Taula 3. 14** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **14**.

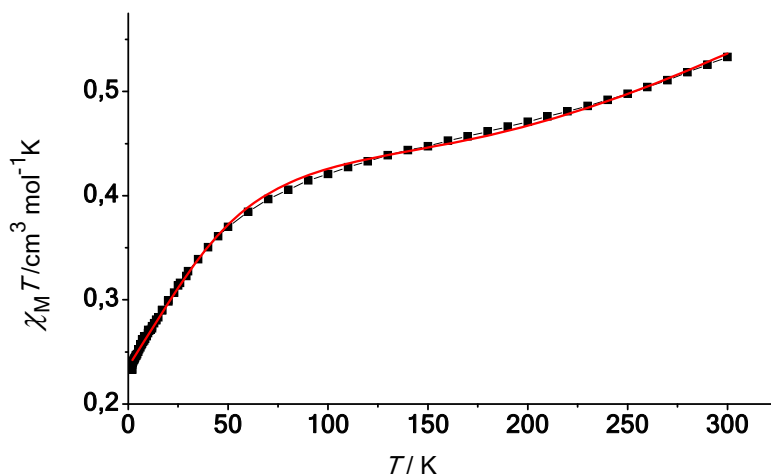
Cu(1)-O(4)	1.937(6)	Cu(4)-O(2)	1.926(5)
Cu(1)-O(1)	1.968(5)	Cu(4)-O(6)	1.954(5)
Cu(1)-N(1)	1.983(3)	Cu(4)-N(18)	1.973(6)
Cu(1)-N(3)	2.014(6)	Cu(4)-N(16)	1.991(4)
Cu(1)-O(21)	2.361(8)	Cu(4)-O(22)	2.390(7)
Cu(1)-O(11)	2.640(9)	Cu(4)-O(10)	2.457(8)
Cu(2)-O(5)	1.924(6)	Cu(5)-O(7)	1.888(6)
Cu(2)-N(4)	1.946(4)	Cu(5)-O(2)	1.961(6)
Cu(2)-O(1)	1.965(5)	Cu(5)-N(12)	1.984(6)
Cu(2)-N(6)	1.986(7)	Cu(5)-N(11)	1.994(3)
Cu(2)-O(11)	2.540(1)	Cu(5)-N(7)	2.438(3)
Cu(2)-O(12)	2.521(9)	Cu(6)-O(8)	1.926(5)
Cu(3)-O(1)	1.968(5)	Cu(6)-O(2)	1.976(5)
Cu(3)-O(3)	1.969(6)	Cu(6)-N(13)	1.986(4)
Cu(3)-N(9)	1.985(6)	Cu(6)-N(15)	2.002(6)
Cu(3)-N(8)	2.021(3)	Cu(6)-O(15)	2.427(8)
Cu(3)-N(10) <sup>i</sup>	2.302(3)		
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	106.7(2)	Cu(4)-O(2)-Cu(5)	112.5(3)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	112.5(2)	Cu(4)-O(2)-Cu(6)	109.7(2)
Cu(2)-O(1)-Cu(3)	109.7(2)	Cu(5)-O(2)-Cu(6)	110.9(2)

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

Existeixen ponts d'hidrogen entre l'oxigen situat al centre del triangle i un dels oxígens del grup nitrat axial monocoordinat dels Cu(2) i Cu(6) amb una distància de 2.843 Å.

### Descripció de les propietats magnètiques.

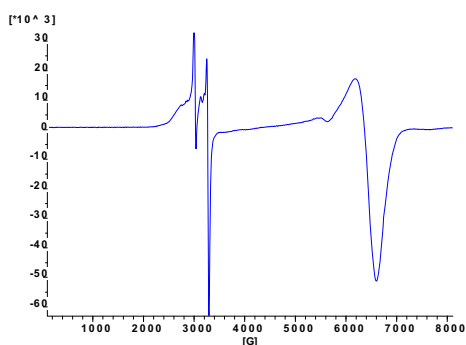
Les interaccions entre els trímers són febles de manera que el comportament magnètic resulta ser equiparable al dels triangles de coure (Gràfic 3. 18). És a dir, per a interpretar el comportament magnètic d'aquest compost també caldrà tenir en compte l'existència d'interaccions antisimètriques. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $0.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  i és molt inferior al valor  $1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  corresponent a tres coures aïllats. En disminuir la temperatura, el valor de  $\chi_M T$  també ho fa fins a arribar a  $0.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.



**Gràfic 3. 18** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 14.

L'ajust de les dades experimentals dóna com a resultat:  $J = -678 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = -611 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta = 89.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\parallel} = 2.34$ ,  $g_{\perp} = 2.17$ ,  $G_{Z\#} = 60.5 \text{ cm}^{-1}$ .

A la mesura d'EPR (Gràfic 3. 19) es pot veure com existeix una banda paral·lela a  $g_{\parallel}^{\text{eff}} = 2.23$  i tres bandes perpendiculars a  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 2.07$  (2800-3400 G),  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 1.2$  i  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 1.06$  (5000-7000 G). Aquestes bandes perpendiculars extra podrien ser degudes a configuracions geomètriques diferents o a inhomogeneïtats dels triangles com la pèrdua parcial de solvent, per exemple. La  $g_{\perp}^{\text{eff}}$  calculada a partir de l'ajust de susceptibilitat magnètica és  $g_{\perp}^{\text{eff}}(\text{calc}) = 1.17$  ( $\rho = 0.54$ ).

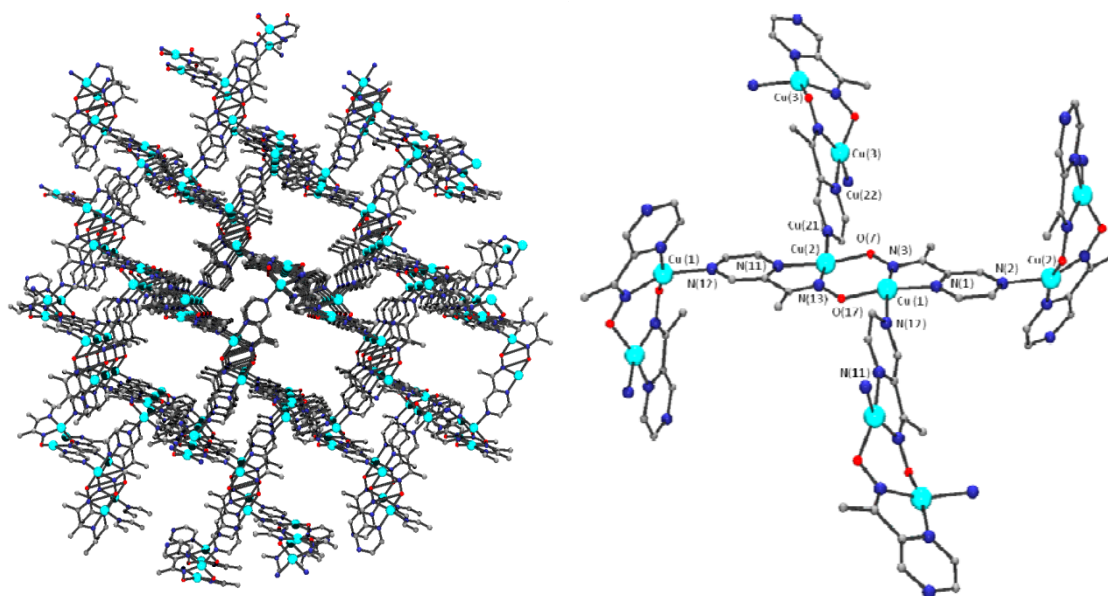


**Gràfic 3. 19** Espectre d'EPR del compost 14.

### 3.5.3. Compost $[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2]_n[\text{Tf}]_{2n}$ (15)

Es tracta d'agrupacions de compostos dinuclears no equivalents de coure units mitjançant ponts oximat dobles (Figura 3. 21). Totes dues unitats s'allunyen de la planaritat amb uns angles de torsió Cu-N-O-Cu al voltant de  $20^\circ/30^\circ$  per cada subunitat no equivalent. L'entorn equatorial de cadascun dels coures està format per tres nitrògens i un oxigen provinents de tres lligands pirazil oxima. Tres de les posicions equatorials (dos nitrògens i un oxigen) pertanyen a grups oxima mentre que el tercer nitrogen prové d'un grup pirazina d'un dímer adjacent. La coordinació d'aquest últim nitrogen és el que genera la xarxa 3D de dinuclears de Cu. Es tracta d'una estructura porosa (la densitat calculada si considerem que els canals estan buits és de  $0.8 \text{ g cm}^{-3}$ ) que conté canals al llarg de l'eix de l'estructura. Dins dels canals es troben els anions triflat.

L'entorn dels coures és planoquadrat i es troben més o menys distorsionats segons l'entorn de coordinació. Els àtoms que es coordinen al voltant dels Cu(1) i (3) formen un pla gairebé perfecte, amb un angle de torsió al voltant dels  $3^\circ$ . El Cu(2), però, es troba molt distorsionat, amb un angle de torsió de  $25.37^\circ$ . Això és degut al fet que aquest és l'àtom a través del qual s'uneixen els plans perpendiculars que conformen la xarxa. Com és d'esperar, degut a l'impediment estèric, la distància entre el coure i els nitrògens pirazínics és més gran ( $2.016\text{-}2.051 \text{ \AA}$ ) que la distància entre els coures i els nitrògens del grup oxima ( $1.990\text{-}1.958 \text{ \AA}$ ) (Taula 3. 15).



**Figura 3. 21** Vista de l'estructura mostrant els canals que contenen els anions triflat. Detall estructural del compost **15** on es pot veure com els Cu s'enllacen a través del les pirazines.

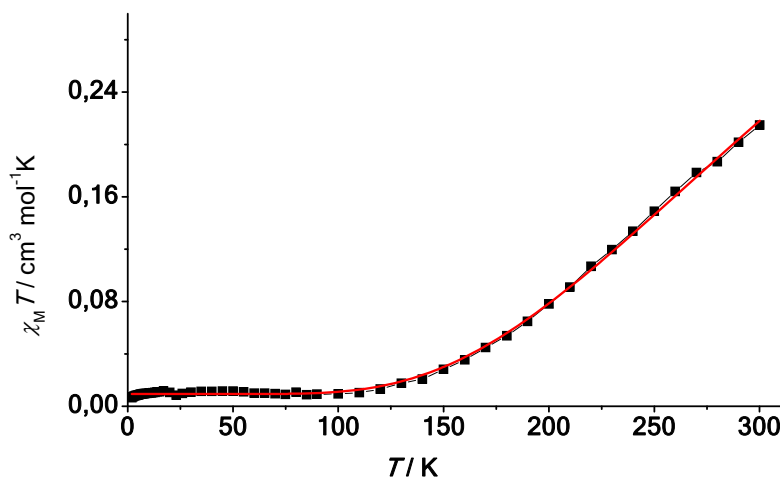
Cadascun dels lligands es coordina a un coure formant un anell quelant de cinc baules (CuNCCN), mentre que l'oxigen del grup oxima ocupa una posició equatorial d'un altre centre metàl·lic. La distància entre els coures és de 3.499 Å.

**Taula 3. 15** Distàncies (Å) i angles d'enllaç i de torsió (°) seleccionats per al compost **15**.

Cu(1)-N(1)	2.029(3)	Cu(2)-N(13)	1.990(3)
Cu(1)-N(3)	1.955(4)	Cu(2)-N(21)	2.049(3)
Cu(1)-O(17)	1.936(3)	Cu(3)-N(2)	2.051(3)
Cu(1)-N(12)	2.050(3)	Cu(3)-N(22)	2.021(3)
Cu(2)-O(7)	1.904(4)	Cu(3)-N(23)	1.958(3)
Cu(2)-N(11)	2.016(3)	Cu(3)-O(27)	1.911(3)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.2(1)	N(11)-Cu(2)-N(13)	78.4(1)
N(1)-Cu(1)-O(17)	163.6(1)	N(11)-Cu(2)-N(21)	94.7(1)
N(1)-Cu(1)-N(12)	95.9(1)	N(13)-Cu(2)-N(21)	149.5(1)
N(3)-Cu(1)-O(17)	99.5(1)	N(2)-Cu(3)-N(22)	93.2(1)
N(3)-Cu(1)-N(12)	160.9(1)	N(2)-Cu(3)-N(23)	166.0(1)
O(17)-Cu(1)-N(12)	89.5(1)	N(2)-Cu(3)-O(27)	81.7(1)
O(7)-Cu(2)-N(11)	166.5(1)	N(22)-Cu(3)-N(23)	81.0(1)
O(7)-Cu(2)-N(13)	100.8(1)	N(22)-Cu(3)-O(27)	171.4(1)
O(7)-Cu(2)-N(21)	92.6(1)	N(23)-Cu(3)-O(27)	102.4(2)
Cu(1)-O(17)-N(13)-Cu(2)			30.9(3)
Cu(2)-O(7)-N(3)-Cu(1)			29.6(4)
Cu(3)-O(27)-N(23)-Cu(3)			20.5(5)

### Descripció de les propietats magnètiques.

El comportament magnètic d'aquest compost és anàleg al dels dinuclears de coure amb estructures semblants.<sup>5-14</sup> El pont oximat dona lloc a interaccions antiferromagnètiques de mitjanes a fortes, degut a que es dona a través d'un camí d'interacció amb simetria  $\sigma$ , donant típicament, constants d'acoblament més grans de 500  $\text{cm}^{-1}$ . És per això, que els compostos dinuclears amb doble pont oximat es comporten gairebé, o completament com a compostos diamagnètics, a temperatura ambient (Gràfic 3. 20).



Gràfic 3. 20 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 15.

El valor de  $\chi_M T$  a 300 K és de  $0.215 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ . Aquest valor és inferior a l'esperat per a una molècula amb dos coures que no interaccionen ( $0.75 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  amb  $g = 2$ ).  $\chi_M T$  decreix ràpidament amb la temperatura, fins a arribar a un valor constant molt proper a zero al voltant de 100 K. Aquest comportament indica un acoblament antiferromagnètic suficientment gran entre els centres metàl·lics com per considerar un estat fonamental d'espín singlet ( $S = 0$ ) ben aïllat a temperatures baixes. D'aquesta manera es pot considerar que el compost és essencialment diamagnètic, en el rang de temperatures 2-150 K on l'estat  $S = 0$  serà el més poblat.

Les dades experimentals es van ajustar amb l'equació de Van Vleck introduint un terme corrector d'impureses paramagnètiques (apartat 1.5.1 de la introducció). Els valors de l'ajust per aquest cas son  $J = -523 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.089$  i  $\rho = 0.025$ .

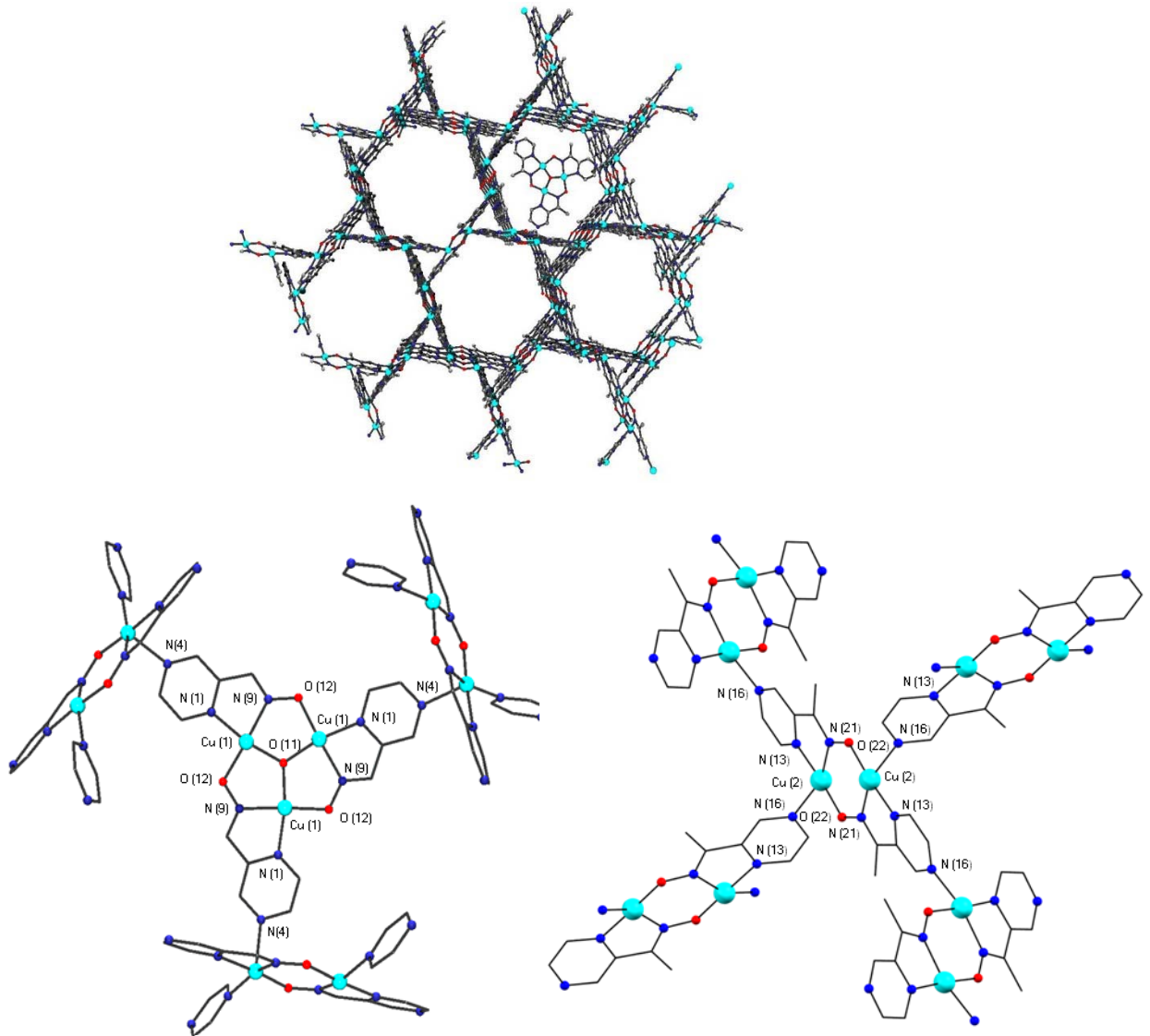
#### 3.5.4. Compost $[\text{Cu}_3(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_3(\text{OH})_{0.5}(\text{O})_{0.5}]_n[\text{Cu}_2(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2]_{1.5n}[\text{BF}_4]_{5n}$ (16)

En aquest compost es combinen topologies de compostos anteriors (14 i 15). Consisteix en una xarxa tridimensional de dímers equivalents, similars al compost 15, que fan de plantilla al voltant d'unitats triangulars de coure, similars al compost 14. La interacció entre la xarxa tridimensional i els triangles es dona a través de la coordinació axial dels nitrògens pirazínics de les unitats triangulars (Figura 3. 22). En aquest cas els canals presents a la xarxa es donen només en la direcció  $c$  i els omplen els anions

tetrafluoroborat i els triangles de coure. El diàmetre dels canals hexagonals és de 17.5 Å.

Els triangles són perfectament equilàters degut a la simetria de la molècula. La distància entre els coures és de 3.196 Å. Els angles de torsió dins dels triangles de coure són de 13.0°. De la mateixa manera, l'angle de torsió als dinuclears també coincideix (9.2°).

En aquest cas, la distància entre el pla del triangle i l'oxigen tricoordinat és de 0.393 Å. Aquesta és la distància més petita de tots els compostos triangulars que es presenten en aquest treball. Aquesta és la raó per la qual el triangle no es troba tensionat per lligands axials que facin de pont entre dos coures o puguin generar impediment estèric. Tots els coures del triangle es coordinen a un fluor provinent d'una de les molècules de tetrafluoroborat que es troben dins dels canals de l'estructura.



**Figura 3. 22** Esquerra, visió de la xarxa a través de la direcció *c*. Dreta, detall de l'estructura molecular del compost **16**.

**Taula 3. 16** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **16**.

Cu(1)-O(11)	1.887 (2)	Cu(2)-O(22)	1.897 (4)
Cu(1)-F(1)	2.115 (9)	Cu(2)-N(21)	1.985 (4)
Cu(1)-O(12)	1.949 (4)	Cu(2)-N(13)	1.998 (4)
Cu(1)-N(1)	1.962 (5)	Cu(2)-O(16)	2.073 (4)
Cu(1)-N(9)	1.998 (5)	Cu(2)-N(4)	2.314 (4)
O(11)-Cu(1)-O(12)	92.5 (1)	O(22)-Cu(2)-N(21)	103.5 (2)
O(11)-Cu(1)-N(1)	167.7 (2)	O(22)-Cu(2)-N(13)	175.2 (2)
O(12)-Cu(1)-N(1)	97.2 (2)	N(21)-Cu(2)-N(13)	80.7 (2)
O(11)-Cu(1)-N(9)	88.6 (1)	O(22)-Cu(2)-N(16)	84.2 (2)
O(12)-Cu(1)-N(9)	170.6 (2)	N(21)-Cu(2)-N(16)	156.0 (2)
N(1)-Cu(1)-N(9)	80.6 (2)	N(13)-Cu(2)-N(16)	91.0 (2)
O(11)-Cu(1)-F(1)	96.8 (5)	O(22)-Cu(2)-N(4)	91.2 (2)
O(12)-Cu(1)-F(1)	94.1 (5)	N(21)-Cu(2)-N(4)	99.1 (2)
N(1)-Cu(1)-F(1)	90.0 (4)	N(13)-Cu(2)-N(4)	90.6 (2)
N(9)-Cu(1)-F(1)	95.0 (5)	N(16)-Cu(2)-N(4)	103.5 (2)
Cu(1)-O(11)-Cu(1)	115.7(4)		

Els coures dins l'estructura es troben pentacoordinats amb geometria de piràmide de base quadrada. En el cas dels triangles, els coures s'uneixen equatorialment a dos nitrògens d'un dels lligands oxima i a un oxigen d'un dels lligands veïns. La quarta posició l'ocupa l'oxigen amb coordinació  $\mu_3$ . Finalment, la posició axial l'ocupa un fluor provinent d'un grup  $\text{BF}_4^-$  que es troba a una distància de 2.115 Å (Taula 3. 16).

Els coures que formen els dinuclears es coordinen, per una banda a un oxigen i dos nitrògens provinents de dos grups oxima diferents, i per l'altra banda a dos nitrògens pirazínics que pertanyen a altres dos lligands piraziloxima, un dels quals ocupa la posició axial i representa la distància d'enllaç més llarga dins l'esfera de coordinació (2.314 Å). Així doncs, en aquest cas, cada coure s'uneix a quatre lligands oxima diferents.

Com es pot observar a la fórmula del compost, la meitat dels oxígens tricoordinats es troben protonats. Existeix un pont d'hidrogen entre els oxígens protonats i desprotonats de diferents trímers amb una distància d'interacció de 2.489 Å (Figura 3. 23). Els triangles es troben encarats formant un sandvitx amb el protó.



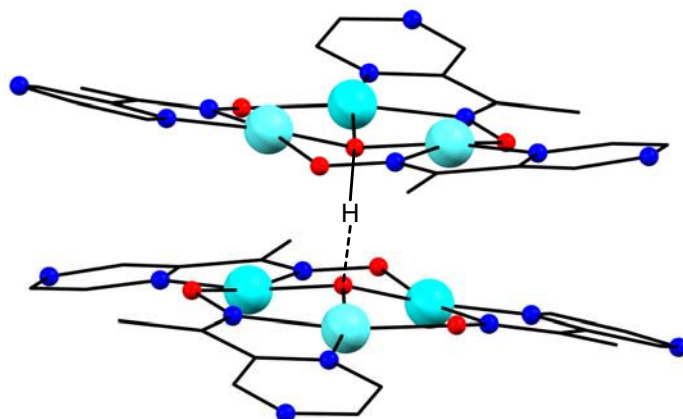
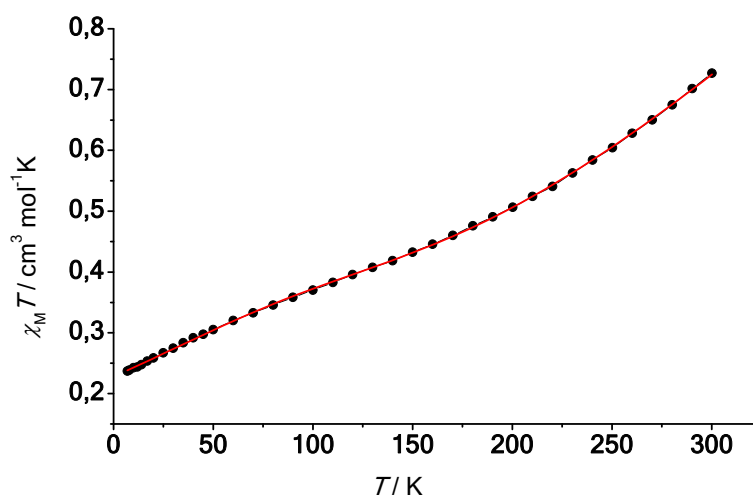


Figura 3. 23 Pont d'hidrogen entre els oxígens centrals dels triangles.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Al Gràfic 3. 21 es pot observar com les interaccions dins l'estructura són antiferromagnètiques, ja que el valor de  $\chi_M T$  decreix des de  $0.73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a temperatura ambient fins a  $0.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.



Gràfic 3. 21 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 16.

Per tal de realitzar l'ajust de les dades experimentals s'ha tingut en compte l'estequiometria del compost. Així doncs el Hamiltonià del qual es derivarà l'equació de susceptibilitat magnètica quedarà:

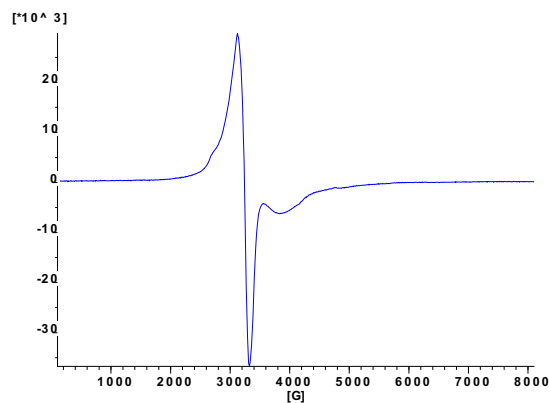
$$H_{Cu_3} + 1.5H_{Cu_2}$$

S'han ajustat les dades experimentals dins del rang de temperatures 7-300 K. Per tal d'evitar la sobreparametrizació de l'ajust i poder obtenir un resultat satisfactori s'han

fixat els valors de  $g_{\parallel} = 2.2$  i  $g_{\perp} = 2$  per al trinuclear i el de  $g = 2.1$  per al dinuclear. Els valors d'ajust obtinguts són  $J = -372 \text{ cm}^{-1}$  i  $j = -300 \text{ cm}^{-1}$  (acoblements entre els coures del triangle),  $\delta = 71.88 \text{ cm}^{-1}$  i  $G_z = 66.3 \text{ cm}^{-1}$ . L'acoblament entre els coures del dinuclear té un valor de  $J = -851 \text{ cm}^{-1}$ . Per últim també es consideren les interaccions intermoleculares que tenen un valor de  $\theta = 0.1 \text{ K}$ .

Es va realitzar la mesura de magnetització per a aquest compost sense arribar a cap valor de saturació assolint un valor màxim de  $0.53 \mu_B$ .

En el cas d'aquest compost, en la mesura d'EPR (Gràfic 3. 22) s'observa l'existència d'una banda paral·lela (a camps baixos) però no es pot determinar el valor de  $g_{\parallel}$  ja que la banda queda gairebé totalment solapada sota la perpendicular. Per a aquest compost s'observa la presència de dues bandes perpendiculars, una primera a camps més baixos amb un valor de  $g_{\perp} = 2.09$  i un altra banda extra a  $g_{\perp} = 1.84$ . Aquests dos són valors molt allunyats del calculat  $g_{\perp}^{eff}(calc) = 1.06$  amb  $\rho = 0.53$ .



**Gràfic 3. 22** Espectre d'EPR del compost **16**.

### 3.6. Conclusions

En aquest capítol s'han estudiat diversos compostos triangulars de coure amb característiques estructurals similars. Les taules següents recullen els paràmetres estructurals principals (distàncies i angles d'enllaç), juntament amb les constants d'acoblament (Taula 3. 17) i els resultats dels ajustos de la susceptibilitat magnètica (Taula 3. 18), que ens serviran per extreure'n conclusions.

**Taula 3. 17** Dades magnetoestructurals per als compostos basats en el triangle Cu<sub>3</sub>.

compost	-J(cm <sup>-1</sup> )	β(deg)	-j(cm <sup>-1</sup> )	γ(deg)	-J <sub>av</sub> (cm <sup>-1</sup> )	α <sub>av</sub> (deg)	d <sub>Cu-O</sub> (Å)	d <sub>Cu-N</sub> (Å)	d <sub>μ<sub>3</sub>O-Cu<sub>3</sub></sub> (Å)
<b>3</b>	784	113.3	697	106.1	755	109.7	1.942	1.985	0.599
<b>5</b>	586	103.9	491	100.7	555	102.3	1.928	1.968	0.859
<b>7</b>	768	111.6	690	108.7	742	110.2	1.939	1.960	0.610
<b>8</b>	725	112.0	693	111.0	714	111.5	1.931	1.971	0.574
<b>9</b>	677	106.5	574	99.3	643	102.9	1.922	1.987	0.821
<b>10</b>	550	104.2	452	97.1	517	100.7	1.928	1.958	0.888
<b>11</b>	678	113.2	563	106.6	625	109.9	1.943	2.01	0.605
<b>14</b>	643	110.3	609	112.5	656	111.4	1.956	1.987	0.649
<b>16</b>	372	115.7	300	115.9	851	115.8	1.949	1.998	0.393

**Taula 3. 18** Dades experimentals d'intercanvi antisimètric per a compostos triangulars de Coure(II) amb acoblaments antiferromagnètics.

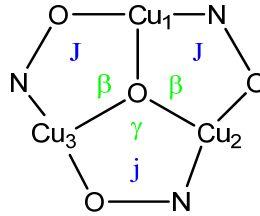
compost	-J <sub>av</sub>	δ	G	Δ	ρ	G <sub>  </sub> (EPR)	g <sup>  </sup> <sub>eff</sub> (EPR)	g <sup>  </sup> <sub>eff</sub> (calc)
<b>3</b>	755	86.54	53.67	103.17	0.84	2.185	2.07, 1.61	1.71
<b>5</b>	555	94.79	29.2	107.42	0.88	*	2.10, 1.66	1.84
<b>7</b>	742	78.04	39.0	103.19	0.76	2.17	1.48	1.61
<b>8</b>	714	31.95	55.5	101.24	0.32	*	2.10, 1.88	0.61
<b>9</b>	643	103.1	39.8	124.05	0.83	*	1.98, 1.77	1.73
<b>10</b>	517	97.68	45.6	125.62	0.78	*	2.07, 1.96	1.63
<b>11</b>	625	93.68	54.5	132.48	0.7	*	2.08, 1.08	1.47
<b>14</b>	656	89.36	60.5	143.72	0.54	2.23	2.07, 1.20, 1.06	1.17
<b>16</b>	851	71.88	66.3	135.50	0.53	*	2.09, 1.84	1.06

\*Banda paral·lela solapada amb la perpendicular de més gran intensitat.

En més de la meitat dels casos, els valors de  $g_{\perp}$  extrets de l'EPR i els valors calculats són raonablement semblants (**3, 5, 7, 9, 10, 14**).

## Correlacions Magneto-estructurals

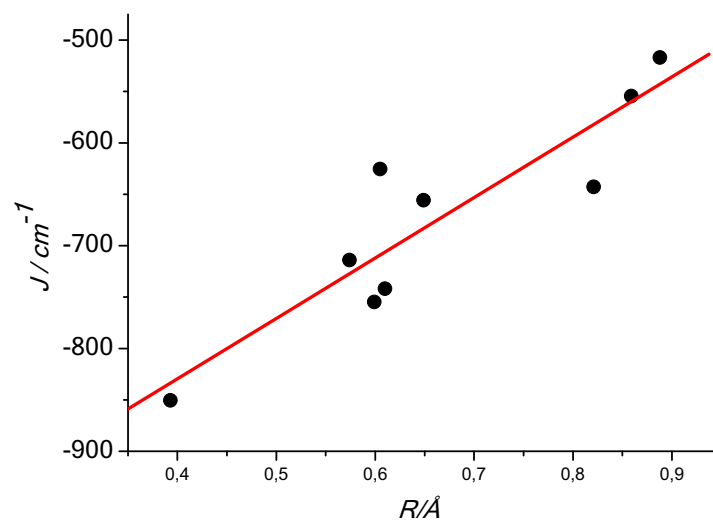
Tenint en compte l'esquema d'interaccions que s'observa a la Figura 3. 24:



**Figura 3. 24** Esquema d'angles i interacció per als compostos triangulars de coure.

Es considera que els paràmetres més rellevants per estudiar les correlacions magneto-estructurals seran les distàncies, els angles d'enllaç i els angles de torsió. Tenint en compte la gran variació de les constants d'acoblament ( $-J_{av} = 517-851 \text{ cm}^{-1}$ ) en comparació amb la poca variació que s'observa en les distàncies d'enllaç Cu-N (1.96-2.01 Å) i Cu-O (1.92-1.96 Å) a tots els compostos, es pot afirmar que aquest no serà un paràmetre determinant en la magnitud de la interacció. En el cas dels angles de torsió es pot veure que no existeix cap correlació entre la magnitud de l'angle i la de l'acoblament.

Sí que s'observa correlació magneto-estructural entre l'angle Cu-O-Cu, o la distància entre l'oxigen central i el pla format pels tres coures i el valor de  $J_{av}$ . Com més petita sigui la distància, més gran (o antiferromagnètic) serà l'acoblament (Gràfic 3. 23).



**Gràfic 3. 23** Correlació lineal entre  $R$ , la distància entre  $\mu_3\text{-O}$  i el pla format pel triangle  $\text{Cu}_3$  i la constant d'acoblament  $J$ .

Donant lloc a un ajust lineal:

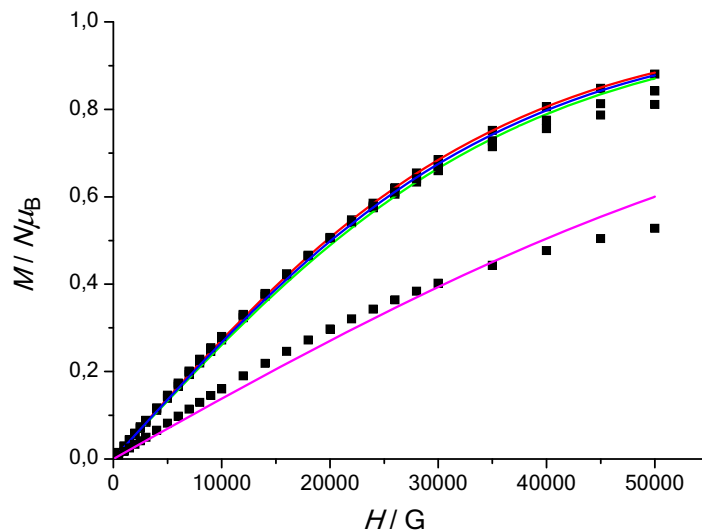
$$J = +587.5 R - 1064.50$$

El motiu que existeixi una dispersió de les dades ( $R^2 = 0.905$ ) és degut a que es considera que les interaccions entre els ponts oxima són comparables per a tots els compostos (tot i que tenen diferents angles de torsió o els substituents de les oximes són diferents). També cal tenir en compte que segons l'Equació (19)  $g_{\perp}$  és extremadament sensible a la relació  $\rho = \delta/\Delta$ . Per tant, una petita variació en  $\delta$  o  $\Delta$  repercutirà enormement en els valors de  $g_{\perp}$ .

La tendència observada al Gràfic 3. 23 també es troba a la literatura a treballs de Lloret<sup>15</sup> i col·laboradors i Tangoulis<sup>16</sup> i col·laboradors, per a compostos similars.

## Magnetitzacions

Els gràfics de magnetització de tots els compostos  $\text{Cu}_3$  segueixen la llei de Brillouin (com es pot veure al Gràfic 3. 24).



**Gràfic 3. 24** Mesura de les magnetitzacions en front del camp magnètic per als compostos 3, 5, 7 i 8.

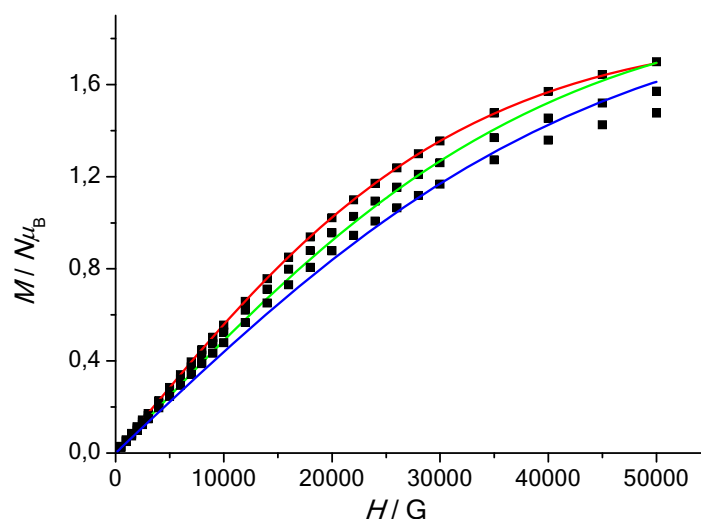
Els resultats de l'ajust per als compostos triangulars  $\text{Cu}_3$ , dona com a valors de  $g_{av}(\text{Brill.})$  i  $g_{\perp}(\text{Brill.})$  (calculada seguint  $3g_{av} = g_{\parallel} + 2g_{\perp}$ ) els que es mostren a la Taula 3. 19.

**Taula 3. 19** Valors de  $g_{\perp}$  calculats a partir de la magnetització, la susceptibilitat i l'EPR .

compost	$g_{av}$ (Brill.)	$g_{\perp}$ (Brill.)	$g_{\perp}^{calc}$ ( $\chi_{MT}$ )	$g_{\perp}$ (EPR)
3	1.66	1.39	1.71	1.61
5	1.59	1.29	1.84	1.66
7	1.63	1.34	1.61	1.48
8	0.83	0.14	0.61	-

Es pot veure com per al compost **8**, s'obté un valor de  $g_{\perp}$  (Brill.) molt més baix (també es pot observar al Gràfic 3. 24). Tot i que els valors, en general, són més elevats, aquesta és una tendència que també s'observa a  $g_{\perp}^{calc}$  i a  $g_{\perp}$  (EPR) (tenint en compte que el valor de **8** és massa baix i no s'observa a l'EPR).

Per als compostos de  $Cu_6$  s'obtenen uns gràfics de magnetització (Gràfic 3. 25):


**Gràfic 3. 25** Mesura de les magnetitzacions en front del camp magnètic per als compostos **9**, **10** i **11**.

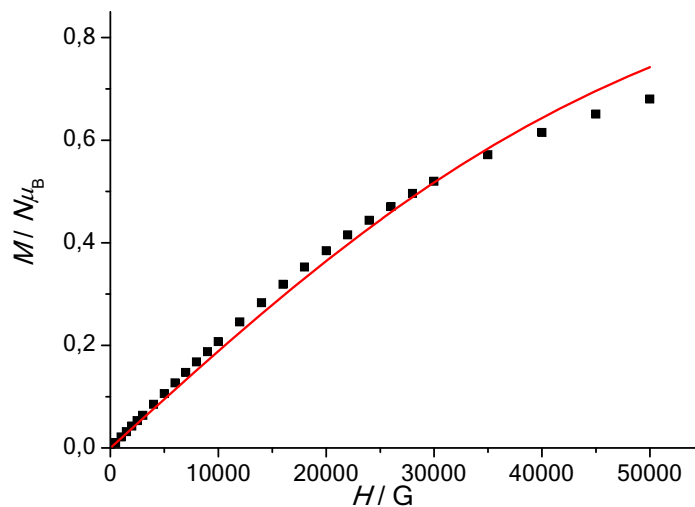
Amb uns valors d'ajust de  $g_{av}$  i  $g_{\perp}$ :

**Taula 3. 20** Valors de  $g_{\perp}$  calculats a partir de la magnetització, la susceptibilitat i l'EPR .

compost	$g_{av}$ (Brill.)	$g_{\perp}$ (Brill.)	$g_{\perp}^{calc}$ ( $\chi_{MT}$ )	$g_{\perp}$ (EPR)
9	1.85	1.68	1.73	1.77
10	1.48	1.13	1.63	1.96
11	1.33	0.89	1.47	1.08

A la Taula 3. 20 es pot veure com els valors per a  $g_{\perp}^{calc}$  són més elevats, però que, en general, segueixen la mateixa tendència (els valors més elevats per a  $g_{\perp}^{calc}$  també ho són per a  $g_{\perp}$ ).

Per al compost tridimensional **14** (Gràfic 3. 26), s'obté un valor de  $g_{\perp}(Brill.) \approx 0.60$ . Un cop més, el valor calculat mitjançant la magnetització torna a ser més baix que el calculat a partir de la mesura de susceptibilitat magnètica i el de l'EPR ( $g_{\perp}^{calc}(\chi_{MT}) = 1.17$  i  $g_{\perp}(EPR) = 1.06$ ).



**Gràfic 3. 26** Mesura de la magnetització en front del camp magnètic per al compost **14**.

A l'hora de comparar els tres valors de  $g_{\perp}$  cal tenir en compte que provenen de tres tècniques diferents, i que el valor de  $g_{\perp}^{calc}(\chi_{MT})$  es calcula a través d'un mètode indirecte realitzant diverses simplificacions.

### 3.7. Bibliografia

- (1) Fariati; Craig, D. C.; Phillips, D. J. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *268*, 135.
- (2) Qiu, X.; Li, L.; Li, D. *Acta Crystallographica Section E* **2011**, *67*, m1810.
- (3) Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 2349.
- (4) A.J.L. Pombeiro, V. Y. K. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier: Amsterdam, 2004; Vol. 1.
- (5) Koumoussi, E. S.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P.; Escuer, A.; Stamatatos, T. C. *Polyhedron* **2010**, *29*, 204.
- (6) Okawa, H.; Koikawa, M.; Kida, S.; Luneau, D.; Oshio, H. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, 469.
- (7) Luneau, D.; Oshio, H.; Okawa, H.; Kida, S. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, 2283.
- (8) Chaudhuri, P.; Winter, M.; Della Vedova, B. P. C.; Bill, E.; Trautwein, A.; Gehring, S.; Fleischhauer, P.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2148.
- (9) Chaudhuri, P.; Winter, M.; Flörke, U.; Haupt, H.-J. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *232*, 125.
- (10) Ruiz, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Carmen Muñoz, M.; Bois, C. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *219*, 179.
- (11) Ruiz, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Carmen Muñoz, M.; Solans, X. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *268*, 263.
- (12) Ruiz, R.; Sanz, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Bois, C.; Munoz, M. C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, 3035.
- (13) Colacio, E.; Dominguez-Vera, J. M.; Escuer, A.; Klinga, M.; Kivekas, R.; Romerosa, A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1995**, 343.
- (14) Dominguez-Vera, J. M.; Colacio, E.; Escuer, A.; Klinga, M.; Kivekäs, R.; Romerosa, A. *Polyhedron* **1997**, *16*, 281.
- (15) Ferrer, S.; Lloret, F.; Pardo, E.; Clemente-Juan, J. M.; Liu-González, M.; García-Granda, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *51*, 985.
- (16) Afrati, T.; Dendrinou-Samara, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Tsipis, A.; Kessissoglou, D. P. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7545.





Capítol IV

---

## **Compostos de manganès amb lligands pirazil i diacetilpiridildioxima**

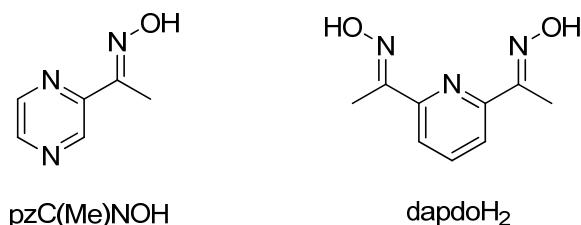
---



Com ja s'ha comentat anteriorment, un dels objectius dins del marc d'aquest treball, és la síntesi de compostos polinuclears que compleixin tots els requisits necessaris per a presentar comportament d'imant unimolecular. Per tal d'aconseguir-ho, és necessari que el compost presenti, entre altres particularitats, un estat fonamental amb un espín elevat, una anisotropia magnètica el més elevada possible i per últim, és indispensable que no existeixin interaccions intermoleculares.

S'ha provat de dissenyar compostos que compleixin aquestes condicions a partir de diferents sals de manganès (que com abans ja s'ha indicat, presenta anisotropia magnètica en el seu estat d'oxidació  $Mn^{III}$ ), nous lligands oxima (un tipus de lligands que fins ara han donat bons resultats en la síntesi de compostos polinuclears amb diversos metalls), diferents bases (que poden ser indispensables en la desprotonació de l'oxima, factor necessari per que es doni la seva coordinació), agents cristal·litzadors (que serviran per compensar càrregues dins l'estructura) i per últim, diferents solvents (que també poden determinar l'estructura molecular segons si es coordinen, o no).

En aquest capítol es mostren compostos de manganès de diferents nuclearitats amb els lligands pirazilmetilcetoxima i diacetilpiridildioxima (Figura 4. 1) i se n'ha fet un estudi estructural i magnètic.



**Figura 4. 1** Lligands emprats en la síntesi dels compostos obtinguts en aquest capítol.

Com en el capítol anterior, els compostos obtinguts es presenten amb nuclearitat creixent.

## 4.1. Compostos moleculars

### 4.1.1. Compost $[\text{Mn}(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})_2(\text{AcO})_2]$ (17)

Es tracta d'un compost mononuclear de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  on el lligand  $(\text{pzC}(\text{Me})\text{NOH})$  actua com a quelant bidentat (Figura 4. 2) a través de dos nitrògens, en el mode de coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_1$  (o 1.11 segons Harris). En aquest cas el lligand no es troba desprotonat i els grups OH de les oximes formen ponts d'hidrogen amb l'oxigen no coordinat del grup acetat, a unes distàncies de 2.496 i 2.528 Å.

La geometria del manganès és d'octaedre distorsionat ( $\text{N}_4\text{O}_2$ ) format per dos nitrògens imínics i dos nitrògens pirazínics en posició *cis*, de cadascuna de les oximes i dos oxígens provinents dels grups acetat coordinats. La distància d'enllaç més llarga dins de l'esfera de coordinació correspon a Mn-N(1) i és de 2.349 Å i és deguda a tensions dins de l'anell de cinc baules (Mn-N(3)-C(5)-C(4)-N(1)) que forma el lligand quelant. Aquesta tensió també és la causant de que els angles N(1)-Mn-N(3) i N(4)-Mn-N(6) dins de l'esfera de coordinació siguin substancialment més petits que els altres amb uns valors de 69.4 i 70.2° (Taula 4. 1).

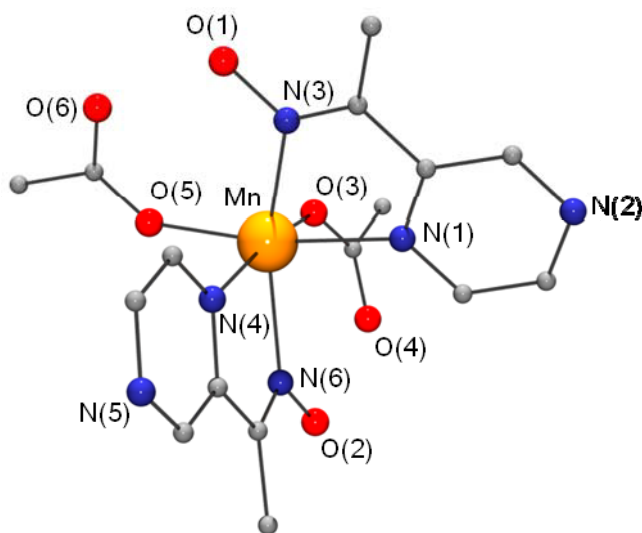


Figura 4. 2 Estructura molecular del compost 17.

Taula 4. 1 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 17.

Mn-N(1)	2.349(3)	Mn-N(6)	2.286(3)
Mn-N(4)	2.317(3)	Mn-O(3)	2.101(3)
Mn-N(3)	2.298(3)	Mn-O(5)	2.093(3)

O(5)-Mn-O(3)	91.4(1)	N(6)-Mn-N(4)	70.2(1)
O(5)-Mn-N(6)	102.7(1)	N(3)-Mn-N(4)	86.1(1)
O(3)-Mn-N(6)	99.6(1)	O(5)-Mn-N(1)	171.5(1)
O(5)-Mn-N(3)	102.1(1)	O(3)-Mn-N(1)	90.0(1)
O(3)-Mn-N(3)	103.8(1)	N(6)-Mn-N(1)	85.4(1)
N(6)-Mn-N(3)	145.09(9)	N(3)-Mn-N(1)	69.4(1)
O(5)-Mn-N(4)	89.1(1)	N(4)-Mn-N(1)	91.1(1)
O(3)-Mn-N(4)	169.7(1)		

#### 4.1.2. Compost $[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{dapdoH}_2)_2]$ (18)

Es pot descriure com un sistema trinuclear lineal centrosimètric on dos lligands  $\text{dapdoH}_2$  actuen com a donadors tridentats N, N', N'' sobre els Mn(2) terminals, mentre sis lligands acetat els enllacen amb el Mn(1) central (Figura 4. 3). La coordinació dels lligands oxima és  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_1$  o 1.00111 i la dels acetats  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  o 2.11 i  $\eta^2 : \eta^1 : \mu_2$  o 2.21.

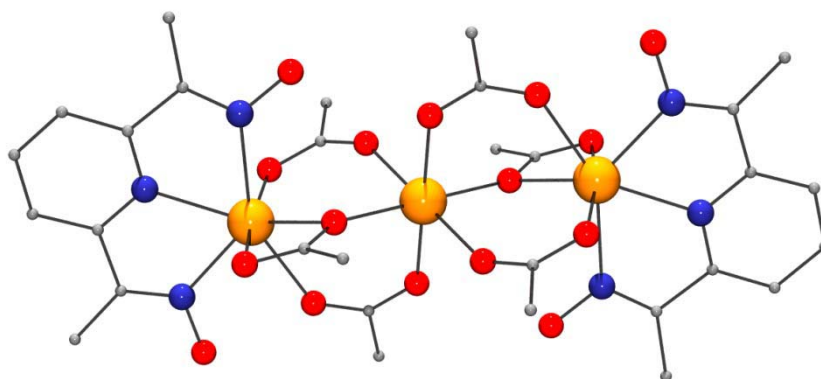


Figura 4. 3 Compost trinuclear de manganès.

Els angles N(1)-Mn(2)-N(2) i N(2)-Mn(2)-N(3) tenen els valors  $66.7^\circ$  i  $69.0^\circ$  el que permet l'heptacoordinació al voltant del Mn(2) terminal (Figura 4. 4, Taula 4. 2). La resta de llocs de coordinació estan ocupats per un lligand acetat bidentat formant un angle O(5)-Mn(2)-O(6) de  $56.1^\circ$  i per dos oxígens O(1) i O(4) de dos acetats diferents donant lloc a un entorn de coordinació tipus  $\text{N}_3\text{O}_4$ .

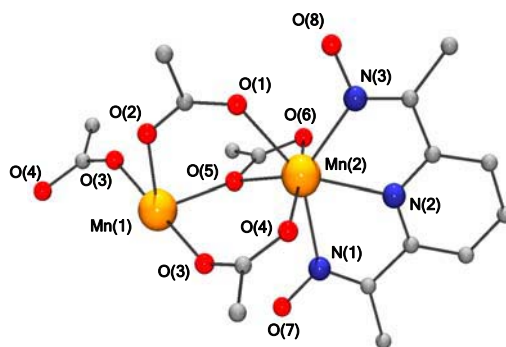


Figura 4. 4 Unitat asimètrica del compost 18.

El poliedre al voltant de Mn(2) es pot descriure com una bipiràmide pentagonal distorsionada amb dos oxígens O(4) i O(6) en les posicions axials.

Per altra banda, l'entorn del Mn(1) és octaèdric ( $MnO_6$ ) amb les sis posicions ocupades pels oxígens dels sis acetats pont. Quatre d'aquests acetats actuen com a ponts *syn-syn* entre els Mn(2) i Mn(1) mentre que els altres dos formen ponts triatòmics Mn(1)-O(5)-Mn(2). La distància entre els Mn(1) i Mn(2) dins del trímer és de 3.603 Å.

Els àtoms d'hidrogen dels grups oxima protonats proporcionen una sèrie de ponts d'hidrogen intramoleculars amb dos dels carboxilats. Un dels grups oxima dona lloc a les interaccions O(7)-H(7)···O(5) i O(7)-H(7)···O(2) amb una distància entre oxígens de 3.180 Å i 2.962 Å. L'altre grup oxima forma una interacció O(8)-H(8)···O(1) amb una distància entre àtoms d'oxigen de 2.568 Å. No s'han observat ponts d'hidrogen intermoleculars a distàncies curtes.

Taula 4. 2 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 18.

Mn(1)-O(2)	2.150(3)	Mn(2)-O(6)	2.402(3)
Mn(1)-O(3)	2.199(3)	Mn(2)-N(1)	2.474(3)
Mn(1)-O(5)	2.161(2)	Mn(2)-N(2)	2.298(3)
Mn(2)-O(1)	2.375(3)	Mn(2)-N(3)	2.288(3)
Mn(2)-O(5)	2.193(2)	Mn(2)-O(4a)	2.090(2)
O(2)-Mn(1)-O(3)	87.51(8)	O(5)-Mn(2)-O(6)	56.10(7)
O(2)-Mn(1)-O(5)	94.87(8)	O(5)-Mn(2)-N(2)	131.79(7)
O(2)-Mn(1)-O(2a)	180	O(5)-Mn(2)-N(3)	135.77(8)
O(2)-Mn(1)-O(3a)	92.49(8)	O(5)-Mn(2)-O(4a)	112.52(7)
O(2)-Mn(1)-O(5a)	85.13(8)	O(6)-Mn(2)-N(1)	84.12(8)

O(3)-Mn(1)-O(5)	91.72(7)	O(6)-Mn(2)-N(2)	87.61(7)
O(3)-Mn(1)-O(3a)	180	O(6)-Mn(2)-N(3)	93.98(8)
O(3)-Mn(1)-O(5a)	88.29(7)	O(6)-Mn(2)-O(4a)	165.58(8)
O(5)-Mn(1)-O(5a)	180	N(1)-Mn(2)-N(2)	66.73(7)
O(1)-Mn(2)-O(5)	80.69(7)	N(1)-Mn(2)-N(3)	135.77(8)
O(1)-Mn(2)-O(6)	99.58(7)	N(1)-Mn(2)-O(4a)	84.64(8)
O(1)-Mn(2)-N(1)	151.32(8)	N(2)-Mn(2)-N(3)	69.04(8)
O(1)-Mn(2)-N(2)	141.43(8)	N(2)-Mn(2)-O(4a)	96.20(8)
O(1)-Mn(2)-N(3)	72.67(8)	N(3)-Mn(2)-O(4a)	100.37(8)
O(1)-Mn(2)-O(4a)	86.12(8)		
Mn(1)-O(5)-Mn(2)	111.70(8)	O(1)-C(1)-O(2)	125.4(2)
Mn(2)-N(1)-O(7)	127.1(1)	O(3)-C(3)-O(4)	124.4(2)
Mn(2)-N(3)-O(8)	122.2(1)	O(5)-C(5)-O(6)	119.8(2)
O(7) -- H(7) .. O(5)	3.180(4)	O(8) -- H(8) .. O(1)	2.568(3)
O(7) -- H(7) .. O(2)	2.962(4)		

Existeix un nombre limitat de complexos  $Mn^{II}_3$  lineals amb sis carboxilats pont que es poden classificar en dos tipus, com es pot veure a la Figura 4. 5. Un té com a fórmula general  $[Mn_3(R-COO)_6(L)_6]$  (L = lligand monodentat), on tots els ponts carboxilat es troben coordinats en el mode *syn-syn* obtenint un pont triple entre el manganès central i els dels extrems (Figura 4. 5 a).<sup>1-4</sup> L'altre tipus, amb una fórmula general  $[Mn_3(R-COO)_6(LL)_2]$  (LL = lligand bidentat) és molt semblant però al manganès de l'extrem s'hi coordina el lligand bidentat que fa que dos carboxilats es coordinin *syn-syn* i l'altre com a  $\mu_2-O-C-O'$  (Figura 4. 5 b).<sup>5-13</sup>

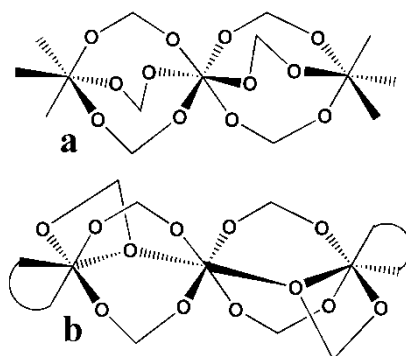


Figura 4. 5 Diferents disposicions per a  $[Mn_3(RCOO)_6]$ .



En el nostre cas, encara trobem un altra situació. Com el lligand emprat és tridentat, la disposició que trobarem serà la (b) però amb la particularitat que el lligand tridentat forçarà l'heptacoordinació del manganès de l'extrem, que tindrà un poliedre de coordinació proper a una bipiràmide pentagonal. El compost tindrà doncs, una fórmula general  $[\text{Mn}_3(\text{R-COO})_6(\text{LLL})_2]$  (LLL = lligand tridentat).

Variant l'anió de la sal de manganès emprada es va obtenir un altre compost, el  $[\text{Mn}_3(\text{BzO})_6(\text{dapdoH}_2)_2]$  (19), del qual no es va fer la resolució de l'estructura cristal·lina, ja que tan les anàlisis elementals com el magnetisme, demostren que es tracta d'un compost amb la mateixa fórmula empírica i el mateix *core* que el (18).

#### Descripció de les propietats magnètiques.

Les mesures de susceptibilitat magnètica es van fer per als compostos 18 i 19 sobre una mostra en pols en un rang de temperatures entre 2-300 K (Gràfic 4. 1). Els valors de  $\chi_M T$  a temperatura ambient són de  $13.04 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (18) i  $13.40 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (19) i disminueixen en anar a temperatures inferiors fins a  $4.31 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (18) i  $4.54 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (19) a 2 K, fet que ens indica un comportament antiferromagnètic. Els valors a temperatura ambient es troben al voltant de l'esperat per a tres ions  $\text{Mn}^{\text{II}}$  aïllats, que seria de  $13.125 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  tenint en compte que  $g = 2.00$ . Per altra banda, els valors a baixa temperatura coincideixen amb els calculats per a un estat fonamental  $S = 5/2$ . L'ajust de les dades experimentals es va dur a terme mitjançant l'equació analítica convencional derivada del Hamiltonià per a un trinuclear lineal (Figura 4. 6):

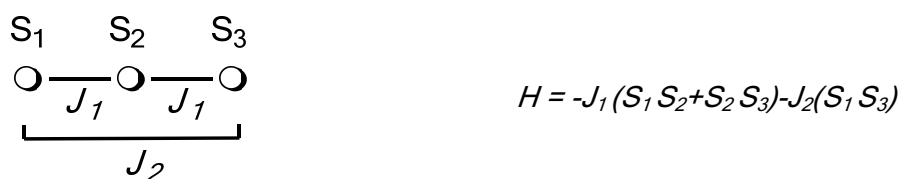
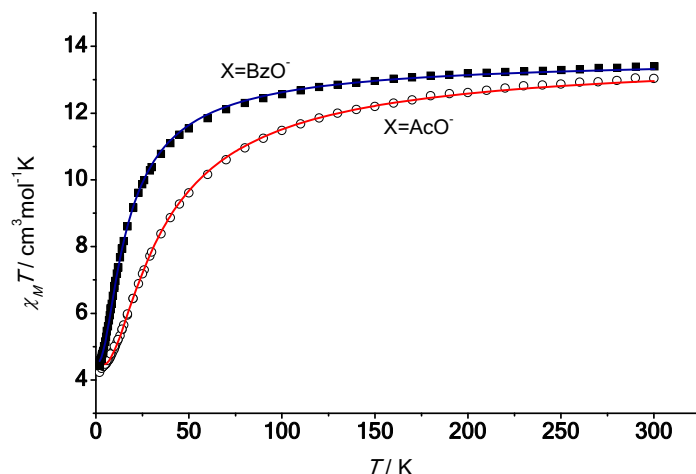


Figura 4. 6 Interaccions i Hamiltonià per al compost (18).

Els millors paràmetres d'ajust van ser de  $J_1 = -3.2(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2$  negligible (inferior a  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) i  $g = 2.050(1)$  per a 18 i  $J_1 = -1.42(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2$  també negligible i  $g = 2.041(1)$  per a 19.



**Gràfic 4. 1** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per als compostos **18** ( $X = \text{AcO}^-$ ) i **19** ( $X = \text{BzO}^-$ ).

L'experiment de magnetització per al compost **18** realitzat a 2 K dibuixa un gràfic de magnetització que tendeix a l'equivalent de cinc electrons seguint la llei de Brillouin, el que confirma un estat fonamental  $S = 5/2$ . El compost **19** no segueix Brillouin, la magnetització a camps alts arriba a valors més grans que el de saturació per l'existència d'estats excitats propers ( $S = 7/2$ ). Això pot ser degut a que la constant d'acoblament és molt petita ( $J_1 = -1.42 \text{ cm}^{-1}$ ).

Els valors de  $J_1$  per als compostos anteriors (**18** i **19**) concorden amb els trobats a la bibliografia per a sistemes  $[\text{Mn}_3(\text{R-COO})_6(\text{LL})_2]$  amb la mateixa topologia (Figura 4. 5), per als quals, els valors de  $J$  es troben en un rang de  $-1.2$  a  $-5.6 \text{ cm}^{-1}$ . Com es pot veure a la Taula 4. 2, tots els valors són relativament petits i no es pot deduir cap tipus de correlació partint de les dades estructurals que es refereixen al pont carboxilat  $\mu_2\text{-O-C-O}$  i a les seves constants d'acoblament.

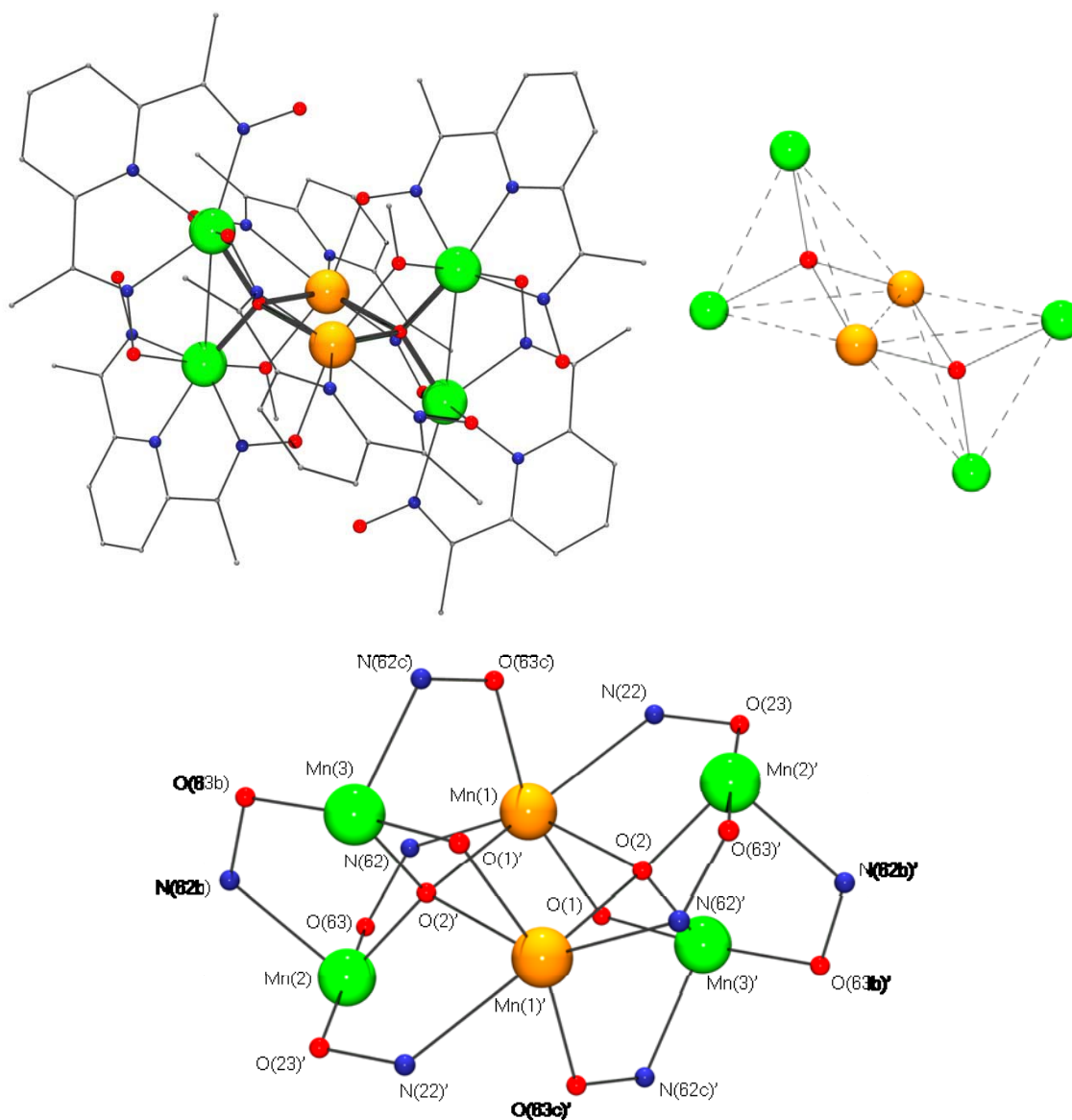
**Taula 4. 3** Selecció de dades estructurals per a sistemes trinuclears  $[\text{Mn}_3(\text{R-COO})_6(\text{LL})_2]$  amb la topologia que s'observa a la Figura 4. 5. (2-bzpy = 2-benzoilpiridina, Bpy = 2,2'-bipiridil, Mim = 1-metilimidazol-2-il-metanona).

COMPOST	Mn-O-Mn/°	Mn-O'/Å	$J_1/\text{cm}^{-1}$	Ref.
$[\text{Mn}_3(\text{BzO})_6(2\text{-bzpy})_2]$	106.31	2.250	-2.7	5
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{bpy})_2]$	112.12	2.606	-4.4	9
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{AcO})_2]$	113.05	2.203	-5.6	10
$[\text{Mn}_3(\text{ClCH}_2\text{-COO})_6(\text{bpy})_2]$	112.12	2.611	-3.8	12
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{mim})_2]$	110.60	2.341	-1.2	13
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{dapdoH}_2)_2]$	111.70	2.402	-3.2	14

### 4.1.3. Compost $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{dapdo})_2(\text{dapdoH})_4(\text{OMe})_2](\text{NO}_3)_2$ (20)

El *core* d'aquest compost, similar a altres descrits a la bibliografia,<sup>15-17</sup> consisteix en unitats  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$  disposades com a dues unitats tetraèdriques  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$  totes dues amb un pont  $\mu_4$ -oxo central, compartint l'aresta  $\text{Mn}_2^{\text{II}}$ , com es pot veure a la Figura 4. 7

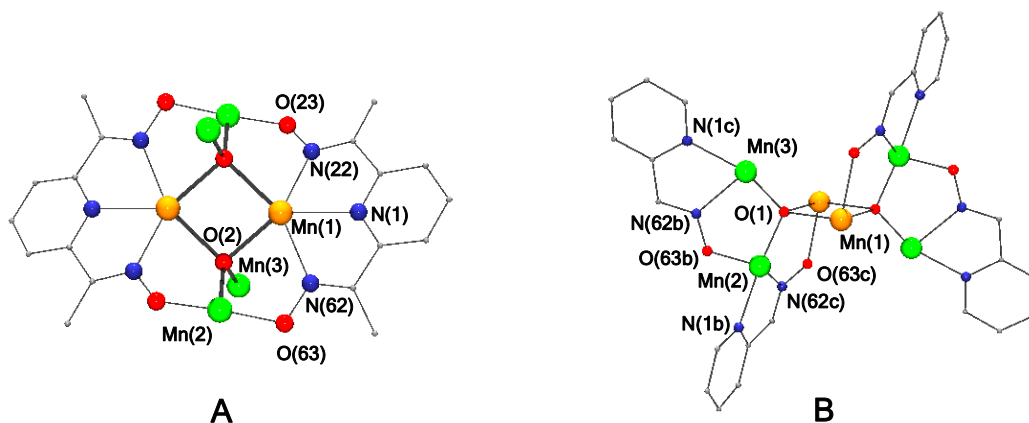
Els valors dels angles  $\text{Mn}-(\mu_4)\text{-O-Mn}$  van des de  $95.1^\circ$  fins als  $119.0^\circ$ , desviant-se lleugerament del valor ideal per a un tetraedre, que és de  $109.5^\circ$ .



**Figura 4. 7** Compost hexanuclear de manganès i detall del core on es mostren dos tetraedres (línies discontinües). Groc:  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , Verd:  $\text{Mn}^{\text{III}}$ .

Els  $\text{Mn}^{\text{III}}$  es troben hexacoordinats (entorn d'octaedre distorsionat  $\text{N}_3\text{O}_3$ ). Tres posicions de coordinació estan ocupades per tres àtoms de nitrogen procedents d'un dels

lligands dioxima, mentre les altres posicions de coordinació enllacen oxígens de diferents ponts oxo, metoxo o oxima. Els Mn<sup>II</sup> es troben heptacoordinats (entorn de bipiràmide pentagonal distorsionada N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La seva esfera de coordinació la formen, a més dels tres nitrògens quelants, dos dels μ<sub>F</sub>O que ocupen posicions equatorials i un grup metoxo i un altre oximat ocupant les posicions axials.



**Figura 4. 8** (A) Coordinació dels lligands dapdo<sup>2-</sup>. (B) Coordinació dels lligands dapdoH<sup>-</sup>.

Dos lligands dioxima es troben completament desprotonats i enllacen tres àtoms de manganès com es pot veure a la Figura 4. 8 (A), donant una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  o 3.11111. Els tres nitrògens del lligand coordinen un Mn<sup>II</sup> mentre que cadascun dels braços oximat s'uneixen a un Mn<sup>III</sup>. Els altres quatre lligands dioxima es troben monodesprotonats i enllacen dos manganesos (la branca que resta protonada no s'enllaça) tal com es veu a la Figura 4. 8 (B), amb una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  o 2.01111.

A més a més, hi ha dos grups metoxo que enllacen el Mn(1) amb el Mn(3). El parell de Mn<sup>II</sup>, que conforma l'aresta que uneix els dos tetraedres, es troben enllaçats entre ells únicament per dos ponts μ<sub>F</sub>oxo.

Els quatre Mn<sup>III</sup> presenten la distorsió Jahn-Teller esperada per a un ió d<sup>4</sup> d'espín alt amb geometria octaèdrica, el que es tradueix en una elongació a través dels grups oxima de les posicions axials, donant unes distàncies Mn(2)-N(22b), Mn(2)-N(62b) i Mn(3)-N(22c), Mn(3)-N(62c) que es troben entre 2.186-2.361 Å (Taula 4. 4). Els eixos Jahn-Teller dels dos Mn<sup>III</sup>, lluny de trobar-se paral·lels, formen un angle de 50.4°.

**Taula 4. 4** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **20**.

Mn(1)-O(1)	2.202(3)	Mn(2)-N(22b)	2.270(3)
Mn(1)-N(1)	2.322(4)	Mn(2)-O(63)	1.884(3)
Mn(1)-O(2)	2.254(3)	Mn(2)-N(62b)	2.200(3)
Mn(1)-N(22)	2.379(3)	Mn(3)-O(1')	1.874(3)
Mn(1)-O(2')	2.321(3)	Mn(3)-N(1c)	2.130(3)
Mn(1)-N(62)	2.275(4)	Mn(3)-O(2')	1.931(3)
Mn(1)-O(63c)	2.219(3)	Mn(3)-N(22c)	2.361(3)
Mn(2)-O(2')	1.872(3)	Mn(3)-O(63b)	1.937(3)
Mn(2)-N(1b)	2.149(3)	Mn(3)-N(62c)	2.187(3)
Mn(2)-O(23')	1.940(3)		
N(22)-O(23)	1.390(4)	N(62)-O(63)	1.378(4)
N(62b)-O(63b)	1.364(4)	N(62c)-O(63c)	1.394(4)
Mn(1)-O(2)-Mn(1')	95.1(1)	Mn(2')-O(23)-N(22)	111.2(2)
Mn(1')-O(2)-Mn(2')	119.0(1)	Mn(1)-N(62)-O(63)	121.1(2)
Mn(1)-O(2)-Mn(2')	116.0(1)	Mn(2)-O(63)-N(62)	117.8(2)
Mn(1')-O(2)-Mn(3')	114.3(1)	Mn(2)-N(62b)-O(63b)	118.1(2)
Mn(1)-O(2)-Mn(3')	100.6(1)	Mn(3)-O(63b)-N(62b)	107.7(2)
Mn(2')-O(2)-Mn(3')	109.7(1)	Mn(3)-N(62c)-O(63c)	121.0(2)
Mn(1)-O(2)-Mn(3')	104.4(1)	Mn(1)-O(63c)-N(62c)	119.0(2)
Mn(1)-N(22)-O(23)	122.8(2)		

En aquesta estructura també s'hi troben quatre ponts d'hidrogen intramoleculars forts entre els grups oxima protonats dels lligands  $\text{dapdoH}^+$  i els grups oxima desprotonats dels lligands  $\text{dapdo}^{2-}$  i  $\text{dapdoH}^-$ . No hi ha ponts d'hidrogen intermoleculars.

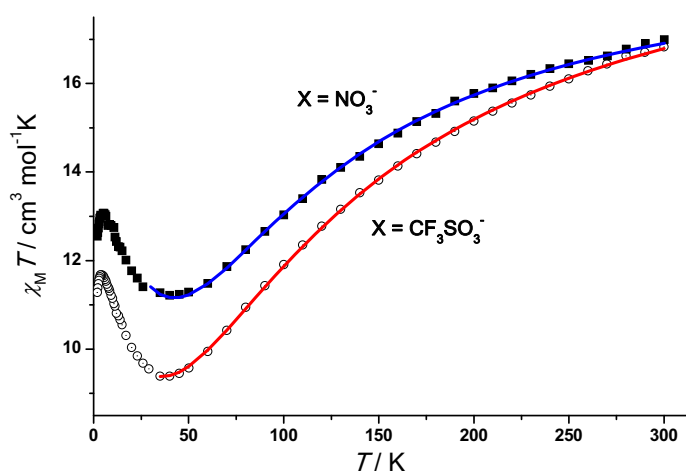
Des d'un altre punt de vista, es podria considerar l'estructura com a dues unitats  $[\text{Mn}_3\text{O}]^{6+}$ , unides entre elles mitjançant els  $\mu_3\text{-O}$ , que guanyen un enllaç extra amb el  $\text{Mn}^{\text{II}}$  del triangle adjacent i esdevenen  $\mu_4\text{-O}$ .

Es va obtenir un segon compost anàleg, partint del triflat de manganès, i que té com a fórmula  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{OMe})_2(\text{dapdo})_2(\text{dapdoH})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  (**21**).

### Descripció de les propietats magnètiques.

Es van realitzar mesures de susceptibilitat per als compostos **20** i **21**, obtenint dos gràfics de susceptibilitat magnètica similars, el que permet ajustar les dades experimentals per a tots dos compostos emprant el mateix model d'acoblament (Gràfic 4. 2).

Els valors de  $\chi_M T$  a temperatura ambient són de 16.99 i 16.82  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  per a **20** i **21** respectivament. En fer créixer la temperatura, el valor de  $\chi_M T$  també disminueix fins a 11.22  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 40 K i fins a 9.39  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 35 K. Més avall d'aquest mínim el valor de  $\chi_M T$  augmenta fins a 13.07  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 5 K i fins a 11.68 a 4.5 K. Per sota d'aquesta temperatura, s'observa una lleugera davallada degut a interaccions febles interclúster i al desdoblament a camp nul (ZFS). El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és més petit que l'esperat per a dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  i quatre  $\text{Mn}^{\text{III}}$  aïllats (20.75  $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ), el que indica que les interaccions dominants dins de la molècula són les antiferromagnètiques. El valor a 5 K està d'acord amb un estat fonamental  $S = 5$ , per a una  $g$  lleugerament inferior a 2 ( $S = 5$ ,  $g = 2.15$   $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ). Les mesures de magnetització realitzades a 2 K mostren un gràfic que tendeix a valors quasi saturats propers a deu electrons (9.08 i 8.31 a 5 T). Totes les mesures suggereixen un estat fonamental  $S = 5$  per a aquest compost (tal com es pot trobar a la bibliografia per un altre compost similar amb l'anió perclorat).<sup>15,17</sup>



Gràfic 4. 2 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura.

Segons les dades estructurals, existeixen onze possibles camins de superintercanvi per a una topologia de tetraedres centrosimètrics amb aresta compartida (Figura 4. 9).

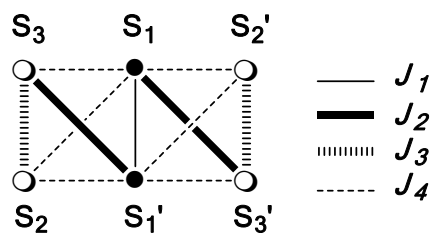


Figura 4. 9 Interaccions entre els nuclis metàl·lics.

Això implica l'existència de sis constants d'acoblament diferents. És necessari simplificar l'esquema d'acoblaments fins a considerar, com a màxim, quatre constants, per evitar una sobreparametrització en els càlculs. Segons l'anàlisi topològic de les diferents disposicions possibles dels espins locals es pot concloure que només existeix una combinació amb la qual s'obté un estat fonamental  $S = 5$  (Figura 4. 10).

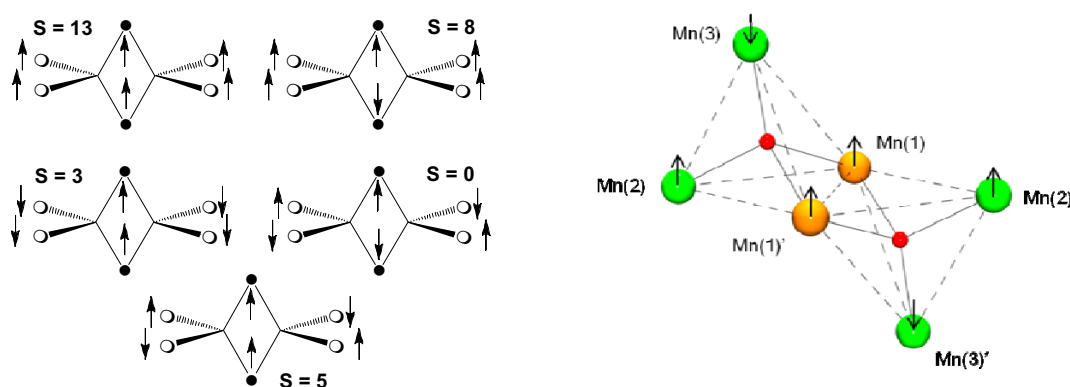


Figura 4. 10 Possibles espins locals.

Els intents d'ajustar les dades experimentals es van realitzar, entre 30-300 K, utilitzant el programa CLUMAG<sup>18</sup> d'acord amb l'esquema de la Figura 4. 9 i el Hamiltonià següent on s'ha considerat negligible l'acoblament  $J_4$ :

$$H = -J_1 (S_1 S_{1'}) - J_2 (S_1 S_{3'} + S_{1'} S_{3'}) - J_3 (S_2 S_3 + S_{2'} S_{3'})$$

S'obté un bon ajust de les dades experimentals obtenint uns valors  $J_1 = 5.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -12.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -14.7 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 1.949$  i  $R = 7.9 \cdot 10^{-5}$  per a **20** i  $J_1 = 1.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -18.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -10.9 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 1.992$ ,  $R = 4.2 \cdot 10^{-5}$  per a **21**. L'estat fonamental, obtingut amb el programa CLUMAG, és  $S = 5$  i coincideix amb el previst a Figura 4. 10.

Si s'introdueix el terme  $-J_4 (S_1 S_{2'} + S_{1'} S_{2'} + S_{1'} S_{2'} + S_1 S_{2'} + S_1 S_{3'} + S_{1'} S_{3'})$  dins del Hamiltonià, això no modifica substancialment els paràmetres d'acoblament.

Si observem amb atenció el *core* de la molècula, existeixen quatre interaccions diferents:

- Una interacció ferromagnètica entre els dos Mn<sup>II</sup> situats al centre de la molècula ( $J_1$ ) Mn(1)⋯Mn(1)'
- una interacció antiferromagnètica que es dona entre els Mn<sup>II</sup>-Mn<sup>III</sup> a través dels ponts dobles oxo-metòxid ( $J_2$ ) Mn(1)'⋯Mn(3); Mn(1)⋯Mn(3)'
- una segona interacció antiferromagnètica, entre els dos Mn<sup>III</sup> dels extrems ( $J_3$ ) Mn(2)⋯Mn(3); Mn(2)'⋯Mn(3)'
- i per últim una quarta interacció antiferromagnètica molt feble ( $J_4$ ) entre els Mn<sup>II</sup>-Mn<sup>III</sup> units mitjançant un pont doble oxo-oximat ( $J_4$ ) Mn(1)⋯Mn(2); Mn(1)'⋯Mn(2)'; Mn(1)⋯Mn(2); Mn(1)⋯Mn(2)'; Mn(1)⋯Mn(3); Mn(1)'⋯Mn(3)'

Les interaccions més fortes ( $J_1$ ,  $J_2$  i  $J_3$ ) són les que determinen les alineacions dels espins (Figura 4. 10).

Tot i que els resultats obtinguts són força bons i els valors dels acoblaments principals són similars als observats a la bibliografia per a compostos similars<sup>17</sup> (encara que utilitzin un esquema d'interaccions diferent), cal considerar-los amb certa precaució degut a la complexitat del sistema.

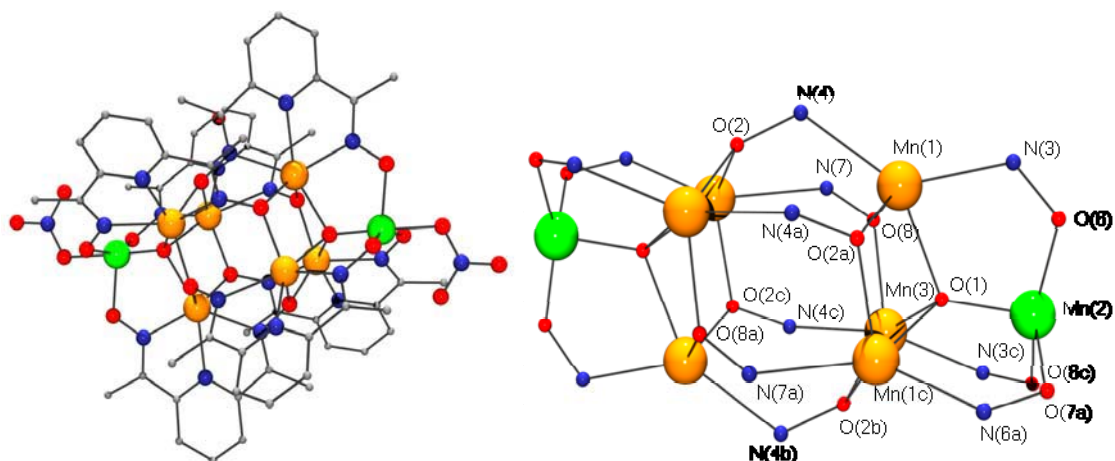
Tant la mesura de magnetització (que arriba al valor constant de 9.43  $\mu_B$ ) com el programa CLUMAG confirmen un estat fonamental  $S = 5$ , ben aïllat dels nivells  $S$  més propers  $S = 4$  (a 13.07  $\text{cm}^{-1}$ ) i  $S = 6$  (a 44.44  $\text{cm}^{-1}$ ).

Encara que es tracta d'un compost amb un estat fonamental suficientment elevat i amb quatre Mn<sup>III</sup> (generadors d'anisotropia magnètica), el compost no té comportament d'ímant unimolecular ja que els eixos Jahn-Teller no es situen paral·lels entre ells, sinó formant angles de 50.39°, trencant d'aquesta manera l'anisotropia uniaxial necessària.

#### 4.1.4. Compost [Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(dapdo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>] (22)

Els nuclis metàl·lics es disposen en forma de dos tetraedres (Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>III</sup>) units mitjançant ponts Mn<sup>II</sup>-N-O-Mn<sup>II</sup> oximat formant una estructura d'octaedre apicat Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub> (Figura 4. 11 (A)). Els Mn<sup>II</sup> ocupen la part central del complex, mentre que els Mn<sup>III</sup> n'ocupen els extrems. Es tracta d'una estructura centrosimètrica.





**Figura 4. 11** (A) Estructura general del compost. (B) Disposició dels àtoms dins del core.

La geometria al voltant dels manganesos trivalents és de bipiràmide trigonal (amb un eix principal O(1)–Mn(2)–O(3) de 178.0°) on tres de les cinc posicions estan ocupades per oxígens desprotonats pertanyents als grups oxima del lligand dapdo<sup>2-</sup>, un oxigen d'un grup nitrat; i un àtom d'oxigen O(1) que dona forma a un dels dos tetraedres del complex amb un mode de coordinació  $\mu_4$ -oxo (Figura 4. 11 (B)). Les distàncies d'enllaç es troben entre 1.804–2.062 Å (Taula 4. 5).

En els manganesos divalents s'observa una geometria Oh molt distorsionada degut a la presència d'un lligand dapdo<sup>2-</sup> que força angles d'enllaç molt petits per als tres nitrògens en *cis* que es troben entre 65.5-69.7°. Aquesta distorsió fa que les posicions en *trans* formin angles d'enllaç amb grans desviacions respecte als 180°, sent els valors més propers 144.9° i 153.7° per a O(1)-Mn(1)-N(4) i O(1)-Mn(3)-N(5a) respectivament. Les altres posicions les ocupen oxígens de grups oxima desprotonats de dos altres lligands, i la posició restant pel pont  $\mu_4$ -oxo. Les distàncies d'enllaç amb els nitrògens i oxígens de l'esfera de coordinació són 2.103/2.349 i 2.139/2.416 Å per a Mn(1)/Mn(3) respectivament.

Així doncs, tots els lligands dioximat es troben completament desprotonats i s'uneixen cadascun a quatre manganesos adoptant el mode de coordinació  $\eta^2 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_4$  (o 4.21111). El lligand actua com a N-tridentat a un Mn<sup>II</sup> i s'enllaça a un Mn<sup>III</sup> a través d'una de les funcions oximat i a dos Mn<sup>II</sup> a través de l'altra (Figura 4. 12).

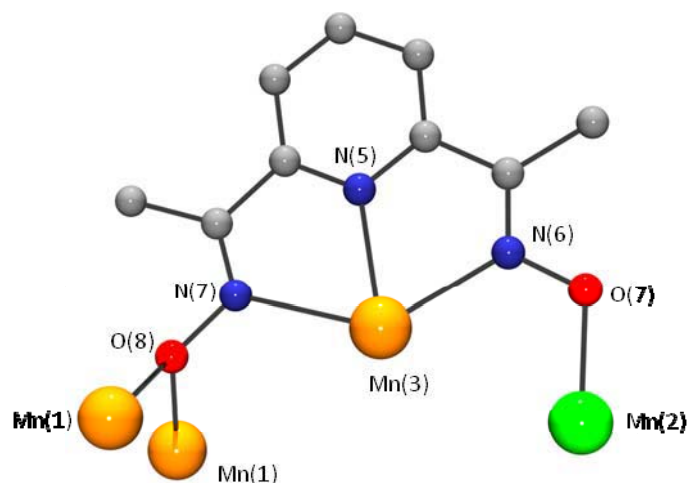


Figura 4. 12 Mode de coordinació per al compost 22.

No hi ha ponts d'hidrogen intramoleculars ni intermoleculars.

El clúster posseeix un pla de simetria, (Figura 4. 13) que inclou dos lligands oxima (O(7)-N(6)··· N(7)-O(8) i ) i els Mn(2) i Mn(3). Els ponts oximat Mn(2)-O(7a)-N(6a)-Mn(3) i Mn(3a)-N(6)-O(7)-Mn(2a) són completament planars (angle diedre 0°), mentre que tots els altres ponts oximat tenen angles de torsió que s'allunyen molt de la planaritat (Taula 4. 5).

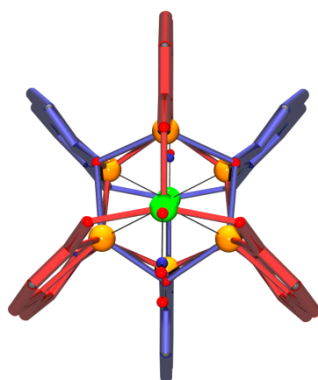


Figura 4. 13 Vista de la molècula mostrant el pla de simetria.

El compost també es pot descriure com un octaedre  $Mn^II_6$  elongat sobre l'eix  $C_3$  amb dos  $Mn^{III}$  situats sobre dues cares oposades (Figura 4. 14).

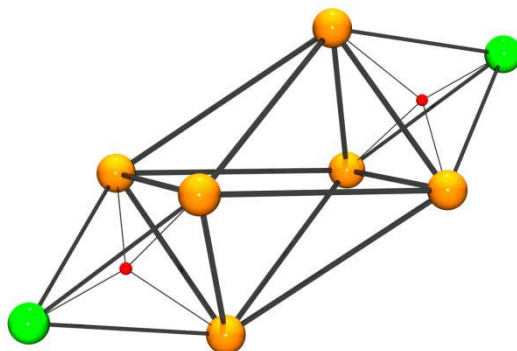


Figura 4. 14 Core de la molècula.

Aquesta disposició dels àtoms metàl·lics és poc usual entre els compostos de manganès, trobant-se només en un altre compost, amb fórmula  $[Mn_8(L)_{12}O_2]$  (LH=2-amino-3-bromo-5-metilpiridina) i ponts amida enlloc d'oximat.<sup>19</sup>

Taula 4. 5 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 22.

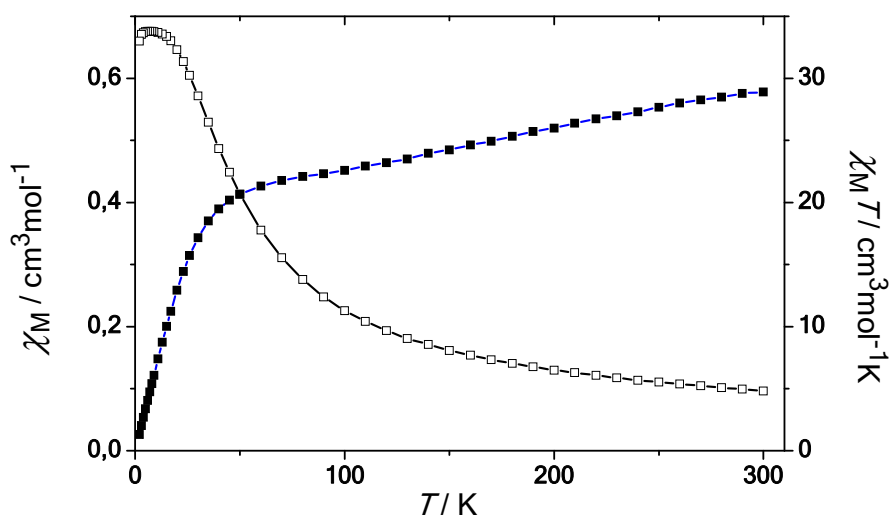
Mn(1)-N(2)	2.263(4)	Mn(2)-O(7b)	2.051(4)
Mn(1)-O(1)	2.203(2)	Mn(2)-O(6)	1.927(3)
Mn(1)-N(3)	2.248(3)	Mn(3)-N(5a)	2.289(5)
Mn(1)-O(2a)	2.103(3)	Mn(3)-O(1)	2.218(4)
Mn(1)-N(4)	2.349(3)	Mn(3)-N(6a)	2.296(5)
Mn(1)-O(8)	2.130(2)	Mn(3)-O(2a)	2.139(3)
Mn(2)-O(1)	1.804(4)	Mn(3)-N(7a)	2.416(5)
Mn(2)-O(6c)	1.927(3)	Mn(3)-O(2b)	2.139(3)
Mn(2)-O(3)	2.062(4)		
N(3)-O(6)	1.355(4)	N(6)-O(7)	1.342(6)
N(4)-O(2)	1.388(4)	N(7)-O(8)	1.395(6)
Mn(1)-O(2)-Mn(1c)	99.7(2)	Mn(1)-O(1)-Mn(3)	97.7(1)
Mn(1)-O(1)-Mn(2)	120.0(1)	Mn(2)-O(1)-Mn(3)	117.2(2)
Mn(1) <sup>i</sup> -O(2)-Mn(3) <sup>i</sup>	103.3(1)	Mn(1) <sup>i</sup> -O(8)-Mn(1)	104.4(2)
Mn(1)-O(8)-N(7)	122.2(1)	Mn(2)-O(6)-N(3)	113.8(2)
Mn(1) <sup>i</sup> -O(2)-N(4)	122.8(2)	Mn(2) <sup>i</sup> -O(7)-N(6)	115.8(3)
Mn(2)-O(3)-N(1)	115.5(3)	Mn(3) <sup>i</sup> -O(2)-N(4)	120.9(2)
Mn(1)-N(3)-O(6)	121.6(3)	Mn(3) <sup>i</sup> -N(6)-O(7)	121.6(3)
Mn(1)-N(4)-O(2)	122.4(2)	Mn(3) <sup>i</sup> -N(7)-O(8)	122.1(3)

Mn(1)-N(4)-O(2)-Mn(1)	60.72(3)	Mn(2)-O(6)-N(3)-Mn(1)	33.05(4)
Mn(1)-N(4)-O(2)-Mn(3)	74.14(3)	Mn(2)-O(6c)-N(3c)-Mn(3)	0(5)
Mn(1)-O(8)-N(7)-Mn(3)	68.99(5)		

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

### Descripció de les propietats magnètiques.

El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és  $28.89 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ , lleugerament inferior a l'esperat per a sis  $\text{Mn}^{\text{II}}$  i dos  $\text{Mn}^{\text{III}}$  aïllats ( $32.25 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  per a  $g = 2.00$ ) (Gràfic 4. 3). En anar refredant,  $\chi_M T$  decreix lentament fins als 50 K i més ràpidament a partir d'aquesta temperatura, tendint a zero. Si ens fixem en el gràfic de susceptibilitat magnètica en front de la temperatura veurem com existeix un màxim arrodonit a 6 K, el que confirma un estat fonamental  $S = 0$ . Donat el nombre d'àtoms metàl·lics i la mida de les matrius necessàries no es pot fer l'ajust fiable de les dades experimentals, però sí que es pot deduir, fent un anàlisi qualitatiu del comportament de  $\chi_M T$ , que existeix una interacció antiferromagnètica dominant responsable del decreixement fins a 50 K (probablement, la responsable és la interacció entre els  $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{II}}$  a través del pont N(6)-O(7) planar). Totes les altres interaccions que es donen a través dels ponts N-O son més febles (angles de torsió més grans) i afectaran a temperatures més baixes i seran les responsables del fort canvi de pendent de la mesura de susceptibilitat per sota dels 50 K.



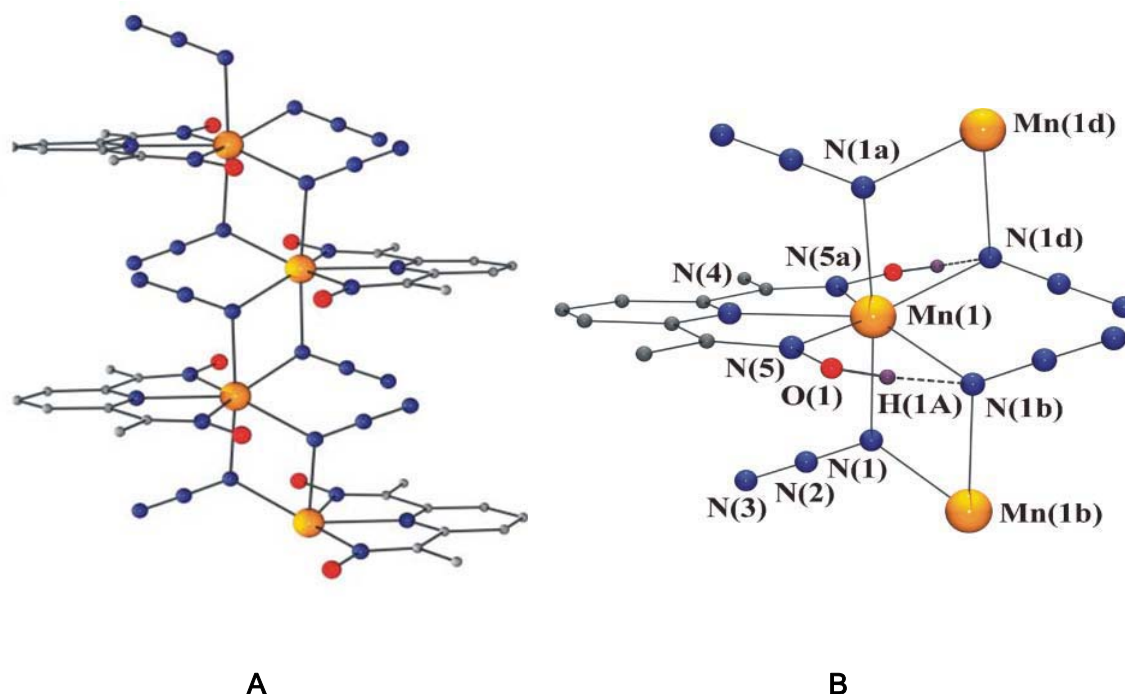
Gràfic 4. 3 Representació de  $\chi_M T$  i  $\chi_M$  en front de la temperatura per al compost 22.

Tot i que aquest compost també presenta  $Mn^{III}$ , no es realitzen les mesures habituals per a imants unimoleculars ja que l'estat fonamental és  $S = 0$ .

## 4.2. Compostos monodimensionals

### 4.2.1. Compost $[Mn(dapdoH_2)(N_3)_2]_n$ (23)

L'estructura (Figura 4. 15) està formada per cadenes neutres de  $Mn^{II}$  units per ponts azidur en el mode de coordinació end-on (EO) al llarg de la direcció (0 0 1).



**Figura 4. 15** (A) Estructura de la cadena mononuclear de manganès. (B) Coordinació al voltant del manganès.

Els àtoms de manganès presenten, com en alguns dels casos anteriors, un entorn heptacoordinat  $MnN_7$  proper a la bipiràmide pentagonal distorsionada. Les distàncies d'enllaç Mn-N són relativament llargues, situant-se en el rang 2.302 - 2.358 Å (Taula 4. 6). El pla equatorial està definit pels tres àtoms de nitrogen del lligand  $dapdoH_2$  (que actua com a lligand tridentat) i per dos àtoms de nitrogen de dos lligands azidur, que s'encabeixen en el pla aprofitant l'espai generat pels angles d'enllaç N-Mn-N ( $66.8^\circ$ ) que força el lligand  $dapdoH_2$ , provocant l'heptacoordinació. Dos àtoms de nitrogen que

pertanyen a dos lligands azidur pont ocupen les posicions axials amb un angle N(1)-Mn(1)-N(1a) de 175.4°.

Els quatre lligands azidur formen dobles ponts  $\mu_{1, \tau}$ -N<sub>3</sub> amb els dos àtoms de manganès veïns, amb uns angles d'enllaç Mn(1)-N(1)-Mn(1b) de 103.24° i torsió Mn(1)-N(1)-Mn(1b)-N(1x) de 0.00°. Com és habitual en aquest tipus de coordinació, el lligand azidur presenta una marcada asimetria en les distàncies d'enllaç N(1)-N(2) (1.215 Å) i N(2)-N(3) (1.147 Å). Els centres d'inversió situats entre els àtoms de manganès donen com a resultat una cadena homogènia amb tots els ponts equivalents.

Com és també habitual, les funcions oxima protonades es troben implicades en la formació de ponts d'hidrògen, en aquest cas intracadena amb els nitrògens N(1). La distància O(1)-H(1)⋯N(1) és de 2.787 Å, formant un angle de 138.4°.

**Taula 4. 6** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **23**.

Mn(1)-N(1)	2.302(1)	Mn(1)-N(5)	2.358(1)
Mn(1)-N(1b)	2.340(1)	Mn(1)-N(5a)	2.358(1)
Mn(1)-N(4)	2.330(2)	Mn(1)-N(1a)	2.302(1)
Mn(1)-N(1d)	2.340(1)		
N(5)-O(1)	1.393(2)	N(5)-C(4)	1.285(2)
N(1)-N(2)	1.215(2)	N(2)-N(3)	1.147(2)
N(1)-Mn(1)-N(1a)	175.37(4)	Mn(1)-N(5)-O(1)	121.78(8)
Mn(1)-N(1)-Mn(1b)	103.24(4)	N(5)-Mn(1)-N(5a)	133.49(4)
N(4)-Mn(1)-N(5)	66.75(3)	N(1)-N(2)-N(3)	178.6(1)

Les distàncies Mn⋯Mn dins la cadena són de 3.640 Å. Tal com es pot veure a la Figura 4. 16, les cadenes es troben ben aïllades pel lligand dapdoH<sub>2</sub>, força voluminós, les distàncies mínimes intercadena Mn⋯Mn que es poden trobar són de 9.435 Å.

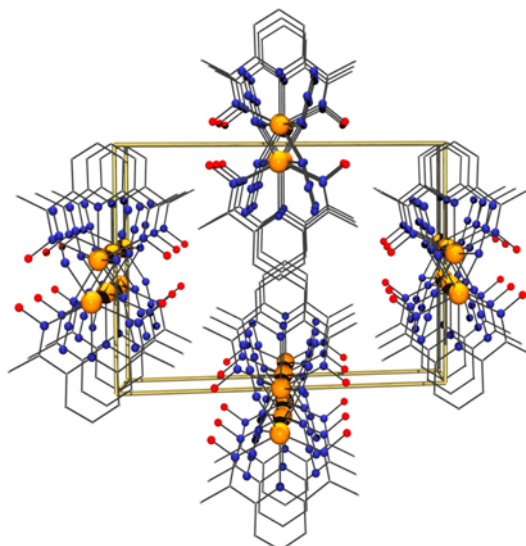


Figura 4. 156 Cel·la unitat del compost 23.

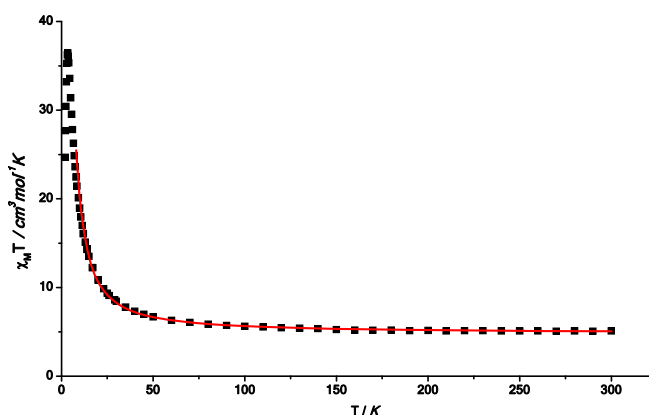
L'estructura d'aquest compost és molt similar a la de la cadena  $[\text{Mn}(\text{dapdoH}_2)(\mu\text{-Cl})_2]_n$ <sup>20-21</sup> i a l'únic exemple de cadena de manganès heptacoordinat amb ponts azidur end-on que es troba a la bibliografia,  $[\text{Mn}(\text{tptz})(\text{N}_3)_2]_n$  (tptz=2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)<sup>22</sup> i s'afegeix a la curta llista de cadenes de manganès amb ponts azidur end-on caracteritzades fins ara.<sup>22-28</sup> També es troben a la bibliografia dos sistemes bidimensionals formats per cadenes idèntiques a les descrites anteriorment però unides entre elles per colligands com la pirazina o la 2,2'-bipirimidina. En totes dues el manganès es troba en entorn octaèdric.<sup>29-31</sup>

Si comparem el compost 23 amb el  $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{N}_3)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on la terpiridina també es comporta com a lligand tridentat, però on els manganesos són hexacoordinats, s'observa com els angles d'enllaç N-Mn-N són de 71.1°, lleugerament més grans que en el cas de la dapdoH<sub>2</sub> en el compost 23, que és de 66.8°. Això fa que hi hagi més espai per a que es pugui donar l'heptacoordinació del manganès central.<sup>32</sup>

#### Descripció de les propietats magnètiques.

El producte  $\chi_M T$  mostra un valor de 4.93 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> per àtom de manganès a temperatura ambient, lleugerament superior al valor de 4.375 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> esperat per un espín 5/2 aïllat. En refredar, s'observa un augment regular del valor de  $\chi_M T$  fins un valor màxim de 35.3 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> a 3.5 K. Per sota d'aquesta temperatura el valor de  $\chi_M T$  decreix lleugerament fins arribar a 23.9 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> a 2 K (Gràfic 4. 4). Aquest comportament indica una interacció dominant de caràcter ferromagnètic, d'acord amb

les dades bibliogràfiques que ens indiquen que els ponts azidur EO amb angles d'enllaç propers als  $100^\circ$  típicament indueixen interaccions ferromagnètiques.<sup>33</sup>



Gràfic 4. 4 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura.

Les dades estructurals ens indiquen que la cadena  $[\text{Mn}(\text{dapdoH}_2)(\text{N}_3)_2]_n$  és un sistema unidimensional magnèticament homogeni i per tant els paràmetres d'interacció s'analitzen mitjançant l'expressió analítica de Fisher,<sup>34</sup> derivada del Hamiltonià :

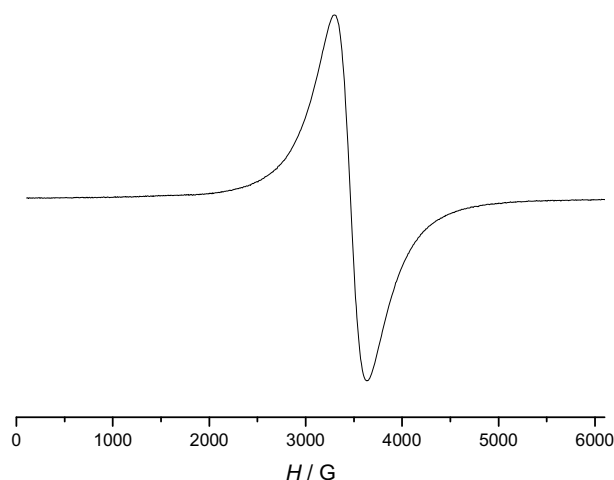
$$H = \sum -J S_i S_{i+1}$$

descriu a la introducció. Els millors paràmetres obtinguts en l'ajust de les dades experimentals són  $J = +2.0$  (1)  $\text{cm}^{-1}$  i  $g = 2.056$  (5) i són coherents amb els descrits anteriorment a la bibliografia.<sup>22-28</sup>

Les mesures de magnetització a 2 K mostren un increment ràpid de la magnetització en augmentar el camp extern, arribant a un valor equivalent a cinc electrons sota un camp de 1.5 T. Com és normal en un sistema ferromagnètic, la magnetització augmenta molt més ràpidament que la corresponent a una llei de Brillouin per un sistema d'espins  $S = 5/2$  aïllats.

Mesures d'EPR (Gràfic 4. 5) fetes sobre mostra policristal·lina del compost  $[\text{Mn}(\text{dapdoH}_2)(\text{N}_3)_2]_n$  mostren una banda ampla (amplada pic a pic de 337 G) centrada a  $g = 2.026$ .<sup>35</sup>





Gràfic 4. 5 Espectre EPR del compost.

L'amplada de banda en un sistema 1D és el resultat de dos efectes contraposats: per una banda el bescanvi magnètic dins la cadena tendeix a reduir l'amplada de banda mentre que les interaccions dipolars tendeixen a eixamplar-la. En aquest cas tenim un valor baix de  $J$  i una distància Mn···Mn a través dels ponts azidurs de 3.640 Å, fet que justifica que la banda sigui tan ampla. L'únic sistema comparable estudiat en la bibliografia és el  $[\text{Mn}(2\text{-bzpy})(\text{N}_3)_2]_n$  amb paràmetres  $J = +0.8 \text{ cm}^{-1}$  i distància mitjana Mn···Mn de 3.390 Å. Aquest compost presenta un valor de  $J$  inferior i una distància Mn···Mn més curta. La seva amplada de banda resulta ser de l'ordre dels 750 G.

#### 4.2.2. Compost $[\text{Mn}_3(\text{dapdoH}_2)_2(\text{HCOO})_6]_n$ (24)

Es tracta d'una cadena de subunitats trinuclears lineals de manganès, amb una estructura semblant a la del compost 18, unides mitjançant ponts dobles format *anti-anti* (Figura 4. 16). En aquest cas, els manganesos de la subunitat s'uneixen només mitjançant dos ponts carboxilat, enlloc dels tres que hi havia al compost 18. Els lligands  $\text{dapdoH}_2$ , que actuen com a lligands tridentats N,N',N'', s'uneixen als manganesos terminals, mentre que quatre ponts format uneixen els manganesos dins del trímer.

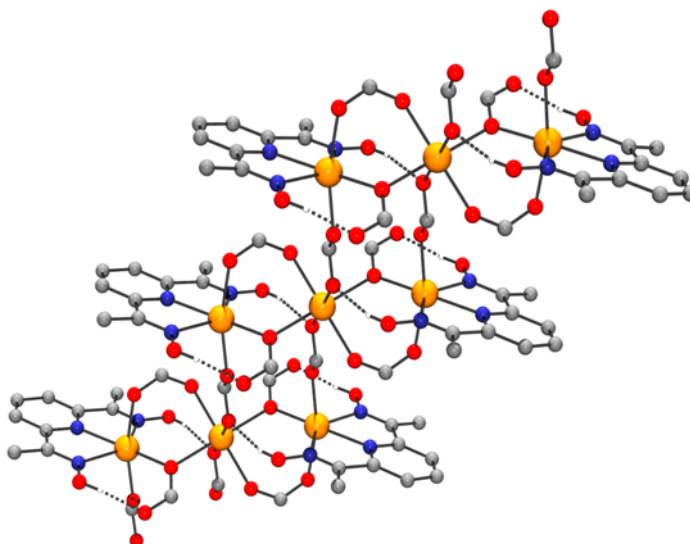


Figura 4. 16 Cadena de subunitats trinuclears de manganès, compost 24.

El lligand  $\text{dapdoH}_2$  tridentat fa que la coordinació al voltant dels Mn(2) terminals sigui la d'un octaedre distorsionat forçant uns angles N(1)-Mn(2)-N(2) i N(2)-Mn(2)-N(3) de només  $70.0^\circ$  i  $68.4^\circ$  respectivament (Figura 4. 17). La resta de llocs de coordinació estan ocupats per àtoms d'oxigen de tres carboxilats diferents donant un entorn tipus  $\text{N}_3\text{O}_3$ . Les distàncies entre Mn(2)-N són més llargues que per Mn(2)-O, com es pot veure a la Taula 4. 6.

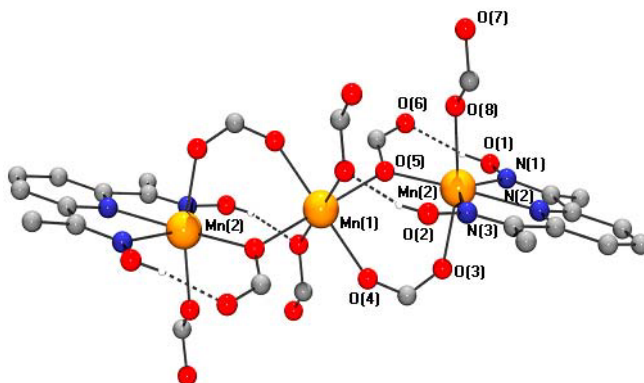


Figura 4. 17 Subunitat trinuclear de la cadena de manganès, compost 24.

L'entorn de l'àtom central Mn(1) és el d'un octaedre quasi regular ( $\text{MnO}_6$ ) amb quatre oxígens provinents de lligands formiat que enllacen els Mn(1) i Mn(2) i dos oxígens més del dos ponts formiat que enllacen amb el Mn(2') de subunitats trinuclears veïnes.

Dins del compost s'hi troben tres modes de coordinació diferents pel lligand formiat:

- a) *syn-syn* Mn(1)-O(4)-C(10)-O(3)-Mn(2) amb un angle de torsió de 43.9°  
 b) monoatòmics Mn(1)-O(5)-Mn(2) amb un angle d'enllaç de 112.8°  
 c) *anti-anti* Mn(2)-O(7)-C(12)-O(8)-Mn(1') amb un angle de torsió de 5.2°.

La distància Mn(1)⋯Mn(2) dins la unitat trimèrica és de 3.659 Å mentre que la distància Mn(2)⋯Mn(1') entre trímerns és de 6.108 Å.

**Taula 4. 6** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **24**.

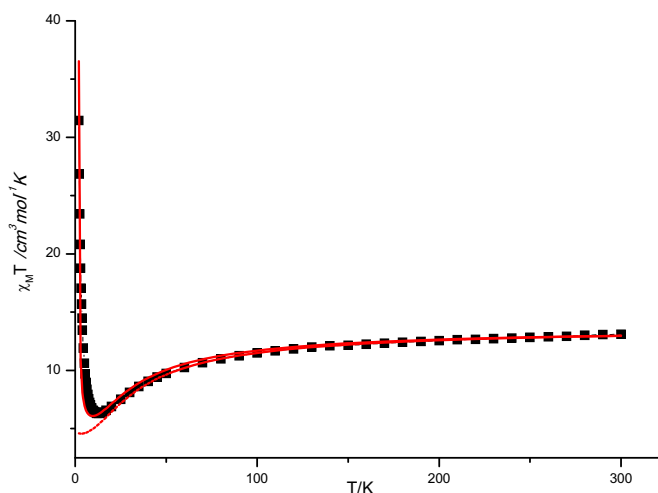
Mn(1)-O(3)	2.105(3)	Mn(2)-O(4)	2.161(2)
Mn(1)-O(5)	2.190(2)	Mn(2)-O(5)	2.201(2)
Mn(1)-O(8)	2.119(2)	Mn(2)-O(4)	2.161(2)
Mn(2)-N(1)	2.271(2)	Mn(2)-O(5)	2.201(2)
Mn(2)-N(2)	2.247(2)	Mn(2)-O(7)	2.176(2)
Mn(2)-N(3)	2.387(2)		
O(3)-Mn(1)-O(5)	86.27(7)	O(4)-Mn(2)-O(5)	90.07(7)
O(2)-Mn(1)-O(8)	165.55(8)	O(4)-Mn(2)-O(4)	180.00(8)
O(3)-Mn(1)-N(1)	93.61(8)	O(4)-Mn(2)-O(5)	89.93(7)
O(2)-Mn(1)-N(2)	89.59(8)	O(4)-Mn(2)-O(7)	90.88(7)
O(3)-Mn(1)-N(3)	88.40(8)	O(4)-Mn(2)-O(7)	89.12(7)
O(5)-Mn(1)-O(8)	84.36(6)	O(5)-Mn(2)-O(4)	89.93(7)
O(5)-Mn(1)-N(1)	100.71(7)	O(5)-Mn(2)-O(5)	180.00(6)
O(5)-Mn(1)-N(2)	169.61(7)	O(5)-Mn(2)-O(7)	90.92(6)
O(5)-Mn(1)-N(3)	120.92(7)	O(5)-Mn(2)-O(7)i	89.08(6)
O(8)-Mn(1)-N(1)	98.91(7)	O(4)-Mn(2)-O(5)	90.07(7)
O(8)-Mn(1)-N(2)	101.41(7)	O(4)-Mn(2)-O(7)	89.12(7)
O(8)-Mn(1)-N(3)	87.02(7)	O(4)-Mn(2)-O(7)	90.88(7)
N(1)-Mn(1)-N(2)	70.02(8)	O(5)-Mn(2)-O(7)	89.08(6)
N(1)-Mn(1)-N(3)	138.35(8)	O(5)-Mn(2)-O(7)	90.92(6)
N(2)-Mn(1)-N(3)	68.40(7)	O(7)-Mn(2)-O(7)	180.00(6)
Mn(1)-O(5)-Mn(2)	112.83(7)	O(3)-C(10)-O(4)	127.9(3)
Mn(2)-N(1)-O(1)	125.2(2)	O(7)-C(12)-O(8)	126.4(2)
Mn(2)-N(3)-O(2)	128.6(1)		
O(1) -- H(1) ⋯ O(6)	2.619(3)	O(2) -- H(2) ⋯ O(7)	2.661(3)

Els àtoms d'hidrogen dels grups oxima protonats formen dos tipus de ponts d'hidrogen intramoleculars: el O(1)-H(1)⋯O(6) format per l'oxigen no coordinat d'un dels lligands

formiat i amb una distància entre oxígens de 2.620 Å. L'altre tipus és el O(2)-H(2)⋯O(7) que enllaça el segon oximat amb el lligand formiat *anti-anti* amb una distància entre oxígens de 2.661 Å. No s'han trobat ponts d'hidrogen entre cadenes.

### Descripció de les propietats magnètiques.

A temperatura elevada el compost es comporta com un trinuclear, de manera semblant als compostos **18** i **19**, obtenint un valor de  $\chi_M T$  de  $13.10 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  (Gràfic 4. 6). En disminuir la temperatura fins a 12 K,  $\chi_M T$  també disminueix fins a arribar a un mínim de  $6.30 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ . Per sota d'aquesta temperatura,  $\chi_M T$  augmenta ràpidament fins a un valor de  $31.45 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  a 2 K. La mesura de magnetització tendeix a cinc electrons, més ràpidament que el previst per la llei de Brillouin per un spin  $S = 5/2$ . Aquest comportament és concordant amb les mesures de susceptibilitat, indicant un comportament ferro o ferrimagnètic.



**Gràfic 4. 6** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura. Línies contínues: ajust del compost tenint en compte les interaccions intertrímers (2-300 K) i ajust com a trinuclear aïllat fins a 50 K. Línia discontinua: simulació per sota de 50 K per al trinuclear.

A temperatures baixes sembla com si els ponts formiat *anti-anti* induïssin interaccions ferromagnètiques febles. El fet que  $\chi_M T$  no torni a disminuir en continuar baixant la temperatura ens indica que les cadenes es troben aïllades i que les interaccions entre elles són negligibles.

A l'hora de realitzar l'ajust dels valors experimentals es va considerar que les interaccions dins de la unitat trinuclear són molt més grans que les induïdes pels ponts formiat *anti-anti*, que només es donen a temperatures per sota de 12 K. Els resultats

obtinguts realitzant l'ajust sense considerar les dades entre 50-2 K són:  $J_1 = -3.15$  (4)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $J_2$  inferior a  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$  i per tant, negligible i  $g = 2.048$ (2).

Es va realitzar un segon ajust tenint en compte també les dades obtingudes a baixes temperatures, considerant la interacció al llarg de la cadena com una pertorbació  $\theta$ . L'ajust de les dades sota aquestes condicions dona com a millors resultats  $J_1 = -3.0$ (2)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $g = 2.04$ (1) i  $\theta = 1.7$ (1) K. Aquest segon ajust està en concordança amb l'existència d'interaccions ferromagnètiques a temperatures baixes (com es pot observar al Gràfic 4. 6). $\eta$

Els ponts carboxilat simples donen típicament interaccions febles, principalment seguint modes de coordinació *syn-anti* o *anti-anti*. Es coneixen molts pocs ponts formiat, i en tots els casos els acoblaments observats sempre han estat acoblaments antiferromagnètics molt febles o negligibles.<sup>36-39</sup> En aquest cas, les interaccions ferromagnètiques a baixa temperatura es poden analitzar segons la Figura 4. 18.

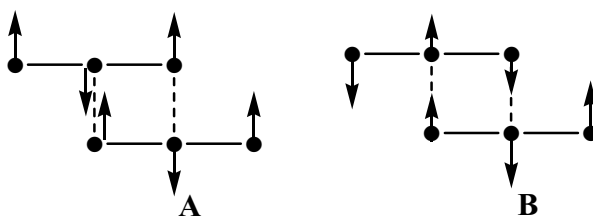
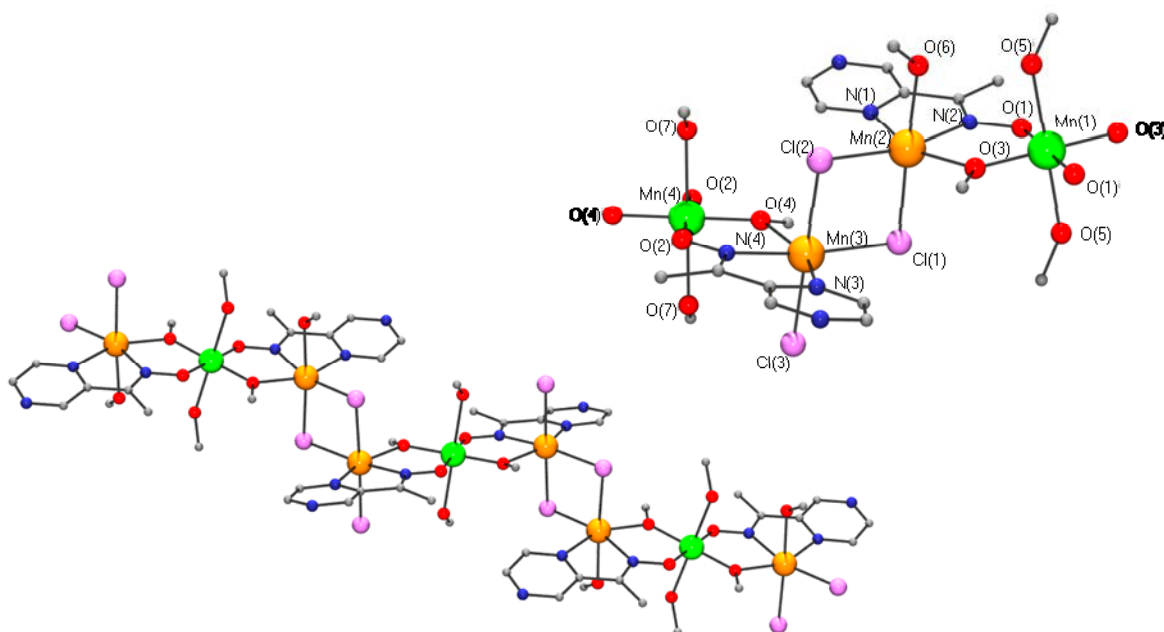


Figura 4. 18 Esquema d'interaccions entre els àtoms de manganès.

Si considerem que les interaccions entre trímers a través dels ponts formiat són de naturalesa ferromagnètica i més febles que les interaccions dins del trímer (Figura 4. 18 B), l'espín total del sistema tendeix a zero ja que tots els espins esdevenen antiparal·lels, mentre que si les interaccions promogudes pels ponts formiat *anti-anti* es consideren antiferromagnètiques (Figura 4. 18 A) es dona la cancel·lació dels spins dels ponts formiat i els espins dels manganesos terminals queden paral·lels. A més, segons aquest esquema, l'estat fonamental és  $S = 5/2$ , que és el que s'obté segons les mesures experimentals de susceptibilitat i magnetisme. Això implica que les interaccions que es donen mitjançant els ponts formiat són, com és habitual, antiferromagnètiques febles. Llavors, es pot dir que el signe positiu de la interacció  $zJ'$  només és un artefacte matemàtic i no està directament relacionat amb els ponts formiat.

#### 4.2.3. Compost $[(\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{pzC}(\text{Me})\text{NO})_2(\text{MeO})_2(\text{MeOH})_3(\text{Cl})_3)]_n$ (25)

Es tracta d'una cadena de dues subunitats trinuclears lineals de manganès diferents unides mitjançant ponts clorur dobles. És una estructura relativament semblant a la del compost **12**, tot i que en aquest cas les subunitats s'uneixen per ponts dobles clorur. En totes dues subunitats trinuclears trobem un  $\text{Mn}^{\text{III}}$  central i dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  laterals units mitjançant dos ponts oxima i dos ponts metoxi. El lligand  $\text{pzC}(\text{Me})\text{NO}^-$  actua com a lligand bidentat amb una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  o 2.111 segons la notació de Harris.



**Figura 4.19** Cadena de subunitats trinuclears de manganès i detall de la coordinació al voltant dels centres metàl·lics.

La coordinació dels  $\text{Mn}^{\text{II}}$  és d'octaedre distorsionat. Les posicions equatorials (pla del trimer) són les mateixes per a les dues subunitats diferents i les ocupen dos nitrògens provinents del lligand oxima, un oxigen provinent del metòxid pont i un dels clors del pont doble clorur. El que diferencia els dos trinuclears són les posicions axials. Per al  $\text{Mn}(2)$  un clorur pont ocupa una de les posicions equatorials, mentre que l'altra l'ocupa l'oxigen d'un metanol monocoordinat, mentre que per a  $\text{Mn}(3)$  les dues posicions axials les ocupen clorurs, un fent de pont i l'altre monocoordinat. Al voltant del  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (que no varia segons el trinuclear) l'esfera de coordinació també és gairebé octaèdrica amb angles d'enllaç entre ( $86.6$ - $93.4^\circ$ ). Les posicions equatorials les ocupen dos oxígens de dos grups oximat i dos més provinents de dos grups metòxid pont. Les posicions axials

també les ocupen dos oxígens de dos grups metanol, però en aquest cas, monocoordinats.

El lligand  $\text{pz}(\text{Me})\text{NO}^-$  força que l'angle  $\text{N}(1,3)\text{-Mn-N}(2,4)$  sigui de  $71.2\text{-}71.9^\circ$  enlloc de  $90^\circ$  (valors lleugerament superiors als que originava el lligand  $\text{dapdoH}_2$ ) (Taula 4. 7).

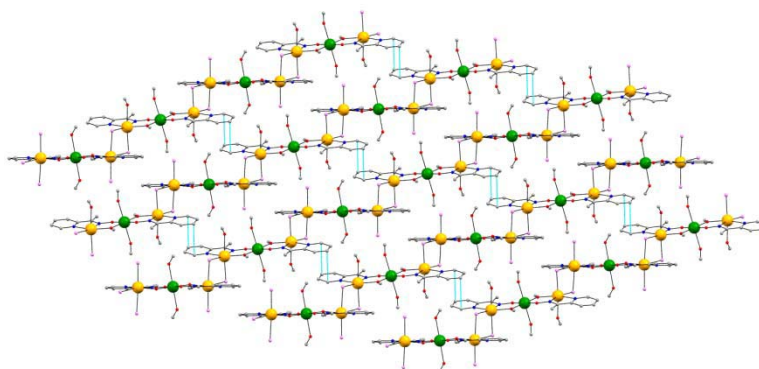
El doble pont clorur forma un anell de quatre baules  $\text{Mn-Cl-Mn-Cl}$  formant uns angles propers a  $90^\circ$ ,  $\text{Mn}(2)\text{-Cl}(1,2)\text{-Mn}(3)$   $94.1$  i  $93.3^\circ$  i  $\text{Cl}(1)\text{-Mn}(2,3)\text{-Cl}(2)$   $87.7$  i  $84.0^\circ$  respectivament.

Els eixos Jahn-Teller dels  $\text{Mn}^{\text{III}}(1,4)$  es troben disposats gairebé paral·lels entre ells formant un angle de  $18^\circ$ .

La distància  $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(2)$  dins la unitat trimèrica és de  $3.555 \text{ \AA}$  mentre que la distància  $\text{Mn}(2)\cdots\text{Mn}(3)$  entre trímers és de  $3.712 \text{ \AA}$ .

Es troben dos tipus de pont d'hidrogen dins de l'estructura. Un d'ells és el que es dona a través de l'hidrogen del grup metanòlic i un dels clorurs pont ( $\text{O}(7)\cdots\text{H}(70)\cdots\text{Cl}(3)$ ). L'altre també implica l'hidrogen d'un grup metanòlic, però en aquest cas interacciona amb l'oxigen d'un grup metanol del manganès veí.

Existeixen interaccions  $\pi\text{-}\pi$  entre anells pirazina alternants de cadenes adjacents (Figura 4. 20).



**Figura 4. 20** Interaccions entre les cadenes de subunitats trinuclears de manganès.

**Taula 4. 7** Distàncies ( $\text{\AA}$ ) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost **25**.

$\text{Mn}(1)\text{-O}(1)$	1.915(9)	$\text{Mn}(3)\text{-O}(4)$	2.131(9)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(1)^i$	1.915(9)	$\text{Mn}(3)\text{-N}(4)$	2.21(1)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(3)^i$	1.92(1)	$\text{Mn}(3)\text{-N}(3)$	2.30(1)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(3)$	1.92(1)	$\text{Mn}(3)\text{-Cl}(3)$	2.481(4)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(5)^i$	2.31(1)	$\text{Mn}(3)\text{-Cl}(1)$	2.492(4)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(5)$	2.31(1)	$\text{Mn}(3)\text{-Cl}(2)$	2.680(4)
$\text{Mn}(2)\text{-O}(3)$	2.116(9)	$\text{Mn}(4)\text{-O}(4)$	1.922(9)

Mn(2)-N(2)	2.21(1)	Mn(4)-O(4) <sup>i</sup>	1.922(9)
Mn(2)-O(6)	2.27(1)	Mn(4)-O(2) <sup>i</sup>	1.931(9)
Mn(2)-N(1)	2.31(1)	Mn(4)-O(2)	1.931(9)
Mn(2)-Cl(2)	2.420(4)	Mn(4)-O(7) <sup>i</sup>	2.34(1)
Mn(2)-Cl(1)	2.578(4)	Mn(4)-O(7)	2.34(1)
O(1)-Mn(1)-O(1) <sup>i</sup>	180.0(1)	O(4)-Mn(3)-N(4)	80.5(4)
O(1)-Mn(1)-O(3) <sup>i</sup>	87.4(4)	O(4)-Mn(3)-N(3)	152.2(4)
O(1) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(3) <sup>i</sup>	92.6(4)	N(4)-Mn(3)-N(3)	71.9(4)
O(1)-Mn(1)-O(3)	92.6(4)	O(4)-Mn(3)-Cl(3)	93.1(3)
O(1) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(3)	87.4(4)	N(4)-Mn(3)-Cl(3)	92.6(3)
O(3) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(3)	180.0(1)	N(3)-Mn(3)-Cl(3)	90.6(3)
O(1)-Mn(1)-O(5) <sup>i</sup>	89.8(4)	O(4)-Mn(3)-Cl(1)	106.5(3)
O(1) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(5) <sup>i</sup>	90.2(4)	N(4)-Mn(3)-Cl(1)	166.3(3)
O(3) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(5) <sup>i</sup>	86.6(4)	N(3)-Mn(3)-Cl(1)	100.1(3)
O(3)-Mn(1)-O(5) <sup>i</sup>	93.4(4)	Cl(3)-Mn(3)-Cl(1)	98.6(1)
O(1)-Mn(1)-O(5)	90.2(4)	O(4)-Mn(3)-Cl(2)	93.4(3)
O(1) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(5)	89.8(4)	N(4)-Mn(3)-Cl(2)	83.9(3)
O(3) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(5)	93.4(4)	N(3)-Mn(3)-Cl(2)	81.5(3)
O(3)-Mn(1)-O(5)	86.6(4)	Cl(3)-Mn(3)-Cl(2)	172.0(1)
O(5) <sup>i</sup> -Mn(1)-O(5)	180.0(5)	Cl(1)-Mn(3)-Cl(2)	84.0(1)
O(3)-Mn(2)-N(2)	80.7(4)	O(4)-Mn(4)-O(4) <sup>i</sup>	180.0(2)
O(3)-Mn(2)-O(6)	83.5(4)	O(4)-Mn(4)-O(2) <sup>i</sup>	88.0(4)
N(2)-Mn(2)-O(6)	82.6(4)	O(4) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(2) <sup>i</sup>	92.0(4)
O(3)-Mn(2)-N(1)	151.7(5)	O(4)-Mn(4)-O(2)	92.0(4)
N(2)-Mn(2)-N(1)	71.2(4)	O(4) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(2)	88.0(4)
O(6)-Mn(2)-N(1)	89.5(4)	O(2) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(2)	180.0(2)
O(3)-Mn(2)-Cl(2)	115.9(3)	O(4)-Mn(4)-O(7) <sup>i</sup>	87.4(4)
N(2)-Mn(2)-Cl(2)	162.3(3)	O(4) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(7) <sup>i</sup>	92.6(4)
O(6)-Mn(2)-Cl(2)	92.6(3)	O(2) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(7) <sup>i</sup>	93.4(4)
N(1)-Mn(2)-Cl(2)	91.8(4)	O(2)-Mn(4)-O(7) <sup>i</sup>	86.6(4)
O(3)-Mn(2)-Cl(1)	92.1(3)	O(4)-Mn(4)-O(7)	92.6(4)
N(2)-Mn(2)-Cl(1)	98.5(3)	O(4) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(7)	87.4(4)
O(6)-Mn(2)-Cl(1)	175.3(3)	O(2) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(7)	86.6(4)
N(1)-Mn(2)-Cl(1)	95.2(3)	O(2)-Mn(4)-O(7)	93.4(4)
Cl(2)-Mn(2)-Cl(1)	87.7(1)	O(7) <sup>i</sup> -Mn(4)-O(7)	180.0(2)



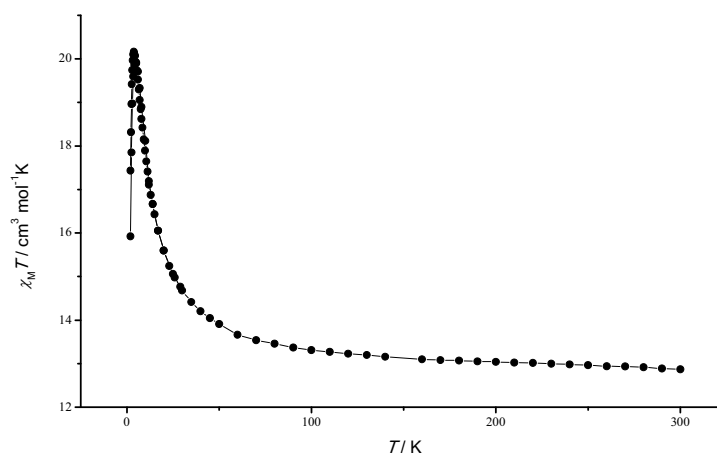
---

O(5) -- H(50) .. O(6)	2.84(2)	O(7) -- H(70) .. Cl(3)	3.15(1)
-----------------------	---------	------------------------	---------

---

### Descripció de les propietats magnètiques.

El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $12.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  per unitat trimèrica, que és un valor lleugerament superior a de dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  i un  $\text{Mn}^{\text{III}}$  aïllats ( $11.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). En disminuir la temperatura  $\chi_M T$  augmenta evidenciant un clar comportament ferromagnètic, fins a arribar a un màxim de  $19.97 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 3.25 K. A continuació, el valor torna a disminuir fins a  $15.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.



**Gràfic 4. 7** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura.

No és possible ajustar les dades experimentals ja que, degut a la complexitat del sistema, no existeix un Hamiltonià que ajusti inequívocament les dades i del qual se n'obtinguin resultats coherents. El que sí que es pot concloure a partir del Gràfic 4. 7 és que les interaccions, tant dins del trímer com entre ells són ferromagnètiques.

Segons la bibliografia,<sup>40-44</sup> la interacció entre dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  a través d'un pont clorur doble, depèn de tres factors;

- a) l'angle Mn-Cl-Mn, que per a un  $\text{Mn-Cl}_2\text{-Mn}$  planar proper a  $90^\circ$  on els orbitals magnètics  $d_{x^2-y^2}$ , per Mn(2) i  $d_{z^2}$ , per Mn(3) seran ortogonals (i viceversa) s'obtingran valors positius per als termes  $d_{x^2-y^2,z^2}$  i conseqüentment, comportament ferromagnètic.<sup>45</sup>
- b) la distància Mn-Cl, que com més gran sigui més afavorirà el ferromagnetisme

i per últim,

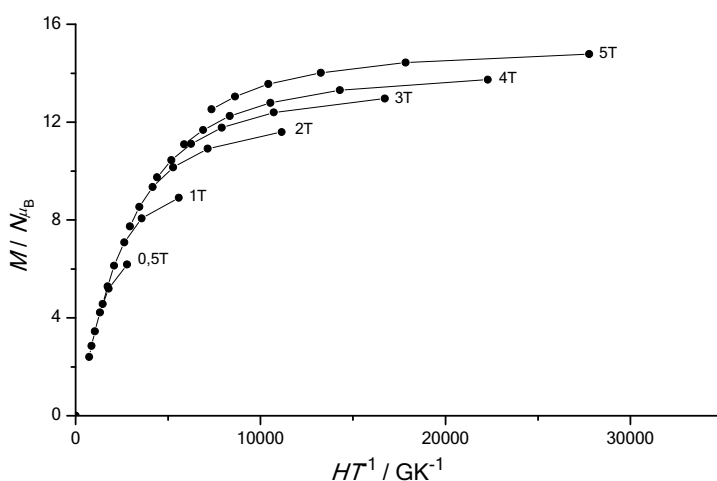
c) la presència de grups donadors, també potencia el caràcter ferromagnètic, segons estudis DFT.<sup>45</sup>

En el cas d'aquest compost, l'angle és de  $94.1^\circ$ , les distàncies estan entre 2.420-2.680 Å i en un dels trímers hi ha un grup donador (OMe), mentre que a l'altre hi ha un grup electroatraient (Cl). Totes aquestes dades encaixen dins d'un comportament ferromagnètic, que és el que s'evidencia al Gràfic 4. 7.

Per altra banda si la interacció a través del pont oximat/metòxid fos negligible o antiferromagnètica,  $\chi_M T$  mai arribaria a ser més gran que  $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ .

Per últim, cal destacar la forta baixada del valor de  $\chi_M T$  a temperatures molt baixes. Això és degut, tant l'acoblament a camp nul, com a les interaccions intermoleculares entre les cadenes.

Com ja s'ha dit anteriorment, els  $\text{Mn}^{\text{III}}$  es situen gairebé paral·lels entre ells dins l'estructura. Aquest fet, juntament amb l'acoblament ferromagnètic, podria fer que el compost es comportés com un SCM (single chain magnet). Per tal de comprovar-ho es van fer les mesures pertinents i es va poder veure com s'observa anisotropia magnètica a la mesura de magnetització reduïda (Gràfic 4. 8), però que aquesta no és suficientment gran com per que la relaxació del moment magnètic sigui prou lenta per que la susceptibilitat magnètica fora de fase variï segons la freqüència d'alternança del camp aplicat.



**Gràfic 4. 8** Representació de la magnetització reduïda en front del camp.

### 4.3. Conclusions

Els lligands dapdoH<sub>2</sub> i pzC(Me)NOH presenten una bona capacitat de coordinació i permeten l'obtenció de sistemes polinuclears de transició.

Segons el grau de desprotonació del lligand dapdoH<sub>2</sub>, aquest pot adoptar nombrosos modes de coordinació. Es pot trobar en forma de quelant tridentat quan el lligand es troba totalment protonat, com a lligand tetradentat en la seva forma monodesprotonada o com a lligand pentadentat si es troba completament desprotonat.

La reactivitat del dapdoH<sub>2</sub> en front dels carboxilats de manganès és diferent a l'observada per a les monooximes, que donen complexos mixtes Mn<sup>II</sup>/Mn<sup>III</sup> (per oxidació a l'aire), com és el cas del lligand pzC(Me)NOH, que dóna lloc al compost **25**, mentre que el dapdoH<sub>2</sub> dóna exclusivament compostos de Mn<sup>II</sup>, on no s'ha donat l'oxidació parcial del manganès present al medi de reacció. En canvi, partint de sals amb altres anions si que es dóna l'oxidació parcial dels Mn<sup>II</sup>.

#### 4.4. Bibliografia

- (1) Hübner, K.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Bohra, R. *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 515.
- (2) K. Tsuneyoshi, H. K. a. H. M. *Acta Cryst* **1993**, *C49*, 233.
- (3) MasPOCH, D.; Gómez-Segura, J.; Domingo, N.; Ruiz-Molina, D.; Wurst, K.; Rovira, C.; Tejada, J.; Veciana, J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6936.
- (4) Bu, X.-H.; Tong, M.-L.; Xie, Y.-B.; Li, J.-R.; Chang, H.-C.; Kitagawa, S.; Ribas, J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9837.
- (5) Milios, Constantinos J.; Stamatatos, Theocharis C.; Kyritsis, P.; Terzis, A.; Raptopoulou, Catherine P.; Vicente, R.; Escuer, A.; Perlepes, Spyros P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 2885.
- (6) Amel'chenkova, E. V.; Denisova, T. O.; Nefedov, S. E. *Mendeleev Communications* **2004**, *14*, 103.
- (7) Anson, C. E.; Langer, R.; Ponikiewski, L.; Rothenberger, A. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 3967.
- (8) Kang, B.; Kim, M.; Lee, J.; Do, Y.; Chang, S. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 6721.
- (9) Menage, S.; Vitols, S. E.; Bergerat, P.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Girerd, J. J.; Guillot, M.; Solans, X.; Calvet, T. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2666.
- (10) Reynolds, R. A.; Dunham, W. R.; Coucouvanis, D. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1232.
- (11) Ye, B.-H.; Chen, X.-M.; Xue, F.; Ji, L.-N.; Mak, T. C. W. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *299*, 1.
- (12) Fernández, G.; Corbella, M.; Mahía, J.; Maestro, Miguel A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002*, 2502.
- (13) Kloskowski, M.; Pursche, D.; Hoffmann, R.-D.; Pöttgen, R.; Läge, M.; Hammerschmidt, A.; Glaser, T.; Krebs, B. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 106.
- (14) Escuer, A.; Cordero, B.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Calvet, T. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 5082.
- (15) Stamatatos, T. C.; Luisi, B. S.; Moulton, B.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1134.
- (16) Low, D. M.; Brechin, E. K.; Helliwell, M.; Mallah, T.; Riviere, E.; McInnes, E. J. L. *Chemical Communications* **2003**, 2330.
- (17) Khanra, S.; Weyhermuller, T.; Chaudhuri, P. *Dalton Transactions* **2008**, 4885.
- (18) D. Gatteschi, L. P. *Gazetta Chimica Italiana* **1993**, *123*, 231.
- (19) Alvarez, C. S.; Bond, A. D.; Cave, D.; Mosquera, M. E. G.; Harron, E. A.; Layfield, R. A.; McPartlin, M.; Rawson, J. M.; Wood, P. T.; Wright, D. S. *Chemical Communications* **2002**, 2980.
- (20) Nair, B. C. U.; Sheats, J. E.; Pontecello, R.; Van Engen, D.; Petrouleas, V.; Dismukes, G. C. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 1582.
- (21) Marsh, R. E. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 572.
- (22) Das, A.; Rosair, G. M.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Mitra, S. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3301.
- (23) Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Gatteschi, D.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5716.
- (24) Yue, Y.-F.; Gao, E.-Q.; Fang, C.-J.; Zheng, T.; Liang, J.; Yan, C.-H. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 3295.

- (25) Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 1757.
- (26) Wang, X.-Y.; Li, B.-L.; Zhu, X.; Gao, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 3277.
- (27) Bai, S.-Q.; Gao, E.-Q.; He, Z.; Fang, C.-J.; Yue, Y.-F.; Yan, C.-H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 407.
- (28) Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Langer, V. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 3177.
- (29) L. Manson, J.; M. Arif, A.; S. Miller, J. *Chemical Communications* **1999**, 1479.
- (30) De Munno, G. G.; Julve, M.; Viau, G.; Lloret, F.; Faus, J.; Viterbo, D. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1807.
- (31) Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1810.
- (32) Cortes, R.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2697.
- (33) J. Ribas, A. E., M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193-195*, 1027.
- (34) Fisher, M. E. *American Journal of Physics* **1964**, *32*, 343.
- (35) A. Bencini, D. G. *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag: Berlin: Heidelberg, 1990; Vol. Chapter 10.
- (36) Viertelhaus, M.; Henke, H.; Anson, Christopher E.; Powell, Annie K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 2283.
- (37) Wang, Z.; Zhang, B.; Inoue, K.; Fujiwara, H.; Otsuka, T.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 437.
- (38) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Transactions* **2004**, 2209.
- (39) Wang, X.-Y.; Wei, H.-Y.; Wang, Z.-M.; Chen, Z.-D.; Gao, S. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 572.
- (40) Ebralidze, I. I.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Wang, Y.; Shaik, S.; Neumann, R. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 4713.
- (41) Romero, I.; Rodríguez, M.; Llobet, A.; Corbella, M.; Fernández, G.; Collomb, M.-N. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 4459.
- (42) Wu, J.-Z.; Bouwman, E.; Mills, A. M.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 2694.
- (43) Romero, I.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Llobet, A.; Perret, E.; Pécaut, J.; Le Pape, L.; Latour, J.-M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001*, 69.
- (44) van Albada, G. A.; Mohamadou, A.; Driessen, W. L.; Gelder, R. d.; Tanase, S.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2387.
- (45) Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3769.

Capítol V

---

## Compostos de manganès amb lligands saliciloxima

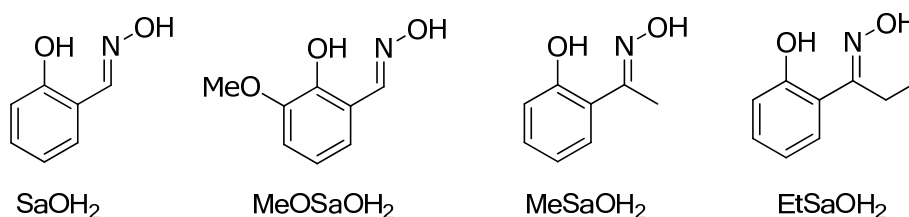
---



Els compostos obtinguts al capítol anterior, sintetitzats a partir de lligands tipus py-NOH, contenen majoritàriament ions  $Mn^{II}$ . Per tal d'aconseguir que el catió present a l'estructura sigui el  $Mn^{III}$  es faran servir lligands tipus saliciloxima. Com es pot veure a la bibliografia,<sup>1</sup> es poden obtenir compostos de  $Mn^{III}$  amb propietats d'imant unimolecular partint de diferents sals o triangles de manganès i lligands tipus saliciloxima.

L'estructura bàsica d'aquests compostos consta d'un triangle de manganès  $[Mn_3O(R-SaO)_3]^+$  amb un pont  $\mu_3-O$  i tres lligands saliciloxima a la part exterior. Partint d'aquests triangles com a unitat i combinant-los entre ells o amb altres unitats, es poden obtenir diferents compostos amb nuclearitats variades.

En aquest treball s'han obtingut compostos d'aquest tipus partint dels lligands que es mostren a la Figura 5. 1:



**Figura 5. 1** Lligands emprats en la síntesi dels compostos obtinguts en aquest capítol.

Els compostos obtinguts a partir del lligand  $MeOSaOH_2$  van ser sintetitzats al laboratori del Dr. Euan Brechin a l'*School of Chemistry* de la *University of Edinburgh*.

Per facilitar la descripció del comportament magnètic en aquest treball es presenten, amb nuclearitat creixent, compostos basats en triangles  $[Mn_3O(R-Sao)_3]^+$ , en primer terme, i seguidament, altres compostos amb altres topologies.

## 5.1. Compostos basats en el triangle $[Mn_3O(R-Sao)_3]^+$

### 5.1.1. Compost $[Mn_3(MeOSaO)_3(l)(EtOH)_2(H_2O)_2(O)]$ (26)

El compost **26**, que es mostra a la Figura 5.2 consisteix en tres  $Mn^{III}$  coordinats per un  $\mu_3-O$  central, formant un triangle quasi equilàter ( $Mn(1)\cdots Mn(2)$  3.273 Å,  $Mn(2)\cdots Mn(3)$  3.255 Å i  $Mn(3)\cdots Mn(1)$  3.255 Å). L'oxigen central es situa a 0.03 Å per sobre del pla



format pels àtoms de manganès Mn(1, 2, 3). Existeixen dos compostos a la bibliografia amb estructures similars a la que es presenta.<sup>2-3</sup>

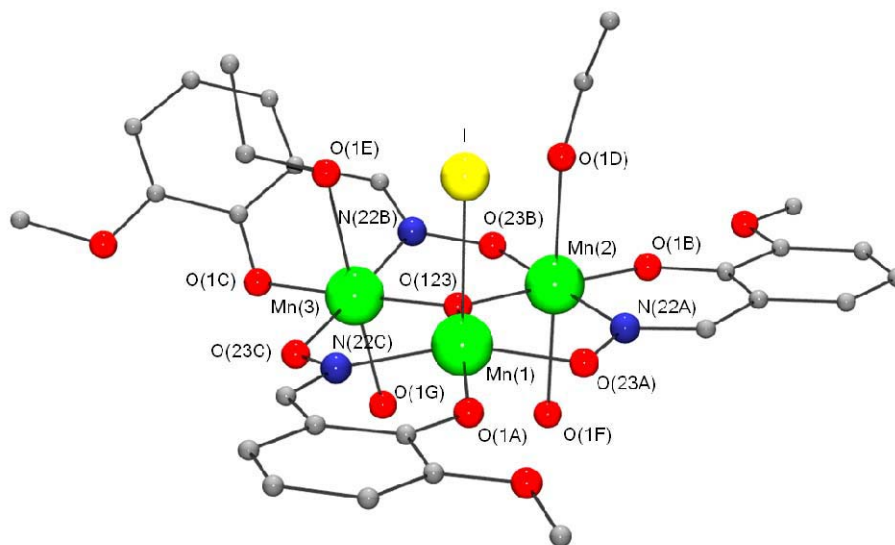


Figura 5. 2 Estructura molecular del compost 26.

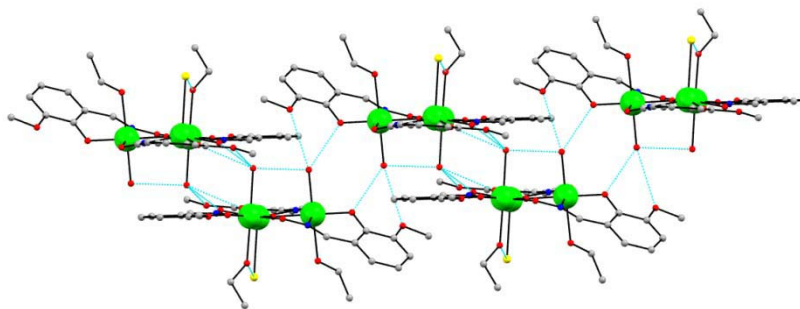
Els tres lligands oximat envolten el core  $[\text{Mn}_3\text{O}]^{7+}$  fent de pont entre els manganesos i formant les arestes dels triangles amb un mode de coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (o 2.111 segons Harris), quelant un manganès mitjançant el nitrogen i l'oxigen, formant un anell de sis baules i enllaçant al mateix temps un segon manganès a través de l'oxigen desprotonat del grup oximat. Els tres lligands formen un anell  $[\text{Mn-N-O}]_3$  distorsionat ocupant les posicions equatorials dels dos octaedres al voltant dels Mn(2), Mn(3) i la piràmide de base quadrada que forma el Mn(1), deixant lliures les posicions axials que seran ocupades per lligands flexibles monodentats. Això també defineix els eixos Jahn-Teller presents als  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Per als Mn(2, 3) les posicions axials les ocupen una molècula d'etanol i un aigua en posició trans, mentre que el Mn(1) queda substituït únicament per un grup iodur. Tots tres eixos J-T són aproximadament coparal·lels i perpendiculars al pla  $\text{Mn}_3$ . Totes les distàncies dins l'esfera de coordinació dels manganesos es troben indicades a la Taula 5. 1. Els angles de torsió són: Mn(1)-N-O-Mn(2)  $13.20^\circ$ , Mn(2)-N-O-Mn(3)  $27.1^\circ$  i Mn(3)-N-O-Mn(1)  $11.9^\circ$ .

Existeix un pont d'hidrogen intramolecular entre les dues molècules d'aigua situades a una de les bandes del triangle amb una distància O(1F)-H $\cdots$ O(1G) de 2.743 Å.

**Taula 5. 1** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **26**.

Mn(1)-O(123)	1.863(2)	Mn(2)-O(1D)	2.235(3)
Mn(1)-O(1A)	1.851(2)	Mn(2)-O(1F)	2.283(3)
Mn(1)-N(22A)	1.998(2)	Mn(3)-O(123)	1.898(2)
Mn(1)-O(23B)	1.922(2)	Mn(3)-O(23A)	1.898(2)
Mn(1)-I(1)	2.8385(7)	Mn(3)-O(1C)	1.884(2)
Mn(2)-O(123)	1.887(2)	Mn(3)-N(22C)	2.001(2)
Mn(2)-O(1B)	1.862(3)	Mn(3)-O(1E)	2.280(5)
Mn(2)-N(22B)	2.016(2)	Mn(3)-O(1G)	2.205(5)
Mn(2)-O(23C)	1.928(2)		
Mn(1)-O(123)-Mn(2)	121.5(1)	Mn(2)-O(123)-Mn(3)	118.6(1)
Mn(1)-O(123)-Mn(3)	119.8(1)		
Mn(1)-N(22A)-O(23A)-Mn(3)	11.9(3)	Mn(3)-N(22B)-O(23B)-Mn(2)	27.1(3)
Mn(2)-N(22C)-O(23C)-Mn(1)	13.2(3)		
O(1F)-H...O(1G)	2.743(4)		
O(1F)-H...O(23B)	2.763(3)	O(1G)-H...O(61C)	3.024(5)
O(1F)-H...O(1A)	2.876(4)	O(1G)-H...O(1C)	2.721(5)
O(61A)-H...O(1F)	2.797(4)	O(1D)-H...I(1)	3.449(4)

Existeixen interaccions intermoleculares entre les aigües axials dels triangles de manganès i els oxígens pertanyents als grups metòxid O(61A, C), alcohol O(1A, C) i oximat O(23B) (les distàncies d'enllaç es mostren a la Taula 5. 1). En un dels casos (O(1F)) la molècula d'aigua s'enllaça a tres oxígens, mentre que en l'altre cas (O(1G)) ho fa només a dos. Això es degut a la presència d'un altra molècula d'aigua enllaçat al Mn(3) del triangle adjacent que ocasiona impediment estèric. El Mn(1) es troba pentacoordinat amb un únic substituent axial situat a la part oposada del pont d'hidrogen entre les molècules d'aigua, el que possibilita que els enllaços siguin més curts, com es pot veure a la Taula 5. 1. D'aquesta manera les molècules queden enllaçades formant una doble cadena de Mn<sub>3</sub> quedant les molècules d'aigua a l'interior i els substituents iodur a l'exterior, com es mostra a la Figura 5. 3. Les dobles cadenes s'enllacen entre elles mitjançant interaccions febles (entre els anells aromàtics i els grups etanol).

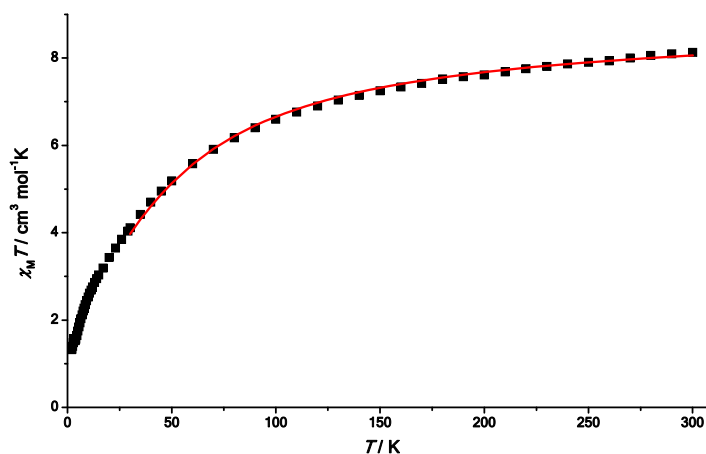


**Figura 5. 3** Interaccions intermoleculars a través de ponts d'hidrogen per al compost **26**.

L'existència del substituent metòxid reforça l'existència dels ponts d'hidrogen intermoleculars i que seran importants per a entendre el comportament magnètic del compost.

#### Descripció de les propietats magnètiques.

Es va mesurar la susceptibilitat magnètica del compost sobre una mostra en pols cristal·lina dins d'un rang de temperatures comprès entre 2-300 K sota un camp de 0.3 T. El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient es mostra al Gràfic 5.1 i és de  $8.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , relativament inferior al valor esperat per a tres  $\text{Mn}^{\text{III}}$  aïllats que és de  $9.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . En anar refredant, el valor de  $\chi_M T$  disminueix lentament fins a  $7.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 150 K. A partir d'aquesta temperatura  $\chi_M T$  disminueix molt més ràpidament arribant fins a un valor de  $1.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. Aquest comportament suggereix un estat fonamental  $S = 2$ , on  $\chi_M T$  arribaria fins a  $3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . El fet que  $\chi_M T$  arribi fins a  $1.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  és conseqüència de les interaccions intermoleculars i de l'acoblament a camp nul.



**Gràfic 5. 1** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per **26**.

Com ja s'ha dit a la descripció estructural, es tracta d'un triangle isòsceles, per la qual cosa hi haurà dues constants d'acoblament diferents, segons es mostra a la Figura 5.4. Els angles de torsió més petits donaran lloc a una constant d'acoblament antiferromagnètica, mentre que l'angle de torsió proper a l'"àrea màgica" de 30.4-31.3° donarà la constant d'acoblament ferromagnètica que portarà cap a un estat fonamental  $S = 2$ .<sup>1</sup>

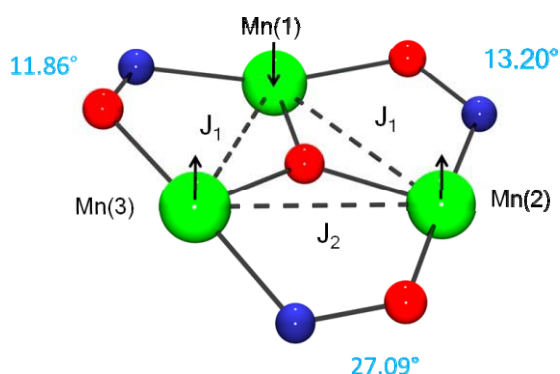


Figura 5.4 Esquema d'acoblements del compost 26.

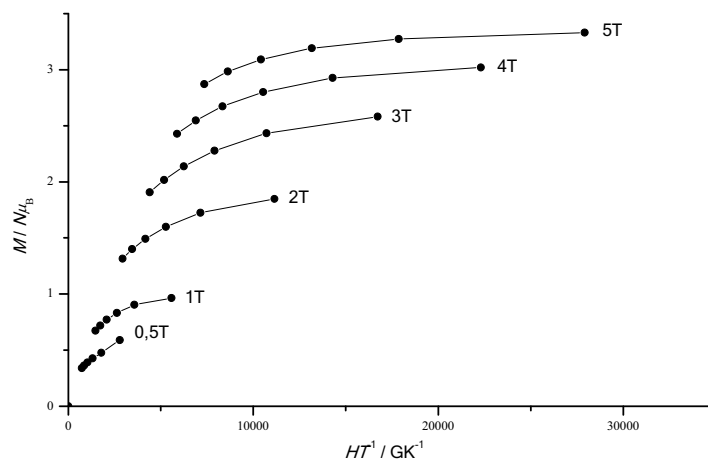
Les suposicions anteriors quadren completament amb l'ajust de les dades experimentals fet amb l'ajut del programa CLUMAG<sup>4</sup> i segons el Hamiltonià;

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3) - J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3)$$

Obtenint com a millors paràmetres d'ajust per a  $S = 2$  i en un rang de temperatures 30-300 K,  $J_1 = -7.86 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 2.33 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 2.11$ . Per a temperatures per sota de 30 K no és possible ajustar les dades experimentals degut a la presència d'interaccions intermoleculares a través de ponts d'hidrogen.

L'estat fonamental es troba molt ben aïllat tenint com a estats excitats  $S = 3$  i  $S = 1$  a  $23.57 \text{ cm}^{-1}$  i  $25.05 \text{ cm}^{-1}$  respectivament.

Per tal de certificar l'estat fonamental del compost, es realitzen mesures de magnetització a temperatura i camp variable entre 1.8-6.8 i 0.5-5 T. Degut a l'existència d'interaccions intermoleculares, ha estat impossible realitzar l'ajust de les dades satisfactòriament.



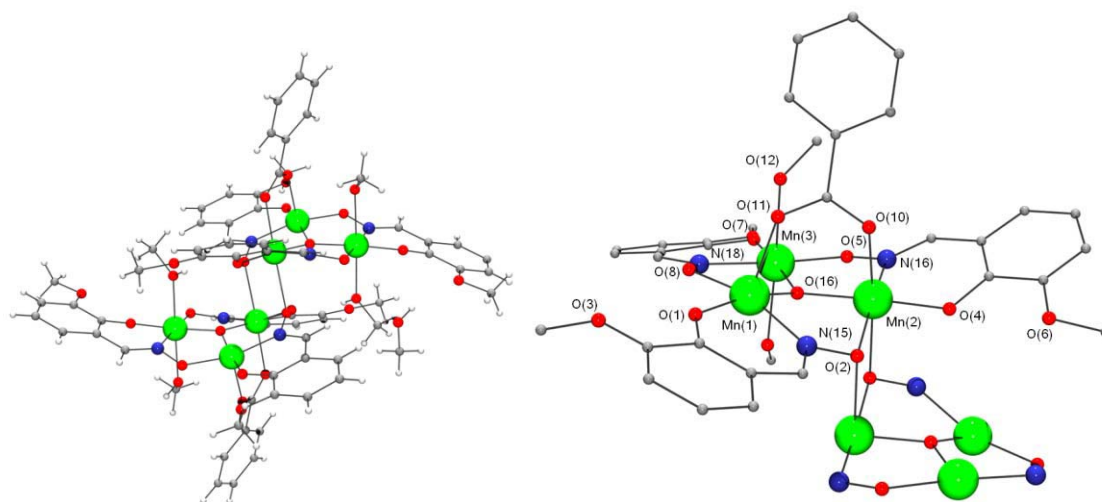
Gràfic 5. 2 Representació de la magnetització reduïda en front del camp.

El que sí que es pot deduir a partir del Gràfic 5. 2 és que l'estat fonamental ha de ser  $S = 2$  ja que la magnetització a 5 T arriba fins a  $3.32 \mu_B$ , el que correspondria a una magnetització de quatre electrons molt afectada pel paràmetre d'anisotropia  $D$ . La incidència del paràmetre  $D$  també es pot comprovar per la separació ostensible de les magnetitzacions segons els diferents camps aplicats.

Com a conseqüència de l'elevada anisotropia observada al Gràfic 5. 2 i a la bibliografia existent,<sup>5-12</sup> es podria pensar que el compost podria comportar-se com un SMM. Es realitza la mesura de la susceptibilitat magnètica fora de fase i s'observa com aquesta no varia segons la freqüència d'alternança del camp aplicat. Així doncs, es considera que el compost no es comporta com un imant unimolecular, segurament degut a que el valor d'espín de l'estat fonamental és baix ( $S = 2$ ) i a l'existència de ponts d'hidrogen entre les molècules fent que aquestes no es trobin ben aïllades entre elles.

### 5.1.2. Compost $[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{BzO})_2(\text{MeOH})_4(\text{O})_2]$ (27)

L'estructura que es pot veure a la Figura 5. 5 posseeix un centre d'inversió i es pot descriure com dos triangles  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  paral·lels i lleugerament desplaçats, que s'uneixen mitjançant dos ponts oxo-oximat, obtenint un core  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-ONR})_4(\mu_3\text{-ONR})_2]^{2+}$ . A la bibliografia existeix una família de compostos que comparteixen el mateix core amb diferents lligands saliciloxima i diversos contraanions.<sup>1</sup>



**Figura 5. 5** Estructura molecular del compost **27** i detall de la coordinació dels nuclis.

Les posicions equatorials de les esferes de coordinació dels manganesos les ocupen ponts oximat formant l'anell  $(-\text{Mn}-\text{O}-\text{N}-)_3$ . Les posicions axials les ocupen dos grups benzoat unint els Mn(1,2) amb coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \mu$  o 2.11, quatre grups metòxid monocoordinats units a Mn(3) i finalment, dos oxígens de dos grups oximat, que són els que formen els ponts entre els triangles a través del Mn(2). Tots els manganesos són trivalents, els Mn(2,3) tenen coordinació octaèdrica, mentre que l'esfera de coordinació del Mn(1) té coordinació de piràmide de base quadrada. Tots els eixos Jahn-Teller són aproximadament paral·lels i perpendiculars als plans  $[\text{Mn}_3\text{O}]^{7+}$ .

Els triangles són gairebé isòsceles (veure Taula 5. 2) sent la distància més curta, l'aresta on a més del pont oxima un altre pont carboxilat enllaça els manganesos. La distància entre l'oxigen central ( $\mu_3\text{-O}$ ) i el pla del triangle és de 0.204 Å i els angles de torsió són els que es mostren a la Taula 5. 2.

**Taula 5. 2** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **27**.

Mn(1)-O(1)	1.875(1)	Mn(2)-N(14)	1.992(2)
Mn(1)-O(16)	1.853(1)	Mn(2)-O(2) <sup>i</sup>	2.420(1)
Mn(1)-N(15)	2.011(2)	Mn(3)-O(7)	1.856(2)
Mn(1)-O(8)	1.933(2)	Mn(3)-O(16)	1.886(2)
Mn(1)-O(11)	2.104(1)	Mn(3)-O(5)	1.920(1)
Mn(2)-O(10)	2.132(1)	Mn(3)-N(18)	2.011(1)
Mn(2)-O(16)	1.878(1)	Mn(3)-O(12)	2.241(1)
Mn(2)-O(2)	1.934(1)	Mn(3)-O(13)	2.223(2)
Mn(2)-O(4)	1.879(2)		

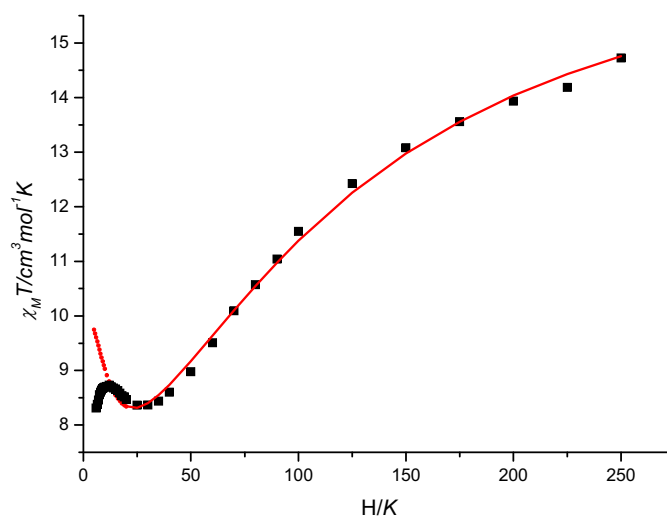
Mn(1)-O(16)-Mn(2)	121.61(7)	Mn(2)-O(16)-Mn(3)	118.81(7)
Mn(1)-O(16)-Mn(3)	116.06(7)		
Mn(1)-N(15)-O(2)-Mn(2)	21.9(1)	Mn(2)-N(14)-O(5)-Mn(3)	25.4(2)
Mn(3)-N(18)-O(8)-Mn(1)	16.4(2)		
O(13)-H···O(6)	2.790(2)		

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

Existeixen ponts d'hidrogen intramoleculars i intermoleculars. Els intramoleculars uneixen l'oxigen del grup metanòlic monocoordinat O(13) amb els oxígens O(2, 4, 6). Els ponts intermoleculars es donen at través d'una molècula d'aigua que coordina per una banda l'oxigen metanòlic O(12) d'una de les molècules amb els oxígens O(1, 3, 8) d'una molècula veïna. Per altra banda, també existeix un pont d'hidrogen entre l'oxigen pertanyent al grup metòxid O(9) i una molècula d'aigua.

### Descripció de les propietats magnètiques.

El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $14.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , i és inferior a l'esperat per a sis  $\text{Mn}^{\text{III}}$  aïllats ( $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). En anar refredant, el valor de  $\chi_M T$  també decreix fins a arribar a  $8.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 25 K. A continuació, torna a augmentar fins a un valor de  $8.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 19 K. Segons el Gràfic 5.3 les interaccions dins del compost són tant antiferromagnètiques com ferromagnètiques i evidencien un estat fonamental  $S \approx 4$ .



Gràfic 5. 3 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 27.

Per tal de poder ajustar les dades experimentals cal dissenyar un esquema d'interaccions dins del core de la molècula (Figura 5. 6). Dins de la molècula es donen quatre interaccions diferents:

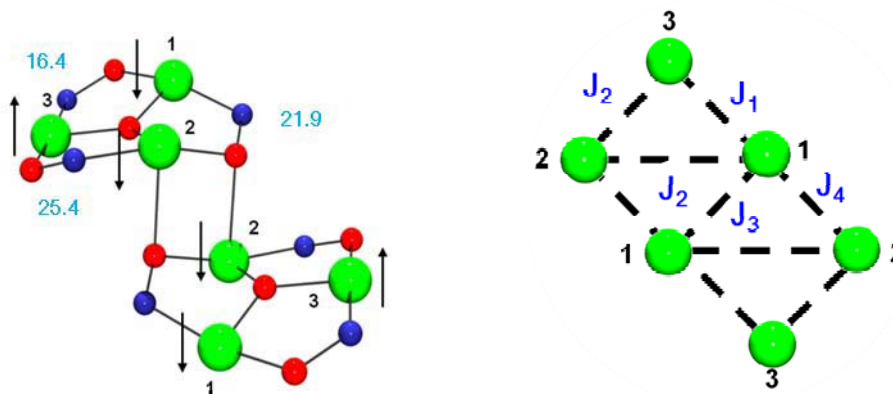


Figura 5. 6 Esquema d'acoblaments de la molècula.

Cal tenir en compte que totes les interaccions entre els manganesos dels triangles haurien de ser antiferromagnètiques, ja que tots els angles de torsió dels fragments Mn-N-O-Mn es troben entre 16.4-25.4°, per sota de l'“àrea màgica” definida per Milios *et al.*

L'ajust de les dades experimentals es va realitzar segons els Hamiltonià següent:

$$\hat{H} = 2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_3) - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - J_3(\hat{S}_1\hat{S}_{1'}) - J_4(\hat{S}_1\hat{S}_{2'} + \hat{S}_2\hat{S}_{1'})$$

obtenint com a paràmetres d'ajust  $J_1 = -20.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -9.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 17.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_4 = 12.0 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 1.96$ .

Segons els paràmetres experimentals obtinguts i l'esquema d'acoblaments de la Figura 5. 6, es donen dos tipus d'acoblaments dins del triangle ( $\text{Mn}_3$ ): un de més antiferromagnètic ( $J_1$ ) i que correspon a l'angle de torsió més petit (16.4°) i dos altres corresponents als angles de torsió 21.9 i 25.4°, propers a la regió ortogonal i que seran menys antiferromagnètics ( $J_2$ ). Degut a la geometria del sistema s'obindrà un estat fonamental local  $S = 2$ .

Per altra banda, la interacció entre els dos triangles es dona a través d'un pont doble oxo-oximat ( $J_3$ ) que uneix els  $\text{Mn}(2)\text{-Mn}(2)'$  i dos ponts oximat entre els  $\text{Mn}(1)$  i  $\text{Mn}(2)$  de triangles diferents amb angles de torsió de 91.41°. La interacció  $J_3$  és típicament

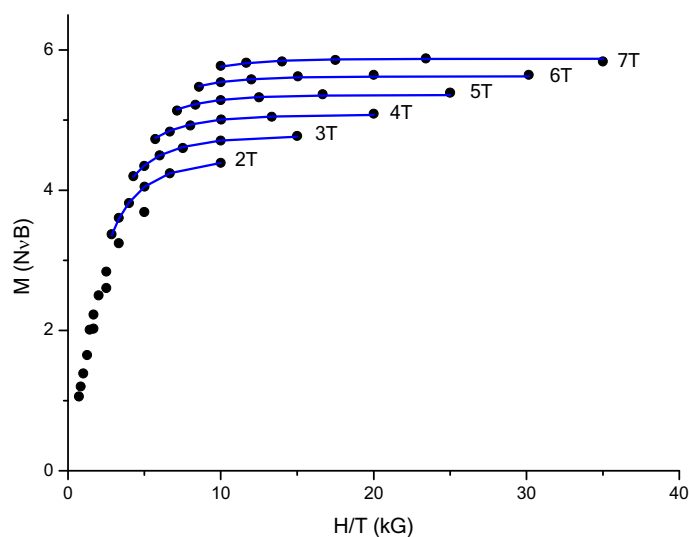


ferromagnètica, segons la bibliografia, mentre que l'acoblament a través dels ponts oximat ( $J_4$ ), també acostuma a ser ferromagnètic però més feble.

Per altra banda, per tal de determinar amb més exactitud l'estat fonamental del complex es van fer mesures de magnetització amb camp i temperatura variables. En cada cas es va intentar l'ajust de les dades emprant un mètode de diagonalització de matrius que assumeix que només l'estat fonamental està poblat, que inclou el desdoblament a camp zero ( $D\hat{S}_z^2$ ). El Hamiltonià corresponent es mostra a continuació:

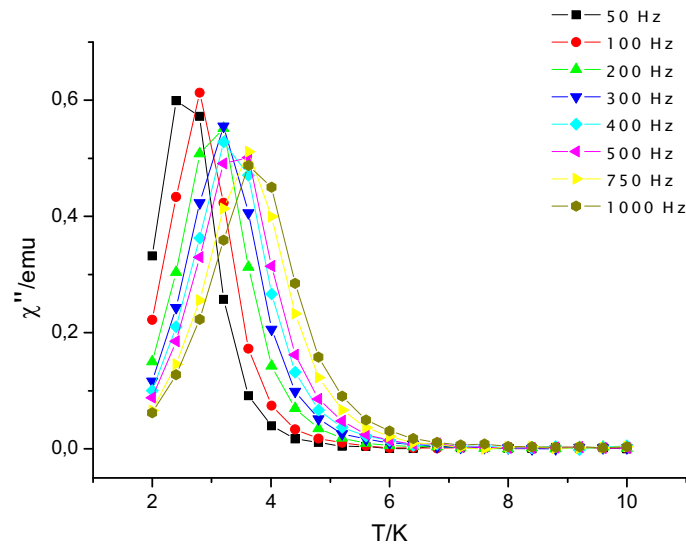
$$H = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\mu_o\hat{S}H$$

On  $D$  és l'anisotropia axial,  $\mu_B$  és el magnetó de Bohr,  $\mu_o$  és la permeabilitat al buit,  $\hat{S}_z^2$  és l'operador d'espín de l'eix de magnetització afavorida o "easy axis" i  $H$  és el camp aplicat. Al Gràfic 5. 4 es mostra la magnetització reduïda ( $M/N\beta$ ) vs.  $H/T$ . Els millors ajustos es donen entre els camps més alts (2-5 T) obtenint com a paràmetres d'ajust  $S = 4$ ,  $g = 1.90$  i  $D = -1.18 \text{ cm}^{-1}$ .



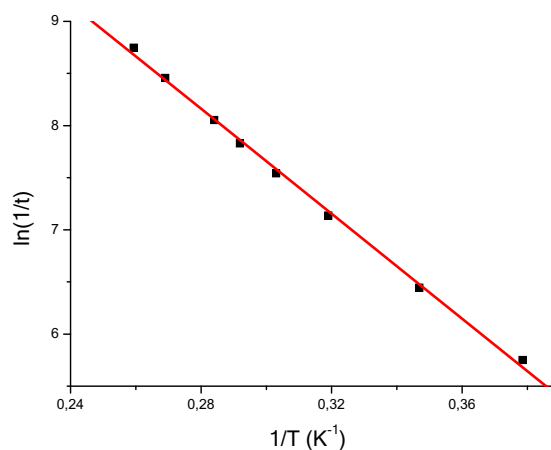
**Gràfic 5. 4** Gràfic de magnetització reduïda ( $M/N\beta$ ) vs.  $H/T$ , per a temperatures de 2-7 K.

També es van dur a terme mesures de susceptibilitat magnètica fora de fase en un rang de temperatures 2-10 K en un camp de 3.5 G oscil·lant a freqüències 50-1000 Hz (Gràfic 5. 5). Es van observar senyals fora de fase de la susceptibilitat  $\chi_m''$  indicant comportament d'imant unimolecular o SMM (Single Molecule Magnet).



Gràfic 5. 5 Gràfic de  $\chi_m''$  fora de fase dins d'un camp oscil·lant en front de la temperatura.

Les dades experimentals obtingudes per al compost es van poder ajustar a una equació d'Arrhenius  $\tau = \tau_o \cdot \exp\left(\frac{U_{eff}}{kT}\right)$  on  $\tau_o$  és el factor pre-exponencial,  $\tau$  és el temps de relaxació,  $U_{eff}$  és la barrera de relaxació de la magnetització i  $k$  és la constant de Boltzmann (Gràfic 5. 6), donant com a resultats  $U_{eff} = -17.50 \text{ cm}^{-1}$  i  $|D| = 1.09 \text{ cm}^{-1}$  (tenint en compte que  $U_{eff} = S^2|D|$ ), valor relativament semblant al calculat mitjançant el mètode de magnetització reduïda.



Gràfic 5. 6 Ajust de les dades extrems de la mesura AC a una equació d'Arrhenius.

5.1.3. Compost  $[\text{Mn}_6(\text{SaO})_6(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{EtOH})_4(\text{O})_2]$  (28)

Es tracta d'un compost amb una descripció estructural gairebé idèntica a la del compost anterior (Figura 5. 7). La principal diferència es troba en els lligands axials que es coordinen als Mn(1, 2), que en aquest cas és el trifluoro acetat i al Mn(3) que es tracta d'un etanol.

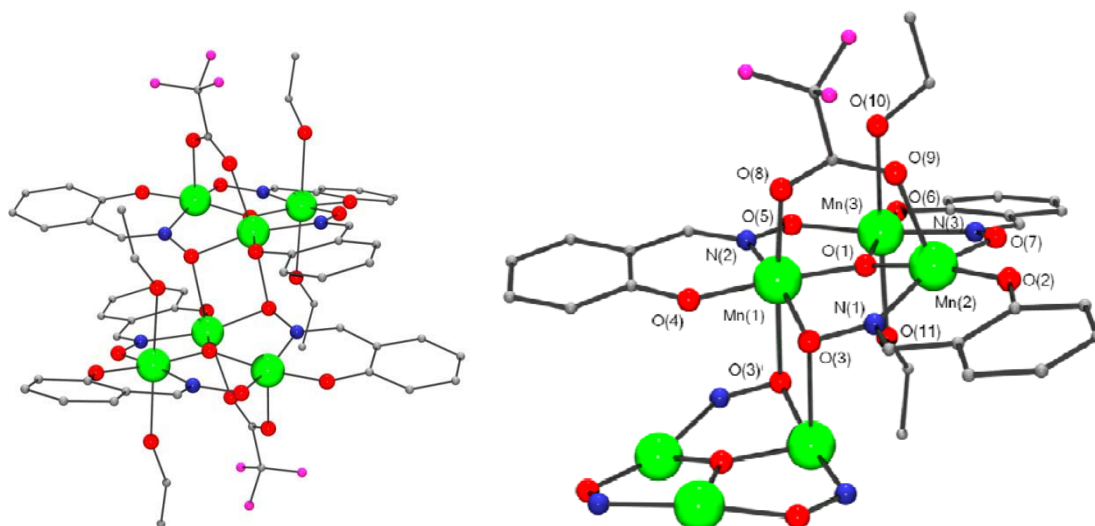


Figura 5. 7 Estructura molecular del compost 28 i detall de la seva coordinació.

L'angle de torsió Mn(1)-N(2)-O(5)-Mn(3) és més petit que en el compost anterior ja que en el cas anterior l'existència d'un pont d'hidrogen entre el grup metòxid del lligand oxima i l'oxigen del grup etanòlic coordinat amb el Mn(3) forçava un angle de torsió de  $16.4^\circ$ , mentre que en aquest cas l'angle és de  $4.8^\circ$ . La distància entre l'oxigen central ( $\mu_3\text{-O}$ ) i el pla del triangle és de  $0.152 \text{ \AA}$ , lleugerament més curta que en el compost anterior, degut a que en aquest la distorsió és menor (Taula 5. 3).

Taula 5. 3 Distàncies ( $\text{\AA}$ ) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost 28.

Mn(1)-O(4)	1.862(2)	Mn(2)-N(1)	1.994(3)
Mn(1)-O(1)	1.869(19)	Mn(2)-O(9)	2.157(2)
Mn(1)-O(3)	1.958(2)	Mn(3)-O(1)	1.878(2)
Mn(1)-N(2)	2.005(2)	Mn(3)-O(6)	1.880(2)
Mn(1)-O(8)	2.184(2)	Mn(3)-O(5)	1.908(2)
Mn(1)-O(3) <sup>i</sup>	2.415(2)	Mn(3)-N(3)	2.003(3)
Mn(2)-O(2)	1.852(2)	Mn(3)-O(10)	2.284(2)
Mn(2)-O(1)	1.873(2)	Mn(3)-O(11)	2.285(2)

Mn(2)-O(7)	1.888(2)		
Mn(1)-O(1)-Mn(2)	116.17(1)	Mn(2)-O(1)-Mn(3)	121.26(1)
Mn(1)-O(1)-Mn(3)	120.62(1)		
Mn(2)-N(1)-O(3)-Mn(1)	21.4(2)	Mn(3)-N(3)-O(7)-Mn(2)	14.2(3)
Mn(1)-N(2)-O(5)-Mn(3)	4.8(3)		
O(11)-H···O(3)	2.290(3)	O(10)-H···O(6)	2.809(3)

Transformacions de simetria per a generar àtoms equivalents (i) -x,-y,-z.

Existeix un pont d'hidrogen intramolecular entre l'O(3) del pont oximat i l'O(11) pertanyent a una molècula d'etanol. També existeix un pont intermolecular entre l'O(10) d'una molècula d'etanol i l'O(6) d'un pont oximat d'una molècula adjacent formant una cadena (Figura 5. 8). En aquest cas, les interaccions entre molècules són directes, al contrari del que passava en el compost anterior, on les interaccions intermoleculars es donaven a través de molècules d'aigua.

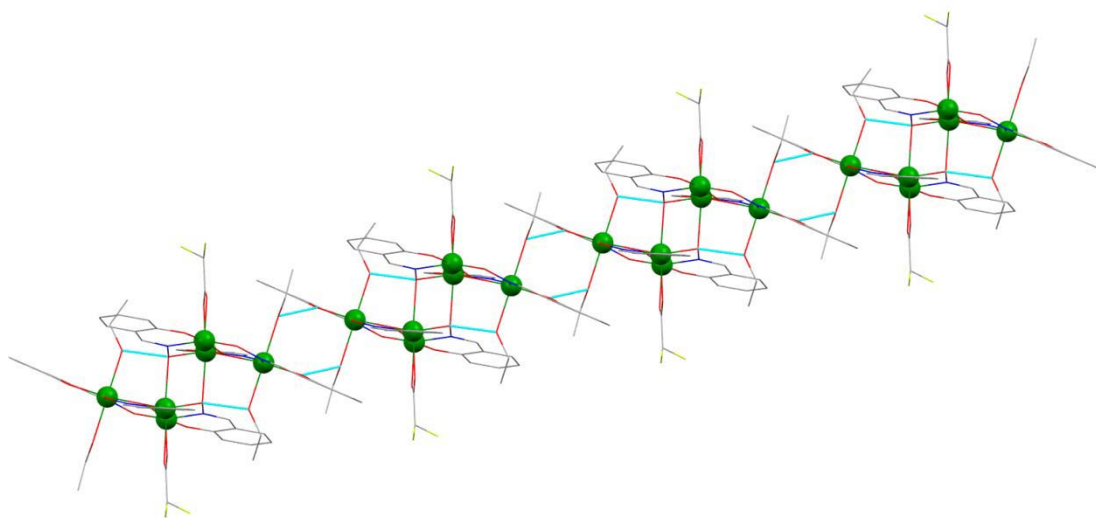
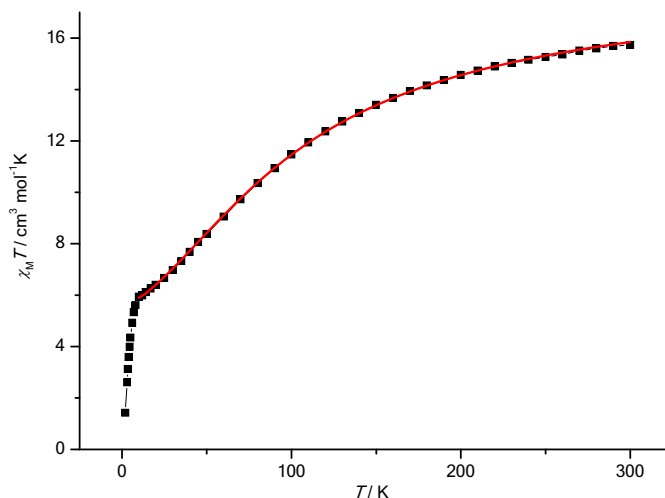


Figura 5. 8 Ponts d'hidrogen intra- i inter- moleculars de la molècula 28.

### Descripció de les propietats magnètiques.

El gràfic de susceptibilitat (Gràfic 5. 7) evidencia l'existència d'interaccions antiferromagnètiques i ferromagnètiques. El valor a temperatura ambient és de 15.79  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , lleugerament inferior al valor esperat (18  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ). En baixar la temperatura, el valor de susceptibilitat també baixa fins a arribar a un valor de 5.94

$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , a partir del qual la susceptibilitat baixa dràsticament fins a arribar a  $1.43 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ .



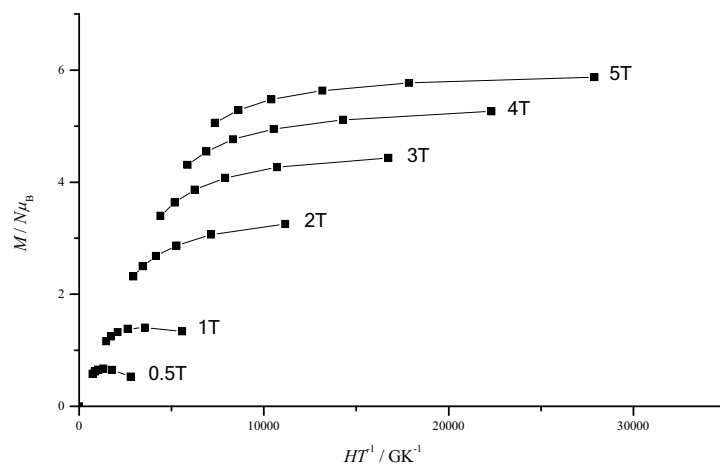
**Gràfic 5. 7** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 28.

Les dades experimentals es poden ajustar segons el Hamiltonià emprat en el compost anterior, obtenint com a resultats  $J_1 = -20.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -2.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 7.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_4 = -1.0 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 2.03$  per a un estat fonamental  $S = 4$ . L'ajust s'ha realitzat de 10-300 K. A temperatures més baixes la susceptibilitat disminueix sobtadament degut a les interaccions intermoleculares. Com ja s'ha detallat a la descripció estructural, existeixen ponts d'hidrogen directament entre les molècules. Com a conseqüència d'això al gràfic de susceptibilitat  $\chi_M$  s'observa un màxim de  $0.89 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  a 4.5 K.

Al compost 26 també existeixen interaccions intermoleculares, però aquestes connecten les molècules a través de molècules d'aigua, és a dir, la interacció entre les molècules és més flexible. En el cas que ens ocupa, la interacció entre les molècules és més gran i això es reflecteix clarament en la mesura de susceptibilitat magnètica (que disminueix sobtadament a temperatures baixes), i també repercutirà en la mesura de susceptibilitat imaginària fora de fase. El compost incompleix una de les condicions per tal de tenir comportament d'imant unimolecular (absència d'interaccions intermoleculares) i, és per aquest motiu que el compost no tindrà senyal d'AC ( $\chi''$  fora de fase). Així doncs, es pot dir que l'existència dels ponts d'hidrogen és la causa de la pèrdua del caràcter d'imant unimolecular que sí s'observava en el compost 27.

No ha estat possible l'ajust de les dades de magnetització reduïda però sí que es pot observar al Gràfic 5. 8, com existeix una clara separació entre les mesures realitzades

a diferents camps, el que evidencia l'existència d'una anisotropia magnètica considerable.



Gràfic 5. 8 Gràfic de magnetització reduïda ( $M(N\beta)$ ) vs.  $H/T$ , per a temperatures de 2-7 K.

#### 5.1.4. Compost $Na_{2n}[Mn_6(MeOSaO)_6(O_2CCH_2Ph)_4(O)_2]_n$ (29)

En aquest compost els manganesos es disposen com a unitats hexanuclears  $Mn_6$  unides mitjançant ions sodi formant una cadena helicoidal (Figura 5. 9).

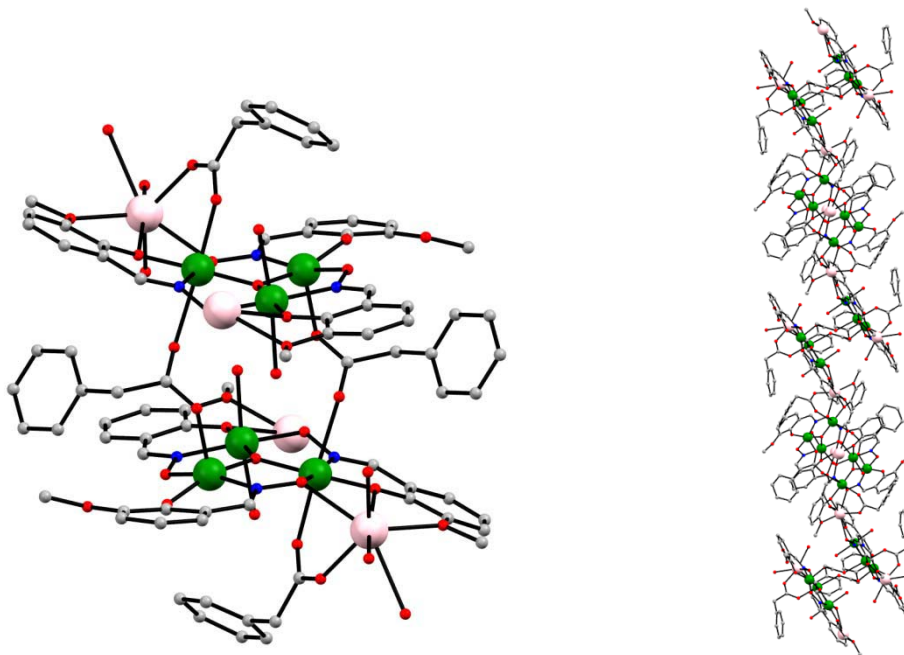


Figura 5. 9 Estructura molecular del compost 29.

Dins del compost hexanuclear els manganesos es disposen en dos triangles (com es dona als compostos 27 i 28) però units mitjançant ponts carboxilat *syn-syn*. Al mateix temps els Mn<sub>6</sub> s'uneixen entre ells mitjançant cations sodi que es coordinen a grups carboxilat, oximat, fenolat i metòxid de subunitats diferents.

Com es pot veure a la Figura 5. 10, cada triangle de manganesos s'uneix a un oxigen central amb coordinació  $\mu_3$  i tres lligands metoxisaliciloxima (o MeOSaoH<sub>2</sub>) en posicions exteriors. El lligand MeOSaoH<sub>2</sub> té una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  (o 3.1111) i es coordina als manganesos ocupant exclusivament posicions equatorials. El grup metòxid es troba coordinat a un catió sodi. Les posicions axials les ocupen lligands fenolats que enllacen per una banda el Mn(3) amb el Na(1) i per altra banda enllacen també els dos triangles mitjançant dos ponts Mn(1)-O(12)-C(33)-O(15)-Mn(3).

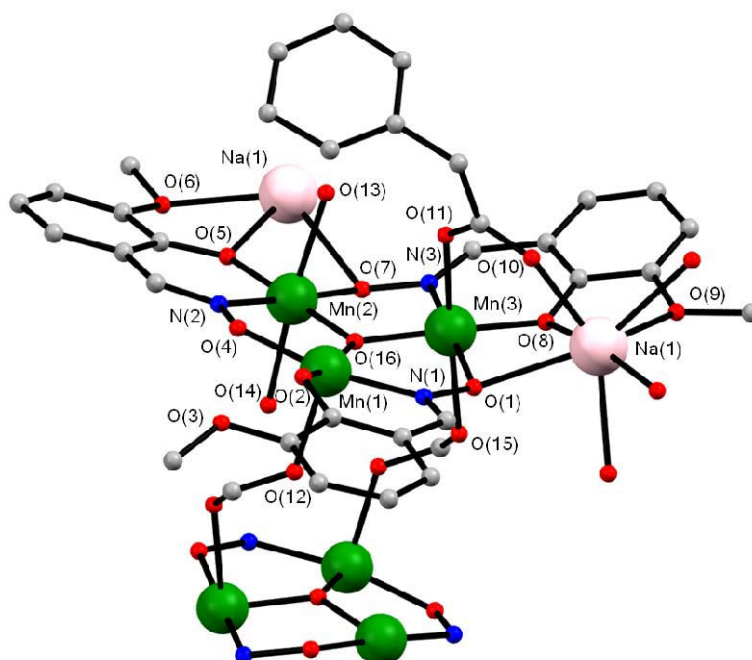


Figura 5. 10 Detall de l'estructura molecular del compost 29.

Els lligands fenolat que enllacen els dos triangles Mn<sub>3</sub> ho fan de manera que els dos queden paral·lels entre ells deixant els eixos Jahn-Teller dels Mn<sup>III</sup> gairebé paral·lels.

Els tres manganesos conformen un triangle gairebé equilàter amb unes distàncies Mn(1)···Mn(2) 3.265, Mn(1)···Mn(3) 3.229 i Mn(2)···Mn(3) 3.214. La distància entre el pla que formen els manganesos i l'oxigen central és de 0.164 Å. Els Mn(2) i Mn(3) es troben hexacoordinats mentre que el Mn(1) està pentacoordinat. L'esfera de coordinació del Mn(1) la formen l'O(16) del centre del triangle amb coordinació  $\mu_3$ -O,

l'O(2) d'un grup fenolat, l'O(4) d'un grup oximat i el N(1) d'un altre grup oximat, ocupant les posicions equatorials i l'O(12) d'un grup carboxilat pont ocupant la posició axial. Les posicions equatorials als Mn(2) i Mn(3) les ocupen l'oxigen tricoordinat O(16), un oxigen d'un grup fenolat (O(5) i O(8) respectivament), un oxigen d'un grup oximat (O(7) i O(1)) i un nitrogen d'un grup oximat (N(2) i N(3)). Les posicions axials del Mn(2) les ocupen l'O(13) i O(14) de dues molècules d'aigua, mentre que pel Mn(3) les ocupen l'O(11) pertanyent a un grup carboxilat terminal i l'O(15) d'un grup carboxilat pont.

Els ions sodi es troben heptacoordinats formant una bipiràmide pentagonal molt distorsionada. Les posicions equatorials les ocupen l'O(10) d'un carboxilat terminal, l'O(1) i l'O(7) de dos grups oximat, l'O(6) i l'O(9) de dos grups metòxid i les posicions axials els oxígens de dos grups fenolat O(5) i O(8).

Les distàncies i els angles d'enllaç es mostren a la Taula 5. 4.

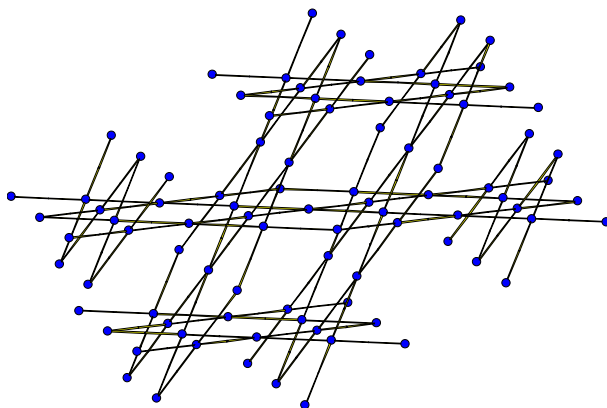
**Taula 5. 4** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 29.

Mn(1)-O(2)	1.857(3)	Mn(3)-O(8)	1.871(3)
Mn(1)-O(4)	1.887(3)	Mn(3)-O(11)	2.194(3)
Mn(1)-O(12)	2.096(3)	Mn(3)-O(15)	2.460(3)
Mn(1)-O(16)	1.871(3)	Mn(3)-O(16)	1.871(3)
Mn(1)-N(1)	2.000(4)	Mn(3)-N(3)	2.005(4)
Mn(2)-O(5)	1.893(3)	Na(1)-O(1)	2.532(4)
Mn(2)-O(7)	1.930(3)	Na(1)-O(5) <sup>i</sup>	2.362(4)
Mn(2)-O(13)	2.250(3)	Na(1)-O(6) <sup>i</sup>	2.449(4)
Mn(2)-O(16)	1.884(3)	Na(1)-O(7) <sup>i</sup>	2.736(4)
Mn(2)-N(2)	2.006(4)	Na(1)-O(8)	2.373(4)
Mn(2)-O(14)	2.244(3)	Na(1)-O(9)	2.369(4)
Mn(3)-O(1)	1.907(3)	Na(1)-O(10)	2.310(4)
Mn(1)-O(16)-Mn(2)	120.8(2)	Mn(2)-O(16)-Mn(3)	117.7(2)
Mn(1)-O(16)-Mn(3)	119.3(2)		
Mn(2)-N(2)-O(4)-Mn(1)	12.0(4)	Mn(3)-N(3)-O(7)-Mn(2)	30.00(4)
Mn(1)-N(1)-O(1)-Mn(3)	15.1(4)		
O(13)-H···O(11)	2.796(5)	O(14)-H···O(15)	2.757(4)
O(14)-H···O(12)	2.715(4)		



Existeixen dos tipus d'enllaços d'hidrogen, els que uneixen un oxigen d'un grup carboxílic pont amb un grup aqua (O(14)-H···O(12) i O(14)-H···O(15)) i un altre que uneix un oxigen d'un grup carboxílic terminal amb un altre grup aqua (O(13)-H···O(11)).

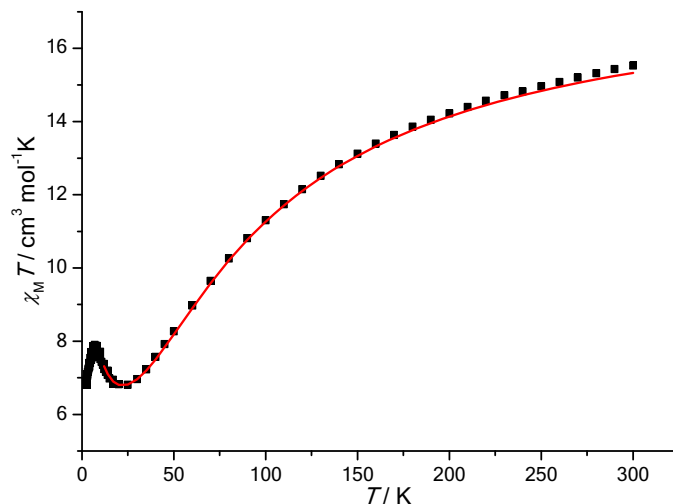
Les interaccions intermoleculares que es donen a través dels ions sodi constitueixen una xarxa 1vt amb connexió 4, amb un símbol de Schläfli ( $4^2.8^4$ ) (Figura 5. 11). Les esferes blaves representen els punts mitjans entre dos carboxilats ponts (que es podria considerar el centre d'un  $Mn_6$ ).



**Figura 5. 11** Xarxa 1vt que connecta les subunitats de sis manganesos per al compost 29.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Al Gràfic 5. 9 es mostra la mesura de la susceptibilitat magnètica que a temperatura ambient és de  $15.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (lleugerament inferior al valor esperat, de  $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) i disminueix constantment fins arribar a un mínim amb un valor de  $6.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 25 K. En continuar refredant la susceptibilitat torna a pujar fins a fer un màxim de  $7.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 6 K, per després tornar a baixar fins a  $6.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.



Gràfic 5. 9 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 29.

Per tal d'ajustar les dades experimentals es va considerar l'esquema d'interaccions que es mostra a la Figura 5. 12. L'angle de torsió que es dona entre Mn(2)-O(7)-N(3)-Mn(3) és de  $30^\circ$  i es troba proper als valors inclosos a l' "àrea màgica" compresa entre  $30.4-31.3^\circ$ .

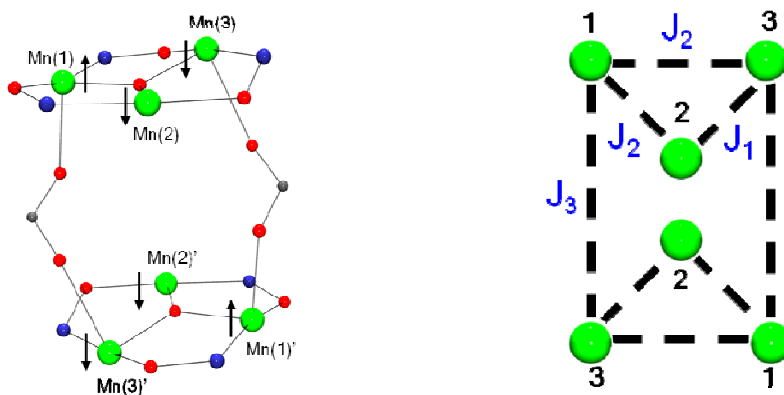


Figura 5. 12 Esquema d'acoblaments del compost 29.

Es realitza l'ajust de les dades experimentals entre 7-300 K, emprant el Hamiltonià següent:

$$\hat{H} = 2J_1(\hat{S}_2\hat{S}_3) - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3) - 2J_3(\hat{S}_1\hat{S}_3)$$

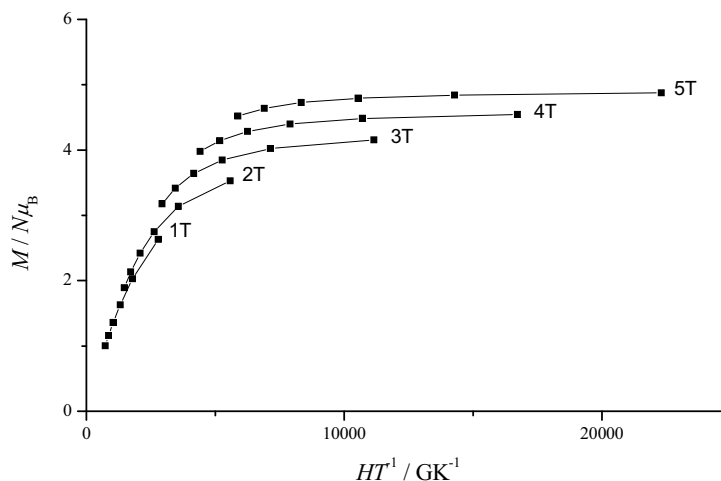
Obtenint com a millors resultats  $J_1 = -11.75 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -0.69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -0.99 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 2.00$ .

Dins del triangle hi haurà dos tipus d'interaccions, una antiferromagnètica ( $J_1$ ) que es dona a través dels ponts oximat amb valors de torsió més baixos (12 i 15.1°) i una altra també antiferromagnètica feble ( $J_2$ ), gairebé al llindar del ferromagnetisme, amb un angle de torsió de 30°. Per últim també existirà una tercera interacció antiferromagnètica molt feble ( $J_3$ ) a través dels dos ponts carboxilat *syn-syn*.

L'espín total de la molècula ve determinat per les interaccions antiferromagnètiques entre els Mn(1)-Mn(3) de dos triangles diferents, que deixa alineats els espins dels dos Mn(2), generant així, un estat fonamental  $S = 4$ , que resulta coherent amb les dades experimentals. Si la interacció es donés entre els Mn(2)-Mn(3) l'espín total de la molècula seria  $S = 0$ .

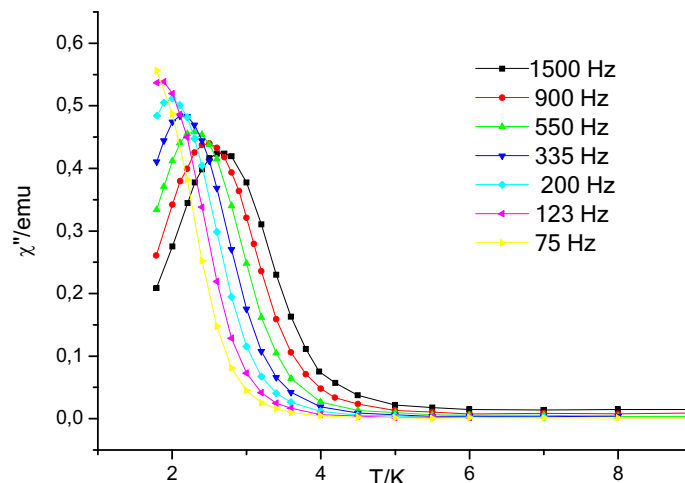
A temperatures molt baixes les interaccions intermoleculares a través dels ions sodi i l'efecte del Zero Field Splitting, fan que el valor de la susceptibilitat disminueixi.

Es van fer mesures de magnetització amb camp i temperatura variables que demostren l'existència d'una certa anisotropia axial magnètica (Gràfic 5. 10), però no es va aconseguir l'ajust de les dades experimentals. Això es degut en gran part a la proximitat dels estats energètics superiors  $S = 3$  i  $S = 2$  que es troben a 4.19 i 7.68 cm<sup>-1</sup> respectivament i que faran que no es pugui considerar que només es troba poblat l'estat fonamental.



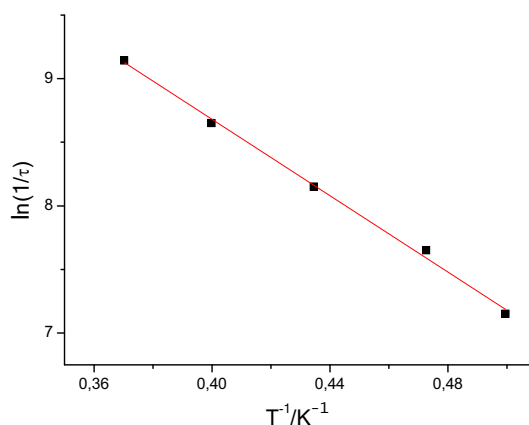
**Gràfic 5. 10** Representació de la magnetització reduïda en front del camp.

Les mesures de susceptibilitat magnètica fora de fase en un rang de temperatures 2-10 K en un camp de 3.5 G oscil·lant a freqüències 50-1000 Hz mostren senyals fora de fase de la susceptibilitat  $\chi_M''$  (Gràfic 5. 11). És a dir, aquest compost també presenta comportament d'imant unimolecular o SMM.



**Gràfic 5. 11** Gràfic de  $\chi_M''$  fora de fase dins d'un camp oscil·lant en front de la temperatura.

Les dades experimentals obtingudes per al compost es van poder ajustar a una equació d'Arrhenius (Gràfic 5. 12), com ja s'ha pogut dur a terme per al compost [27](#), donant com a resultats  $U_{eff} = -10.43 \text{ cm}^{-1}$  i  $|D| = 0.65 \text{ cm}^{-1}$ .



**Gràfic 5. 12** Ajust de les dades extrems de la mesura AC a l'equació d'Arrhenius.

En comparació amb el compost [27](#), el [29](#) presenta un caràcter d'imant unimolecular més feble. Això és degut a que existeixen interaccions intermoleculares, que es donen a través dels ions sodi presents a l'estructura cristal·lina, i a la disposició espacial en que es troben les molècules que fa que els eixos Jahn-Teller no es trobin convenientment alineats.

5.1.5. Compost  $\text{Na}_2[\text{Mn}_6(\text{MeOSaO})_6(\text{Nic})_2(\text{NicH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_2]$  (30)

És tracta d'un nou compost semblant als anteriors ja que consta de sis manganesos que s'agrupen formant dos triangles (Figura 5. 13). En aquest cas, però, els triangles s'uneixen entre ells mitjançant dos ponts nicotinat.

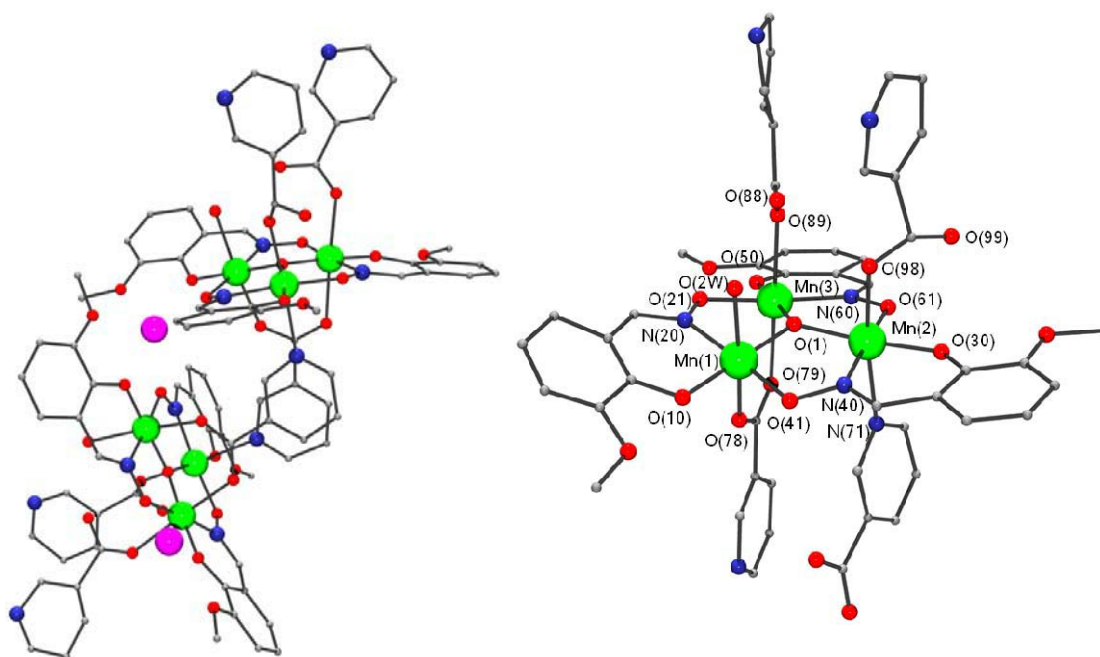


Figura 5. 13 Estructura molecular i detall de coordinació del compost 30.

Els lligands metoxisaliciloxima ocupen les posicions equatorials dins del triangle de manganès, i es coordinen a dos manganesos segons la coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (o 2:111). Una de les posicions equatorials l'ocupa l'oxigen central del triangle amb coordinació  $\mu_3$ . Les posicions axials les ocupen sis lligands nicotinat i una molècula d'aigua. Quatre dels nicotinats es situen sobre les cares exteriors dels triangles actuant com a lligands monocoordinats per un dels oxígens carboxilat. Els altres dos fan de pont *syn-syn* entre els dos triangles coordinant-se antiparal·lelament a dos manganesos d'un triangle i a un tercer de l'altre, amb una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  (o 3.111). El grup carboxilat, al mateix temps fa de pont entre els Mn(1) i Mn(3) de cada triangle.

Els tres manganesos del triangle es troben hexacoordinats amb una esfera de coordinació d'octaedre distorsionat. El Mn(1) i el Mn(3) tenen un entorn de coordinació  $\text{NO}_5$ , les posicions equatorials les ocupen un oxigen d'un grup oximat, un altre d'un

fenolat i un tercer oxigen tricoordinat als tres manganesos, per últim també s'hi troba un nitrogen d'un grup oximat. Les posicions axials, per al Mn(1), les ocupen un oxigen pertanyent a una molècula d'aigua i un altre provinent del grup carboxilat d'un lligand nicotinat. El Mn(3) s'uneix axialment a dos oxígens provinents de dos grups carboxilats de dos lligands nicotinat diferents. El Mn(2) té un entorn de coordinació  $N_2O_4$ , amb els mateixos substituents equatorials que en els casos anteriors. Els substituents axials, en aquest cas són un oxigen d'un grup carboxilat i un nitrogen piridínic d'un lligand nicotinat.

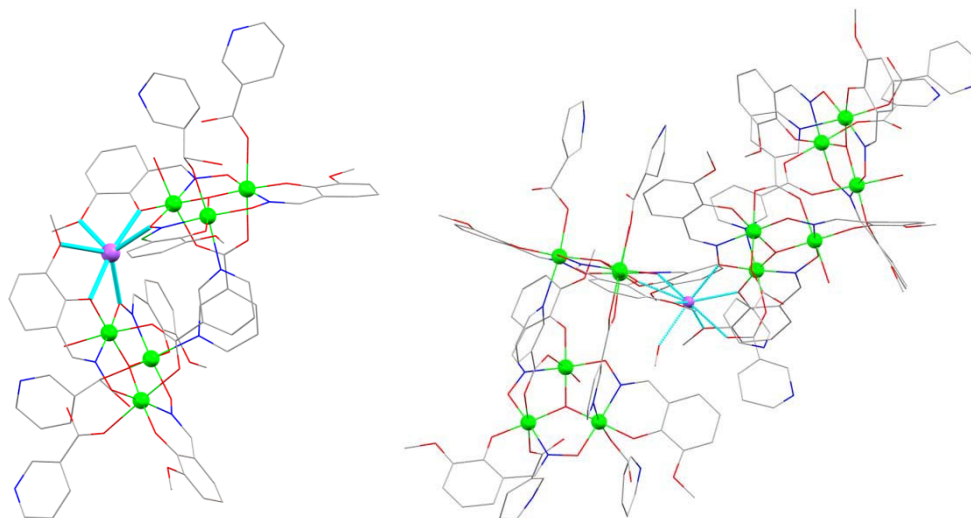
Els triangles que formen els tres manganesos són isòsceles. L'aresta més curta la formen els Mn(1) i Mn(3), que es troben coordinats per un pont carboxilat i que té una mida de 3.163 Å. Les dues altres arestes tenen una mida de 3.261 Å per a Mn(3)···Mn(2) i 3.241 Å per Mn(2)···Mn(1). L'oxigen central està situat a 0.267 Å per sobre del pla del triangle (Taula 5. 5). Els lligands nicotinat forcen un angle entre els dos triangles de manganès de  $70.67^\circ$ , que serà molt determinant de cara al comportament magnètic del compost.

**Taula 5. 5** Distàncies (Å) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost **30**.

Mn(1)-O(1)	1.867(8)	Mn(2)-O(61)	1.912(8)
Mn(1)-O(10)	1.858(8)	Mn(2)-O(98)	2.20(1)
Mn(1)-N(20)	1.99(1)	Mn(2)-N(71)	2.40(1)
Mn(1)-O(41)	1.924(8)	Mn(3)-O(1)	1.885(8)
Mn(1)-O(78)	2.129(8)	Mn(3)-O(21)	1.928(8)
Mn(1)-O(2W)	2.23(1)	Mn(3)-O(50)	1.846(8)
Mn(2)-O(1)	1.887(8)	Mn(3)-N(60)	2.027(8)
Mn(2)-O(30)	1.890(8)	Mn(3)-O(79)	2.278(8)
Mn(2)-N(40)	2.01(1)	Mn(3)-O(89)	2.25(1)
Mn(1)-O(1)-Mn(2)	119.4(4)	Mn(2)-O(1)-Mn(3)	119.7(4)
Mn(1)-O(1)-Mn(3)	115.0(4)		
Mn(2)-N(2)-O(4)-Mn(1)	18.0(1)	Mn(3)-N(3)-O(7)-Mn(2)	14.0(1)
Mn(1)-N(1)-O(1)-Mn(3)	9.0(1)		
O(2W)-H···O(88)	2.72(2)	O(88)-H···O(98)	2.81(2)
O(2W)-H···O(88)	2.86(4)		

A més dels ponts d'hidrogen, també existeixen interaccions febles intra i intermoleculares. Cada molècula atrapa un ió sodi, que queda envoltat per sis oxígens

formant una coordinació octaèdrica. Els oxígens provenen de quatre lligands oxima diferents dins de la mateixa molècula, dos oxígens oximat, dos fenolat i dos metòxid, amb unes distàncies compreses entre 2.324-2.519 Å.

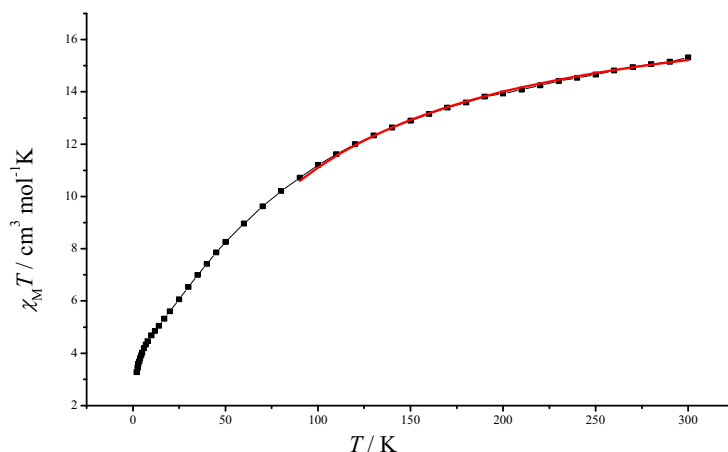


**Figura 5. 14** Interaccions intra- i intermoleculars entre l'ió sodi i el compost **30**.

També existeixen quatre sodis més que enllacen una molècula amb quatre molècules veïnes, formant la xarxa cristal·lina (Figura 5. 14). La coordinació en aquest cas, és de bipiràmide tetragonal amb distàncies d'enllaç 2.46-2.68 Å. En aquest cas, l'esfera de coordinació la formen sis oxígens provinents de dos lligands oxima (dos oxígens oximat, dos fenolat i dos oximat), un oxigen pertanyent a un metanol de cristallització i un oxigen d'un grup carboxilat exterior. El metanol, al mateix temps, també forma un pont d'hidrogen amb un oxigen carboxílic d'un nicotinat pont, a una distància de 2.83 Å.

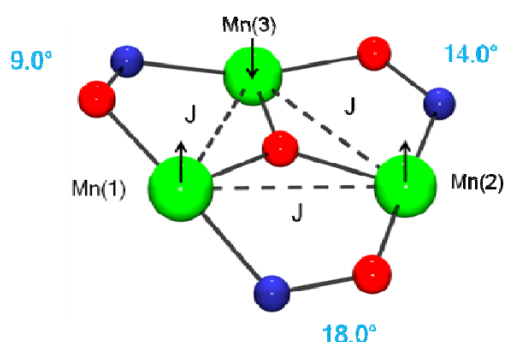
#### Descripció de les propietats magnètiques.

El gràfic de susceptibilitat magnètica (Gràfic 5. 13) evidencia la presència d'interaccions antiferromagnètiques. El valor a temperatura ambient és de  $15.22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , inferior al valor esperat per a sis manganesos aïllats, de  $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . A mesura que descendeix la temperatura, també ho fa la susceptibilitat fins a arribar a  $4.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 8 K. En anar cap a temperatures més baixes la susceptibilitat cau més ràpidament fins a  $3.27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K.



Gràfic 5.13 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 30.

El model magnètic proposat per l'ajust de les dades experimentals és el d'un triangle de manganesos (Figura 5.15). Previsiblement, l'acoblament entre els dos triangles serà negligible i només es podrà observar a temperatures molt baixes (el que justificaria l'últim canvi de pendent de la corba de susceptibilitat, com es pot veure al Gràfic 5.13).



$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3)$$

Figura 5.15 Esquema d'interaccions i Hamiltonià per al compost 30.

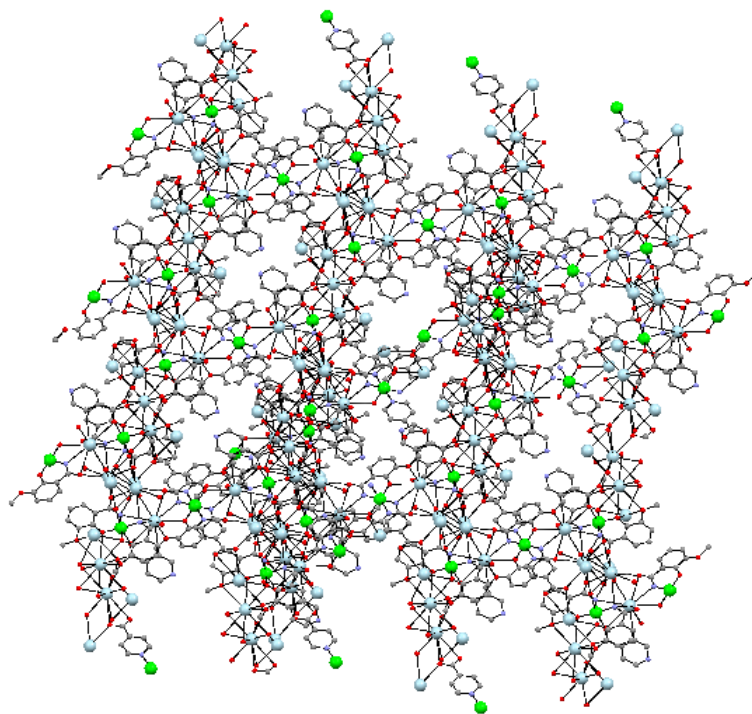
Es considera que les tres interaccions són equivalents i es realitza l'ajust de les dades experimentals entre 90-300 K emprant el Hamiltonià que es mostra a la Figura 5.15. Els valors obtinguts són  $J = -8.80 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 2.00$  per a  $S = 2$ . A temperatures més petites de 90 K les interaccions intermoleculares (ponts d'hidrogen) influiran en el gràfic de susceptibilitat fent que no sigui possible l'ajust de les dades experimentals per sota d'aquesta temperatura.

En realitzar mesures de susceptibilitat magnètica fora de fase, aquesta no varia segons la freqüència d'alternança del camp aplicat, és a dir, el compost no es comporta com un imant unimolecular. Això és degut a que l'espín de la molècula és baix, a l'existència



de ponts d'hidrogen i a la pèrdua de d'anisotropia axial que provoca el fet que els triangles de manganès no es trobin alineats entre ells.

Es va provar d'obtenir un compost similar al **30** però amb els plans dels triangles de manganès paral·lels. Per tal d'aconseguir-ho es va emprar l'isonicotinat de manganès com a sal de partida. Aquesta síntesi no va portar a l'obtenció del compost desitjat si no que es va obtenir un altre compost completament diferent i que es mostra a la Figura 5. 16. Es tracta d'una xarxa tridimensional d'àtoms de cesi i manganès en proporció 7:1. Els àtoms de manganès es troben aïllats, és a dir, no hi ha cap interacció entre ells. No va ser possible realitzar un bon afinament de les dades estructurals degut a la baixa qualitat dels cristalls, fins i tot en realitzar repeticions posteriors. És per això que no s'ha pogut determinar exactament la fórmula del compost.



**Figura 5. 16** Estructura del compost tridimensional.

En realitzar la síntesi el lligand  $\text{MeOSaOH}_2$  queda modificat de la mateixa manera que en el compost **13**, obtenint el lligand amida  $\text{MeOSaONH}_2$ . L'esfera de coordinació del manganès ( $\text{N}_4\text{O}_2$ ) consta de dos nitrògens i dos oxígens pertanyents a dos lligands oxima i dos nitrògens més, ocupant posicions axials, provinents de dos nitrògens piridínics pertanyents a dos lligands isonicotinat. Els cesis tenen coordinacions de 9 i 10 i es troben envoltats majoritàriament d'oxígens a distàncies entre 2.837 i 3.673 Å.

### 5.1.6. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{MeSaO})_6(\text{N}_3)_6(\text{MeOH})_8(\text{O})_2]$ (31)

El compost **31**, que es mostra a la Figura 5. 17, cristal·litza en el sistema triclínic (P-1), i presenta un *core* similar al dels compostos **27** i **28** amb dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  situats sobre les cares superior i inferior dels dos triangles. El core de la molècula  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O}_2)_2(\mu_3\text{-OR})_2]^{12+}$  consta de dos triangles  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}_2)]^{7+}$  lleugerament desplaçats l'un de l'altre. Cada subunitat conté tres lligands metilsaliciloxima completament desprotonats que uneixen els manganesos del triangle dins del pla equatorial, amb unes coordinacions de  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (o 2.111) per dos dels lligands i  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^2 : \mu_3$  (o 3.112) per l'altre. En l'últim cas, el lligand no només s'uneix a dos manganesos dins del triangle si no que també s'uneix a un manganès del triangle adjacent mitjançant un oxigen oximat tricoordinat. Cada subunitat té un manganès situat sobre la cara exterior del triangle coordinat a través de tres ponts azidur end-on (amb angles d'enllaç de 117 a 119.4°) resultant en un core  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{O}_2)_2(\text{NO})_2(\text{N}_3)_6]^{6+}$ . La coordinació del  $\text{Mn}^{\text{II}}$  es completa amb tres molècules de metanol. Els Mn(3) i Mn(4) són hexacoordinats i tenen geometria d'octaedre distorsionat, mentre que el Mn(2) la té de piràmide de base quadrada amb un lligand feble addicional a un oxigen fenolat provinent del triangle veí. Els eixos Jahn-Teller són aproximadament paral·lels i perpendiculars al pla del triangle. Els dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  es troben hexacoordinats amb una geometria octaèdrica lleugerament distorsionada. Es pot trobar un compost pseudopolimorf i un altre molt semblant a la bibliografia.<sup>13</sup>

Les distàncies i els angles més significatius es troben a la Taula 5. 6.

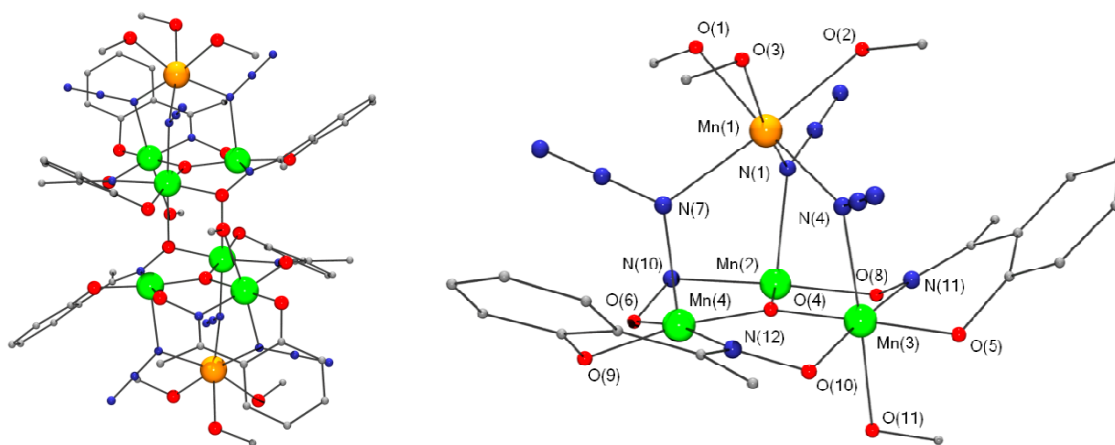
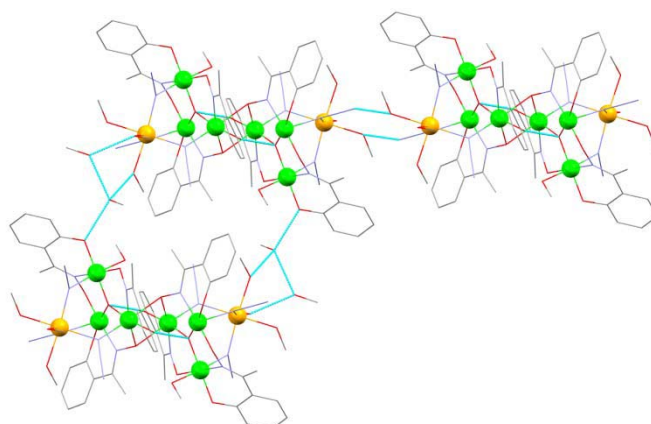


Figura 5. 17 Estructura molecular i detall de coordinació del compost **31**.

Els angles de torsió dels ponts oximat són considerablement grans ( $35.2\text{-}42.3^\circ$ ) degut a que el grup metil del lligand oxima augmenta la distorsió dins del triangle per una major repulsió estèrica.

**Taula 5. 6** Distàncies (Å) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost **31**.

Mn(1)-O(1)	2.22(1)	Mn(3)-O(7)	1.882(9)
Mn(1)-O(2)	2.241(8)	Mn(3)-O(10)	1.926(7)
Mn(1)-O(3)	2.204(7)	Mn(3)-O(11)	2.327(6)
Mn(1)-N(1)	2.192(9)	Mn(3)-N(4)	2.240(8)
Mn(1)-N(4)	2.19(1)	Mn(3)-N(11)	2.01(1)
Mn(1)-N(7)	2.282(9)	Mn(4)-O(4)	1.855(8)
Mn(2)-O(4)	1.887(7)	Mn(4)-O(6)	1.948(7)
Mn(2)-O(5)	1.857(7)	Mn(4)-O(9)	1.898(8)
Mn(2)-O(8)	1.91(1)	Mn(4)-N(7)	2.176(8)
Mn(2)-N(1)	2.257(7)	Mn(4)-N(12)	2.01(1)
Mn(2)-N(10)	1.97(1)	Mn(4)-O(6) <sup>i</sup>	2.434(6)
Mn(3)-O(4)	1.877(9)		
Mn(1)-N(1)-Mn(2)	119.4(4)	Mn(3)-O(4)-Mn(2)	119.2(4)
Mn(1)-N(4)-Mn(3)	117.2(4)	Mn(2)-O(4)-Mn(4)	121.4(4)
Mn(1)-N(7)-Mn(4)	117.0(4)	Mn(4)-O(4)-Mn(3)	119.4(4)
Mn(4)-N(10)-O(6)-Mn(4)	39.4(8)	Mn(3)-N(11)-O(8)-Mn(2)	42.3(8)
Mn(4)-N(12)-O(10)-Mn(3)	35.2(8)		
O(2)-H $\cdots$ N(3)	2.88(2)	O(2S)-H $\cdots$ O(3)	2.70(2)
O(1S)-H $\cdots$ O(1)	2.69(1)	O(1S)-H $\cdots$ O(7)	2.70(1)
O(1S)-H $\cdots$ O(2S)	2.78(2)		

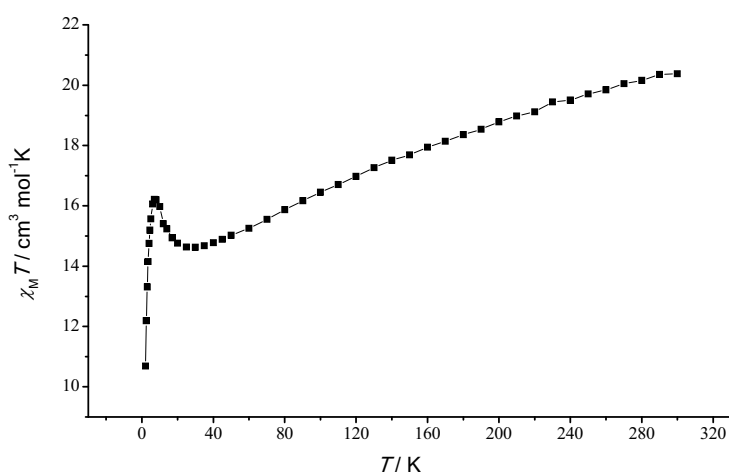


**Figura 5. 18** Interaccions intermoleculars entre molècules del compost **31**.

Existeixen dos tipus de ponts d'hidrogen intermoleculars que uneixen les molècules formant la xarxa cristal·lina (Figura 5. 18). Un pont d'hidrogen directe (O(2)-H···N(3)) entre dues molècules del compost i tres ponts d'hidrogen que uneixen les molècules a través de quatre molècules de metanol.

### Descripció de les propietats magnètiques.

El Gràfic 5. 14 mostra la mesura de susceptibilitat magnètica de pols cristal·lina en un rang de temperatures de 300-2 K en un camp de 0.5 T. S'observa un decreixement continuat des d'un valor de  $20.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 300 K (inferior al valor esperat per a sis  $\text{Mn}^{\text{III}}$  i dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  aïllats) fins a un mínim local de  $14.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 24.98K. En continuar baixant la temperatura el valor de la susceptibilitat augmenta fins a un màxim de  $16.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 7 K, seguit d'un últim descens fins a  $10.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 2 K. Aquest comportament correspon a la presència d'interaccions ferromagnètiques i antiferromagnètiques dins del core de la molècula donant lloc a un possible estat fonamental  $S \approx 7$ . El descens per sota de 7 K correspon a interaccions intermoleculars antiferromagnètiques o al desdoblament a camp nul.



**Gràfic 5. 14** Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 31.

Tot i que no s'ha pogut dur a terme l'ajust de les dades experimentals per problemes de sobreparametrizació i de mida del sistema, mitjançant les dades de susceptibilitat magnètica obtingudes es pot deduir un esquema d'interaccions per a la molècula (Figura 5. 19). Cal tenir en compte que tots els angles de torsió Mn-N-O-Mn es troben per sobre de l' "àrea màgica" i que dins de la molècula es donen interaccions ferromagnètiques i antiferromagnètiques.

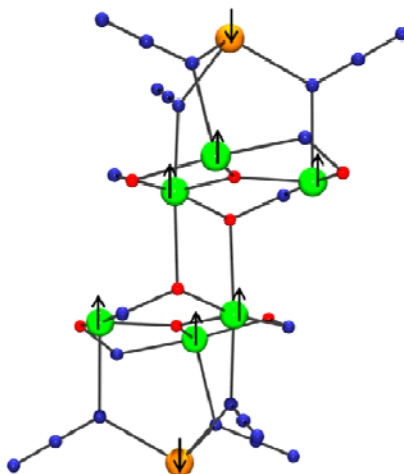


Figura 5. 19 Esquema d'interaccions per al compost 31.

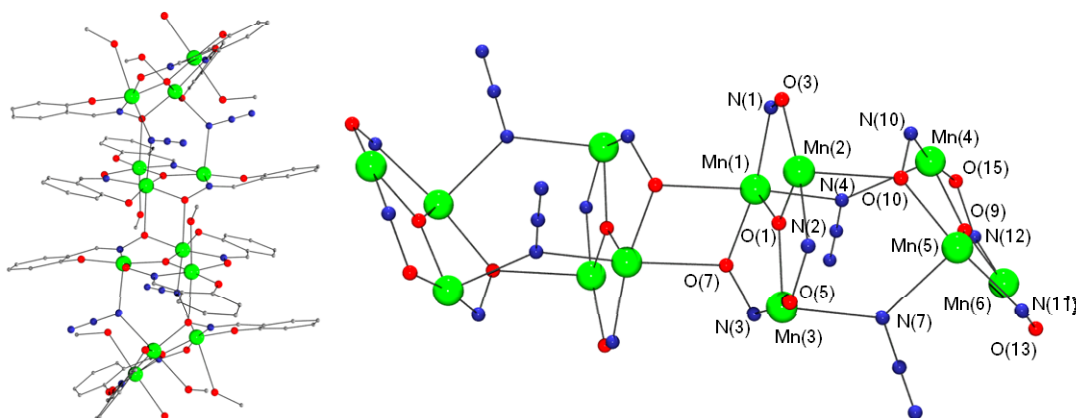
Les interaccions entre els manganesos dels dos triangles són ferromagnètiques donant lloc a un  $[\text{Mn}_6]$  amb un  $S = 12$  que interacciona antiferromagnèticament amb els manganesos dels extrems tenint, finalment un  $[\text{Mn}_8]$  amb un espín fonamental  $S = 7$ . Tot i l'èxit en l'obtenció de l'estructura esperada, el comportament magnètic dels ponts azidur, típicament ferromagnètic i que conduiria cap a un estat fonamental superior, no és el desitjat, ja que les mesures de susceptibilitat magnètica indiquen un clar comportament antiferromagnètic per a aquesta interacció.

La mesura de magnetització indica que l'estat fonamental de la molècula no es troba ben aïllat (la magnetització augmenta contínuament en augmentar el camp). Els estats excitats es troben poblats fins i tot a temperatures baixes.

Consultant la bibliografia indicada anteriorment<sup>13</sup> es van trobar mesures de susceptibilitat magnètica fora de fase segons la freqüència d'alternança del camp aplicat que mostren un caràcter d'imant unimolecular molt feble. La mesura de magnetització mostra l'existència d'una certa histèresi, obtenint gràfics amb forma de doble  $S$ , una situació típica per a SMMs amb interaccions antiferromagnètiques intermoleculares.

#### 5.1.7. Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{Sao})_{12}(\text{N}_3)_4(\text{MeOH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_4]$ (32)

L'estructura (Figura 5. 20) té un centre d'inversió i un nou core  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-N}_3)_4(\mu\text{-OR})_4]^{20+}$ . Consta de dotze ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$  distribuïts en quatre subunitats  $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Sao})_3]^+$ .



**Figura 5. 20** Estructura molecular i detall de coordinació del compost **32**.

Vuit lligands  $\text{sao}^{2-}$  uneixen dos manganesos d'un mateix triangle amb un mode de coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (o 2.111), mentre que quatre  $\text{sao}^{2-}$  també interaccionen, a més a més, mitjançant l'oxigen donador del grup oximat amb un tercer  $\text{Mn}^{\text{III}}$  pertanyent a un triangle adjacent amb un mode  $\eta^1 : \eta^2 : \eta^1 : \mu_3$  (o 3.112). Finalment, quatre ponts azidur amb coordinació end-on, enllacen el  $[\text{Mn}_6]$  central amb dos triangles  $[\text{Mn}_3]$  exteriors.

Dos dels triangles  $\text{Mn}(1,2,3)$  i l'equivalent per simetria, són enllaçats pels oxígens del grup oximat  $\text{O}(7)$  i  $\text{O}(7)^i$  donant lloc a un fragment totalment comparable al core  $[\text{Mn}_6]$  clàssic. Així doncs, l'estructura es pot considerar com un clúster  $[\text{Mn}_6]$  unit a dos triangles  $[\text{Mn}_3]$  situats sobre les cares exteriors dels triangles. L'enllaç amb els dos triangles exteriors es dona a través de dos ponts azidur, que uneixen  $\text{Mn}(1)\text{-N}(4)\text{-Mn}(4)$  i  $\text{Mn}(3)\text{-N}(7)\text{-Mn}(5)$  amb uns angles d'enllaç  $\text{Mn-N-Mn}$  de  $131.59^\circ$  i  $126.76^\circ$  respectivament i un altre oxigen addicional, provinent d'un grup oximat, uneix els  $\text{Mn}(2)$  i  $\text{Mn}(4)$  amb un angle d'enllaç  $131.59^\circ$ . Els eixos d'elongació Jahn-Teller són gairebé perpendiculars als plans principals dels triangles per tots els àtoms de manganès. Els enllaços azidur donen unes distàncies entre triangles més grans que els ponts oximat, provocant també una desviació del paral·lisme entre els plans dels triangles  $\text{Mn}(1,2,3)$  i  $\text{Mn}(4,5,6)$  que formaran un angle de  $41.38^\circ$ . Els angles de torsió  $\text{Mn-N-O-Mn}$  són  $13.4^\circ$ ,  $16.9^\circ$  i  $33.2^\circ$  per la subunitat  $\text{Mn}(1,2,3)$  i  $12.0^\circ$ ,  $23.1^\circ$  i  $38.5^\circ$  per al triangle  $\text{Mn}(4,5,6)$  (Taula 5. 7).

**Taula 5. 7** Distàncies (Å) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost **32**.

$\text{Mn}(1)\text{-O}(1)$	1.877(1)	$\text{Mn}(4)\text{-O}(9)$	1.886(2)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(2)$	1.881(2)	$\text{Mn}(4)\text{-O}(11)$	1.873(2)
$\text{Mn}(1)\text{-O}(7)$	1.945(2)	$\text{Mn}(4)\text{-O}(15)$	1.907(1)

Mn(1)-N(1)	1.988(2)	Mn(4)-N(4)	2.222(2)
Mn(1)-N(4)	2.196(1)	Mn(4)-N(10)	2.222(2)
Mn(1)-O(7)	2.460(1)	Mn(5)-O(9)	1.888(1)
Mn(2)-O(1)	1.874(1)	Mn(5)-O(10)	1.970(1)
Mn(2)-O(3)	1.922(2)	Mn(5)-O(12)	1.860(1)
Mn(2)-O(4)	1.863(1)	Mn(5)-O(16)	2.298(2)
Mn(2)-O(8)	2.260(2)	Mn(5)-N(7)	2.295(2)
Mn(2)-O(10)	2.371(1)	Mn(5)-N(11)	2.012(1)
Mn(2)-N(2)	2.002(2)	Mn(6)-N(9)	1.880(1)
Mn(3)-O(1)	1.870(2)	Mn(6)-O(9)	1.880(1)
Mn(3)-O(5)	1.905(1)	Mn(6)-O(13)	1.893(2)
Mn(3)-O(6)	1.871(2)	Mn(6)-O(14)	2.264(2)
Mn(3)-N(3)	2.004(1)	Mn(6)-O(18)	2.314(2)
Mn(3)-N(7)	2.226(2)	Mn(6)-N(12)	2.006(2)
Mn(4)-O(9)-Mn(6)	119.95(7)	Mn(2)-O(1)-Mn(2)	119.50(7)
Mn(5)-O(9)-Mn(6)	120.20(7)	Mn(4)-N(4)-Mn(1)	131.86(8)
Mn(5)-O(9)-Mn(4)	119.82(7)	Mn(5)-N(7)-Mn(3)	126.76(8)
Mn(2)-O(1)-Mn(3)	119.50(7)	Mn(5)-O(10)-Mn(2)	131.59(7)
Mn(3)-O(1)-Mn(1)	121.00(7)		
Mn(4)-O(15)-N(12)-Mn(12)	23.1(2)	Mn(2)-O(3)-N(1)-Mn(1)	13.4(2)
Mn(6)-O(13)-N(11)-Mn(5)	12.0(2)	Mn(1)-O(7)-N(3)-Mn(3)	33.2(2)
Mn(5)-O(10)-N(10)-Mn(4)	38.5(1)	Mn(3)-O(5)-N(2)-Mn(2)	16.9(2)
O(18)-H...O(14)	2.76(2)	O(1W)-H...O(15)	2.80(3)
O(18)-H...O(2S)	2.718(2)	O(2S)-H...O(9)	2.910(3)
O(2S)-H...O(18)	2.72(3)	O(1W)-H...O(1S)	2.70(3)
O(16)-H...O(2S)	2.71(3)		

Les aigües i els metanols coordinats, les molècules de solvent de cristal·lització i alguns oxígens oximat, generen una sèrie de ponts d'hidrogen intra i intermolecular (Figura 5. 21). Els més destacables són els que es donen entre la molècula d'aigua coordinada al Mn(6) i l'oxigen fenoxo d'una molècula [Mn<sub>12</sub>] contigua.

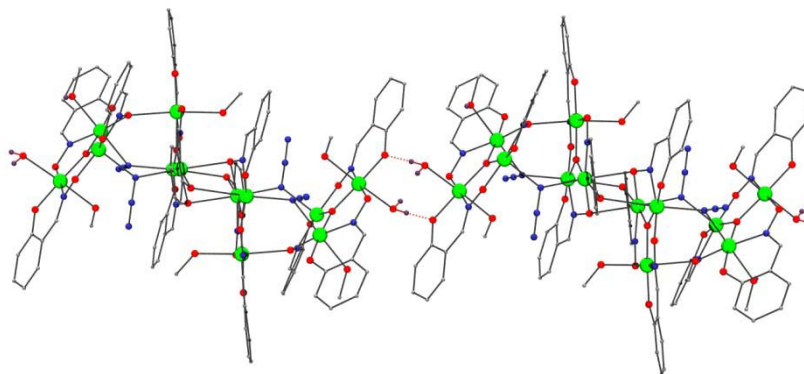
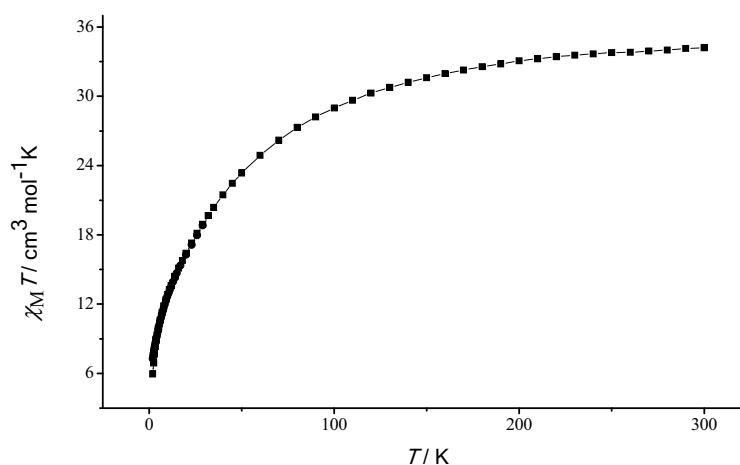


Figura 5. 21 Interaccions intermoleculars entre molècules del compost 32.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Es van realitzar mesures de susceptibilitat magnètica sobre una mostra en pols cristal·lina en un rang de temperatures comprès entre 2-300 K sota un camp de 0.3 T (300-30 K) i 0.02 T (30-2 K) per evitar efectes de saturació (Gràfic 5. 14). El valor de  $\chi_M T$  a temperatura elevada té un valor de  $31.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , inferior a l'esperat per a dotze manganesos  $S = 2$  que no interaccionen ( $36.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) i descendeix contínuament en anar refredant. El descens esdevé més pronunciat per sota de 15 K, arribant a un valor de  $6.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a temperatura baixa. La caiguda final a temperatura baixa és deguda a la presència d'interaccions antiferromagnètiques a través de ponts d'hidrogen entre els clústers.



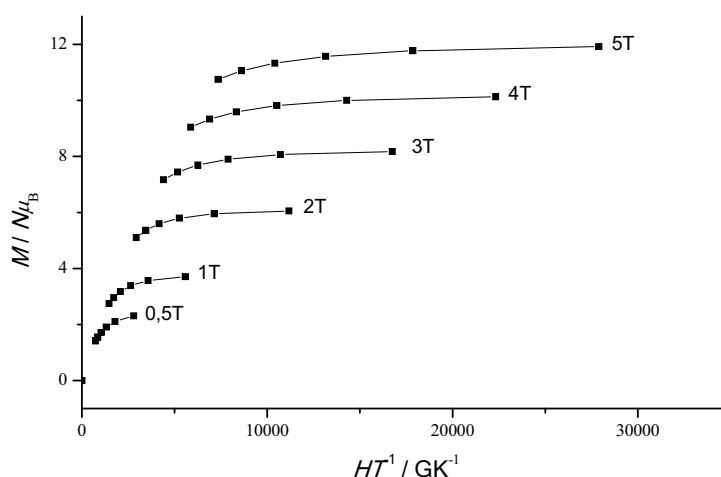
Gràfic 5. 14 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 32.

L'elevada nuclearitat del compost i la gran quantitat de camins d'interaccions possibles fan que no sigui possible l'ajust de les dades experimentals. Els paràmetres estructurals del compost sí que permeten deduir el caire de les principals interaccions



presentes a la molècula. Tal com es coneix a la bibliografia el signe de la interacció entre els manganesos depèn de l'angle de torsió Mn-N-O-Mn. El fragment  $[Mn_6]$  central Mn(1,2,3) i equivalents per simetria, té uns angles de torsió de  $13.4^\circ$ ,  $16.9^\circ$  i  $33.2^\circ$  i és completament comparable als complexos  $[Mn_6]$  típics d'estat fonamental  $S = 4$  amb dues interaccions antiferromagnètiques i un altra en el límit antiferromagnètic/ferromagnètic. Seguint el mateix raonament, els triangles exteriors Mn(4, 5, 6) i equivalents, amb torsions de  $12.0^\circ$ ,  $23.1^\circ$  i  $38.5^\circ$  haurien de donar lloc a spins locals  $S = 2$ .

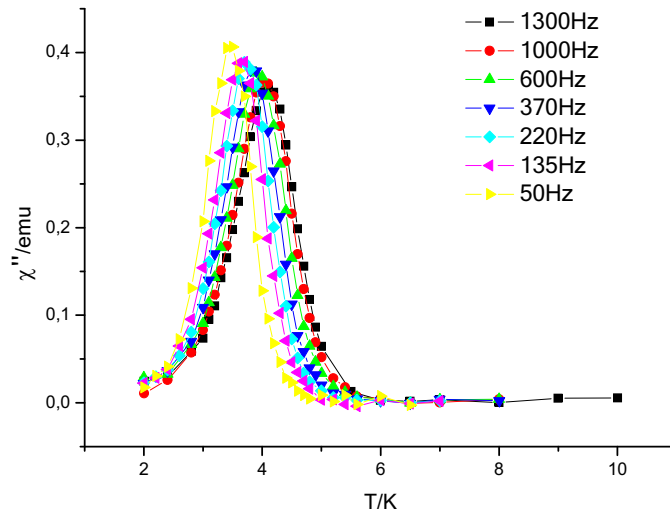
Segons les dades de susceptibilitat i magnetització, la interacció dels espins locals de les tres subunitats  $Mn_3/Mn_6/Mn_3$   $S = 2/4/2$  és ferromagnètica donant lloc a un estat fonamental  $S = 8$ . El valor de saturació de la magnetització sota un camp extern aplicat de 5 T indica l'existència d'un estat fonamental com a mínim  $S = 6$ .



**Gràfic 5. 15** Gràfic de magnetització reduïda ( $M/N\beta$ ) vs.  $H/T$ , per a temperatures de 2-7 K.

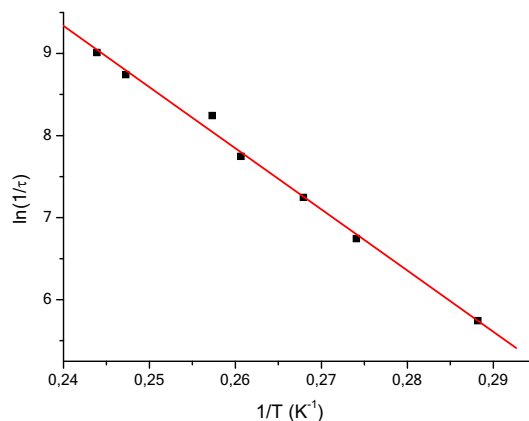
Es van fer mesures de magnetització reduïda per tal de confirmar l'estat fonamental i per avaluar el grau d'anisotropia del sistema (Gràfic 5. 15). No es van poder ajustar les dades de magnetització degut, probablement, a l'efecte de mesurar estats excitats propers amb estats fonamentals elevats a camps alts. De qualsevol manera, la distància entre les mesures realitzades a diferents camps externs són prou grans com per considerar que l'estat fonamental és altament anisotròpic.

Els resultats anteriors compleixen els requisits necessaris per a tenir comportament d'imant unimolecular i consegüentment es van realitzar mesures de susceptibilitat amb corrent altern en un rang de temperatures de 1.8-10 K sota un camp magnètic oscil·lant de 4 G (Gràfic 5. 16).



**Gràfic 5. 16** Mesura de  $\chi''_M$  fora de fase dins d'un camp oscil·lant en front de la temperatura.

Com era d'esperar, el senyal de  $\chi''_M$  fora de fase depèn de la freqüència d'alternança del camp aplicat (compreses entre 1300-50 Hz), donant lloc a màxims en les mesures, que es poden ajustar a una equació d'Arrhenius, donant un valor de  $\ln(U_{eff}) = 35.51 \text{ cm}^{-1}$  i un de  $\ln(D) = 0.80 \text{ cm}^{-1}$  tenint en compte que  $S = 8$  (Gràfic 5. 17).

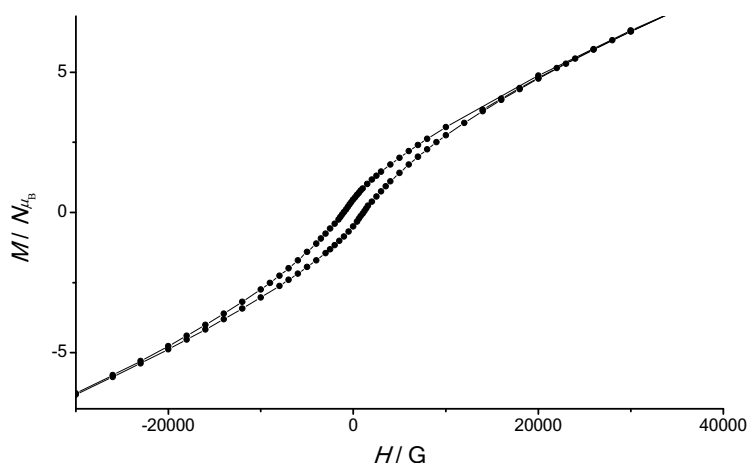


**Gràfic 5. 17** Ajust de les dades extrems de la mesura d'AC a una equació d'Arrhenius.

Aquests valors també avalen l'estat fonamental  $S = 8$  ja que estats d'espín inferiors donarien lloc a valors de  $D$  poc realistes. La barrera energètica per al  $[\text{Mn}_{12}]$  és semblant a les obtingudes per a  $[\text{Mn}_6]$  amb  $S = 8$ .<sup>1,14</sup> Tot i això seria d'esperar que la barrera energètica per al  $[\text{Mn}_{12}]$  fos més alta, ja que la seva anisotropia magnètica axial serà major. Aquest seria el cas si no fos perquè els triangles exteriors no es troben perfectament paral·lels als centrals sinó que formen un angle de  $41.38^\circ$  minvant així

l'anisotropia del compost. A més a més, l'existència d'abundants interaccions intermoleculares també fa que  $U_{eff}$  disminueixi substancialment.

El Gràfic 5. 18 confirma la presència d'un cycle d'histèresi amb un camp coercitiu al voltant de 1000 G a 2 K confirmant que té comportament d'imant unimolecular amb una temperatura de bloqueig superior a 2 K.



**Gràfic 5. 18** Secció central del cycle d'histèresi per al compost a 2 K.

El comportament en aquest cas es pot definir com d'imant unimolecular amb una barrera energètica ( $U_{eff}$ ) raonablement elevada. Per tal d'incrementar l'anisotropia axial del compost caldria que els triangles de manganès es situessin alineats els uns respecte dels altres (per tal que els eixos Jahn-Teller fossin paral·lels) i que les interaccions entre les molècules disminuïssin (per tal d'obtenir sistemes més aïllats).

## 5.2. Compostos amb lligands saliciloxima no basats en $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{R-Sao})_3]^+$

### 5.2.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{MeSaO})_4(\text{MeSaOH})_4]$ (33)

El core central de la molècula consisteix d'un tetraedre de  $\text{Mn}^{\text{III}}$  units mitjançant quatre lligands  $\text{MeSao}^-$  completament desprotonats amb coordinació  $\eta^2 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  (o 3.211) que formen un cub  $[\text{Mn}_4(\text{NO})_4]^{8+}$  distorsionat amb oxígens i grups oxima ocupant arestes alternades (Figura 5. 22).

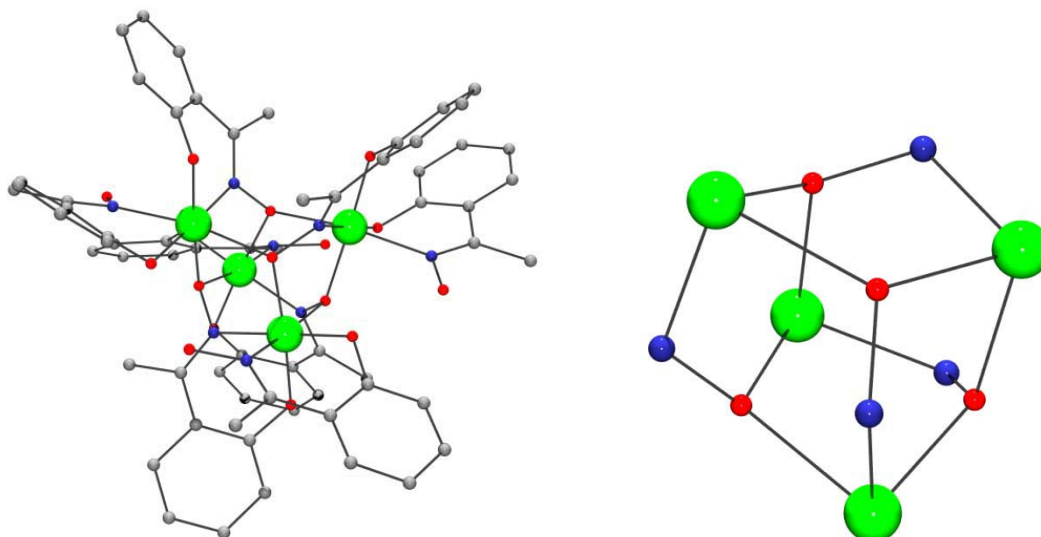


Figura 5. 22 Estructura molecular del compost 33.

Els quatre lligands MeSaoH<sup>-</sup> monodesprotonats s'uneixen a un Mn<sup>III</sup> amb el braç fenòlic formant un pont d'hidrogen amb un oxigen d'un grup oxima protonat unit a un Mn<sup>III</sup> veí. Les dimensions del tetraedre estan entre 3.523/4.089 Å amb la distància més curta entre el Mn(1) i el Mn(2), i la més llarga entre Mn(1) i Mn(3). A la bibliografia es troba un compost pseudopolimorf<sup>15</sup> i d'altres amb el mateix core però lligands diferents.<sup>16-18</sup>

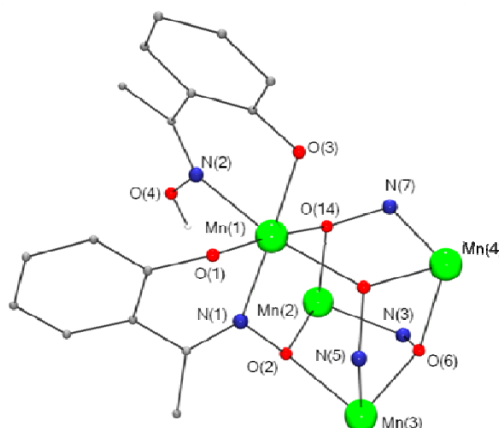


Figura 5. 23 Detall de coordinació del compost.

L'entorn de coordinació per a tots quatre manganesos és N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (com es pot veure a la Figura 5. 23 per al Mn(1)). Les posicions equatorials les ocupen un oxigen provinent d'un grup oximat, dos més de dos grups fenolat i un nitrogen d'un grup oximat. Les posicions axials les ocupen un oxigen oximat i un nitrogen d'un grup oximat protonat. Els eixos Jahn-Teller de Mn(1, 3) són paral·lels però gairebé perpendiculars als eixos de Mn(2, 4) (85.66°) que també són paral·lels entre ells.

Les distàncies i els angles d'enllaç més rellevants es mostren a la Taula 5. 8.

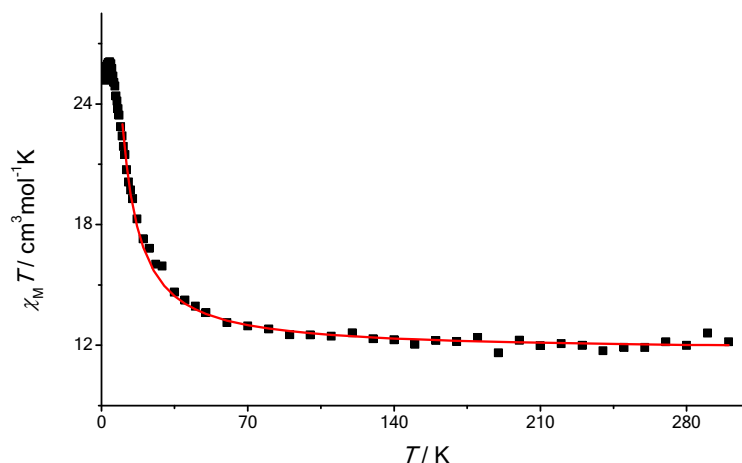
**Taula 5. 8** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost **33**.

Mn(1)-O(1)	1.868(5)	Mn(3)-O(2)	2.236(5)
Mn(1)-O(3)	1.887(5)	Mn(3)-O(6)	1.971(5)
Mn(1)-O(10)	2.241(6)	Mn(3)-O(9)	1.871(5)
Mn(1)-O(14)	1.946(5)	Mn(3)-O(11)	1.898(5)
Mn(1)-N(1)	2.023(6)	Mn(3)-N(5)	2.015(7)
Mn(1)-N(2)	2.254(7)	Mn(3)-N(6)	2.236(8)
Mn(2)-O(2)	1.974(5)	Mn(4)-O(6)	2.234(5)
Mn(2)-O(5)	1.860(5)	Mn(4)-O(10)	1.940(6)
Mn(2)-O(7)	1.887(5)	Mn(4)-O(13)	1.857(6)
Mn(2)-O(14)	2.231(6)	Mn(4)-O(15)	1.895(5)
Mn(2)-N(3)	2.002(8)	Mn(4)-N(7)	1.990(7)
Mn(2)-N(4)	2.223(6)	Mn(4)-N(8)	2.246(6)
Mn(4)-O(6)-Mn(3)	113.9(2)	Mn(3)-O(2)-Mn(2)	115.4(2)
Mn(1)-O(14)-Mn(2)	114.8(2)	Mn(1)-O(10)-Mn(4)	115.7(3)
Mn(4)-O(6)-N(3)-Mn(2)	78.6(5)	Mn(3)-N(5)-O(10)-Mn(1)	77.9(5)
Mn(2)-O(14)-N(7)-Mn(4)	75.6(5)	Mn(1)-N(1)-O(2)-Mn(3)	78.4(5)
O(4)-H···O(7)	2.692(9)	O(12)-H···O(15)	2.704(8)
O(8)-H···O(11)	2.694(8)	O(16)-H···O(3)	2.647(8)

No es donen ponts d'hidrogen intermoleculars. Les molècules es situen a la xarxa cristal·lina lleugerament desplaçades unes a sobre de les altres, formant capes.

### Descripció de les propietats magnètiques.

Les mesures de susceptibilitat magnètica es van fer en un rang de temperatures de 2.0-300 K sota un camp aplicat de 0.5 T i es mostren al Gràfic 5. 19 . El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $13.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , lleugerament superior al valor esperat per a quatre ions manganès aïllats.  $\chi_M T$  augmenta contínuament en anar a temperatures més baixes fins a 40 K. A partir d'aquesta temperatura la susceptibilitat augmenta molt més ràpidament fins a  $22.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a 6 K. Aquest comportament denota l'existència d'una clara interacció ferromagnètica i que dona lloc a un estat fonamental  $S = 8$ .



Gràfic 5. 19 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 33.

Un estudi de l'estructura molecular mostra que existeixen dos camins d'intercanvi entre els centres metàl·lics que es donen a través de ponts oximat amb coordinació  $\eta^2 : \eta^1 : \mu_3$  (o 3.21) (Figura 5. 24).

- Una a través de dos ponts oximat, entre Mn(1) / Mn(3) i Mn(2) / Mn(4).
- Una segona a través de un pont oximat i un pont oxo entre Mn(1) / Mn(2), Mn(2) / Mn(3), Mn(1) / Mn(4) i Mn(3) / Mn(4).

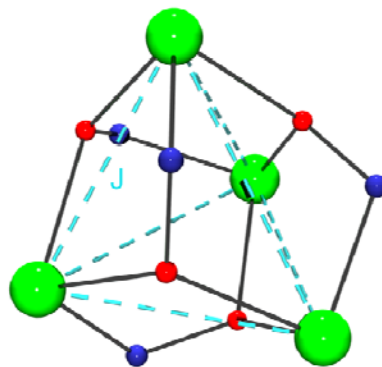


Figura 5. 24 Esquema d'interaccions per al compost 33.

Cada  $\text{Mn}^{\text{III}}$  interacciona amb dos  $\text{Mn}^{\text{III}}$  a través d'un grup  $\mu_3$ -diatòmic oximat i un  $\mu_2$ -oxigen, i amb un tercer a través de dos grups  $\mu_3$ -diatòmics oximat.

Es va realitzar l'ajust de les dades experimentals seguint un model amb  $2J$ . De totes maneres, també s'ha obtingut un bon ajust amb un model on es considera que existeix només una sola interacció. Fent servir el programa CLUMAG i segons el Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4)$$

Obtenint com a millors paràmetres  $J = 0.50 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 2.03$ . L'estat fonamental del compost és  $S = 8$  i els estats excitats més propers són  $S = 7$  i  $S = 6$  a  $4.0$  i  $7.5 \text{ cm}^{-1}$  respectivament.

No es van realitzar mesures de magnetització i susceptibilitat fora de fase ja que la mesura de susceptibilitat dóna un resultat molt semblant a l'obtingut a la bibliografia per a un compost molt semblant (Inglis *et al.*).<sup>15</sup> Els resultats de magnetització per aquest compost mostren l'existència d'anisotropia magnètica amb uns paràmetres d'ajust  $g = 1.91$  i  $D = -0.34$ . Els resultats de la mesura de  $\chi''$  fora de fase mostren que es tracta d'un possible imant unimolecular, el que es veu confirmat amb una última mesura per l'existència d'una corba d'histèresi.

Es tracta d'un imant unimolecular feble, el que és degut a que els eixos Jahn-Teller de la molècula no es troben paral·lels els uns amb als altres.

### 5.2.2. Compost $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{EtSao})_6(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_2(\text{O})_2]$ (34)

El compost, que és pseudopolimorf amb un que es pot trobar a la bibliografia,<sup>19</sup> es mostra a la Figura 5. 25. Té un centre d'inversió i està formada per quatre  $\text{Mn}^{\text{III}}$  i dos  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  disposats en forma de dos triangles  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}]^{8+}$  que s'uneixen formant la unitat central  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_2]^{16+}$ . Els dos triangles s'uneixen entre ells a través de dos ponts metoxo bicoordinats i dos ponts metoxo més però aquest cop tricoordinats. Els sis manganesos s'agrupen al voltant dels ponts oxo i metoxo formant quatre triangles.

Els sis lligands  $\text{EtSaO}^{2-}$ , completament desprotonats, enllacen el Mn(1) amb el Mn(2) i el Mn(1) amb el Mn(3) a través de ponts oximat amb una coordinació  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_3$  (3.111), formant un anell de cinc baules.

La coordinació al voltant de tots els manganesos és octaèdrica. Al voltant del Mn(1) ( $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) s'hi troben dos oxígens provinents d'un grup fenolat, dos nitrògens d'un grup oximat, un oxigen oximat i, per últim, un oxigen tricoordinat. El Mn(2) està envoltat de tres oxígens metoxo bicoordinats, dos oxígens oximat i un oxigen tricoordinat. Per últim el Mn(3) s'enllaça a dos oxígens metòxid bicoordinats, un altre metòxid monocoordinat, un grup oxo tricoordinat, un oxigen pertanyent a un grup fenolat i un nitrogen d'un grup oximat.

Els triangles Mn(1,2,3) són isòsceles, essent la distància més curta Mn(1)-Mn(2) (Taula 5. 9). Els triangles Mn(2,2',3) són equilàters i tenen distàncies molt semblants amb els

anteriors. El que sí que es molt diferent és la distància que separa l'oxigen central del triangle segons si es tracta d'un grup oxo (0.495 Å) o metoxo (1.126 Å).

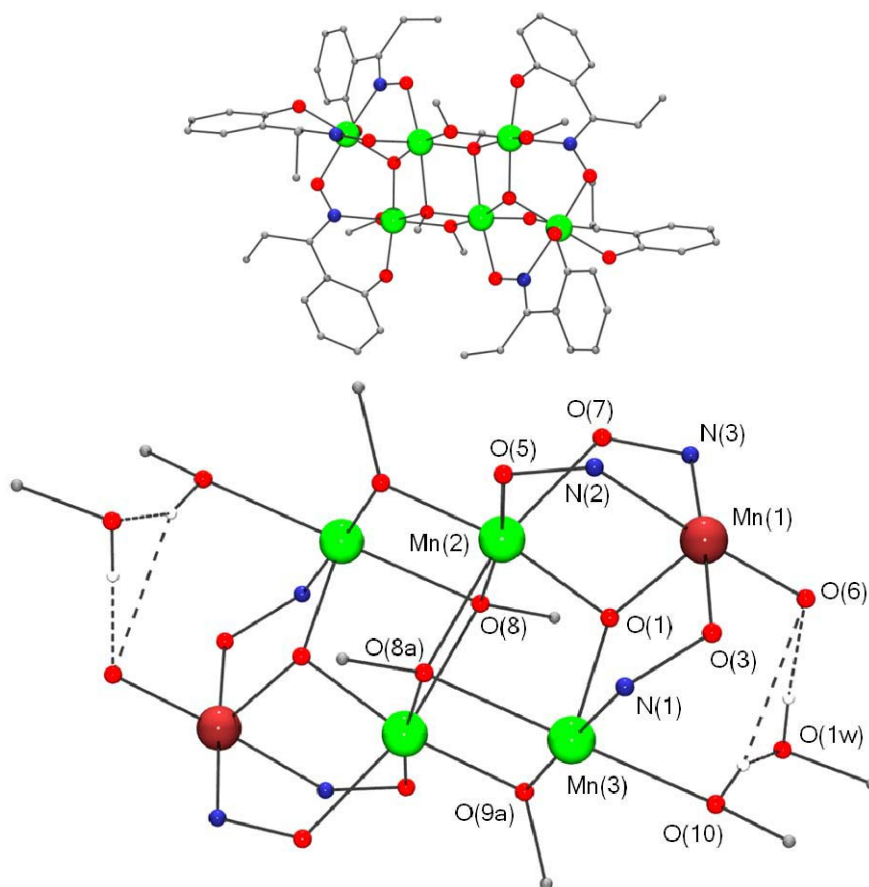


Figura 5. 25 Estructura molecular del compost 34.

Existeixen interaccions via ponts d'hidrogen amb un metanol de solvatació que fa de pont a la seva vegada entre el O(6) i el O(10).

Taula 5. 9 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 34.

Mn(1)-O(4)	1.856(1)	Mn(2)-O(9)	1.936(1)
Mn(1)-O(1)	1.869(1)	Mn(2)-O(7)	2.137(1)
Mn(1)-O(6)	1.888(1)	Mn(2)-O(8) <sup>i</sup>	2.308(1)
Mn(1)-O(3)	1.939(1)	Mn(3)-O(2)	1.865(2)
Mn(1)-N(3)	2.009(1)	Mn(3)-O(1)	1.926(1)
Mn(1)-N(2)	2.024(2)	Mn(3)-O(9) <sup>i</sup>	1.973(1)
Mn(2)-O(5)	1.903(1)	Mn(3)-N(1)	1.995(2)
Mn(2)-O(1)	1.921(1)	Mn(3)-O(10)	2.220(2)
Mn(2)-O(8)	1.925(1)	Mn(3)-O(8) <sup>i</sup>	2.265(1)
Mn(3)-O(1)-Mn(1)	119.61(6)	Mn(2)-O(8)-Mn(2)	98.20(5)

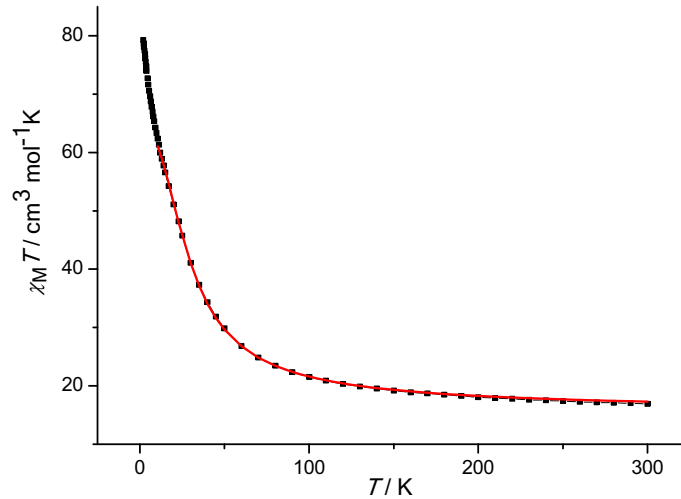


Mn(1)-O(1)-Mn(2)	108.48(6)	Mn(2)-O(8)-Mn(3)	97.05(5)
Mn(2)-O(1)-Mn(3)	112.28(6)	Mn(2)-O(9)-Mn(3)	107.26(6)
Mn(2)-O(8)-Mn(3)	88.61(4)		
Mn(2)-O(5)-N(2)-Mn(1)	6.4(1)	Mn(1)-O(3)-N(1)-Mn(3)	47.0(1)
Mn(2)-O(7)-N(3)-Mn(1)	21.0(1)		
Mn(1)-Mn(2)	3.076(8)	Mn(2)-Mn(3)	3.194(7)
Mn(1)-Mn(3)	3.280(8)	Mn(2)-Mn(3) <sup>i</sup>	3.148(9)
O(10)-H···O(1W)	2.550(5)	O(10)-H···O(6)	3.137(3)
O(1W)-H···O(6)	2.823(5)		

Existeixen diferències entre el compost **34** i el trobat a la bibliografia<sup>19</sup> com ara l'existència de ponts d'hidrogen directes entre molècules de Mn<sub>6</sub> o diferències en els angles de torsió que són 23.7, 25.9 (Mn(1)-Mn(2)) i 34.4° (Mn(2)-Mn(3)).

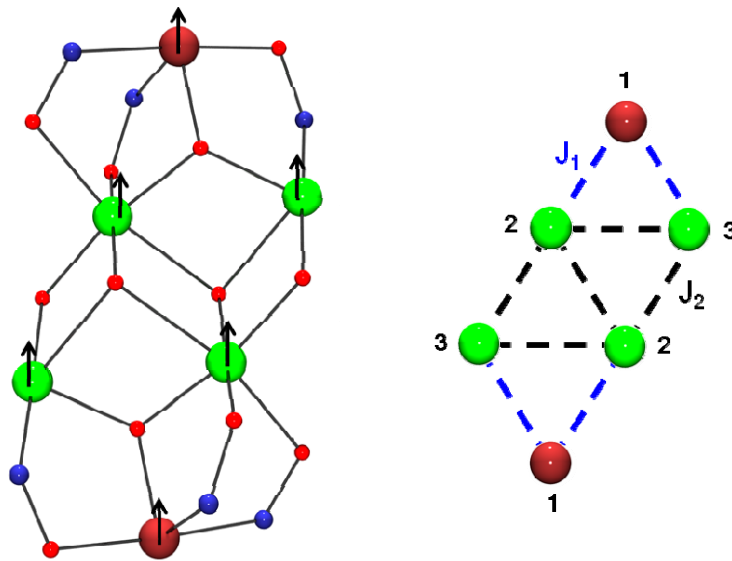
#### Descripció de les propietats magnètiques.

Es van realitzar mesures de susceptibilitat magnètica per a una mostra en pols cristal·lina en un rang de temperatures de 2-300 K a un camp de 0.3 T (Gràfic 5. 20). El valor de la susceptibilitat magnètica a temperatura ambient és de 16.90 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K (lleugerament superior al valor esperat per a quatre Mn<sup>III</sup> i dos Mn<sup>IV</sup> aïllats, igual a 15.75 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K). El fet que el valor sigui superior a l'esperat denota que la interacció predominant dins de la molècula és ferromagnètica. Això també es comprova en observar com la susceptibilitat magnètica augmenta contínuament en disminuir la temperatura, fins a arribar a un valor màxim de 79.24 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K.



Gràfic 5. 20 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per 34.

Tal i com es pot veure a la Figura 5. 26 dins de la molècula es donen dos tipus d'interaccions diferents. Una es dona a través de ponts oxima i un pont oxo ( $J_1$ ) i l'altra a través de dos ponts oxo ( $J_2$ ). Es pot arribar a un ajust de les dades experimentals, emprant el Hamiltonià que es mostra a la Figura 5. 26.



$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3) + J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_2)$$

Figura 5. 26 Esquema d'acoblaments i Hamiltonià del compost 34.

Obtenint com a millors valors d'ajust  $J_1 = 3.52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 4.60 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 1.986$ . Totes les interaccions dins de la molècula són ferromagnètiques donant lloc a un estat

fonamental  $S = 11$ . Al compost trobat a la bibliografia consideren que les interaccions dominants són antiferromagnètiques amb un estat fonamental  $S=6$  (no aconseguen ajustar les dades experimentals). Aquesta diferència en el comportament magnètic pot ser deguda a l'existència de ponts d'hidrogen intermoleculars i a diferències significatives amb els angles de torsió Mn-N-O-Mn.

Com es tracta d'un compost polinuclear de manganès amb un estat fonamental molt elevat, cal fer les mesures pertinents per tal de determinar si el compost es comporta com un imant unimolecular.

La mesura de magnetització arriba fins a  $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , un valor molt proper a l'esperat ( $22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Això és signe que el valor de  $D$  serà petit i que els estats excitats es trobaran propers al fonamental ( $S = 10$  i  $S = 9$  a  $10.5$  i  $20.21 \text{ cm}^{-1}$  respectivament).

En la mesura de magnetització reduïda la diferència entre les mesures realitzades a diferents camps és molt petita, el que vol dir que l'anisotropia magnètica de la molècula no és molt gran. Això és degut a que els eixos Jahn-Teller dels Mn(2, 2') i els Mn(3, 3') formen un angle de  $68.46^\circ$ , de manera que els moments magnètics es cancel·len entre ells disminuint l'anisotropia de la molècula. Això resulta determinant en el fet que en realitzar les mesures de  $\chi''$  fora de fase, aquesta no variï segons la freqüència d'alternança del camp aplicat.

### 5.3. Conclusions

Per tal d'avaluar el caràcter SMM d'un compost cal jugar amb tres factors; l'estat fonamental ( $S$ ), l'anisotropia magnètica ( $D$ ) i les interaccions intermoleculars. En principi, el més convenient per a tenir un SMM és que l'estat fonamental sigui elevat, l'anisotropia magnètica el més negativa possible i les interaccions intermoleculars petites. El fet que només un dels factors es doni no es determinant per a l'obtenció d'un imant unimolecular; cal que els altres dos també tinguin els valors adients. Aquest fet es pot observar en els compostos obtinguts amb els lligands saliciloxima.

Els compostos amb estats fonamentals petits (26 i 30,  $S = 2$ ) no presenten comportament d'SMM. Per altra banda, altres compostos amb estats fonamentals superiors (28 i 34,  $S = 4$  i  $S = 11$  respectivament) tampoc no és comporten com a SMMs. Això és degut a l'existència d'interaccions intermoleculars fortes (en el cas del compost 28) i a la combinació d'aquestes interaccions amb el fet que els eixos Jahn-

Teller no es trobin alineats, o a l'existència d'un centre d'inversió, cancel·lant així els moments magnètics i l'anisotropia magnètica uniaxial de la molècula (compost 34).

Dins dels compostos que sí que es comporten com a SMMs també trobem comportaments diferents segons els tres factors determinants. El caràcter SMM més marcat el trobem en el compost 32, amb un estat fonamental prou elevat ( $S = 8$ ), una  $D$  considerable i interaccions intermoleculares no massa significatives. Altres compostos, tot i tenir un estat fonamental elevat, es comporten com imants febles degut a la presència d'interaccions intermoleculares (27 i 31), eixos Jahn-Teller no paral·lels (33), o els dos factors a la vegada (29).



## 5.4. Bibliografia

- (1) Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12505.
- (2) Kozoni, C.; Manolopoulou, E.; Siczek, M.; Lis, T.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 7943.
- (3) Xu, H.-B.; Wang, B.-W.; Pan, F.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7388.
- (4) D.Gatteschi, L. P. *Gazetta Chimica Italiana* **1993**, *123*.
- (5) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 15380.
- (6) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2165.
- (7) Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Nakano, M.; Hill, S.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8610.
- (8) Inglis, R.; Jones, L. F.; Mason, K.; Collins, A.; Moggach, S. A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 9117.
- (9) Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Manning, P.; Nakano, M.; del Barco, E.; Hill, S.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3480.
- (10) Inglis, R.; Taylor, S. M.; Jones, L. F.; Papaefstathiou, G. S.; Perlepes, S. P.; Datta, S.; Hill, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 9157.
- (11) Milios, C. J.; Inglis, R.; Jones, L. F.; Prescimone, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 2812.
- (12) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Lee, S.-C.; Stoumpos, C. C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Hill, S. O.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9484.
- (13) Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Prescimone, A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2007**, 2738.
- (14) Inglis, R.; Jones, L. F.; Milios, C. J.; Datta, S.; Collins, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Hill, S.; Perlepes, S. P.; Piligkos, S.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2009**, 3403.
- (15) Milios, C. J.; Prescimone, A.; Mishra, A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Chemical Communications* **2007**, 153.
- (16) Holyńska, M.; Pietzonka, C.; Dehnen, S. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637*, 556.
- (17) Inglis, R.; Stoumpos, C. C.; Prescimone, A.; Siczek, M.; Lis, T.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K.; Milios, C. J. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4777.
- (18) Kumbhar, A.; Mulay, M.; Padhye, S.; Tavale, S.; Puranik, V. *Structural Chemistry* **2008**, *19*, 735.
- (19) Jones, L. F.; Inglis, R.; Cochrane, M. E.; Mason, K.; Collins, A.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *Dalton Transactions* **2008**, 6205.



Capítol VI

---

## Compostos de manganès amb el lligand pentaeritritol

---





Com ja s'ha dit al capítol introductori, a la bibliografia es troben nombrosos compostos polinuclears de manganès amb lligands tripodals ( $R-C(CH_2OH)_3$ ). El lligand pentaeritritol ofereix la possibilitat que el quart grup alcohol·lic present a la molècula (Figura 6. 1) també es coordini superant així la capacitat de coordinació dels lligands tripodals.

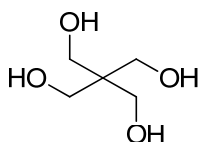


Figura 6. 1 Lligand pentaeritritol.

Malgrat les expectatives, el comportament del lligand en els compostos obtinguts, en general, és com a lligand tripodal, quedant lliure un dels grups alcohol·lic. Només en un dels compostos 35 s'observa com en alguns dels lligands el quart grup alcohol·lic també queda coordinat.

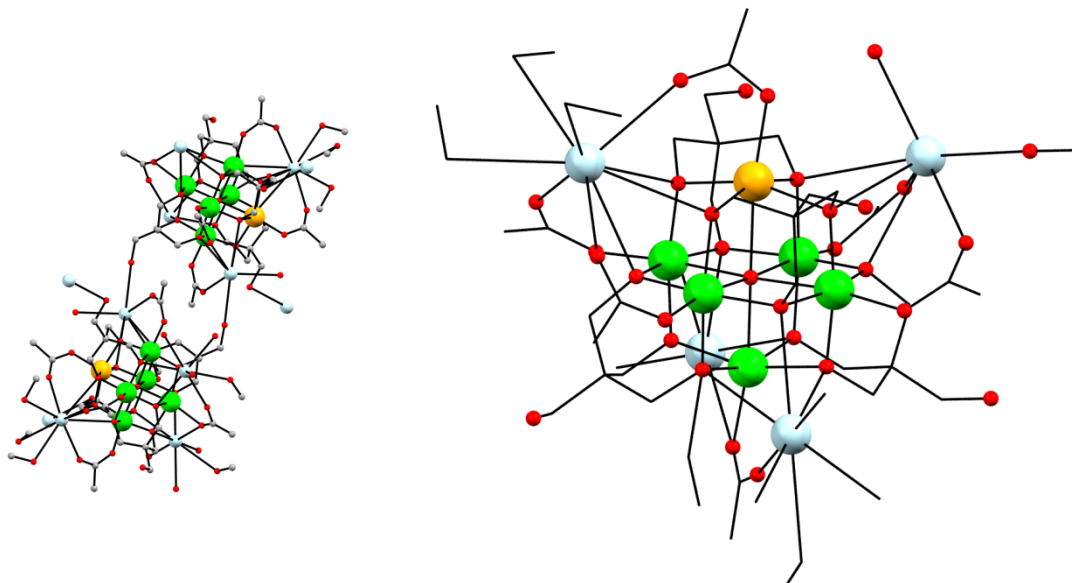
### 6.1. Compost $[Mn^{II}Mn_5^{III}Cs_3(peol)_3(peolH)(OAc)_6(MeOH)_4(H_2O)_4(O)]$ (35)

L'estructura consta de sis manganesos que formen un core octaèdric  $Mn_6$  amb un ió  $\mu_6-O$  central (Figura 6. 2). El core, a la seva vegada està envoltat per un tetraedre d'àtoms de cesi, tres dels quals formen part de la molècula mentre que el quart es troba compartit amb una altra molècula veïna. Els sis manganesos s'uneixen entre ells a través de dotze ponts alcoxò per tantyents a quatre lligands pentaeritritol i d'un oxigen central amb entorn de coordinació octaèdric.

A l'estructura també trobem sis lligands acetat *syn-syn* que connecten els àtoms de cesi amb el de manganès. Tres dels ponts acetat uneixen el Cs(1) amb els Mn(1, 2, 3). Dos acetats més connecten el Cs(2) amb els Mn(4, 5) i finalment l'últim uneix el Mn(6) amb Cs(3, 4) amb una coordinació  $\eta^1 : \eta^2 : \mu_3$ .

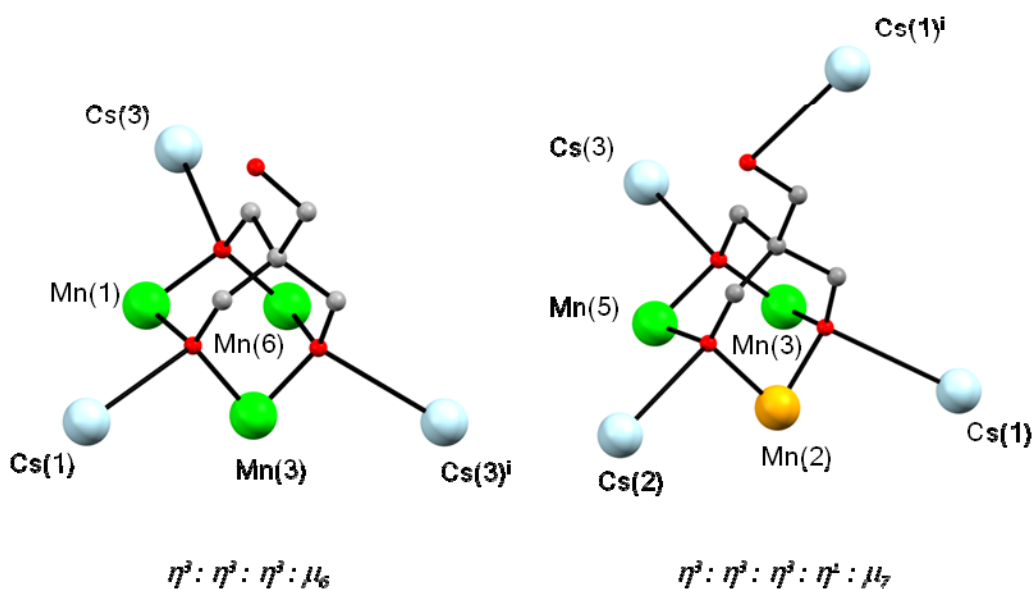
Tots els manganesos són hexacoordinats amb geometria octaèdrica. Els estats d'oxidació es calculen mitjançant el mètode de suma d'enllaços valència (BVS), donant com a resultat cinc  $Mn^{III}$ , els Mn(1, 3, 4, 5, 6) i un  $Mn^{II}$ , el Mn(2). Els eixos Jahn-Teller dels  $Mn^{III}$  són O(20)-Mn(1)-O(1), O(24)-Mn(3)-O(1), O(26)-Mn(4)-O(1), O(2B)-Mn(5)-

O(1), O(7)-Mn(6)-O(17). Menys en l'últim cas, tots els eixos Jahn-Teller contenen l'oxigen central i un oxigen pertanyent a un grup acetat.



**Figura 6. 2** (esquerra) Estructura general del compost. (dreta) Disposició dels àtoms dins del core.

Tres dels quatre lligands pentaeritritol completament desprotonats enllacen el core central amb tres ions cesi (dos Cs(1) i un Cs(2)) de molècules veïnes. El quart lligand conserva un grup alcohol·lic protonat que no es coordina a cap metall. Els lligands pentaeritritol es coordinen de dues maneres diferents, com es mostra a la Figura 6. 3.



**Figura 6. 3** Modes de coordinació del lligand pentaeritritol.

Cada oxigen s'uneix a dos manganesos i a un cesi. Un dels pentaeritritols amb coordinació  $\mu_7$  s'uneix al Cs(2) que serveix de nexa entre els dos clústers formant un angle de  $173.47^\circ$ , mentre que els angles que es donen als dos altres pentaeritritols són de  $92.66$  i  $90.87^\circ$ .

Els ions  $\text{Cs}^+$  tenen coordinacions diverses. El Cs(1) es troba nonacoordinat, unit a tres  $\mu_3\text{O}$  pertanyents a tres lligands pentaeritritol, tres oxígens de tres grups acetat, dos  $\mu_2\text{O}$  de dos lligands pentaeritritol i finalment un oxigen d'una molècula de metanol. El Cs(2) està heptacoordinat amb tres  $\mu_3\text{O}$  de tres pentaeritritols, dos oxígens de dos acetats, un oxigen bicoordinat d'un pentaeritritol i un oxigen d'una molècula d'aigua. Per últim, el Cs(3) es troba octacoordinat, unint-se a sis oxígens tricoordinats de diferents lligands pentaeritritol i a dos oxígens de dos ponts acetat.

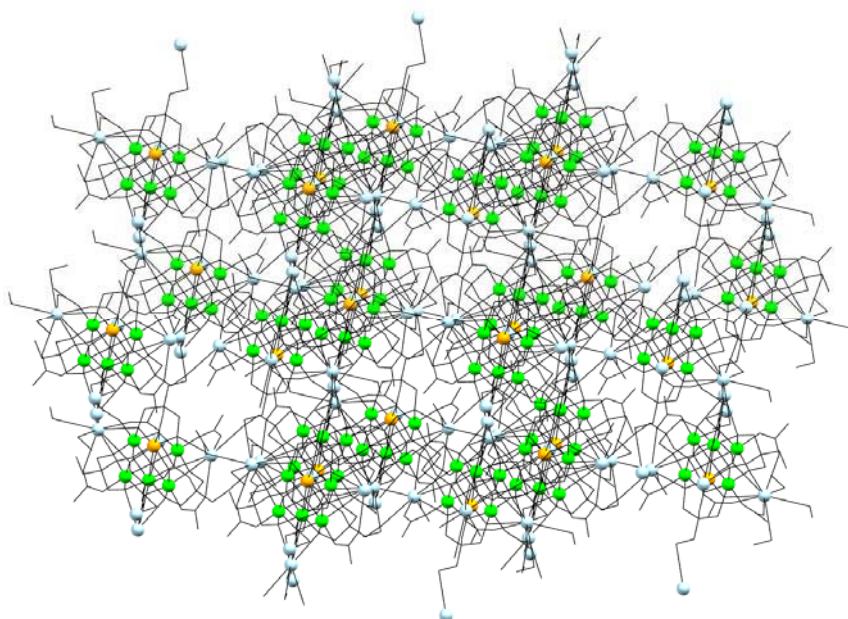
Totes les distàncies i angles d'enllaç s'indiquen a la Taula 6. 1.

**Taula 6. 1** Distàncies (Å) i angles d'enllaç ( $^\circ$ ) seleccionats per al compost 35.

Mn(1)-O(1)	2.251(7)	Mn(4)-O(1)	2.25(1)
Mn(1)-O(2)	1.888(9)	Mn(4)-O(3)	1.967(7)
Mn(1)-O(3)	2.02(1)	Mn(4)-O(4)	1.913(9)
Mn(1)-O(6)	2.012(9)	Mn(4)-O(15)	1.979(8)
Mn(1)-O(7)	1.915(9)	Mn(4)-O(16)	1.919(9)
Mn(1)-O(20)	2.082(8)	Mn(4)-O(26)	2.09(1)
Mn(2)-O(1)	2.33(1)	Mn(5)-O(1)	2.258(7)
Mn(2)-O(2)	2.120(7)	Mn(5)-O(12)	1.901(9)
Mn(2)-O(4)	2.13(1)	Mn(5)-O(13)	2.005(9)
Mn(2)-O(11)	2.10(1)	Mn(5)-O(15)	1.99(1)
Mn(2)-O(12)	2.131(7)	Mn(5)-O(17)	1.917(9)
Mn(2)-O(22)	2.09(2)	Mn(5)-O(28)	2.072(8)
Mn(3)-O(1)	2.23(1)	Mn(6)-O(1)	2.18(1)
Mn(3)-O(6)	1.989(7)	Mn(6)-O(7)	2.113(8)
Mn(3)-O(8)	1.913(9)	Mn(6)-O(8)	2.07(1)
Mn(3)-O(11)	1.910(9)	Mn(6)-O(16)	2.071(9)
Mn(3)-O(13)	1.969(7)	Mn(6)-O(17)	2.106(8)
Mn(3)-O(24)	2.08(1)	Mn(6)-O(30B)	1.84(3)
Cs(1)-O(2)	3.273(8)	Cs(2)-O(25)	3.05(1)
Cs(1)-O(6)	3.104(9)	Cs(2)-O(27)	3.11(1)
Cs(1)-O(11)	3.262(7)	Cs(2)-O(32A)	2.94(2)

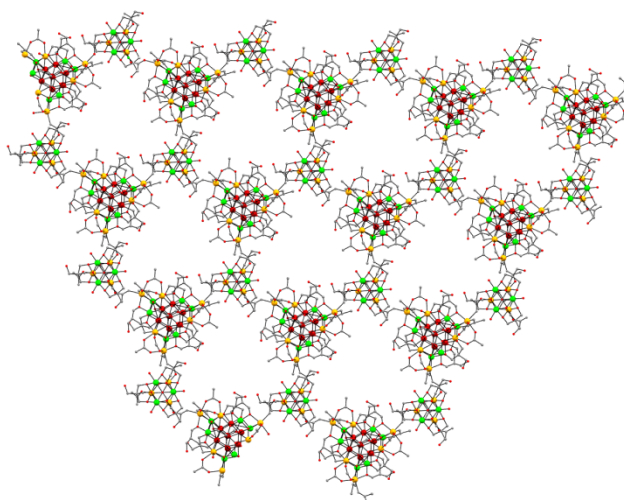
Cs(1)-O(19)	3.131(9)	Cs(2)-O(18)	3.243(9)
Cs(1)-O(21)	2.99(1)	Cs(3)-O(3)	3.062(9)
Cs(1)-O(23)	3.16(1)	Cs(3)-O(7)	3.10(1)
Cs(1)-O(31A)	3.38(2)	Cs(3)-O(16)	3.083(7)
Cs(1)-O(5)	3.33(1)	Cs(3)-O(29B)	2.97(3)
Cs(1)-O(14)	3.29(1)	Cs(3)-O(3)	3.062(9)
Cs(2)-O(4)	3.201(8)	Cs(3)-O(7)	3.10(1)
Cs(2)-O(12)	3.231(9)	Cs(3)-O(16)	3.083(7)
Cs(2)-O(15)	3.032(9)	Cs(3)-O(29B)	2.97(3)
Mn(1)-O(1)-Mn(2)	88.1(3)	Mn(2)-O(1)-Mn(6)	179.7(5)
Mn(1)-O(1)-Mn(3)	90.2(3)	Mn(3)-O(1)-Mn(4)	177.0(5)
Mn(1)-O(1)-Mn(4)	90.1(3)	Mn(3)-O(1)-Mn(4)	90.7(3)
Mn(1)-O(1)-Mn(5)	176.8(5)	Mn(3)-O(1)-Mn(6)	92.0(4)
Mn(1)-O(1)-Mn(6)	92.0(4)	Mn(2)-O(1)-Mn(6)	179.7(5)
Mn(1)-O(2)-Mn(2)	105.3(4)	Mn(3)-O(8)-Mn(6)	105.3(4)
Mn(1)-O(3)-Mn(4)	105.9(4)	Mn(3)-O(13)-Mn(5)	107.0(4)
Mn(1)-O(6)-Mn(3)	105.0(4)	Mn(4)-O(1)-Mn(5)	88.8(3)
Mn(1)-O(7)-Mn(6)	104.4(4)	Mn(4)-O(1)-Mn(6)	91.0(3)
Mn(2)-O(11)-Mn(3)	105.0(4)	Mn(4)-O(15)-Mn(5)	105.2(4)
Mn(2)-O(4)-Mn(4)	104.9(4)	Mn(4)-O(16)-Mn(6)	104.6(4)
Mn(2)-O(12)-Mn(5)	105.7(4)	Mn(4)-O(16)-Mn(6)	104.6(4)
Mn(2)-O(1)-Mn(3)	88.4(3)	Mn(5)-O(1)-Mn(6)	91.0(3)
Mn(2)-O(1)-Mn(4)	88.7(3)	Mn(5)-O(17)-Mn(6)	103.7(4)
Mn(2)-O(1)-Mn(5)	88.9(3)		

Mentre que els Cs(2) uneixen dues molècules, a través de dos ponts on estan implicats el quart braç del pentaeritritol i dos ponts acetat *syn-syn*, els Cs(1) i Cs(3) uniran els clústers entre si donant lloc a una xarxa 3D (Figura 6. 4). El Cs(1) forma ponts llargs pentaeritritol-Cs-pentaeritritol, on els dos lligands es coordinen pel quart braç. El Cs(1) dona lloc a ponts molt més curts ja que es coordina a dos oxígens tricoordinats pertanyents a dos pentaeritritols diferents.



**Figura 6. 4** Xarxa tridimensional formada per al compost **35**.

Tal com s'ha descrit en l'apartat de síntesi, en una de les preparacions del compost anterior es van obtenir cristalls d'un producte diferent que presenta l'estructura que es mostra a la Figura 6. 5 (compost **36**). No va ser possible realitzar un bon afinament de les dades estructurals degut a la baixa qualitat dels cristalls i la seva repetició ha estat infructuosa. Els manganesos s'agrupen en forma de dos clústers interconnectats definint un pla on els dos compostos es disposen formant forats hexagonals. Un dels clústers consta de dinou manganesos que es disposen formant un tetraedre escapçat per una de les puntes. Els manganesos es situen a les arestes amb un altre manganès a cadascuna de les cares, donant lloc a un core  $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}_7]$ .



**Figura 6. 5** Xarxa bidimensional del compost **36**.

Els manganesos s'uneixen mitjançant ponts oxo monoatòmics tricoordinats i altres ponts oxo pertanyents a lligands pentaeritritol i acetat. L'altre clúster que es forma és semblant al del compost 35. En aquest cas, amb un core  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ .

### Descripció de les propietats magnètiques.

Es van realitzar mesures de susceptibilitat magnètica entre 2-300 K observant com existeix un comportament antiferromagnètic predominant per al compost 35 (Gràfic 6. 1). El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $16.97 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , substancialment inferior al valor esperat per a cinc  $\text{Mn}^{\text{III}}$  i un  $\text{Mn}^{\text{II}}$  aïllats ( $20.63 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ). En baixar la temperatura,  $\chi_M T$  també baixa fins a arribar a  $6.50 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 10 K. A partir d'aquesta temperatura la baixada és més pronunciada fins a arribar finalment a  $4.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 2 K.

Per tal d'aconseguir un ajust de les dades experimentals es considera l'esquema d'interaccions que es mostra a la Figura 6. 6.

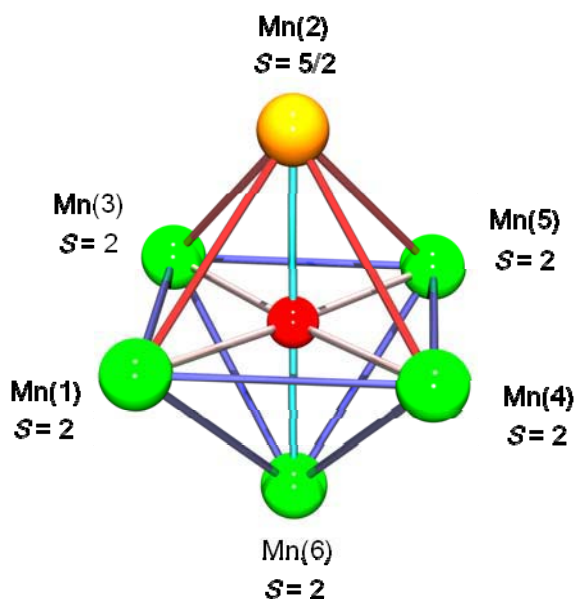


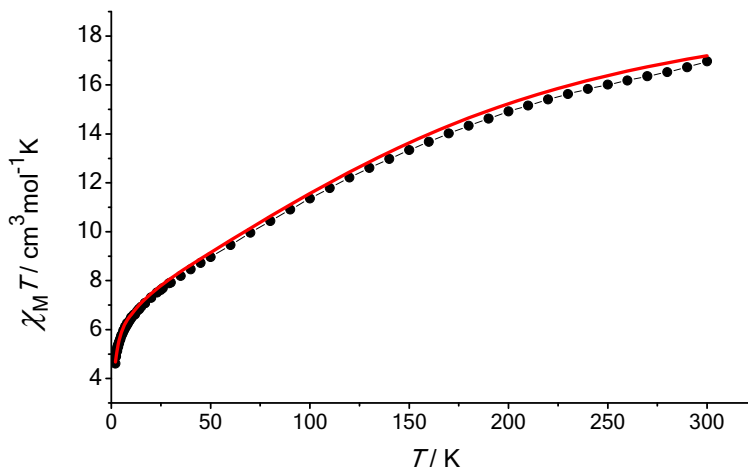
Figura 6. 6 Esquema d'interaccions per al compost 35.

En aquest sistema existeixen 15 camins d'interacció a partir dels quals es consideren quatre tipus d'interaccions diferents.

$J_1$ (blau), agrupa les interaccions en *cis* que es donen a través d'un pont oxo tricoordinat pertanyent a un lligand pentaeritritol i un altre pont oxo hexacoordinat, entre dos  $\text{Mn}^{\text{III}}$ .

$J_2$ (vermell), consta de totes les interaccions en *cis* que es donen a través dels mateixos ponts que en el cas anterior però entre un  $Mn^{II}$  i un  $Mn^{III}$ .

Les interaccions  $J_3$ (rosa) i  $J_4$ (turquesa) agrupen les interaccions en *trans* que es donen a través d'un pont oxo hexacoordinat entre dos  $Mn^{III}$  en el primer cas i entre un  $Mn^{II}$  i un  $Mn^{III}$  en el segon.

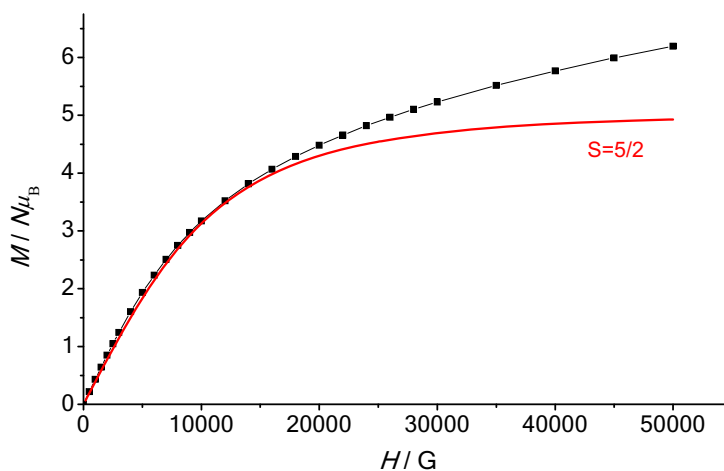


Gràfic 6. 1 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 35.

L'ajust que es mostra al Gràfic 6. 1 es va realitzar emprant en Hamiltonià:

$$H = J_1(S_1 \cdot S_3 + S_1 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_6 + S_3 \cdot S_5 + S_3 \cdot S_6 + S_4 \cdot S_5 + S_4 \cdot S_6 + S_5 \cdot S_6) + J_2(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_5) + J_3(S_1 \cdot S_5 + S_3 \cdot S_4) + J_4(S_2 \cdot S_6)$$

Obtenint com a millors valors d'ajust  $J_1 = -14.53 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 2.44 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 48.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_4 = 2.84 \text{ cm}^{-1}$  i  $g = 1.99$ .



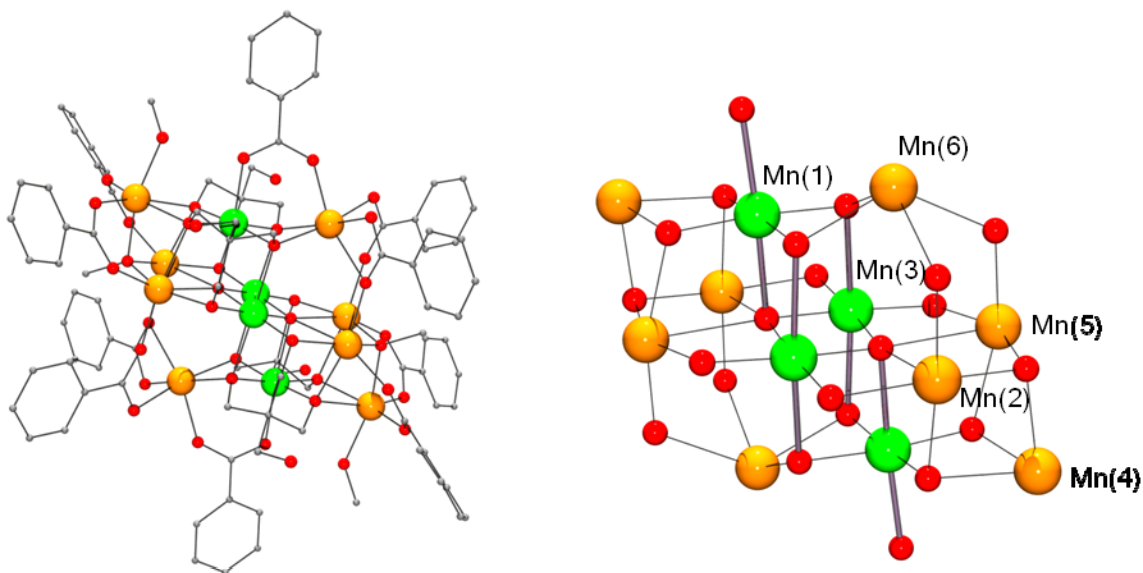
Gràfic 6. 2 Gràfic de magnetització per al compost 35.



La mesura de magnetització sobrepassa el valor per a  $S = 5/2$  sense arribar a la saturació. Tot i això, fins a prop dels 15000 G es poden ajustar les dades experimentals per a un  $S = 5/2$  (segons Brillouin) (Gràfic 6. 2), el que evidencia l'existència d'estats excitats propers al fonamental.

## 6.2. Compost $[\text{Mn}_{12}(\text{peolH})_4(\text{OMe})_4(\text{OBz})_{10}(\text{O})_2]$ (37)

El clúster consisteix en una unitat central  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{O}_2]^{20+}$ , que es pot descriure com a dos octaedres distorsionats que comparteixen una aresta (Figura 6. 7), amb dos  $\text{Mn}^{\text{II}}$  situats sobre una de les cares dels octaedres. Els  $\text{Mn}^{\text{III}}$  es troben al centre del clúster, dos d'ells ocupant posicions apicals i dos més formant l'aresta compartida pels dos octaedres.



**Figura 6. 7** (esquerra) Estructura general del compost. (dreta) Disposició dels àtoms dins del core.

Tots els  $\text{Mn}^{\text{III}}$  es troben hexacoordinats amb geometria octaèdrica distorsionada amb els eixos d'elongació Jahn-Teller coparal·lels. Els  $\text{Mn}^{\text{II}}$  també es troben hexacoordinats amb geometria octaèdrica distorsionada, menys en el cas del Mn(6) que es troba heptacoordinat (Figura 6. 8).

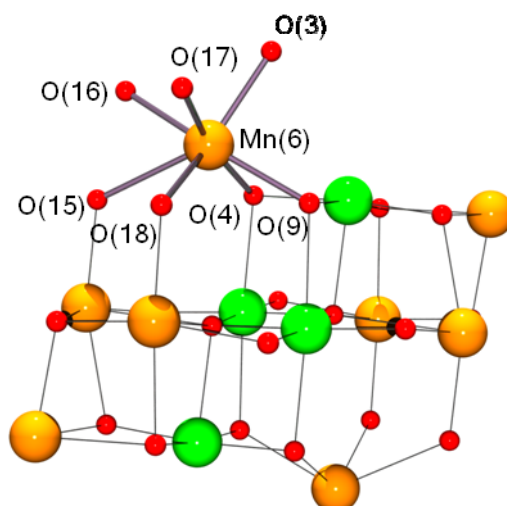


Figura 6. 8 Coordinació al voltant del Mn(6).

Al centre dels dos octaedres distorsionats s'hi troben oxígens pentacoordinats formant una piràmide de base quadrada o pseudo-octaèdre, degut a la distància llarga que separa l'oxigen del manganès apical.

Les distàncies i angles d'enllaç més rellevants es mostren a la Taula 6. 2.

Taula 6. 2 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 37.

Mn(1)-O(1)	2.201(6)	Mn(4)-O(10)	2.408(7)
Mn(1)-O(2)	2.251(5)	Mn(4)-O(14)	2.099(7)
Mn(1)-O(4)	1.935(5)	Mn(4)-O(20)	2.135(8)
Mn(1)-O(6)	1.935(7)	Mn(4)-O(21)	2.158(6)
Mn(1)-O(9)	1.954(7)	Mn(4)-O(22)	2.178(6)
Mn(1)-O(10)	1.906(6)	Mn(5)-O(10)	2.301(6)
Mn(2)-O(5)	2.095(5)	Mn(5)-O(11)	2.090(7)
Mn(2)-O(6)	2.347(5)	Mn(5)-O(13)	2.137(6)
Mn(2)-O(18)	2.100(7)	Mn(5)-O(15)	2.112(6)
Mn(2)-O(19)	2.117(8)	Mn(5)-O(21)	2.104(7)
Mn(2)-O(21)	2.078(6)	Mn(5)-O(2)	2.583(5)
Mn(2)-O(5)	2.497(7)	Mn(6)-O(15)	2.526(6)
Mn(3)-O(2)	1.933(7)	Mn(6)-O(16)	2.185(7)
Mn(3)-O(9)	2.350(5)	Mn(6)-O(17)	2.162(8)
Mn(3)-O(11)	1.911(5)	Mn(6)-O(18)	2.593(8)
Mn(3)-O(2)	1.925(5)	Mn(6)-O(9)	2.247(7)
Mn(3)-O(4)	2.338(5)	Mn(6)-O(4)	2.227(7)

Mn(3)-O(5)	1.925(7)	Mn(6)-O(3)	2.175(7)
Mn(4)-O(6)	2.243(7)		
Mn(1)-O(6)-Mn(4)	103.8(3)	Mn(2)-O(2)-Mn(3)	90.7(2)
Mn(1)-O(10)-Mn(4)	98.8(2)	Mn(2)-O(2)-Mn(5)	83.2(2)
Mn(1)-O(4)-Mn(6)	97.5(2)	Mn(2)-O(2)-Mn(3) <sup>i</sup>	168.4(3)
Mn(1)-O(9)-Mn(6)	96.3(2)	Mn(3)-O(2) <sup>i</sup> -Mn(5) <sup>i</sup>	89.4(2)
Mn(1)-O(2)-Mn(2)	92.1(2)	Mn(3)-O(11)-Mn(5)	106.7(3)
Mn(1)-O(2)-Mn(3)	96.3(2)	Mn(3)-O(2)-Mn(3) <sup>i</sup>	95.6(2)
Mn(1)-O(2)-Mn(3) <sup>i</sup>	96.9(2)	Mn(3)-O(9)-Mn(6)	118.3(3)
Mn(1)-O(2)-Mn(5)	89.9(2)	Mn(3)-O(2)-Mn(6)	90.2(2)
Mn(2)-O(6)-Mn(4)	88.7(2)	Mn(4)-O(21)-Mn(5)	100.2(3)
Mn(2)-O(21)-Mn(4)	98.5(3)	Mn(5)-O(2)-Mn(6)	83.1(1)
Mn(2)-O(5)-Mn(3)	104.2(2)		

Els lligands benzoat actuen com a ponts *syn-syn* que enllacen a dos Mn<sup>II</sup> o a un Mn<sup>II</sup> amb un Mn<sup>III</sup>. Cadascun dels lligands pentaeritritol es coordina a cinc manganesos, tres divalents i dos trivalentes. Dos dels oxigens desprotonats del pentaeritritol actuen com a tridentats, un altre actua com a bidentat i finalment el que resta, queda lliure com a grup alcohol, donant una coordinació  $\eta^3 : \eta^3 : \eta^2 : \mu_5$  o 5.3320 (Figura 6. 9).

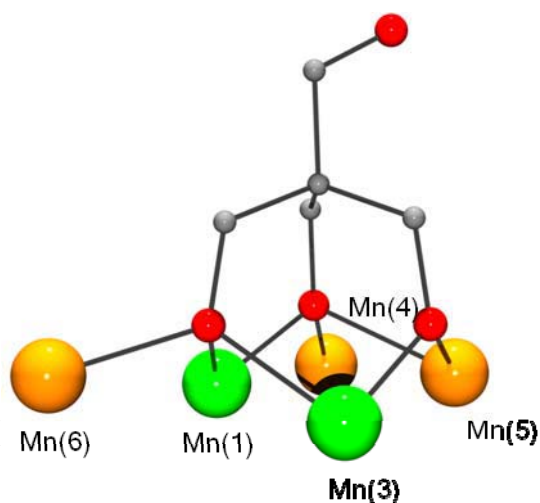
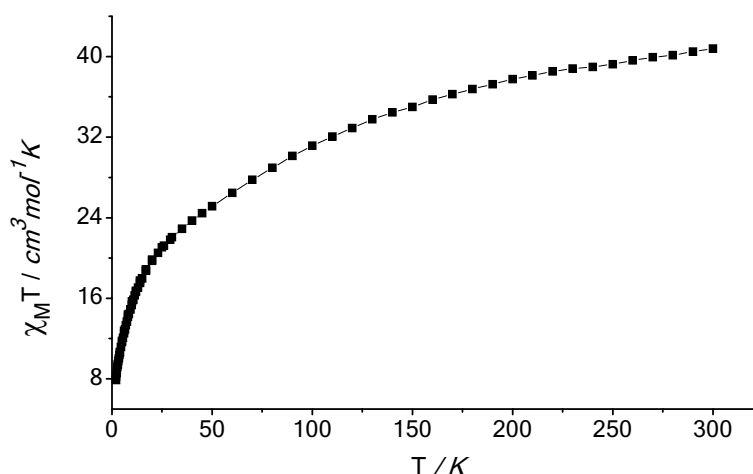


Figura 6. 9 Mode de coordinació del lligand pentaeritritol.

També s'hi troben quatre grups metoxo tridentats, dos dels quals es coordinen als Mn(2), Mn(4) i Mn(5), mentre els altres dos actuen com a monodentats i s'uneixen al Mn(4).

### Descripció de les propietats magnètiques.

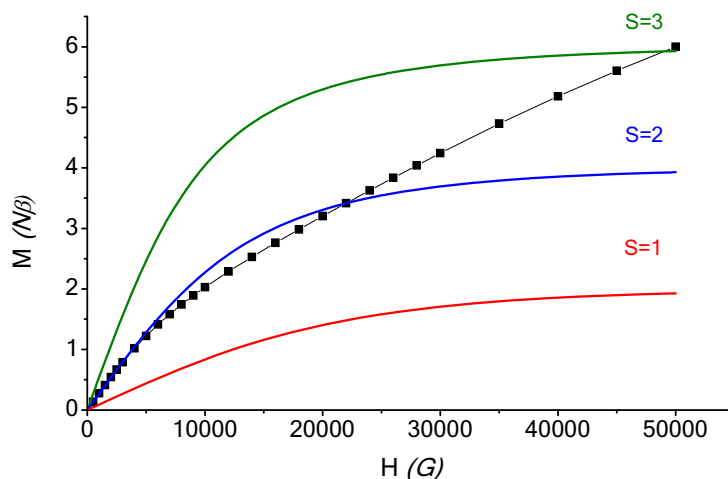
Les mesures de susceptibilitat magnètica realitzades entre 2-300 K indiquen un comportament antiferromagnètic (Gràfic 6. 3). El valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambient és de  $40.80 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , arribant fins a  $7.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  en baixar la temperatura fins a 2 K. El valor a temperatura ambient és inferior a  $47.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , que és l'esperat per a quatre  $\text{Mn}^{\text{III}}$  i vuit  $\text{Mn}^{\text{II}}$  aïllats.



Gràfic 6. 3 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 37.

Degut a la gran complexitat estructural del core del complex (que farà que el nombre de constants d'acoblament sigui molt gran) i a l'elevada mida del compost (dotze manganesos) no es pot realitzar l'ajust de les dades experimentals, ni tan sols emprant el programa CLUMAG ja que el nombre d'estats és excessiu.

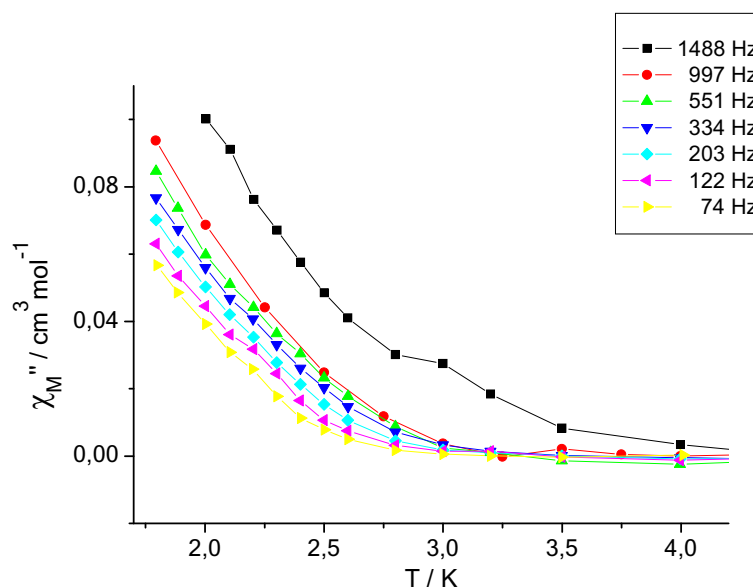
Respecte al gràfic de magnetització, s'observa que no s'arriba a la saturació, el que mostra l'existència de múltiples estats excitats propers al fonamental que interfereixen en el valor. Aquest fet fa que no es pugui calcular amb precisió l'estat fonamental del complex. Tot i això, es pot observar com fins a 6000 G el gràfic es pot ajustar segons Brillouin per a un  $S = 2$  (Gràfic 6. 4). Es tracta d'un valor de  $S$  massa baix si es té en compte el valor de  $\chi_M T$  a baixa temperatura.



**Gràfic 6. 4** Gràfic de magnetització per al compost **37** i simulacions per a  $S = 1$ ,  $S = 2$  i  $S = 3$ .

A la bibliografia es va trobar que estructures semblants a l'obtinguda dins d'aquest treball presenten un comportament de SMM,<sup>1-2</sup>

Per tal de determinar si el compost **37** pot ser un imant uni-molecular, es van realitzar mesures de susceptibilitat AC (Gràfic 6. 5) on s'observa com els valors de  $\chi''$  varien segons la freqüència d'alternança del camp aplicat, indicant una relaxació lenta de la magnetització.

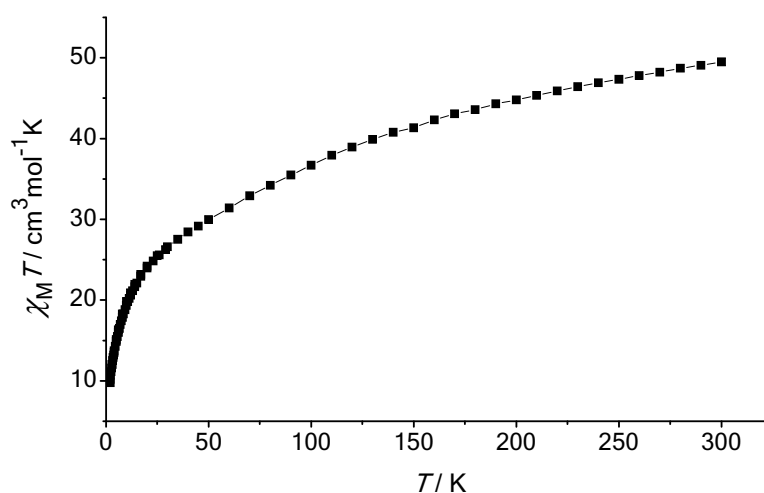


**Gràfic 6. 5** Dependència de  $\chi_M''$  fora de fase dins d'un camp oscil·lant.

Al gràfic no s'observen els màxims de les corbes de magnetització fora de fase ja que aquests es donen a temperatura molt baixa, el que es pot explicar pel fet que la barrera

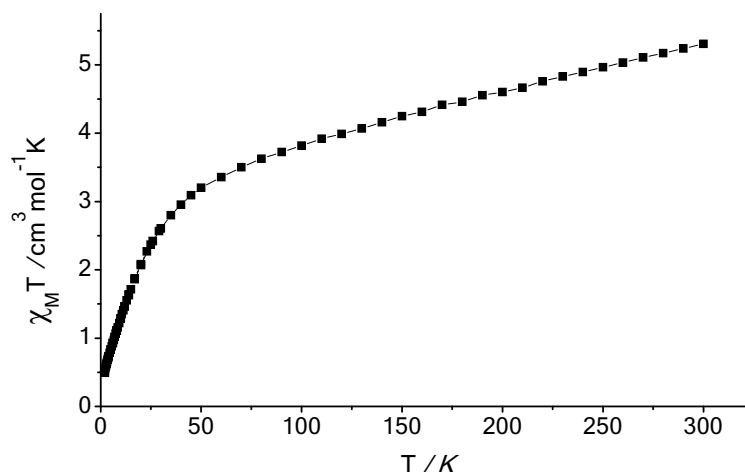
tèrmica entre les diferents orientacions d'espín sigui molt baixa (terme  $DS^2$  petit). Es dona el cas en que tot i que els eixos d'anisotropia dels  $Mn^{III}$  són paral·lels, el valor de spin és baix (segons la magnetització). De qualsevol manera la mesura d'AC obtinguda suggereix un  $S > 2$  ja que l'anisotropia de la molècula hauria de ser molt gran per a poder donar senyal a AC, fins i tot a temperatures molt baixes.

També es van realitzar les mesures de susceptibilitat magnètica i de magnetització a dos altres compostos dels quals no s'ha pogut obtenir les dades estructurals (capítol de síntesi), compostos 38 i 39. En el primer cas, s'obtenen unes mesures de  $\chi_M T$  molt semblants a les del compost anterior, confirmant que es tractarà d'un compost amb la mateixa estructura que el 38 (Gràfic 6. 6).



Gràfic 6. 6 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 38.

Per al compost 39, les mesures indiquen interaccions antiferromagnètiques que tendeixen a zero a baixa temperatura, és a dir que es tracta d'un complex de manganès polinuclear. Tant el gràfic de susceptibilitat com el de magnetització son clarament diferents als dels compostos anteriors, és a dir, que es tractarà d'un compost polinuclear de manganès diferent al  $Mn_{12}$  descrit abans (Gràfic 6. 7).



Gràfic 6. 7 Representació de  $\chi_M T$  en front de la temperatura per al compost 39.

Cal aclarir que aquest últim gràfic no ha estat corregit pel pes molecular específic del compost ja que no se'n disposa l'estructura. Per al Gràfic 6. 7 s'ha emprat un pes arbitrari de 1000 g/mol. Tampoc no podem fer una estimació de l'estat fonamental ja que no s'arriba a cap magnetització definida. Això també reforça la idea que es tracti d'un compost polinuclear amb una estructura complexa, on els múltiples estats d'espín es solapen entre ells.

### 6.3. Conclusions

Tot i que el lligand pentaeritritol té quatre oxígens que es poden coordinar a un metall, generalment els compostos obtinguts es comporten com a tricoordinats. Aquest és el cas dels compostos 37 i 38, que tenen estructures i comportaments magnètics anàlegs als de SMMs que es troben a la bibliografia.

Només en un dels compostos obtinguts (35) s'aconsegueix la coordinació del quart oxigen del lligand pentaeritritol. Per tal d'aconseguir-ho és necessària la presència d'un altre catió (en aquest cas Cs), que és el que es coordina al quart oxigen i que serveix de nexa entre els clústers de manganès.

## 6.4. Bibliografia

(1) Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Brechin, E. K.; Christou, G. *Dalton Transactions* **2006**, 2285.

(2) Li, Y.; Wernsdorfer, W.; Clérac, R.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 2376.





Capítol VII

---

# Compostos de manganès amb lligands carboxilat

---



Dins d'aquest treball es van obtenir dos compostos que no contenen els lligands oxima o pentaeritritol, que sí que van ser emprats en la seva síntesi. Van ser obtinguts seguint la mateixa metodologia emprada per als compostos anteriors, però en aquests casos, petites diferències en contraanió, dissolvent o base han generat dos compostos diferents als 1-39.

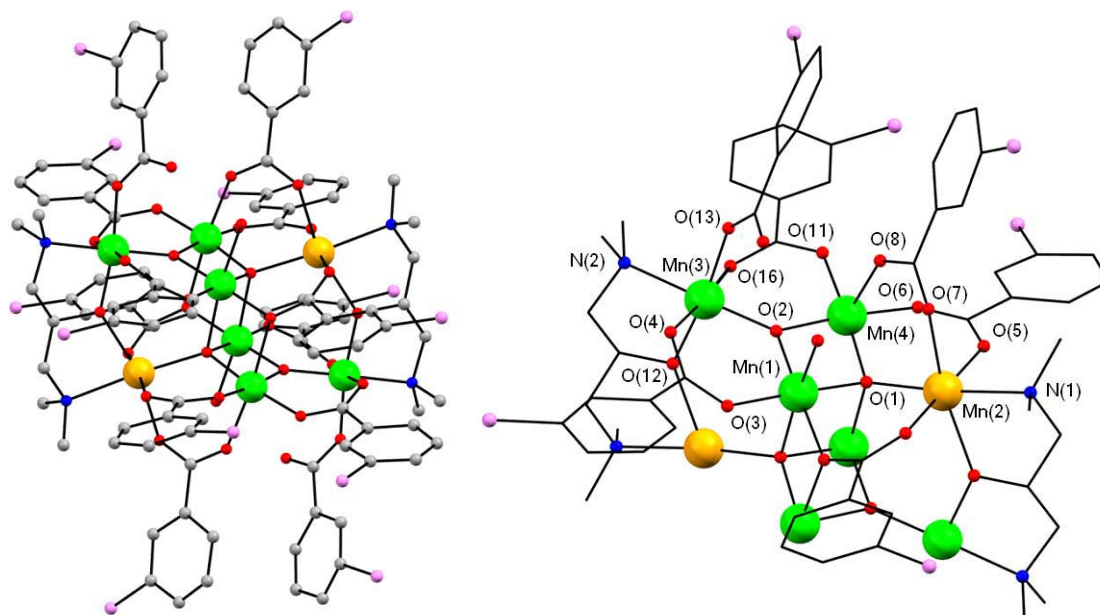
En el primer cas (compost 40) s'afegeix com a base la bdmaph, que a més de desprotonar el pentaeritritol, també té capacitat de coordinar-se al metall. Com a resultat, el contraanió de la sal de manganès i la base emprada en la síntesi són els encarregats d'enllaçar els nuclis per tal de formar el clúster.

La mateixa situació es dona per al compost 41. En aquest cas, els lligands oxima no entren a formar part de l'estructura ja que es forma un compost més estable amb anions carboxilat.

Tots dos compostos es presenten a continuació en ordre creixent de nuclearitat.

### 7.1. Compost $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_6(3\text{-ClBzO})_{12}(\text{bdmap})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O})_4]$ (40)

Es tracta d'un compost isoestructural amb un altre prèviament preparat en el grup<sup>1</sup> i comparteix el mateix core amb un altre compost ja descrit anteriorment.<sup>2</sup> La molècula conté un centre d'inversió i es pot descriure com un dicubà defectiu de  $\text{Mn}^{\text{III}}_4$  amb els quatre manganesos situats sobre el mateix pla. Sobre dues cares oposades trobem dues unitats dinuclears  $\text{Mn}^{\text{II}}-\mu-(\text{bdmap})-\text{Mn}^{\text{III}}$  unides mitjançant ponts oxo. Els estats d'oxidació dels manganesos es poden deduir pel balanç de càrregues del compost i les distàncies d'enllaç al seu voltant. Els Mn(1, 3, 4) presenten quatre distàncies curtes, amb valors inferiors a 2 Å i estan axialment elongats, amb distàncies compreses entre 2.269 i 2.12 Å indicant que es tracta de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Per contra, el Mn(2) mostra sis enllaços amb distàncies més llargues compreses entre 2.33 i 2.13 Å, com es troba típicament als  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Figura 7. 1).



**Figura 7. 1** (esquerra) Estructura general del compost. (dreta) Disposició dels àtoms dins del core.

El core del compost consta de vuit àtoms de manganès enllaçats per ponts oxo monoatòmics: un pont alcoxo entre el Mn(2) i el Mn(3) a través del O(12) pertanyent al lligand  $\text{bdmap}^-$  (Figura 7. 2), el O(2), que forma un pont  $\mu_3$ -oxo entre els Mn(1, 3 i 4), i el O(1), pont  $\mu_4$ -oxo entre els Mn(1, 2, 4 i 1<sup>i</sup>) i finalment un pont  $\mu_2$ -oxo amb l'O(10) provinent d'un pont carboxilat que uneix el Mn(1) amb el Mn(4)<sup>i</sup>. A més, a més deu dels dotze carboxilats formen ponts entre manganesos amb coordinació *syn-syn*, actuant els dos carboxilats restants com a lligands monodentats units als Mn(3) i Mn(3)<sup>i</sup> respectivament.

En tots dos casos també es dona un pont d'hidrogen entre O(15)-H $\cdots$ O(14) a una distància de 2.705 Å, pertanyent a una molècula d'aigua coordinada al Mn(1).

El lligand  $\text{bdmap}$  (1,3-bisdimetilamino)-2-propanol) es coordina al Mn(2) i al Mn(3) amb el mode de coordinació  $\eta_1:\eta_2:\eta_1:\mu_2$  o 2.121 (Figura 7. 2).

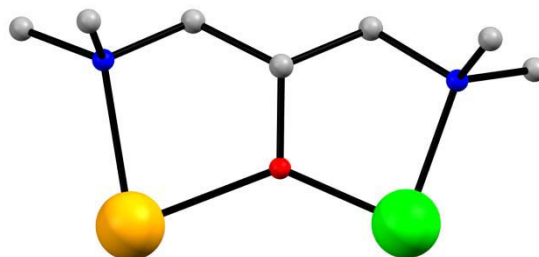


Figura 7. 2 Mode de coordinació per al lligand bdmaph.

El fet que els angles d'enllaç Mn(1)-O(1)-Mn(4) i Mn(1)-O(2)-Mn(4) siguin relativament petits amb uns valors de 97.3 i 97.5° respectivament (Taula 7. 1), fa que la distància entre el Mn(1) i Mn(4) també sigui curta (2.827 Å). Vuit dels dotze grups benzoat es situen formant parelles d'anells paral·lels estabilitzats mitjançant interaccions  $\pi$ - $\pi$  (amb distàncies entre els centroides de 3.717 i 3.642 Å).

Taula 7. 1 Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 40.

Mn(1)-O(1)	2.269(8)	Mn(3)-O(2)	1.887(8)
Mn(1)-O(2)	1.859(8)	Mn(3)-O(4)	2.191(9)
Mn(1)-O(3)	1.935(8)	Mn(3)-O(12)	1.913(8)
Mn(1)-O(15)	2.226(8)	Mn(3)-O(13)	1.925(9)
Mn(1)-O(1) <sup>i</sup>	1.890(8)	Mn(3)-O(16)	2.213(8)
Mn(1)-O(10)	1.973(8)	Mn(3)-N(2)	2.12(1)
Mn(2)-O(1)	2.130(7)	Mn(4)-O(1)	1.878(8)
Mn(2)-O(5)	2.174(9)	Mn(4)-O(6)	1.962(8)
Mn(2)-O(7)	2.244(9)	Mn(4)-O(8)	2.116(8)
Mn(2)-O(9)	2.213(8)	Mn(4)-O(2)	1.900(8)
Mn(2)-O(12)	2.221(8)	Mn(4)-O(10)	2.342(8)
Mn(2)-N(1)	2.33(1)	Mn(4)-O(11)	1.931(8)
Mn(1)-O(1)-Mn(2)	116.5(3)	Mn(3)-O(2)-Mn(4)	132.4(4)
Mn(1)-O(1)-Mn(4)	101.2(3)	Mn(1)-O(10)-Mn(4)	95.9(3)
Mn(1)-O(1)-Mn(1)	95.7(3)	Mn(2)-O(12)-Mn(3)	135.1(4)
Mn(2)-O(1)-Mn(4)	122.2(4)	Mn(1)-O(1)-Mn(1)	95.7(3)
Mn(2)-O(1)-Mn(1)	119.0(4)	Mn(1)-O(1)-Mn(2)	119.0(4)
Mn(4)-O(1)-Mn(1)	97.3(4)	Mn(1)-O(1)-Mn(4)	97.3(4)
Mn(1)-O(2)-Mn(3)	129.9(4)	Mn(1)-O(1)-Mn(2)	116.5(3)
Mn(1)-O(2)-Mn(4)	97.5(4)		

## Descripció de les propietats magnètiques.

L'estudi magnètic del compost **40** es troba descrit a la bibliografia.<sup>1</sup> El comportament observat és majoritàriament antiferromagnètic, arribant a un valor de  $\chi_M T$  a baixa temperatura propera a zero, suggerint un estat fonamental  $S = 0$ . La complexitat del sistema fa que no sigui possible a l'ajust de les dades experimentals. Tot i així es pot esperar que l'acoblament entre el  $Mn^{II}$ - $Mn^{III}$  units mitjançant els ponts alcoxò amb un angle d'enllaç  $Mn^{II}$ -O- $Mn^{III}$  de  $135.12^\circ$  sigui fortament antiferromagnètic, donant com a resultat un  $S = 1/2$  per a aquest fragment. Les interaccions a través dels ponts  $\mu_3$  i  $\mu_4$  oxo seran mitjanament antiferromagnètiques però la possibilitat que es doni frustració d'espín en els triangles fa que sigui impossible intentar predir l'espín local d'aquest fragment.

### 7.2. Compost $[Mn^{IV}Mn^{III}_6Mn^{II}_6(O)_8(BzO)_{12}(OEt)_6]$ (41)

Es tracta d'un sistema semblant a altres descrits a la bibliografia<sup>3-5</sup> i consta de: un  $Mn^{IV}$ , sis  $Mn^{III}$  i sis  $Mn^{II}$  units mitjançant sis  $\mu_5$ -O, dos  $\mu_3$ -O i sis  $\mu_3$ -O pertanyents a substituents etoxi (Figura 7. 3). Dotze grups benzoat completen les esferes de coordinació dels diferents manganesos presents a la molècula. L'únic àtom de  $Mn^{IV}$  ( $Mn(7)$ ) està situat al centre del clúster envoltat per un anell gairebé pla de sis  $Mn^{II}$  ( $Mn(4, 5, 6)$  i equivalents). Els sis  $Mn^{III}$  ( $Mn(1, 2, 3)$  i equivalents) formen dos triangles equilàters, un a sobre i l'altre a sota de l'anell  $Mn^{II}_6$ .

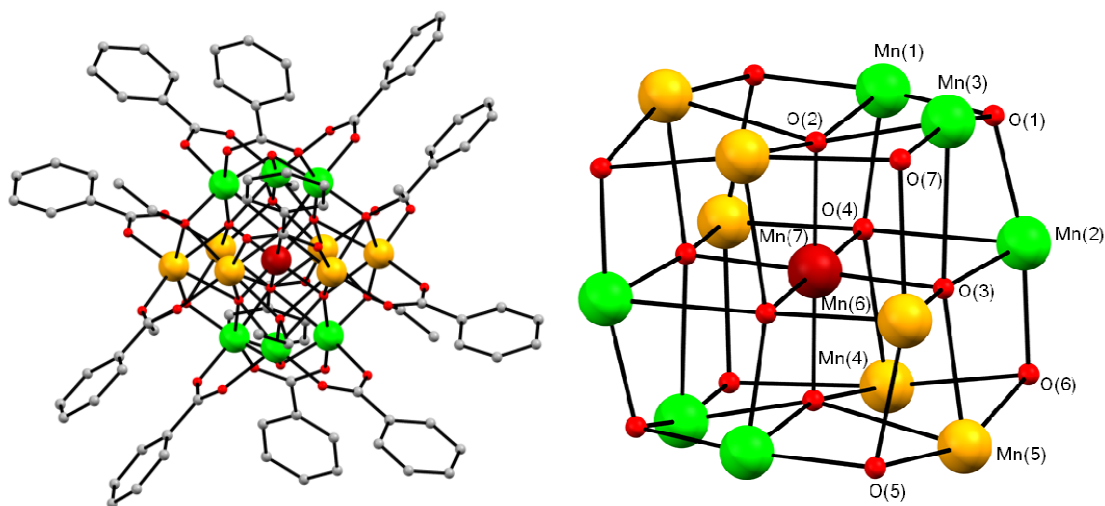


Figura 7. 3 (A) Estructura del compost de manganès. (B) Coordinació al voltant dels manganesos.

El core  $[\text{Mn}_{13}\text{O}_4]$  també es pot descriure com a vuit cubans units per tres cares, amb un vèrtex comú al  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  central. D'aquesta manera es crea una gran unitat semblant a un cubà on els vuit vèrtex son tots àtoms d'oxigen i amb els manganesos situats al punt mig de les arestes i al centre del cubà.

Els tretze ions de manganès tenen coordinació octaèdrica i el seu estat d'oxidació ha estat considerat tenint en compte el balanç de càrregues de la molècula i els càlculs de suma d'enllaços valència i la presència de distorsions Jahn-Teller, típiques dels  $\text{Mn}^{\text{III}}$ .

Les distàncies i angles d'enllaç es mostren a la Taula 7. 2.

**Taula 7. 2** Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) seleccionats per al compost 41.

Mn(1)-O(1)	1.873(2)	Mn(4)-O(4)	2.399(2)
Mn(1)-O(2)	2.393(3)	Mn(4)-O(7)	2.228(2)
Mn(1)-O(4)	1.966(2)	Mn(4)-O(16)	2.069(3)
Mn(1)-O(5)	1.918(2)	Mn(5)-O(2)	2.378(1)
Mn(1)-O(8)	2.150(3)	Mn(5)-O(3)	2.242(2)
Mn(1)-O(10)	1.952(2)	Mn(5)-O(5)	2.232(3)
Mn(2)-O(1)	1.879(2)	Mn(5)-O(6)	2.226(3)
Mn(2)-O(4)	2.377(2)	Mn(5)-O(15)	2.070(2)
Mn(2)-O(9)	1.938(3)	Mn(5)-O(18)	2.097(2)
Mn(2)-O(12)	2.129(2)	Mn(6)-O(3)	2.343(3)
Mn(2)-O(3)	1.962(3)	Mn(6)-O(4)	2.257(2)
Mn(2)-O(6)	1.924(2)	Mn(6)-O(5)	2.208(2)
Mn(3)-O(1)	1.872(2)	Mn(6)-O(7)	2.246(2)
Mn(3)-O(2)	1.975(2)	Mn(6)-O(17)	2.085(3)
Mn(3)-O(11)	2.117(2)	Mn(6)-O(19)	2.065(2)
Mn(3)-O(13)	1.944(2)	Mn(7)-O(2)	1.907(2)
Mn(3)-O(3)	2.423(2)	Mn(7)-O(3)	1.906(2)
Mn(3)-O(7)	1.915(3)	Mn(7)-O(4)	1.902(3)
Mn(4)-O(2)	2.240(3)	Mn(7)-O(2) <sup>i</sup>	1.907(2)
Mn(4)-O(6)	2.273(2)	Mn(7)-O(3) <sup>i</sup>	1.906(2)
Mn(4)-O(14)	2.091(2)	Mn(7)-O(4) <sup>i</sup>	1.902(3)
Mn(1)-O(1)-Mn(2) <sup>i</sup>	103.7(1)	Mn(2)-O(4)-Mn(4)	86.01(7)
Mn(1)-O(1)-Mn(3)	104.0(1)	Mn(2)-O(4)-Mn(6) <sup>i</sup>	168.4(1)
Mn(1)-O(2)-Mn(3)	84.41(7)	Mn(2)-O(4)-Mn(1) <sup>i</sup>	85.03(7)
Mn(1)-O(2)-Mn(4)	167.2(1)	Mn(3)-O(2)-Mn(4)	97.23(8)
Mn(1)-O(2)-Mn(5)	85.32(7)	Mn(3)-O(2)-Mn(5)	155.9(1)



Mn(1)-O(2)-Mn(7)	89.76(8)	Mn(3)-O(2)-Mn(7)	105.13(9)
Mn(1)-O(4)-Mn(6)	97.60(8)	Mn(3)-O(7)-Mn(4)	99.45(9)
Mn(1)-O(4)-Mn(4) <sup>i</sup>	157.2(1)	Mn(3)-O(3)-Mn(5)	167.8(1)
Mn(1)-O(4)-Mn(2) <sup>i</sup>	85.03(7)	Mn(3)-O(3)-Mn(6)	85.01(7)
Mn(1)-O(4)-Mn(7)	104.25(9)	Mn(3)-O(3)-Mn(7)	89.98(8)
Mn(1)-O(5)-Mn(5)	102.09(9)	Mn(4)-O(6)-Mn(5)	91.25(8)
Mn(1)-O(5)-Mn(6)	100.72(9)	Mn(4)-O(2)-Mn(5)	88.23(7)
Mn(2)-O(6)-Mn(4)	101.48(9)	Mn(4)-O(2)-Mn(7)	102.02(9)
Mn(2)-O(6)-Mn(5)	98.96(9)	Mn(4)-O(7)-Mn(6) <sup>i</sup>	91.96(8)
Mn(2)-O(3)-Mn(5)	97.27(8)	Mn(5)-O(2)-Mn(7)	96.56(8)
Mn(2)-O(3)-Mn(6)	156.4(1)	Mn(5)-O(5)-Mn(6)	92.67(8)
Mn(2)-O(3)-Mn(7)	104.13(9)	Mn(5)-O(3)-Mn(6)	88.91(7)
Mn(2)-O(3)-Mn(3) <sup>i</sup>	84.41(7)	Mn(5)-O(3)-Mn(7)	101.22(9)
Mn(2)-O(1)-Mn(1) <sup>i</sup>	103.7(1)	Mn(6)-O(3)-Mn(7)	96.91(8)
Mn(2)-O(1)-Mn(3) <sup>i</sup>	104.5(1)	Mn(6)-O(4)-Mn(7)	99.97(9)

### Descripció de les propietats magnètiques.

No es van realitzar mesures de susceptibilitat magnètica ja que els resultats serien equivalents a les mesures ja realitzades anteriorment a la bibliografia. Tal com s'indica al treball de Lampropoulos i col·laboradors,<sup>3</sup>  $\chi_M T$  decreix constantment en anar a temperatures baixes, mostrant així un comportament antiferromagnètic dominant entre els nuclis de la molècula. No és possible realitzar l'ajust de les dades experimentals ja que es tracta d'un sistema massa complex. Tot i així, sí que els hi va ser possible ajustar els resultats de la mesura de magnetització a camps baixos (0.1-0.8 T), obtenint com a millors paràmetres d'ajust:  $S = 9/2$ ,  $g = 2.00$  i  $D = -0.14(1) \text{ cm}^{-1}$ . La mesura de susceptibilitat magnètica en camp altern ( $\chi'_M T$  en front de T) confirma l'estat fonamental  $S = 9/2$  mitjançant l'extrapolació lineal de  $\chi'_M T$ .

Es tracta d'un comportament magnètic esperat per a un  $\text{Mn}_{13}$  amb múltiples camins d'intercanvi no equivalents, la majoria dels quals antiferromagnètics. Gran part de la complexitat del sistema la provoca l'existència de triangles  $\text{Mn}_3$  on es donen fenòmens de frustració d'espín (interaccions de magnituds semblants que competeixen entre elles fent que les que en principi haurien de ser antiparaleles, esdevinguin paral·leles repercutint en l'estat fonamental global, que serà més elevat).

### 7.3. Conclusions

Lleugeres variacions en els factors que determinen la formació del complex (solvent, contra-anions, etc) poden portar a la formació d'altres compostos amb estructures completament diferents. Això és el que es dona en la síntesi dels compostos **40** i **41**. En el cas del compost **40** l'espècie que en principi havia d'actuar de base (bdmap) entra a formar part del compost enlloc del lligand pentaeritritol.

El mateix es dona per al compost **41** però en aquest cas cap dels dos lligands (pzC(Me)NO i 3-MepzC(Me)NO) no entra a formar part de l'estructura si no que el compost queda envoltat exclusivament del contranió de la sal de manganès emprada, que en aquest cas és el benzoat.



## 7.4. Bibliografia

- (1) Escuer, A.; Vicente, R.; Fallah, M. S. E.; Sanudo, E. C.; Teat, S. J.; de Biani, F. F.; Zanello, P. *Dalton Transactions* **2009**, 9924.
- (2) Wemple, M. W.; Tsai, H.-L.; Wang, S.; Claude, J. P.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6437.
- (3) Lampropoulos, C.; Murugesu, M.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2129.
- (4) Lampropoulos, C.; Koo, C.; Hill, S. O.; Abboud, K.; Christou, G. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11180.
- (5) Masello, A.; Murugesu, M.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2276.



Capitol VIII

---

**Conclusions**

---



Els resultats obtinguts en aquest treball permeten concloure que els lligands piridil, pirazil i saliciloxima, pentaeritritol i bdmaph són útils per a la síntesi de compostos polinuclears de metalls de transició. Els seus derivats metàl·lics presenten comportaments magnètics condicionats per les propietats derivades del tipus de catió metàl·lic, el seu grau d'oxidació, els tipus d'enllaços que els uneixen i les disposicions i paràmetres estructurals tant dels centres metàl·lics com dels lligands que els enllacen.

A continuació es detallen les conclusions extretes segons el metall i el lligand emprats:

Es pot concloure que els lligands pyC(Me)NOH, pzC(Me)NOH, 3-MepzC(Me)NOH i quinNOH posseeixen una bona capacitat de coordinació i permeten la síntesi de compostos polinuclears de coure. Com es pot observar dins dels compostos obtinguts en aquest treball, l'estructura base predominant és el triangle de coures units mitjançant tres lligands oxima (present a **3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14 i 16**). Cal destacar com en algunes ocasions el lligand pzC(Me)NOH es capaç de coordinar-se pel segon nitrogen del grup pirazina originant sistemes multidimensionals (**14, 15 i 16**).

Si ens fixem en les propietats magnètiques dels compostos triangulars de coure, que presenten frustració d'espín podem concloure que com més petita sigui la distància entre l'oxigen central i el pla format pels tres coures, més antiferromagnètic serà l'acoblament. Així mateix, existeix una relació lineal entre la distància amb el pla i la constant d'acoblament.

Els valors de  $g_{\perp}$  obtinguts mitjançant tres mètodes diferents (susceptibilitat magnètica, magnetització i EPR) donen valors lleugerament diferents però amb valors coherents i per tant es pot concloure que la nova metodologia introduïda és vàlida. Cal tenir en compte que per al càlcul de  $g_{\perp}$  a partir de la susceptibilitat es fa servir un mètode indirecte.

Es pot concloure que els lligands pzC(Me)NOH, dapdoH<sub>2</sub>, SaOH<sub>2</sub>, MeOSaOH<sub>2</sub>, MeSaOH<sub>2</sub> i EtSaOH<sub>2</sub> són adequats per a la síntesi de compostos de manganès amb diverses nuclearitats.

Segons el grau de desprotonació del lligand dapdoH<sub>2</sub>, pot adoptar diferents modes de coordinació. Com a quelant tridentat quan el lligand es troba totalment protonat (**18, 23 i 24**), com a lligand tetradentat en la seva forma monodesprotonada (**20**) i com a lligand pentadentat i hexadentat si es troba completament desprotonat (**20 i 21** respectivament).



Es pot concloure que la reactivitat del dapdoH<sub>2</sub> en front dels carboxilats de manganès es diferent a l'observada per a les monooximes (com es pot veure a la bibliografia o amb el lligand pzC(Me)NOH en aquest treball, compost **17**). Generalment, partint de monooximes s'obtenen compostos mixtes Mn<sup>II</sup>/Mn<sup>III</sup> per oxidació a l'aire, mentre que partint del lligand dapdoH<sub>2</sub> s'obtenen exclusivament compostos de Mn<sup>II</sup>. Per altra banda, partint de sals amb altres anions sí que es dona l'oxidació parcial dels Mn<sup>II</sup> (compostos **20**, **21** i **22**). Aquests compostos, tot i posseir Mn<sup>III</sup> no tenen comportament d'imant unimolecular ja que l'estat fonamental és  $S=0$  per al compost **22** i els eixos Jahn-Teller no es troben convenientment alineats, en el cas dels compostos **20** i **21**.

Es pot concloure que els lligands saliciloxima donen lloc a nombrosos compostos de Mn<sup>III</sup> amb més facilitat que els pyridiloxima. Es comprova com en la major part de casos, els compostos obtinguts s'organitzen formant una estructura de triangles de manganès [Mn<sub>3</sub>O(R-SaO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Aquests compostos tenen la particularitat de mantenir els eixos Jahn-Teller dels Mn<sup>II</sup> alineats en una direcció, fent-los uns candidats excel·lents per a presentar comportament d'imant unimolecular.

Les conclusions que es poden extreure de les mesures de susceptibilitat magnètica, magnetització i AC, són:

- Els compostos amb estats fonamentals petits ( $S=2$ ) no presenten comportament d'SMM (compostos **26** i **30**).

- El fet que els eixos Jahn-Teller no es trobin perfectament alineats (**34**) i l'existència d'interaccions intermoleculars fortes (**28**) fan que compostos amb estats fonamentals superiors ( $S=4$ , 11) tampoc presentin comportament d'imant unimolecular.

- Els compostos **27**, **29**, **31** i **32** amb estats fonamentals suficientment elevats, que no presenten interaccions intermoleculars significatives i mantenen els eixos Jahn-Teller raonablement paral·lels, es comporten com a imants unimoleculars.

- Existeixen diferències entre el caràcter SMM dels diferents compostos. El compost **32** amb millor resposta SMM combina un estat fonamental elevat ( $S=8$ ) amb una convenient alineació dels eixos Jahn-Teller i una interacció intermolecular negligible.

- Altres compostos, tot i tenir un estat fonamental elevat, es comporten com a imants febles degut a la presència d'interaccions intermoleculars (**27** i **31**), eixos Jahn-Teller no paral·lels, o els dos factors a la vegada (**33**).

Tot i posseir quatre oxígens terminals, amb capacitat per a coordinar-se a un centre metàl·lic, en tots els compostos de manganès obtinguts el peolH<sub>4</sub> es comporta com a

l·ligand tripodal. Es pot concloure que el quart braç alcoxo no es rellevant en les seves propietats polinucleants tret del cas en que en l'estructura hi ha un segon catió amb caracter dur (Cs en aquest treball, compost **35**).

El l·ligand peolH<sub>4</sub> es capaç de generar sistemes polinuclears amb presència de Mn<sup>III</sup> que es comportin com a imants unimoleculars. En aquest treball en trobem un exemple en el compost **37**, que presenta comportament d'imant unimolecular feble.

Existeixen condicions de reacció en les que els l·ligands oxima i pentaeritritol no tenen afavorida la seva entrada en l'estructura. En aquests casos, el contraanió de la sal de manganès (compost **41**) o la base emprada entren a formar part de l'estructura (compost **40**).



---

**Annexos**

---



# Tècniques Instrumentals

## 1. ANÀLISIS ELEMENTALS

Les anàlisis elementals de C, H, N i S han estat realitzades en els Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona i al Servei de Microanàlisi de l'IQAC en el cas de compostos amb halogen.

## 2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Els espectres d'infraroig han estat enregistrats dins d'un interval de nombres d'ona comprés entre 4000 i 400  $\text{cm}^{-1}$  amb un Espectrofotòmetre de Transformada de Fourier Nicolet Impact 400 i amb un Espectrofotòmetre Nicolet 520. S'han utilitzat sempre pastilles de KBr sota pressió.

## 3. DIFRACCIÓ DE RAIGS X

Les estructures descrites en aquest treball han estat resoltes mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall. Les mesures de difracció s'han realitzat a temperatura ambient i a baixa temperatura als següents serveis:

1. Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona amb els difractòmetres Enraf-Nonius CAD4 4-circle i MAR345 amb detector image plate.
2. Unidade de Raios X de la Universidade de Santiago de Compostela amb el difractòmetre Bruker Kappa-AppexII.
3. Advanced Light Source al Lawrence Berkeley National Laboratori a la finestra 11.3.1 amb un difractòmetre Bruker APEXII CCD.

Les estructures han estat resoltes per la Dra. Mercè Font-Bardía del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona; el Dr. Olivier Roubeau del Departament de Física de la Materia y Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón i el Dr. Fraser J. White de la School of Chemistry of the University of Edinburgh.

## **4. MESURES DE MAGNETISME**

Les mesures magnètiques han estat realitzades amb els equips següents:

Susceptòmetre Quantum Design MPMS-XL SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) que treballa en el rang 300-2K del Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona.

Les correccions diamagnètiques han estat calculades segons les constants de Pascal.

## **5. ESPECTROSCOPIA RPE**

L'espectre RPE s'ha enregistrat en banda X (9.4 GHz) amb un espectròmetre Bruker ESP -300 a temperatura ambient en el servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Fórmula empírica	$C_{12}H_{14}Cl_4Cu_2N_6O_2$	$C_{12}H_{12}Br_4Cu_2N_6$	$C_{22}H_{25}Cu_3N_9O_8$	$C_{68}H_{78}Cu_6N_{12}O_{27}$	$C_{22}H_{33}ClCu_3N_9O_7BF_4$	$C_{20}H_{27}Cu_3N_{11}O_{12}$
Pes molecular	543.17	686.97	734.13	1876.66	848.45	800.10
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a(Å)	6.854(4)	7.182(7)	11.731(6)	12.160(2)	11.0363 (6)	9.504(9)
b(Å)	7.997(6)	7.414(5)	12.592(4)	12.343(2)	12.6545 (7)	11.782(8)
c(Å)	9.097(7)	9.315(6)	13.272(6)	15.567(3)	12.8812 (7)	28.074(17)
$\alpha(^{\circ})$	71.40(4)	73.05(5)	72.23(3)	105.084(2)	109.735 (3)	90.00
$\beta(^{\circ})$	79.58(5)	82.05(4)	74.24(3)	98.605(2)	92.377 (3)	92.54(4)
$\gamma(^{\circ})$	88.04(6)	80.88(5)	83.43(2)	117.588(2)	107.144 (2)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	464.6(6)	466.2(6)	1795.7(14)	1897.2(6)	1598.06(15)	3141(4)
Z	1	1	1	1	2	4
$\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.941	2.447	1.563	1.641	1.763	1.692
$\mu$ -calc (mm <sup>-1</sup> )	2.884	10.858	1.827	2.200	2.14	2.088
T(K)	293(2)	293(2)	223(2)	100	100	293(2)
F(000)	270	324	866	958	858	1612
Interval de $\Theta$ (recol·lecció de dades)	2.69 -32.40°	2.89-32.30°	2.70-29.88°	3.11-33.59°	2.50-26.0°	2.76-32.80°
Reflexes totals mesurats	4919	4845	13824	110968	23418	7398
Reflexes independents [R(int)]	2598 [0.0407]	2562 [0.0500]	7296 [0.0436]	11546 [0.0431]	6271 [0.034]	4294[0.1403]
Dades/restriccions/paràmetres	2598 / 1 / 118	2562 / 2 / 110	7296/13/437	11546/27/558	6271/16/441	4294/13/139
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0.0396	R1 = 0.0383	R1 = 0.0508	R1=0.0224	R1=0.0424	R1=0.3213
	wR2=0.1110	wR2 = 0.1215	wR2 = 0.1463	wR2=0.0633	wR2=0.1090	wR2=0.6249
Índex R totals <sup>a</sup>	R1=0.0531	R1 = 0.0436	R1 = 0.0536	R1 = 0.0262	R1=0.0631	R1=0.4063
	wR2=0.1173	wR2 = 0.1256	wR2 = 0.1499	wR2 = 0.0609	wR2= 0.1223	wR2= 0.6671



	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Fórmula empírica	$C_{22}H_{29}Cu_3N_{11}O_{11}$	$C_{22}H_{26}Cl_2Cu_3N_6O_{13}$	$C_{38}H_{42}Cl_4Cu_6N_{18}O_8$	$C_{44}H_{54}Cl_3Cu_6N_{18}O_8BF_4$	$C_{38}H_{44}Cu_6N_{22}O_{22}$
Pes molecular	814.18	844.02	1402.00	1537.4	1542.17
Sistema cristal·lí	Triclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$C2/c$	$P21/c$
a(Å)	8.583(4)	9.171(1)	14.333 (6)	14.187(5)	8.526(6)
b(Å)	10.320(4)	17.156(2)	24.720 (10)	24.568(6)	24.667(13)
c(Å)	18.214(7)	19.103(2)	18.872 (7)	20.335(5)	13.493(7)
$\alpha(^{\circ})$	102.32(2)	90	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	95.60(3)	92.183(2)	97.282 (14)	99.49(2)	97.74(4)
$\gamma(^{\circ})$	106.58(2)	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1488.9(11)	3003.4(6)	6633(5)	6991(3)	2812(3)
Z	2	4	4	2	2
$\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.816	1.867	1.404	1.645	1.821
$\mu$ - <sub>calc</sub> (mm <sup>-1</sup> )	2.201	2.983	2.10	1.995	2.325
T(K)	293(2)	100	100	105(2)	243(2)
F(000)	826	1700.0	2808	3500	1552
Interval de $\Theta$ (recol·lecció de dades)	2.13 -32.33°	2.84-30.27°	1.65-18.85°	1.66-32.20°	2.80-33.09°
Reflexes totals mesurats	15576	18128	15152	26993	6538
Reflexes independents [R(int)]	8101 [0.0301]	6900 [0.0635]	2591 [0.1529]	8674 [0.0867]	6538 [0.0]
Dades/restriccions/paràmetres	8101/4/437	6900/4/423	2591/320/175	8674/4/474	6538/3/399
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0462 wR2 = 0.1408	R1 = 0.0482 wR2 = 0.1027	R1 = 0.1445 wR2 = 0.2254	R1 = 0.0641 wR2 = 0.1695	R1 = 0.0587 wR2 = 0.1590
Índex R totals <sup>a</sup>	R1 = 0.0509 wR2 = 0.1501	R1 = 0.0810 wR2 = 0.1159	R1 = 0.0853 wR2 = 0.2018	R1 = 0.1009 wR2 = 0.1776	R1 = 0.0955 wR2 = 0.1788

	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)
Fórmula empírica	$C_{20}H_{28}Cu_3N_6O_8$	$C_{12}H_{10}CuN_6O_2$	$C_{38}H_{44}Cu_6N_{22}O_{22}$	$C_{18}H_{18}Cu_3N_9O_3$	$C_{36}H_{36}Cu_6F_{1.35}N_{18}O_7$	$C_{17}H_{22}Cl_2MnN_6O_6$
Pes molecular	671.11	333.80	1542.17	599.06	1240.66	532.25
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Triclínic	Triclínic
Grup espacial	P21/c	P21/c	Cc	P21/c	R3	$\bar{P}1$
a(Å)	8.436(5)	11.210(5)	24.315(11)	14.0966(5)	29.758 (2)	10.103(6)
b(Å)	8.470(3)	7.457(4)	10.174(5)	14.1845(7)	29.758 (2)	10.518(5)
c(Å)	19.707(8)	7.949(5)	26.310(8)	24.6706(11)	11.8240 (12)	12.211(5)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	90	90	90	79.16(3)
$\beta(^{\circ})$	114.12(2)	106.56(3)	117.522(14)	92.5110(10)	90	69.10(3)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	90	90	120	77.22(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1285.2(10)	636.9(6)	5772(4)	4928.2(4)	9068.1 (14)	1173.7(10)
Z	2	2	4	4	6	2
$\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.734	1.741	1.775	0.807	1.362	1.506
$\mu$ -calc (mm <sup>-1</sup> )	2.516	1.729	2.265	1.301	2.13	0.835
T(K)	105(2)	105(2)	293(2)	100(2)	100	203(2)
F(000)	682	338	3104	1200	3711	1200.0
Interval de $\Theta$ (recol·lecció de dades)	2.26-30.33°	1.90-32.32°	3.08 -32.31°	1.45 -26.43°	2.3-25.9°	2.67 -32.36°
Reflexes totals mesurats	10235	5852	22006	10113	92696	12262
Reflexes independents [R(int)]	3123 [0.0573]	1923 [0.0400]	12428 [0.0596]	6947 [0.0521]	4186 [0.000]	6393 [0.0449]
Dades/restriccions/paràmetres	3123/0/169	1923/2/99	12428/37/725	6947/0/306	6538/0/213	6393/0/298
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0346	R1 = 0.0482	R1 = 0.0617	R1 = 0.0635	R1 = 0.0705	R1 = 0.0753
	wR2 = 0.1023	wR2 = 0.1231	wR2 = 0.1980	wR2 = 0.1779	wR2 = 0.2126	wR2 = 0.1885
Índex R totals <sup>a</sup>	R1 = 0.0346	R1 = 0.0583	R1 = 0.0667	R1 = 0.0826	R1 = 0.0906	R1 = 0.0892
	wR2 = 0.1023	wR2 = 0.1349	wR2 = 0.2032	wR2 = 0.1878	wR2 = 0.2334	wR2 = 0.2048

	(18)	(20)	(22)	(23)	(24)	(25)
Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>56</sub> Mn <sub>8</sub> N <sub>20</sub> O <sub>21</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> MnN <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Pes molecular	905.48	955.62	1760.71	332.18	821.32	701.64
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Triclínic
Grup espacial	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/m	C2/c	P21/c	P $\bar{1}$
a(Å)	8.058(3)	11.9452(7)	18.169(11)	17.4072(12)	7.775(5)	9.711(5)
b(Å)	9.922(9)	13.0013(8)	14.096(7)	11.7770(8)	20.688(10)	10.499(4)
c(Å)	13.491(6)	14.0001(8)	13.809(6)	6.4972(5)	10.602(4)	13.957(5)
$\alpha$ (°)	106.60(5)	111.129(4)	90	90	90	91.04(2)
$\beta$ (°)	95.61(3)	90.096(5)	95.27(3)	105.733(2)	108.28(3)	92.79(2)
$\gamma$ (°)	106.13(5)	96.750(4)	90	90	90	103.96(2)
V(Å <sup>3</sup> )	974.4(11)	2011.8(2)	3522(3)	1282.05(16)	1619.3(14)	1378.7(10)
Z	1	2	2	4	2	2
$\rho$ (calc)(g/cm <sup>3</sup> )	1.543	1.578	1.660	1.721	1.685	1.685
$\mu$ -calc(mm <sup>-1</sup> )	1.033	1.003	1.470	1.324	1.234	1.688
T(K)	293	100(2)	203(2)	150(2)	293(2)	293(2)
F(000)	465	986	1776	676	834	712
Interval de $\theta$ (recol·lecció de dades)	2.3- 30.0°	1.56-25.35	2.58- 32.43°	3.77-33.75°	2.76-31.02°	1.46-29.95°
Reflexes totals mesurats	5651	7094	21967	1960	3746	9472
Reflexes independents [R(int)]	5650 [0.036]	5335 [0.0425]	6517 [0.0604]	1832 [0.0294]	3269 [0.0475]	5626 [0.0438]
Dades/restriccions/paràmetres	5650/- /283	5335/3 /572	6517/10/270	1832 /0/ 97	3269/9/233	5626/8/335
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=- wR2=-	R1 = 0.0504 wR2 = 0.1475	R1 = 0.0758 wR2 = 0.1996	R1 = 0.0300 wR2 = 0.0764	R1 = 0.0412 wR2 = 0.1001	R1 = 0.0517 wR2 = 0.1492
Índex R totals <sup>a</sup>	R1 = 0.0363 wR2 = 0.1019	R1 = 0.0752 wR2 = 0.1605	R1 = 0.1301 wR2 = 0.2284	R1 = 0.0321 wR2 = 0.0773	R1 = 0.0506 wR2 = 0.1050	R1 = 0.0562 wR2 = 0.1566

	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
Fórmula empírica	$C_{29}H_{42}IMn_3N_3O_{15.5}$	$C_{66}H_{68}Mn_6N_6O_{30.6}$	$C_{58}H_{52}F_6Mn_6N_6O_{23}$	$C_{86}H_{79}Mn_6N_9Na_2O_{32}$	$C_{92}H_{70}Cl_3Mn_6N_8O_{40}$
Pes molecular	972.38	1764.50	1644.70	2126.2	2363.54
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Triclínic	Tetragonal	Cúbic
Grup espacial	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	I41/a	
a(Å)	12.2396(3)	12.4240(11)	11.271(4)	31.930(2)	40.4308(12)
b(Å)	13.4145(3)	13.1698(11)	12.131(3)	31.930(2)	40.4308(12)
c(Å)	13.7200(3)	13.2143(12)	14.131(3)	18.1688(14)	40.4308(12)
$\alpha(^{\circ})$	114.2010(10)	61.334(4)	80.31(2)	90	90
$\beta(^{\circ})$	96.3490(10)	76.799(4)	73.83(2)	90	90
$\gamma(^{\circ})$	91.4250(10)	69.501(4)	86.46(2)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	2035.95(8)	1772.2(3)	1829.0(9)	18524(2)	66090(3)
Z	2	1	1	8	48
$\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.586	1.653	1.493	1.525	1.425
$\mu$ -calc (mm <sup>-1</sup> )	1.740	1.130	1.093	0.890	0.825
T(K)	150(2)	100(2)	293(2)	100 K	293(2)
F(000)	978	900.8	830	8688.0	28776
Interval de $\Theta$ (recol·lecció de dades)	2.19-29.74 $^{\circ}$	2.15-29.19 $^{\circ}$	1.52-30.91 $^{\circ}$	2.22-22.01 $^{\circ}$	1.01-20.81 $^{\circ}$
Reflexes totals mesurats	10523	9231	15656	5589	5783
Reflexes independents [R(int)]	9378 [0.0278]	7557 [0.0330]	8707 [0.0377]	3023 [0.1353]	4000 [0.0236]
Dades/restriccions/paràmetres	9378/0/430	7557/3/517	8707/16/506	3023/24/627	4000/144/304
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0.0479	R1 = 0.0323	R1 = 0.0525	R1 = 0.0397	R1 = 0.1532
	wR2=0.1333	wR2 = 0.0802	wR2 = 0.1663	wR2 = 0.0532	wR2 = 0.4197
Índex R totals <sup>a</sup>	R1 = 0.0538	R1 = 0.0438	R1 = 0.0604	R1 = 0.1044	R1 = 0.2027
	wR2 = 0.1394	wR2 = 0.0854	wR2 = 0.1747	wR2 = 0.0622	wR2 = 0.4975

	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(37)
Fórmula empírica	C <sub>60</sub> H <sub>82</sub> Mn <sub>8</sub> N <sub>24</sub> O <sub>26</sub>	C <sub>94</sub> H <sub>108</sub> Mn <sub>12</sub> N <sub>24</sub> O <sub>42</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>60</sub> Mn <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>61</sub> H <sub>78</sub> Mn <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>21</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>64</sub> Cs <sub>3</sub> Mn <sub>6</sub> O <sub>33</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>116</sub> Mn <sub>12</sub> O <sub>45</sub>
Pes molecular	1995.02	2905.26	1416.96	1528.89	1735.19	2697.22
Sistema cristal·lí	Triclínic	Triclínic	Ortoròmbic	Triclínic	Triclínic	
Grup espacial	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	
a(Å)	11.688(5)	12.3924(4)	13.428(3)	11.255(4)	13.9166(14)	13.139(7)
b(Å)	12.886(5)	14.1267(4)	15.715(4)	12.442(2)	14.3126(13)	15.206(6)
c(Å)	15.451(6)	18.9933(6)	29.525(7)	12.670(3)	15.7382(12)	16.098(6)
$\alpha$ (°)	92.658(5)	85.3010(10)	90	80.26(2)	90.080(6)	108.61(2)
$\beta$ (°)	111.182(5)	73.1710(10)	90	89.49(2)	108.105(6)	102.01(2)
$\gamma$ (°)	106.349(5)	66.3400(10)	90	88.34(2)	100.757(8)	98.23(2)
V(Å <sup>3</sup> )	2053.4(14)	2912.89(16)	6230(3)	1747.9(8)	2921.3(5)	2904(2)
Z	1	1	4	1	2	1
$\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.618	1.656	1.511	1.483	1.977	0.903
$\mu$ <sub>calc</sub> (mm <sup>-1</sup> )	1.614	1.697	1.093	1.125	3.189	0.272
T(K)	100(2)	100(2)	100(2)	105(2)	100(2)	293(2)
F(000)	1021	1476	2912	804	1702	814
Interval de $\Theta$ (recol·lecció de dades)	3.09-26.51°	2.93-32.06°	3.13-23.80°	1.63-30.75°	1.45-26.37°	2.63-31.09°
Reflexes totals mesurats	6395	15429	7357	15716	11944	13930
Reflexes independents [R(int)]	4451 [0.0456]	14116 [0.0448]	5343[0.1564]	8430 [0.0267]	8724 [0.1180]	11339 [0.0433]
Dades/restriccions/paràmetres	4451/50/536	14116/3/804	5343/40/829	8430 / 20 / 439	8724/184/748	11339/0/332
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1=0.0923	R1 = 0.0380	R1 = 0.1194	R1 = 0.0328	R1 = 0.0909	R1 = 0.1773
	wR2=0.2301	wR2 = 0.1086	wR2 = 0.1044	wR2 = 0.0919	wR2 = 0.2740	wR2 = 0.4902
Índex R totals <sup>a</sup>	R1 = 0.1285	R1 = 0.0407	R1 = 0.0923	R1 = 0.0359	R1 = 0.1260	R1 = 0.1924
	wR2 = 0.2530	wR2 = 0.1107	wR2 = 0.0543	wR2 = 0.0938	wR2 = 0.3108	wR2 = 0.5239

	(40)	(41)
Fórmula empírica	$C_{101}H_{18}Mn_8O_{32}$	$C_{104}H_{114}Mn_{13}O_{42}$
Pes molecular	2951.47	2750.17
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P 21/c	C2/c
a(Å)	12.4497(6)	37.3851(19)
b(Å)	24.0946(13)	14.3241(7)
c(Å)	20.3798(10)	25.895(2)
$\alpha(^{\circ})$	90	90
$\beta(^{\circ})$	92.990(2)	130.552(2)
$\gamma(^{\circ})$	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	6105.0(5)	10536.5(12)
Z	8	4
$\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.238	1.664
$\mu_{\text{calc}}$ (mm <sup>-1</sup> )	0.811	1.998
T(K)	293(2)	100(2)
F(000)	2272	5348
Interval de $\Theta$ (recol·lecció de dades)	1.31-25.35 $^{\circ}$	3.01-32.06 $^{\circ}$
Reflexes totals mesurats	11161	14118
Reflexes independents [R(int)]	8410 [0.0494]	11309 [0.0665]
Dades/restriccions/paràmetres	8410/9/336	11309/40/701
Índex R finals <sup>a</sup> [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1687 wR2 = 0.4769	R1 = 0.0453 wR2 = 0.1217
Índex R totals <sup>a</sup>	R1 = 0.2045 wR2 = 0.5182	R1 = 0.0578 wR2 = 0.1313



## Anionic Tuning of the Dimensionality in Copper Oximate Chemistry

Albert Escuer,<sup>\*,†</sup> Beatriz Cordero,<sup>†</sup> Mercè Font-Bardia,<sup>‡</sup> and Teresa Calvet<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1–11, Barcelona 08028, Spain, and <sup>‡</sup>Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués s/n, Barcelona 08028, Spain

Received August 13, 2010

Control of the dimensionality and nuclearity in pyraziloximate-copper(II) chemistry has been achieved by tuning of the donor properties of the counteranions.

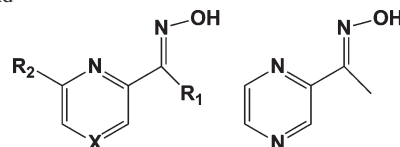
R<sub>1</sub>-2-{R<sub>2</sub>}pyridyloximate ligands (Chart 1) have demonstrated to be versatile donors capable of generating medium-to-high nuclearity clusters in the bottom-up approach by the self-assembly of metal oximate fragments.<sup>1</sup> These kinds of ligands are able to act as bidentate ligands when neutral or to link up to three or four metallic centers in their deprotonated anionic form. A series of high-nuclearity clusters, such as, for example, Ni<sub>12</sub> and Ni<sub>14</sub>,<sup>2</sup> Fe<sub>12</sub>,<sup>3</sup> or Mn<sub>12</sub>,<sup>4</sup> exhibiting in some cases a single-molecule-magnetic response, have been characterized by us and other groups in recent years.

2-Pyridyloximate, (py)C(H)NOH, is the basic unit on which a variety of modifications<sup>1</sup> have been made in order to modulate its donor properties: coordination compounds have been reported by varying the R<sub>1</sub> group (H, Me, Ph), introducing a donor function in the same R<sub>1</sub> position (py, OH, NH<sub>2</sub>), or placing a second oximate group in R<sub>2</sub>, giving the 2,6-pyridyldioximate family of ligands<sup>1,5</sup> (Chart 1).

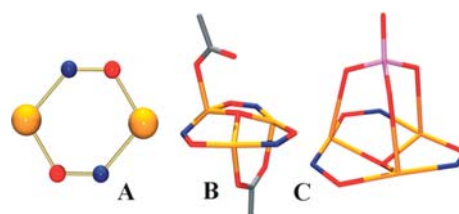
Analysis of CCDC-reported structures shows that copper oximate chemistry is prone to generating some characteristic topologies such as the double oximate bridge (Chart 2A), which tends to generate dinuclear systems with a very strong antiferromagnetic coupling<sup>6</sup> (typically  $-J > 500 \text{ cm}^{-1}$ ) and triangular systems containing one central  $\mu_3$ -hydroxo or

alkoxo donor. Typically, in these triangular arrangements,<sup>7</sup> the anions bind axial coordination sites of pentacoordinated copper atoms, displaying two defined shapes: on opposite faces of the triangle for carboxylato or similar anions (Chart 2B) or a tridentate linkage on the same face of the triangle for tetrahedral anions such as sulfate or perchlorate (Chart 2C).

**Chart 1.** (Left) 2-Pyridyloximate Ligand Indicating the Main Positions Adequate for the Introduction of New Functions; (Right) (pz)C(Me)NOH Ligand



**Chart 2.** Typical Arrangements for the Copper(II) Oximate System<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Color code: Cu, orange; O, red; N, blue.

In the present work, we introduce a synthetic strategy comprising two main changes with respect to the reported systems: the first one consists of a new modification on the pyNOH ligand, consisting of the addition of a second nitrogen-donor atom on the aromatic ring, leading to the 2-pyrazilaldoximate ligand, (pz)C(Me)NOH (Chart 1). In parallel, we introduce the first systematic exploration of the

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: albert.escuer@ub.edu. Tel: 934039138. Fax: 934907725.

(1) Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2006**, *25*, 134.

(2) Stamatatos, T. C.; Escuer, A.; Abboud, K. A.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11825.

(3) Murugesu, M.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2779.

(4) Dendrinou-Samara, C.; Zaleski, C. M.; Evagorou, A.; Kampf, J. W.; Pecoraro, V. L.; Kessissoglou, D. P. *Chem. Commun.* **2003**, 2668.

(5) Stamatatos, T. C.; Luisi, B. S.; Moulton, B.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1134. Escuer, A.; Esteban, J.; Aliaga-Alcaide, N.; Font-Bardia, M.; Calvet, T.; Roubeau, O.; Teat, S. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2259. Escuer, A.; Cordero, B.; Font-Bardia, M.; Calvet, T.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Fedi, S.; Fabrizi de Biani, F. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4817.

(6) Koumoussi, E. S.; Raptopoulou, C. P.; Perlepes, S. P.; Escuer, A.; Stamatatos, T. C. *Polyhedron* **2010**, *29*, 204 and references cited therein.

(7) Beckett, R.; Hoskins, B. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 291. Stamatatos, T. C.; Vlahopoulou, J. C.; Sanakis, Y.; Raptopoulou, C.; Psycharis, V.; Boudalis, A. K.; Perlepes, S. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 814. Afrati, T.; Zaleski, C. M.; Dendrinou-Samara, C.; Mezei, G.; Kampf, J. W.; Pecoraro, V. L.; Kessissoglou, D. P. *Dalton Trans.* **2007**, 2658. Afrati, T.; Dendrinou-Samara, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Kessissoglou, D. P. *Dalton Trans.* **2007**, 5156. Afrati, T.; Dendrinou-Samara, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Tangoulis, V.; Tsiplis, A.; Kessissoglou, D. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7545.



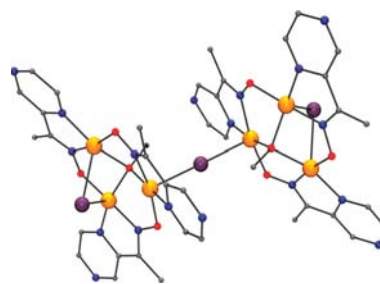
influence of the donor properties of the axial ligand (good donors vs poorly coordinating anions), with the aim of promoting supramolecular architectures based on inter-linked clusters, which are unprecedented in metal oximate chemistry without the help of additional bridging ligands. To our knowledge, the only related ligand reported until now is pyrazinohydroxamate, for which some discrete  $\text{Cu}_5\text{La}$  and  $\text{Cu}_5\text{Gd}$  derivatives have been reported.<sup>8</sup>

The  $(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NOH}$  ligand was obtained by the conventional reaction of acetylpyrazine and hydroxylammonium chloride in a basic ( $\text{NaOH}$ ) medium. Compounds **1–5** were obtained by the reaction of the corresponding copper(II) salt,  $(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NOH}$ , and  $\text{Et}_3\text{N}$  in a 1:1:1 ratio. When the resulting blue solutions were layered with diethyl ether, X-ray-quality **1–5** compounds were obtained.

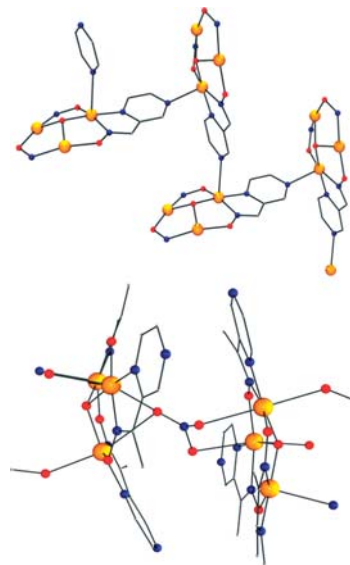
For salts containing anions with good donor properties, the complexes follow the reported trends and the preferred shape was based in the typical triangular structure with the axial coordination sites of the copper atoms occupied by the corresponding anion, as was found for the acetate or chloride derivatives. Complex<sup>9</sup>  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NO}_3(\text{AcO})_2]$  (**1**) consists of a triangular arrangement of copper oximate ligands in the typical topology shown in Chart 2B, in which the noncoordinated carboxylato oxygen atom forms a strong hydrogen bond with the  $\mu_3\text{-OH}$  group.

The new complex  $[\text{Cu}_6(\text{MeO})_2(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NO}_6(\text{Cl})_3]\text{Cl}$  (**2**) containing  $\mu_3$ -methoxo groups instead of hydroxo ligands; Figure 1) exhibits the same pattern as in Chart 2B, but in this case, the bridging ability of the chloride ligand promotes a hexanuclear compound in which the two triangles are linked by one chloride donor.

These compounds, among others, give a clear indication that the very stable triangular structure with axial anionic donors is preferred over coordination of the neutral pyrazinic nitrogen atom. The new complex  $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NO}_6(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_2]_n(\text{NO}_3)_n$  (**3**), which also contains the same kinds of trinuclear units, was synthesized starting from copper nitrate. In contrast with the above-described com-



**Figure 1.** Plot of the structure of the hexanuclear compound **2**.  $\text{Cu-O-Cu}$  bond angles are  $107.3(6)^\circ$ ,  $105.6(5)^\circ$ , and  $99.3(5)^\circ$ , giving an isosceles triangle, with the  $\text{MeO}^-$  group placed  $0.825 \text{ \AA}$  above the  $\text{Cu}_3$  plane.



**Figure 2.** (Top) Plot of the one-dimensional arrangement of trinuclear units linked by the pyrazil groups found for compound **3**. These chains are linked between them by  $\mu_4\text{-NO}_3^-$  counteranions (bottom), giving a 2D system. The  $\text{Cu-O-Cu}$  bond angles lie between  $106.8(2)^\circ$  and  $112.3(3)^\circ$ , with the  $\text{OH}^-$  groups placed  $0.603/0.648 \text{ \AA}$  above the  $\text{Cu}_3$  planes.

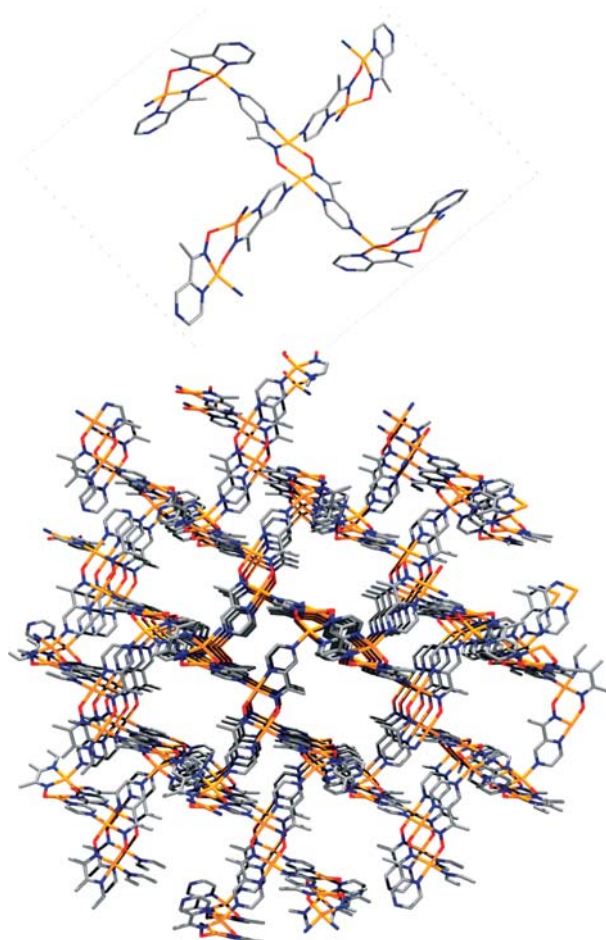
(8) Makhmudova, N. K.; Kadyroga, Z. Ch.; Del'yaridi, E. A.; Sharipov, Kh. T. *Koord. Khim.* **2003**, *29*, 99. Govor, E. V.; Lysenko, A. B.; Chernega, A. N.; Howard, J. A. K.; Mokhir, A. A.; Sieler, J.; Domasevitch, K. V. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2349.

(9) Crystal data for **1**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cu}_3\text{N}_9\text{O}_8 \cdot 7(\text{CH}_3\text{OH})$  (1690.54), triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.731(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.592(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.272(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 72.23(3)^\circ$ ,  $\beta = 74.24(3)^\circ$ ,  $\gamma = 83.43(2)^\circ$ ,  $V = 1795(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $T = 223(2) \text{ K}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ , 13 824 reflections collected, 7296 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0436$ ),  $R1 = 0.0508$ ,  $wR2 = 0.1463$ . Crystal data for **2**:  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{Cu}_6\text{N}_{18}\text{O}_8$  (1402.00), monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 14.333(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.720(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.872(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.28(1)^\circ$ ,  $V = 6633(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ , 15 152 reflections collected, 2591 unique ( $R_{\text{int}} = 0.177$ ),  $R1 = 0.085$ ,  $wR2 = 0.225$ . Crystal data for **3**:  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cu}_6\text{N}_{22}\text{O}_{22}$  (1542.19), monoclinic,  $Cc$ ,  $a = 24.315(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.174(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.310(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.52(1)^\circ$ ,  $V = 5772(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ , 22 006 reflections collected, 12 482 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0596$ ),  $R1 = 0.0618$ ,  $wR2 = 0.1982$ . Crystal data for **4**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cu}_3\text{N}_9\text{O}_3$  (599.06), monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 14.0966(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.1845(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.671(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.511(1)^\circ$ ,  $V = 4928.2(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71070 \text{ \AA}$ , 46 681 reflections collected, 10 113 unique ( $R_{\text{int}} = 0.052$ ),  $R1 = 0.0635$ ,  $wR2 = 0.1872$ . Crystal data for **5**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cu}_6\text{F}_{1.35}\text{N}_{18}\text{O}_7$  (1239.78), trigonal,  $R\bar{3}$ ,  $a = 29.758(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 29.758(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.824(1) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 9068(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ , 92 696 reflections collected, 4186 unique ( $R_{\text{int}} = 0.069$ ),  $R1 = 0.071$ ,  $wR2 = 0.233$ . CCDC numbers 780202–780206. The atomic coordinates for these structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. The coordinates can be obtained, upon request, from the Director, Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.

pounds **1** and **2**, one of the axial coordination sites is occupied by one pyrazinic ligand from the neighboring triangle, giving chains of trimers (Figure 2). The remaining axial sites are linked by one monodentate nitrate anion, one solvent molecule, and a second nitrate ion in the very rare  $\mu_4\text{-O,O,O'O'}$ -coordination mode (Figure 2), which links the chains of trimers, giving a two-dimensional (2D) network.

The above compounds confirm two main features: that coordinating anions stabilize the triangular arrangement of copper(II) oximate ligands and that the pyrazinic nitrogen atom is capable of expanding the dimensionality of the system. In light of these results, our strategy was to try to obtain new derivatives starting from noncoordinating anions such as triflate and tetrafluoroborate with the aim of reducing the stability of the triangular arrangement. Using as starting reagents the corresponding copper(II) salts, compounds  $[\text{Cu}_2(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NO}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2n}$  (**4**) and  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_{0.5}(\text{O})_{0.5}(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NO}]_3[\text{Cu}_2(\text{pz})\text{C}(\text{Me})\text{NO}]_{1.5n}(\text{BF}_4)_{4.5n}$  (**5**) were obtained.

Compound **4** consists of two nonequivalent dimers with double oximate bridges (Chart 2A, local topology). Both units deviate largely from planarity, with the  $\text{Cu-N-O-Cu}$  torsion angles around  $20^\circ/30^\circ$  for each nonequivalent subunit. An equatorial  $\text{CuN}_3\text{O}$  environment around the copper

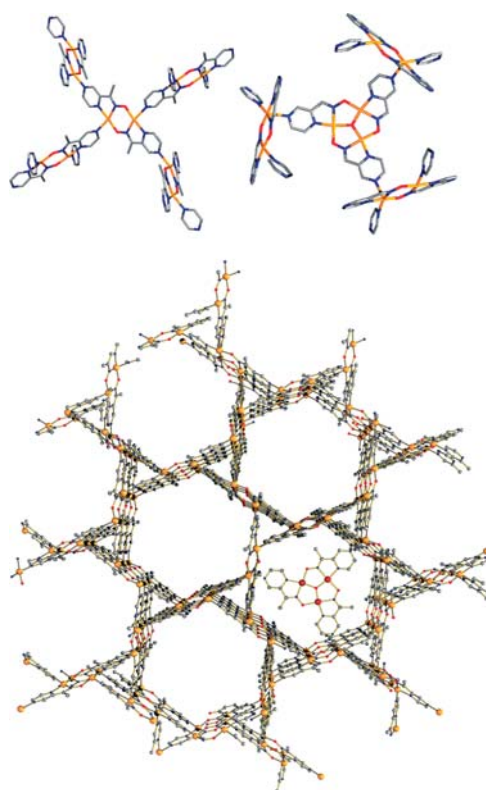


**Figure 3.** (Top) Plot of the network linked by means of the pyrazil groups of dinuclear subunits found for compound **4**. (Bottom) View along the *b* direction of the channels containing the triflate counteranions and solvent molecules.

atoms is achieved by coordination of one (pz)C(Me)NO<sup>−</sup> ligand, one bridging oxygen atom from the neighboring oximato group, and one pyrazinic nitrogen atom from the other dinuclear entity. This pattern of interactions generates a three-dimensional (3D) network of dimers (Figure 3). The structure is porous (the calculated density of the network is 0.8 g cm<sup>−3</sup>), exhibiting channels along the three axes of the structure.

Compound **5** is a surprising system that combines the topologies of the previous compounds: it consists of one 3D network of equivalent dimers (similar to compound **4**), a templated, built around equilateral triangular units. Interaction of the 3D network and the triangles is provided by the axial coordination of all of the pyrazil nitrogen atoms of the triangular units (Figure 4). In this case, the channels containing the Cu<sub>3</sub> units and the counteranions appear only in the *c* direction. The diameter of these hexagonal channels is 17.5 Å.

Susceptibility measurements performed between 2 and 300 K indicate strong antiferromagnetic coupling for compounds **1–5**. The  $\chi_M T$  product versus *T* for compounds **1–3** tends to the expected value for the  $S = 1/2$  ground state around 150 K (*J* values lie between  $-300$  and  $-500$  cm<sup>−1</sup>), and below this temperature, it decreases because of antisymmetric interactions in the equilateral triangles, derived from frustration effects. The  $\chi_M T$  product versus *T* for compound



**Figure 4.** (Top) Plot of the linkage by means of the pyrazil groups of dinuclear subunits and dinuclear–trinuclear interactions. (Bottom) View along the *c* direction of the channels containing the pillared trinuclear units and the BF<sub>4</sub><sup>−</sup> counteranions. Only one Cu<sub>3</sub> triangle has been depicted for clarity.

**4** quickly tends to zero, evidencing strong antiferromagnetic coupling with  $J = -504$  cm<sup>−1</sup>, as is usual in doubly bridged copper oximato systems.<sup>6</sup> Compound **5** behaves as the sum of the dinuclear plus trimer components. The axial view of the structure shows a Kagome-like network<sup>10</sup> built from dinuclear units, but the strong antiferromagnetic coupling in these dimeric subunits excludes network frustration effects.

In conclusion, it should be pointed out that the reported compounds are the first metallic complexes derived from the ligand (pz)C(Me)NOH and that the reported 3D compounds are unprecedented in metal oximato chemistry. We emphasize that we have shown how the linkage of the oximate ligands and the nuclearity or dimensionality of these systems can be tuned by the adequate design of the functionalized oximato ligand and control of the donor properties of the anions. A description of the full series of characterized complexes and their chemistry with other cations will be published in forthcoming papers.

**Acknowledgment.** This work was supported by CICYT Project CTQ2009-07264. A.E. is thankful for financial support from the Excellence in Research ICREA-Academia Award.

**Supporting Information Available:** Plots of the structure of **1**, views along the [100] and [001] directions for **4**, preliminary magnetic measurements for **1–5**, and 4 K electron paramagnetic resonance spectra for **1** and **5**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(10) Pati, S. K.; Rao, C. N. R. *Chem. Commun.* **2008**, 4683.



# Manganese(II) Trimeric Systems Derived from Pyridyldioximato Ligands: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Characterization

Albert Escuer,<sup>\*[a]</sup> Beatriz Cordero,<sup>[a]</sup> Xavier Solans,<sup>[b][†]</sup> Mercé Font-Bardia,<sup>[b]</sup> and Teresa Calvet<sup>[b]</sup>

**Keywords:** Manganese / Oximato ligands / Magnetic properties / Carboxylato bridges / Structural determination

Three new manganese compounds have been obtained by reaction of the 2,6-diacetylpyridine dioxime (dapdoH<sub>2</sub>) ligand with several Mn<sup>II</sup> salts. By using a variety of manganese(II) carboxylates, three Mn<sup>II</sup> derivatives with general formula [Mn<sub>3</sub>(RCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], where RCOO<sup>-</sup> = formate (**1**), acetate (**2**), and benzoate (**3**), were obtained. Structural analysis reveals chains of trinuclear units for **1** and isolated trinuclear molecules for **2**. Compound **1** provides an example

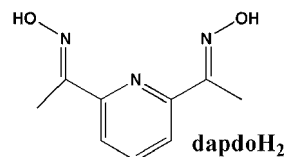
of a new topology for the [Mn<sub>3</sub>(RCOO)<sub>6</sub>(L)<sub>2</sub>] general formula. Magnetic susceptibility studies reveal topological ferrimagnetism for **1** and conventional antiferromagnetic response for **2** and **3**, with coupling constants of -3.1, -3.2, and -1.4 cm<sup>-1</sup> inside the trimeric units of **1**, **2**, and **3**, respectively.

(© Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2008)

## Introduction

Manganese chemistry is a field of coordination chemistry that has received continuous attention over the past decades. Its ability to provide stable compounds in several oxidation states, the redox transitions that easily take place between them, together with the relevant magnetic properties of the Mn<sup>III</sup> oxidation state are some of the reasons that have motivated this permanent research either in the field of bioinorganic modeling or in the search for high-spin clusters with single-molecule magnet (SMM) properties. One of the crucial components of this kind of work is the design of reactions with new ligands, which are able to improve the routes of synthesis or the properties of the resulting systems. R-2-pyridyl ketone oximes, in which R = H, Me, Ph, py, or *t*Bu, have been widely employed with excellent results by several authors with a variety of transition-metal ions in cluster chemistry.<sup>[1]</sup> Around 40 manganese/R-2-pyridyl ketoxime derivatives, with nuclearities ranging from mononuclear to Mn<sub>8</sub>,<sup>[2]</sup> Mn<sub>9</sub>,<sup>[3]</sup> Mn<sub>10</sub>,<sup>[4]</sup> or Mn<sub>12</sub>,<sup>[5]</sup> have been reported in the last few years. In contrast, the reactivity of 2,6-pyridyldioximato ligands and their ability to generate high-nuclearity clusters remains practically unexplored, in spite of their good coordination possibilities. 2,6-Diacetylpyridine dioxime (dapdoH<sub>2</sub>) acts

as a tridentate N-donor in its neutral form, but the two oximato arms in the dapdoH<sup>-</sup> or dapdo<sup>2-</sup> deprotonated forms are potentially useful to generate high-nuclearity systems with new topologies.



To date, only one Cu<sup>II</sup> dinuclear and one Fe<sup>II,III</sup> trinuclear system have been reported in addition to some mononuclear complexes.<sup>[6]</sup> However, very recently one Cr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> and some relevant hexa- and octanuclear Mn<sup>II,III</sup> derivatives have been obtained and studied.<sup>[7]</sup>

Following our previous work in this field, we have extended our research to the exploration of the reactivity of dapdoH<sub>2</sub> with a variety of carboxylates, obtaining the trinuclear Mn<sup>II</sup> derivatives [Mn<sub>3</sub>(RCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], in which R = formate (**1**), acetate (**2**), and benzoate (**3**). The synthesis, structure, and magnetic properties of the new compounds are described.

## Results and Discussion

### Description of the Structures

[Mn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**) can be described as chains of centrosymmetric trinuclear Mn<sup>2+</sup> subunits linked by double *anti-anti* formate bridges (Figure 1). The trinuclear subunits consist of a linear arrangement of three manganese atoms bridged by four carboxylato bridges and two

[a] Departament de Química Inorgànica and Institut de Nanociència i Nanotecnologia de la Universitat de Barcelona (IN2UB), Martí Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain  
Fax: +34-934907725  
E-mail: albert.escuer@qi.ub.es

[b] Departament de Mineralogia i Cristallografia, Universitat de Barcelona,  
Martí Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain

[†] Deceased



dapdoH<sub>2</sub> ligands acting as tridentate *N,N',N''*-donors on the terminal Mn(2) ions. The coordination polyhedron around Mn(2) is a very distorted octahedron because of the N(1)–Mn(2)–N(2) and N(2)–Mn(2)–N(3) bond angles with values of 70.03(8)° and 68.40(8)°, respectively. The remaining coordination sites are occupied by three oxygen atoms from three different carboxylates, giving a MnN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> environment.

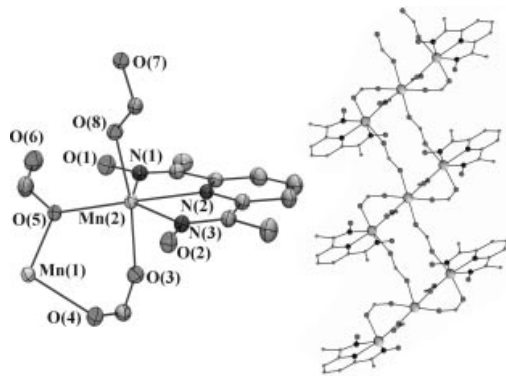


Figure 1. Left: labeled ORTEP plot (ellipsoid at 20% probability) for the asymmetric unit of [Mn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] (1). Right: ID arrangement of trinuclear subunits for 1.

The central Mn(1) atom shows a quite regular octahedral MnO<sub>6</sub> environment with four bridging formate ligands, which link Mn(1) with both Mn(2) atoms by means of double carboxylato bridges, and two *anti-anti* formate bridges which link it with Mn(2') from neighboring trinuclear units. This compound simultaneously exhibits three coordination modes for the formate ligand: *syn-syn* Mn(1)–O(4)–C(10)–O(3)–Mn(2) with a torsion angle Mn(1)–O(4)⋯O(3)–Mn(2) of 43.9°, monatomic μ<sub>2</sub>-O,O bridges Mn(1)–O(5)–Mn(2) with a bond angle of 112.83°, and *anti-anti* Mn(2)–O(7)–C(12)–O(8)–Mn(1') bridges with a torsion angle Mn(2)–O(8)⋯O(7)–Mn(1') of 5.2°. Mn(1)⋯Mn(2) distances inside the trimeric units are 3.659 Å, and intertrimer Mn(2)⋯Mn(1') distances across the *anti-anti* formate bridges are 6.108 Å.

The hydrogen atoms of the protonated oximato groups provide intramolecular hydrogen bonds: O(1)–H(1)⋯O(6) involves the noncoordinated O(6) atom from one of the formate ligands, whereas O(2)–H(2)⋯O(7) relates the second oximato with the *anti-anti* formate ligand. No short interchain hydrogen bonds were found.

[Mn<sub>3</sub>(MeCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)] (2) can be described as a centrosymmetric linear trinuclear system in which the two dapdoH<sub>2</sub> ligands act as tridentate *N,N',N''*-donors to the terminal Mn(2) atoms, whereas the six acetate ligands bridge them to the central Mn(1) atom (Figure 2).

The N(1)–Mn(2)–N(2) and N(2)–Mn(2)–N(3) bond angles show values of 66.73(7)° and 69.04(8)°, allowing heptacoordination around Mn(2). The remaining coordination sites are occupied by one bidentate acetate ligand with an O(5)–Mn(2)–O(6) bond angle of 56.10(7)° and O(1) and O(4) atoms from two different acetate groups, giving a MnN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> environment. The polyhedron around Mn(2) can

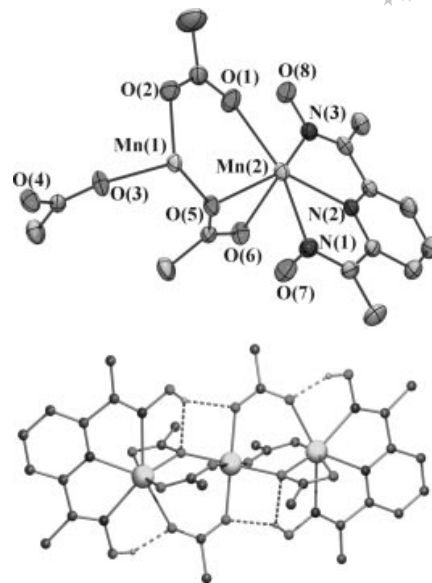


Figure 2. Top: labeled ORTEP plot (ellipsoid at 20% probability) for the asymmetric unit of [Mn<sub>3</sub>(MeCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2). Bottom: a view of trinuclear compound 2. Dashed lines show the intramolecular hydrogen bonds.

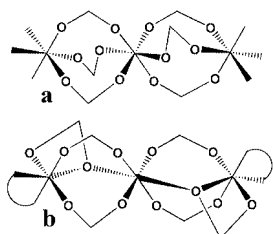
be described as a distorted pentagonal bipyramid with O(4') and O(6) in the axial positions.

In contrast, Mn(1) exhibits a quite regular octahedral MnO<sub>6</sub> environment with the six coordination sites occupied by six oxygen atoms from the six acetate bridging ligands. Two of the acetates act as *syn-syn* bridges between each Mn(2) and Mn(1), whereas the third acetate exhibits the μ<sub>2</sub>-O,O,O' coordination mode with a Mn(1)–O(5)–Mn(2) bond angle of 111.70(8)°. Mn(1)⋯Mn(2) intertrimer distances are 3.603 Å.

The hydrogen atoms of the protonated oximato groups give a set of intramolecular hydrogen bonds that involve two carboxylates: one of the oximato groups interacts by means of O(7)–H(7o)⋯O(5) and O(7)–H(7o)⋯O(2) hydrogen bonds, and the second oximate group provides the O(8)–H(8o)⋯O(1) interaction. No short intermolecular hydrogen bonds have been observed.

There are a limited number of linear Mn<sup>II</sup><sub>3</sub> compounds with six bridging carboxylates that can be classified into two general types: in one of them, with general formula [Mn<sub>3</sub>(RCOO)<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>] (L = monodentate donor), all the carboxylato ligands are coordinated in the *syn-syn* mode, giving a triple bridge between the central and external manganese atoms (Scheme 1a).<sup>[8]</sup> The second type, with general formula [Mn<sub>3</sub>(RCOO)<sub>6</sub>(LL)<sub>2</sub>] (LL = bidentate ligand), is quite similar with the central manganese atom coordinated to six carboxylato ligands, whereas the coordination sphere of the terminal Mn<sup>II</sup> atoms has two coordination sites occupied by the bidentate LL ligand and reaches hexacoordination by means of two *syn-syn* carboxylato bridges and one μ<sub>2</sub>-carboxylato-O,O,O' ligand (Scheme 1b).<sup>[2b,9,10]</sup> In our case, the use of the tridentate planar dapdoH<sub>2</sub> ligand yields the second type of carboxylato arrangement for 2 (Scheme 1b). However, in this case the terminal manganese

atoms are heptacoordinated with a coordination polyhedron close to a pentagonal bipyramid, giving the first example of the general formula  $[\text{Mn}_3(\text{RCOO})_6(\text{LLL})_2]$  (LLL = tridentate ligand). Compound **1** has the same general formula but exhibits a new topology, in which two of the carboxylato ligands act as *anti-anti* bridges between the trinuclear units, giving a 1D  $[\text{Mn}_3]_n$  system.



Scheme 1. Typical  $\{\text{Mn}_3(\text{RCOO})_6\}$  cores.

### Magnetic Measurements

Solid-state susceptibility measurements, performed on powdered samples in the 300–2 K range indicate an overall intramolecular antiferromagnetic behavior for **2** and **3**. The  $\chi_M T$  values at room temperature for compounds **2** and **3** are 13.04 and 13.40  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ , decreasing continuously to 4.31 and 4.54  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ , respectively, on cooling down to 2 K (Figure 3). From analytical data, the  $\chi_M T$  values and the overall shape of the susceptibility plots, we assume that benzoato derivative **3** has a manganese arrangement similar to that of **2**. Room-temperature values for both compounds are slightly lower than that expected for three isolated  $\text{Mn}^{\text{II}}$  atoms (13.125  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  assuming  $g = 2.00$ ), whereas the low-temperature value agrees with one  $S = 5/2$  ground state. Fitting of the experimental data was performed by using the conventional analytical equation derived from the Hamiltonian.

$$H = -J_1(S_1S_2 + S_2S_3) - J_2(S_1S_3)$$

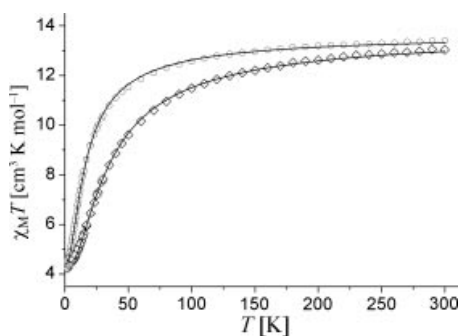


Figure 3. Plot of  $\chi_M T$  vs.  $T$  for compounds **2** (diamonds) and **3** (circles). The solid lines represent the best theoretical fit (see text).

Best fit parameters were  $J_1 = -3.2(1) \text{ cm}^{-1}$  for **2** and  $-1.4(1) \text{ cm}^{-1}$  for **3**, negligible  $J_2$  values less than  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$ , and  $g = 2.050(1)$  and  $2.041(1)$  for **2** and **3**, respectively.

Magnetization experiments performed at 2 K show that the plots with a Brillouin-like shape, which are similar to a curve for five electrons, confirm the  $S = 5/2$  ground state for **2** and **3** (Figure 4). The high field deviation of the plot

for **3** is consistent with the lower  $J$  value which allows mixing with the closer excited  $S = 7/2$  level under high external fields.

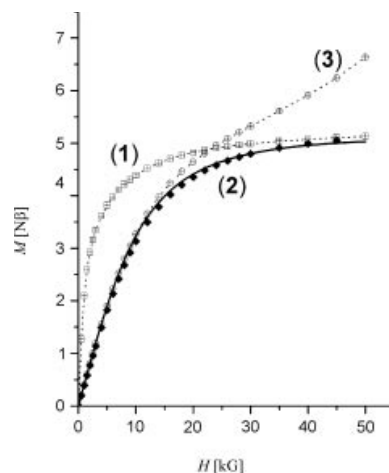


Figure 4. Molar magnetization vs. external field for compounds **1**–**3**. Dotted lines are eye guides. The solid line corresponds to the Brillouin plot for an isolated  $S = 5/2$  spin and  $g = 2.05$ .

$J_1$  values found for compounds **2** and **3** are in full agreement with previously reported  $[\text{Mn}_3(\text{RCOO})_6(\text{LL})_2]$  systems with the same topology (Scheme 1b), for which  $J$  values lying in the range  $-1.2/-5.6 \text{ cm}^{-1}$  have been found. As can be seen in Table 1, any correlation can be deduced from the structural data involving the  $\mu_2\text{-O, O, O}'$  carboxylato ligand and the  $J$  coupling constant.

Table 1. Selected structural and magnetic data for  $[\text{Mn}_3(\text{RCOO})_6(\text{LL})_2]$  trinuclear systems with topology as in Scheme 1b. O and O' refer to the two oxygen atoms of the bridging  $\mu_2\text{-O, O, O}'$  carboxylato ligands.

Compound (LL <sup>[a]</sup> )	Mn–O–Mn	Mn–O' [Å]	$J_1$	Ref.
$[\text{Mn}_3(\text{BzO})_6(2\text{-bzpy})_2]$	106.31°	2.250	–2.7	[2b]
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{bpy})_2]$	112.12°	2.606	–4.4	[10a]
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{AcO})_2]$	113.05°	2.203	–5.6	[10b]
$[\text{Mn}_3(\text{ClCH}_2\text{COO})_6(\text{bpy})_2]$	112.12°	2.611	–3.8	[10d]
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{mim})_2]$	110.60°	2.341	–1.2	[10e]
$[\text{Mn}_3(\text{AcO})_6(\text{dapdoH}_2)_2]$	111.70°	2.402	–3.2	this work

[a] 2-bzpy = phenyl-2-pyridyl ketone; bpy = 2,2'-bipyridyl; mim = 1-methylimidazol-2-ylmethanone.

Compound **1** exhibits a similar high-temperature response, but in contrast to the above measurements, the low-temperature behavior is clearly different. The  $\chi_M T$  value at room temperature for compound **1** is 13.10  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ , decreasing continuously down to 6.30  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  on cooling to 12 K. Below this well-defined minimum, the  $\chi_M T$  value quickly increases up to a value of 31.45  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  at 2 K (Figure 5). Magnetization measurements performed at 2 K show a magnetization plot that is similar to a curve for five electrons of a trinuclear unit with a non-Brillouin shape, which is in agreement with the ferromagnetic response of this compound at low temperature (Figure 4). The structural and magnetic data indicates a high-temperature behavior similar to that of the trinuclear compounds **2** and **3**, whereas at low temperatures, the intertrimer *anti-anti*

formato bridges seem to induce weak ferromagnetic interactions. The absence of decay in  $\chi_M T$  even at 2 K indicates that the chains are very well isolated and interchain interactions become negligible.

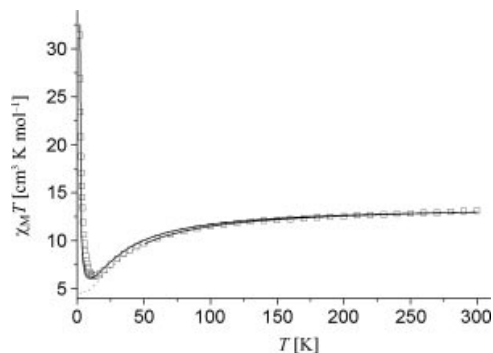
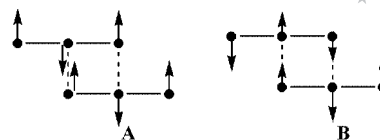


Figure 5. Plot of  $\chi_M T$  vs.  $T$  for compound **1**. The solid lines represent the best theoretical fits between room temperature and 2 K (taking into account intertrimer interactions) and as isolated trinuclear units between room temperature and 50 K, the dotted line being the calculated values below 50 K for the latest data.

Because of the shape of the  $\chi_M T$  plot, the fit of the experimental data was performed by assuming that the interactions inside the trinuclear unit are much greater than the ones induced by the *anti-anti* formato bridges, which are only operative at temperatures below the minimum of  $\chi_M T$ . Fitting of the  $\chi_M T$  plot as a trinuclear unit and discarding the low-temperature data (300–50 K range) gives as a best fit  $J_1 = -3.15(4) \text{ cm}^{-1}$ , a negligible  $J_2$  value lower than  $-0.1 \text{ cm}^{-1}$ , and  $g = 2.048(2)$ .

A second fit, as a rough approach to the low-temperature interactions, was performed by assuming the interaction along the chain to be a  $zJ'$  perturbation ( $z = 2$  neighbors). Fitting the experimental data under these conditions gives as the best result the reasonable values  $J_1 = -3.0(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.04(1)$ , and  $zJ' = +1.7(1)$ . These values are consistent for  $J_1$  and  $g$ . However, the intertrimer interaction, despite its positive sign that seems in good agreement with the increase in  $\chi_M T$  below 12 K, should be carefully analyzed.

Single carboxylato bridges give typically weak interactions, mainly in the *syn-anti* or *anti-anti* coordination modes. To date, some scarce *anti-anti* formato bridges have been reported, and in all cases, very weak or negligible anti-ferromagnetic coupling has been found.<sup>[11]</sup> In our case, the low-temperature ferromagnetic interactions can be analyzed by means of the coupling scheme (Scheme 2). If we assume that intertrimer interactions promoted by the formato bridges are ferromagnetic in nature and weaker than the  $J_1$  intratrimer interactions (Scheme 2A), then the total spin of the system tends to zero because all the spins become anti-parallel, whereas if the interactions promoted by the formato bridges are antiferromagnetic, although the spins related to the *anti-anti* formato bridges cancel one another, the spin of the nonbridged manganese atoms remains parallel. Both susceptibility and magnetization experiments indicate a  $S = 5/2$  ground state; therefore, coupling Scheme 2B should be assumed as correct.



Scheme 2. Ferromagnetic (A) and antiferromagnetic (B) *anti-anti* formato interaction scheme for the chain of trinuclear subunits in compound **1**.

This implies that the interaction mediated by the formato bridges is, as usual, weakly antiferromagnetic, and the increase in  $\chi_M T$  below 12 K is due to a topologic ferrimagnetism. The positive sign of  $zJ'$  is only a mathematical artifact and is not directly related to the formato bridge.

## Conclusions

We have reported the reactivity of the dapdoH<sub>2</sub> ligand with Mn<sup>II</sup> carboxylates and the general trend of the stabilization of the divalent oxidation state even in moderately basic medium. The reported compounds **1–3** have the same general formula [Mn(RCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], but for the first time heptacoordination on the terminal manganese atoms has been found for the case of the acetato derivative, whereas a new structural topology has been found for the chain of trimers derived from the formato ligand.

## Experimental Section

**General Remarks:** Magnetic susceptibility measurements were carried out on polycrystalline samples with a Quantum Design susceptometer working in the range 2–300 K under magnetic fields of 0.3 T and remeasured under a field of 0.03 T in the 20–2 K range. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal tables. Infrared spectra (4000–400 cm<sup>-1</sup>) were recorded from KBr pellets.

**Synthetic Aspects:** Reactions of dapdoH<sub>2</sub> in methanol with several manganese carboxylates were carried out under neutral and mildly basic conditions by addition of Et<sub>3</sub>N. In contrast with other pyridylmonoximes, the solutions were not oxidized under ambient conditions, yielding in all cases yellow derivatives of Mn<sup>2+</sup>. Even when manganese(III) acetate was used as a starting reagent and its mixture with the ligand was layered with ether, the resulting dark solutions yielded yellow crystals of **2** in a few days, after progressive discoloration of the solution. In very strong basic media, the manganese/carboxylate solutions changed to dark brown, but well-defined compounds have not been isolated. Consequently, the following experimental procedure for the synthesis of compounds **1–3** is described without addition of basic medium.

**[Mn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (1):** The complete synthesis was carried out under N<sub>2</sub> because of the presence of small quantities of brown impurities in the aerobic synthesis. Mn(HCOO)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (163 mg, 1 mmol) and L (193 mg, 1 mmol) were dissolved in MeOH (20 mL). Upon layering the resulting yellow solution with diethyl ether, well-formed yellow crystals of compound **1** were obtained in two days in a 20% yield. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Mn<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (821.34): calcd. C 35.10, H 3.44, N 10.23; found C 35.0, H 3.4, N 10.4. IR:  $\tilde{\nu} = 2819$  (m), 1591 (s), 1354 (s), 1046 (m), 768 (m) cm<sup>-1</sup>.

**[Mn<sub>3</sub>(MeCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2):** Mn(AcO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (245 mg, 1 mmol) dissolved in MeOH (10 mL) was mixed with a solution of



L (193 mg, 1 mmol) in methanol (10 mL). Upon layering the resulting yellowish solution with diethyl ether, large yellow prismatic crystals of compound **2** were obtained in three days in 40% yield. C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>Mn<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (905.50): calcd. C 39.79, H 4.45, N 9.28; found C 39.6, H 4.3, N 9.4. IR:  $\tilde{\nu}$  = 3422 (s), 1588 (s), 1419 (s), 1020 (m), 811 (m), 690 (m) cm<sup>-1</sup>.

[Mn<sub>3</sub>(BzCOO)<sub>6</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**3**): Mn(BzO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (333 mg, 1 mmol) dissolved in MeOH (5 mL) was mixed with a solution of L (193 mg, 1 mmol) in methanol (10 mL). Upon layering the resulting yellowish solution with diethyl ether, yellow microcrystalline compound **3** was obtained in 30% yield. C<sub>60</sub>H<sub>52</sub>Mn<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (1277.90): calcd. C

56.39, H 4.10, N 6.58; found C 56.0, H 4.0, N 6.5. IR:  $\tilde{\nu}$  = 3397 (s), 1603 (s), 1404 (s), 1028 (m), 714 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Crystallography:** Prismatic crystals were selected and mounted on a MAR345 diffractometer with an image plate detector for **1** and an Enraf–Nonius CAD4 four-circle diffractometer for **2**. The structure was solved by direct methods with the SHELXS computer program<sup>[12]</sup> and refined by full-matrix least-squares methods with SHELXL97.<sup>[13]</sup> The function minimized was  $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$ , where  $w = [\sigma^2(I) + (0.0507P)^2 + 0.2307P]^{-1}$  for (**1**),  $w = [\sigma^2(I) + (0.0554P)^2 + 0.1782P]^{-1}$  for (**2**), and  $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$ .  $f$ ,  $f'$ , and  $f''$  were taken from the International Tables of X-ray Crystallography.<sup>[14]</sup> For compound **1**, all H atoms were computed and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2-times the equivalent temperature factor of the atoms which are linked; for compound **2**, five H atoms were located from a difference synthesis and refined with an overall isotropic temperature factor, and 15 H atoms were computed and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2-times the equivalent temperature factor of the atoms which are linked. Details of the data collection and refinement and bond parameters are summarized in Tables 2, 3, and 4.

CCDC-688263 (**1**) and -688264 (**2**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif).

Table 2. Parameters for data collection and structure refinement for compounds **1** and **2**.

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>
Formula	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub>
<i>M</i>	821.34	905.50
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 1
Crystal system	monoclinic	triclinic
<i>a</i> [Å]	7.775(5)	8.058(3)
<i>b</i> [Å]	20.688(10)	9.922(9)
<i>c</i> [Å]	10.602(4)	13.491(6)
$\alpha$ [°]	90	106.60(5)
$\beta$ [°]	108.28(3)	95.61(3)
$\gamma$ [°]	90	106.13(5)
<i>U</i> [Å <sup>3</sup> ]	1619.3(14)	974.4(11)
<i>Z</i>	2	1
<i>T</i> [K]	293(2)	293(2)
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.685	1.543
<i>F</i> (000)	834	465
$\mu$ (Mo- <i>K</i> $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.234	1.033
Measured reflections	3746	5651
Unique reflections	3746	5650
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.048	0.036
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	3746	4567
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	2.76 to 31.02	2.3 to 30.0
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0412	0.0363
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.1001	0.1019
No. variables	233	283
$\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min}$ [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.434/0.544	-0.35/0.61

Table 3. Selected interatomic distances for compounds **1** and **2**.

Compound <b>1</b>	[Å]	Compound <b>2</b>	[Å]
Mn(1)–O(4)	2.161(2)	Mn(1)–O(2)	2.150(3)
Mn(1)–O(5)	2.202(2)	Mn(1)–O(3)	2.199(3)
Mn(1)–O(7b)	2.176(2)	Mn(1)–O(5)	2.161(2)
Mn(2)–O(3)	2.105(2)	Mn(2)–O(1)	2.375(3)
Mn(2)–O(5)	2.190(2)	Mn(2)–O(5)	2.193(2)
Mn(2)–O(8)	2.119(2)	Mn(2)–O(6)	2.402(3)
Mn(2)–N(1)	2.271(2)	Mn(2)–N(1)	2.474(3)
Mn(2)–N(2)	2.247(2)	Mn(2)–N(2)	2.298(3)
Mn(2)–N(3)	2.387(2)	Mn(2)–N(3)	2.288(3)
		Mn(2)–O(4a)	2.090(2)
O(1)–N(1)	1.383(3)	O(7)–N(1)	1.390(3)
N(1)–C(2)	1.272(4)	N(1)–C(8)	1.283(3)
O(2)–N(3)	1.375(3)	O(8)–N(3)	1.390(3)
N(3)–C(8)	1.279(3)	N(3)–C(14)	1.282(3)
O(3)–C(10)	1.244(4)	O(1)–C(1)	1.241(3)
O(4)–C(10)	1.230(3)	O(2)–C(1)	1.248(3)
O(5)–C(11)	1.259(4)	O(3)–C(3)	1.248(3)
O(6)–C(11)	1.225(4)	O(4)–C(3)	1.256(2)
O(7)–C(12)	1.260(3)	O(5)–C(5)	1.269(2)
O(8)–C(12)	1.221(3)	O(6)–C(5)	1.237(2)

Table 4. Selected bond angles for compounds **1** and **2**.

Compound <b>1</b>	[°]	Compound <b>2</b>	[°]
O(5)–Mn(1)–O(4)	90.07(7)	O(2)–Mn(1)–O(3)	87.51(8)
O(5)–Mn(1)–O(4a)	89.93(7)	O(2)–Mn(1)–O(5)	94.87(8)
O(5)–Mn(1)–O(5a)	180	O(2)–Mn(1)–O(2a)	180
O(5)–Mn(1)–O(7b)	90.93(7)	O(2)–Mn(1)–O(3a)	92.49(8)
O(5)–Mn(1)–O(7c)	89.07(7)	O(2)–Mn(1)–O(5a)	85.13(8)
O(4)–Mn(1)–O(4a)	180	O(3)–Mn(1)–O(5)	91.72(7)
O(4)–Mn(1)–O(7b)	90.88(7)	O(3)–Mn(1)–O(3a)	180
O(4)–Mn(1)–O(7c)	89.12(7)	O(3)–Mn(1)–O(5a)	88.29(7)
O(7b)–Mn(1)–O(7c)	180	O(5)–Mn(1)–O(5a)	180
O(3)–Mn(2)–O(5)	86.26(8)	O(1)–Mn(2)–O(5)	80.69(7)
O(3)–Mn(2)–O(8)	165.54(8)	O(1)–Mn(2)–O(6)	99.58(7)
O(3)–Mn(2)–N(1)	93.62(8)	O(1)–Mn(2)–N(1)	151.32(8)
O(3)–Mn(2)–N(2)	89.60(8)	O(1)–Mn(2)–N(2)	141.43(8)
O(3)–Mn(2)–N(3)	88.41(9)	O(1)–Mn(2)–N(3)	72.67(8)
O(5)–Mn(2)–O(8)	84.35(8)	O(1)–Mn(2)–O(4a)	86.12(8)
O(5)–Mn(2)–N(1)	100.70(8)	O(5)–Mn(2)–O(6)	56.10(7)
N(1)–Mn(2)–N(2)	70.03(8)	O(5)–Mn(2)–N(1)	77.95(7)
N(1)–Mn(2)–N(3)	138.36(8)	O(5)–Mn(2)–N(2)	131.79(7)
N(2)–Mn(2)–N(3)	68.40(8)	O(5)–Mn(2)–N(3)	135.77(8)
O(5)–Mn(2)–N(2)	169.61(7)	O(5)–Mn(2)–O(4a)	112.52(7)
O(5)–Mn(2)–N(3)	120.93(7)	O(6)–Mn(2)–N(1)	84.12(8)
O(8)–Mn(2)–N(1)	98.90(8)	O(6)–Mn(2)–N(2)	87.61(7)
O(8)–Mn(2)–N(2)	101.42(8)	O(6)–Mn(2)–N(3)	93.98(8)
O(8)–Mn(2)–N(3)	87.02(7)	O(6)–Mn(2)–O(4a)	165.58(8)
		N(1)–Mn(2)–N(2)	66.73(7)
Mn(1)–O(5)–Mn(2)	112.83(8)	N(1)–Mn(2)–N(3)	135.77(8)
Mn(2)–N(1)–O(1)	125.2(2)	N(1)–Mn(2)–O(4a)	84.64(8)
Mn(2)–N(3)–O(2)	128.6(1)	N(2)–Mn(2)–N(3)	69.04(8)
O(3)–C(10)–O(4)	127.9(3)	N(2)–Mn(2)–O(4a)	96.20(8)
O(5)–C(11)–O(6)	127.6(3)	N(3)–Mn(2)–O(4a)	100.37(8)
O(7)–C(12)–O(8)	126.4(2)		
		Mn(1)–O(5)–Mn(2)	111.70(8)
		Mn(2)–N(1)–O(7)	127.1(1)
		Mn(2)–N(3)–O(8)	122.2(1)
		O(1)–C(1)–O(2)	125.4(2)
		O(3)–C(3)–O(4)	124.4(2)
		O(5)–C(5)–O(6)	119.8(2)



## Acknowledgments

A. E. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Spain), project CTQ2006-01759 for financial support of this research.

- [1] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2006**, *25*, 134–194.
- [2] a) C. J. Milios, E. Kefallonti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, N. Lalioti, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Chem. Commun.* **2003**, 819–821; b) C. J. Milios, T. C. Stamatatos, P. Kyritsis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2885–2901.
- [3] O. Roubeau, L. Lecren, Y. G. Li, X. F. Le Goff, R. Clerac, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 314–318.
- [4] C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Escuer, C. J. Milios, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 61–68.
- [5] C. Dendrinou-Samara, C. M. Zaleski, A. Evagorou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, D. P. Kessissiglou, *Chem. Commun.* **2003**, 2668–2669.
- [6] a) I. Vasilevsky, R. E. Stenpkamp, E. C. Lingafelter, N. J. Rose, *J. Coord. Chem.* **1988**, *19*, 171–187; b) B. C. Unni Nair, J. E. Sheats, R. Poteciello, D. Van Engen, V. Petrouleas, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1582–1587; c) R. E. Marsh, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 572–573; d) C. W. Glynn, M. M. Turnbull, *Trans. Met. Chem.* **2002**, *27*, 822–831.
- [7] a) S. Khanra, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Dalton Trans.* **2007**, 4675–4680; b) T. C. Stamatatos, B. S. Luisi, B. Moulton, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1134–1144.
- [8] a) K. Hübner, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, R. Bohra, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 515–517; b) K. Tsuneyoshi, H. Kobayashi, H. Miyamae, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1993**, *49*, 233–236; c) D. MasPOCH, J. Gómez-Segura, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira, J. Tejada, J. Veciana, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6936–6938; d) X. H. Bu, M. L. Tong, Y. B. Xie, J. R. Li, H. C. Chang, S. Kitagawa, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9837–9846.
- [9] a) E. V. Amel'chenkova, T. O. Denisova, S. E. Nefedov, *Mendeleev Commun.* **2004**, *14*, 103–104; b) C. E. Anson, R. Langer, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3967–3973; c) B. Kang, M. Kim, J. Lee, Y. Do, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6721–6727.
- [10] a) S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J. J. Gireld, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666–2671; b) R. A. Reynolds III, W. R. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1232–1241; c) B. H. Ye, X. M. Chen, F. Xue, L. N. Ji, T. C. W. Mak, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 1–8; d) G. Fernández, M. Corbella, J. Mahia, M. A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2502–2510; e) M. Kloskowski, D. Pursche, R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, M. Läge, A. Hammerschmidt, T. Glaser, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 106–112.
- [11] a) M. Viertelhaus, H. Henke, C. E. Anson, A. K. Powell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2283–2289; b) Z. Wang, B. Zhang, T. Otsuka, K. Inoue, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Dalton Trans.* **2004**, 2209–2216; c) X. Y. Wang, H. Y. Wei, Z. M. Wang, Z. D. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 572–583; d) Z. Wang, B. Zhang, K. Inoue, H. Fujiwara, T. Otsuka, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 437–445.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXS*, A Computer Program for Determination of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELX97*, A Computer Program for Determination of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] *International Tables of X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, UK, **1974**, vol. IV, pp. 99–100, 149.

Received: May 30, 2008

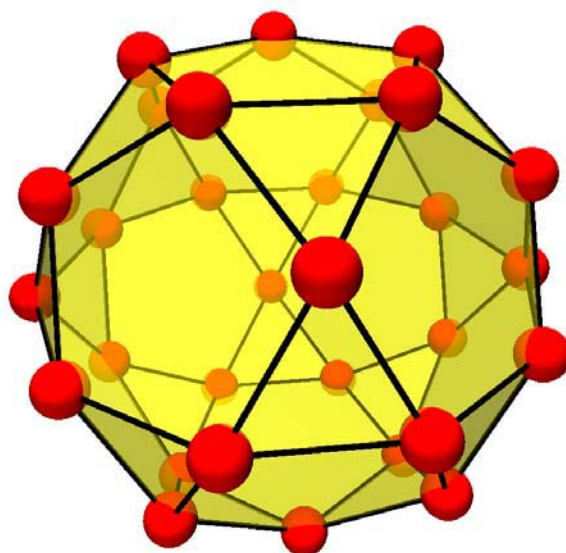
Published Online: October 10, 2008

This article is published as part of the *Dalton Transactions* themed issue entitled:

# Molecular Magnets

Guest Editor Euan Brechin  
University of Edinburgh, UK

Published in [issue 20, 2010](#) of *Dalton Transactions*



*Image reproduced with permission of Jürgen Schnack*

Articles in the issue include:

## PERSPECTIVES:

[Magnetic quantum tunneling: insights from simple molecule-based magnets](#)

Stephen Hill, Saiti Datta, Junjie Liu, Ross Inglis, Constantinos J. Milios, Patrick L. Feng, John J. Henderson, Enrique del Barco, Euan K. Brechin and David N. Hendrickson, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/c002750b

[Effects of frustration on magnetic molecules: a survey from Olivier Kahn until today](#)

Jürgen Schnack, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/b925358k

## COMMUNICATIONS:

[Pressure effect on the three-dimensional charge-transfer ferromagnet \[Ru<sub>2</sub>\(m-FPhCO<sub>2</sub>\)<sub>4</sub>\]<sub>2</sub>\(BTDA-TCNQ\)\]](#)

Natsuko Motokawa, Hitoshi Miyasaka and Masahiro Yamashita, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/b925685g

[Slow magnetic relaxation in a 3D network of cobalt\(II\) citrate cubanes](#)

Kyle W. Galloway, Marc Schmidtman, Javier Sanchez-Benitez, Konstantin V. Kamenev, Wolfgang Wernsdorfer and Mark Murrie, *Dalton Trans.*, 2010, DOI: 10.1039/b924803j

Visit the *Dalton Transactions* website for more cutting-edge inorganic and organometallic research  
[www.rsc.org/dalton](http://www.rsc.org/dalton)

# Manganese clusters derived from a 2,6-diacetylpyridine dioximato ligand: structure and magnetic study†

Albert Escuer,<sup>\*a</sup> Beatriz Cordero,<sup>a</sup> Mercé Font-Bardia,<sup>b</sup> Teresa Calvet,<sup>b</sup> Olivier Roubeau,<sup>c</sup> Simon J. Teat,<sup>d</sup> Serena Fedi<sup>e</sup> and Fabrizia Fabrizi de Biani<sup>e</sup>

Received 27th November 2009, Accepted 4th February 2010

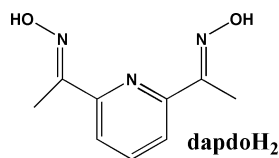
First published as an Advance Article on the web 8th March 2010

DOI: 10.1039/b924977j

Reactions of 2,6-diacetylpyridine dioxime (dapdoH<sub>2</sub>) with Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Mn(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> under a variety of conditions or co-ligands yield compounds with the formula [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>(dapdo)<sub>2</sub>(dapdoH)<sub>4</sub>](X)<sub>2</sub> in which X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**1**) or SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub><sup>-</sup> (**2**), [Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(dapdo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (**3**) and [Mn(dapdoH<sub>2</sub>)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**). Compounds **1**, **3** and **4** were structurally characterized and equivalent structures for **1** and **2** were inferred from spectroscopic and analytical results. Compounds **1** and **2** consist of hexanuclear Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>Mn<sub>4</sub><sup>III</sup> complexes whereas **3** consists of an octanuclear Mn<sub>6</sub><sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup> cluster in which the manganese atoms exhibit a rare bicapped elongated octahedral topology. Compound **4** consists of a 1D system bridged by double end-on azido ligands. Variable temperature magnetic studies were performed between 2–300 K, confirming the ground state *S* = 5 for **1** and **2**, *S* = 0 for **3** and ferromagnetic response for **4**.

## Introduction

The magnetic and electronic properties of manganese clusters are a continuously growing research area because of the variety of oxidation states, nuclearity and magnetic phenomena that they present, having application in a variety of research fields such as the modelization of active centres of biological systems<sup>1</sup> or exploration of quantum phenomena in clusters with SMM behaviour.<sup>2</sup>



Synthesis of clusters with improved magnetic properties or new topologies requires the rational exploration of new ligands. In the literature there are many examples of the successful application of 2-pyridyl(R)-oximato ligands (R = various) in the synthesis of transition metal clusters with a wide range of nuclearities and magnetic responses.<sup>3</sup> High nuclearity systems such as Ni<sub>7</sub>,<sup>4</sup> Ni<sub>9</sub>,<sup>5</sup> Ni<sub>10</sub>,<sup>6</sup> Ni<sub>12</sub> or Ni<sub>14</sub>,<sup>7</sup> Fe<sub>12</sub>,<sup>8</sup> and Mn<sub>8</sub>,<sup>9</sup> Mn<sub>9</sub>,<sup>10</sup> Mn<sub>10</sub>,<sup>11</sup> and Mn<sub>12</sub>,<sup>12</sup> exhibiting in some cases SMM behaviour,<sup>9,12</sup> have been reported in recent years. In light of the good results obtained with the

2-pyridyl-oximato ligands, an interesting way to try to increase the nuclearity of the resulting compounds could be the use of the poorly explored 2,6-pyridyl dioximato family of linkers 2,6-pyridine dioxime (pdoH<sub>2</sub>), pyridine-2,6-diamidoxime (pdamoH<sub>2</sub>) or the well known 2,6-diacetylpyridine dioxime (dapdoH<sub>2</sub>) ligands which contain two potential bridging oximato arms.

However, the expected ability of these kind of LH<sub>2</sub> ligands contrasts with the majority of the reported compounds, which are mononuclear complexes. The most common structures consist of one or two neutral dioximato ligands coordinated to the corresponding cation by means of the three nitrogen atoms. When two ligands coordinate to the metal, they cover the six sites of the octahedral environment (for M = Cu,<sup>13</sup> Ni,<sup>14</sup> Co,<sup>15</sup> Fe,<sup>16</sup> Mn<sup>13a</sup>). On the other hand, if only one N-tridentate dioximato ligand links to the metal centre, then a variable number of anions or solvent molecules complete the remaining positions of the coordination sphere (for M = Cu<sup>2+</sup>,<sup>17</sup> Zn<sup>2+</sup>,<sup>17a</sup> In<sup>3+</sup>,<sup>18</sup> Ru<sup>2+</sup>,<sup>19</sup>). Furthermore, some of these coordinated anions may also bind neighbouring centres giving as a result 1D systems (e.g.: [Cu(pdamoH<sub>2</sub>)(μ-SO<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> and [Mn(dapdoH<sub>2</sub>)(μ-Cl)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>)<sup>14b,20</sup> or discrete trinuclear systems, [Mn<sub>3</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(R-COO)<sub>6</sub>] (R = H, Me, Ph).<sup>21</sup>

Nevertheless, the existence of some polynuclear clusters generated after deprotonation of dapdoH<sub>2</sub> in which the anionic dapdoH<sup>-</sup> or dapdo<sup>2-</sup> ligands promote oximato bridges between paramagnetic centres, should be emphasized. This small group of compounds includes a Cu<sup>2+</sup> dinuclear system containing a double oximato bridge with the formula [Cu<sub>2</sub>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,<sup>22</sup> a mixed valence trinuclear Fe system in which one {Fe<sup>II</sup>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} subunit links two Fe<sup>3+</sup> cations described as [Fe<sup>II</sup>(dapdoH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Fe<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O],<sup>16</sup> a heterometallic copper–chromium compound in which {Cu(dapdo)} subunits bind chromium triazacyclononane groups,<sup>23</sup> a family of Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>4</sub> hexanuclear anionic species expressed as [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(MeO)<sub>2</sub>(dapdo)<sub>2</sub>(dapdoH)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>,<sup>24</sup> one mixed valence [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(MeO)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dapdo)<sub>2</sub>(dapdoH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>24a</sup> complex and finally an heterometallic Mn/Gd trinuclear system.<sup>25</sup> The first

<sup>a</sup>Departament de Química Inorgànica and Institut de Nanociència i Nanotecnologia de la Universitat de Barcelona (IN<sup>2</sup>UB), Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain. E-mail: albert.escuer@qi.ub.es; Fax: +34 93490 7725

<sup>b</sup>Departament de Mineralogia i Cristal·lografia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, Pl., San Francisco s/n, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>d</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Lab., 1 Cyclotron road, Berkeley, CA-94720, USA

<sup>e</sup>Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena, Via A. De Gasperi, 2, I-53100 Siena, Italy

† CCDC reference numbers 755918–755920. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b924977j

Ni<sup>2+</sup> polynuclear derivatives with a variety of nuclearities and topologies have been recently reported by our group highlighting that dapdo<sup>2-</sup> is prone to stabilize the square planar environment around the nickel cations.<sup>26</sup>

Following our work in the field of metal–oximate clusters we would like to introduce in this work the synthesis of two new hexanuclear mixed-valence systems with the formula [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>(dapdo)<sub>2</sub>(dapdoH)<sub>4</sub>](X)<sub>2</sub>·solvent, in which X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**1**) or CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**2**), closely related to the recently reported compounds with ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> or [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anions,<sup>24</sup> one octanuclear mixed-valence cluster with formula [Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(dapdo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (**3**) and one 1D system with end-on azido bridges formulated as [Mn(dapdoH<sub>2</sub>)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**) which joins the reduced family of 1D manganese systems with exclusively end-on azido bridges.<sup>27</sup> Syntheses, structures and magnetic behaviour of these compounds are described in the following sections.

## Experimental

The dapdoH<sub>2</sub> ligand was synthesized from 2,6-diacetylpyridine following Glynn and Turnbull's method.<sup>13a</sup>

### [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>(dapdo)<sub>2</sub>(dapdoH)<sub>4</sub>](X)<sub>2</sub> (**1** and **2**)

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O or Mn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.287 g or 0.460 g, 1.0 mmol) were dissolved in methanol and mixed with a methanolic solution of dapdoH<sub>2</sub> (0.193 g, 1.0 mmol) and NaN(CN)<sub>2</sub> (0.089 g, 1.0 mmol). The final volume was 15 mL. After one hour of open air stirring of the solution, the colour changes gradually to dark brown. Layering the resulting solution with diethyl ether (1 : 1), dark prismatic crystals were obtained after two days in 40% yield.

The dried solids were analyzed as solvent free. Anal. Calc. for C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>Mn<sub>6</sub>N<sub>20</sub>O<sub>22</sub> (**1**): C, 39.59; H, 3.80; N, 16.49. Found: C, 40.1; H, 3.5; N, 16.0%. Anal. Calc. for C<sub>58</sub>H<sub>64</sub>F<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>N<sub>18</sub>O<sub>22</sub>S<sub>2</sub> (**2**): C, 37.19; H, 3.44; N, 13.46; S, 3.42. Found: C, 37.8; H, 3.6; N, 13.8; S, 3.2%. Characteristic IR bands for **1**, cm<sup>-1</sup>: 3414(s), 1596(m), 1539(m), 1384(vs), 1142(m), 1058(s), 951(w), 808(m), 712(w), 660(m) and 559(m). The IR spectrum of **2** is identical but instead of the strong band at 1384 cm<sup>-1</sup> due to the nitrate anions, two characteristic bands due to the triflate anions were found at 1055 and 639 cm<sup>-1</sup>.

### [Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(dapdo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O (**3**)

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.287 g, 1.0 mmol) dissolved in acetonitrile was mixed with dapdoH<sub>2</sub> (0.193 g, 1.0 mmol) and NaN(CN)<sub>2</sub> (0.089 g, 1.0 mmol). The final volume was 15 mL. After one hour of open air stirring of the solution, the colour changes gradually to dark brown. Layering the resulting solution with diethyl ether (1 : 1) a dark unidentified precipitate appears after a few days. Filtering the solution and layering again with diethyl ether, a small amount of dark prismatic crystals were obtained after two weeks.

Anal. Calc. for C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>Mn<sub>8</sub>N<sub>20</sub>O<sub>20</sub>: C, 37.22; H, 3.12; N, 16.08. Found: C, 37.4; H, 3.3; N, 15.7%. Characteristic IR bands cm<sup>-1</sup>: 3419(s), 1598(w), 1539(w), 1448(m), 1384(vs), 1311(m), 1155(w), 1138(m), 1073(broad, m), 657(m).

### [Mn(dapdoH<sub>2</sub>)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**)

A three layer crystallization system was prepared with one solution of Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.287 g, 1.0 mmol) and dapdoH<sub>2</sub> (0.193 g, 1.0 mmol) in 5 mL of methanol, a second layer of 10 mL of methanol and a top solution of sodium azide (0.130 g, 2.0 mmol) dissolved in 5 mL of methanol. Slow diffusion of the reactants in the intermediate methanol layer gave yellow needles of compound **4** in 70% yield in two days. Anal. Calc. for C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>MnN<sub>9</sub>O<sub>2</sub> (**4**): C, 32.54; H, 3.34; N, 37.95. Found: C, 32.8; H, 3.2; N, 37.2%. Characteristic IR bands for **4**, cm<sup>-1</sup>: 3084(s), 2074(s), 2053(s), 1596(m), 1033(m), 815(m), 688(m).

### X-Ray structure determination

Data collection and cell refinement for **1** were collected on an APEX2 (Bruker AXS, 2005) instrument at the Unidade de Raios X (University of Santiago de Compostela). Unit cell parameters were determined from 1893 reflections (2.3° < θ < 26.2°) and refined by least-squares method. The structure was solved with SIR97<sup>28</sup> and refined with SHELXS97<sup>29</sup> computing programs. Hydrogen atom locations were inferred from neighbouring sites.

Data for compound **3** were collected using a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Unit cell parameters were determined from 726 reflections (3.0° < θ < 31.0°) and refined by least-squares method. The structure was solved by direct methods, using SHELXS computer program and refined by full-matrix least-squares method with SHELX97.<sup>29</sup> All hydrogen atoms were computed and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2 time the equivalent temperature factor of the atoms which are linked.

Data for compound **4** were collected on a yellow needle on a Bruker APEX II CCD diffractometer on Advanced Light Source beamline 11.3.1 at Lawrence Berkeley National Laboratory, from a silicon 111 monochromator. The crystal was found to be twinned and the orientation matrices for both components were determined by CELL\_NOW.<sup>30</sup> The frames were processed with SAINT<sup>31</sup> using both orientation matrices, and the resulting data were run through TWINABS.<sup>30</sup> The final refinement was performed with HKLF4, as this gave slightly better refinement statistics. The structure was solved by direct methods and the refinement on F<sup>2</sup> and all further calculations were carried out using the SHELX-TL suite.<sup>30,32</sup> All non-hydrogens were refined anisotropically. All hydrogens were found in the difference Fourier map, and then refined with a riding model placed geometrically on their carrier atom.

Plots for publication were generated with ORTEP3<sup>33</sup> for Windows and plotted with Pov-Ray programs.

Crystal data and parameters for data collection are listed in Table 1. CCDC numbers 755918–755920.†

### Physical measurements

Magnetic susceptibility measurements were carried out on polycrystalline samples with a Quantum Design DSM5 susceptometer working in the range 2–300 K under magnetic fields of 0.3 T and remeasured under a field of 0.03 T in the 30–2 K range to discard saturation effects. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal tables. Infrared spectra (4000–200 cm<sup>-1</sup>) were recorded from KBr pellets on a Bruker IFS-125 FT-IR

**Table 1** Summary of crystal data, data collection and structure refinement for compounds **1**, **3** and **4**

	(1)	(3)	(4)
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>56</sub> Mn <sub>8</sub> N <sub>20</sub> O <sub>21</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> MnN <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
Formula Weight	955.62	1760.71	322.21
Wavelength/Å	0.71070	0.71073	0.77490
T/K	100(2)	203(2)	150(2)
θ range/°	2.3–26.2	2.58–32.43	3.8–33.8
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Crystal dimensions/mm <sup>3</sup>	0.34 × 0.15 × 0.12	0.2 × 0.1 × 0.1	0.02 × 0.04 × 0.20
<i>a</i> /Å	11.9452(7)	18.169(11)	17.407(1)
<i>b</i> /Å	13.0013(8)	14.096(7)	11.7770(8)
<i>c</i> /Å	14.0001(8)	13.809(6)	6.4972(5)
α/°	111.129(4)	90	90
β/°	90.096(5)	95.27(3)	105.733(2)
δ/°	96.750(4)	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	2011.8(2)	3522(3)	1282.1(2)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>d</i> (calc)/g cm <sup>-3</sup>	1.578	1.660	1.721
Absorption coefficient/mm <sup>-1</sup>	1.00	1.470	1.453
Reflections collected/unique	21 119/7094	21 967/6517	1960/1960
Parameters	572	270	97
<i>R</i>	0.050	0.0758	0.0300
w <i>R</i> <sup>2</sup>	0.161	0.1996	0.0773
Largest diff. peak and hole/e Å <sup>-3</sup>	1.53 and -0.84	0.916 and -0.828	0.390 and -0.430

spectrophotometer. Electrochemical measurements were performed in a nitrogen-saturated dichloromethane solution containing [NBut<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] (2.0 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>) as supporting electrolyte. Anhydrous 99.9% dichloromethane was obtained from Aldrich. Electrochemical grade [NBut<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] was purchased from Fluka and used as obtained. Cyclic voltammetry was performed in a three-electrode cell containing a platinum working electrode surrounded by a platinum-spiral counter electrode, and an aqueous saturated calomel reference electrode (SCE) mounted with a Luggin capillary. A BAS 100 W electrochemical analyser was used as polarising unit. All the potential values are referred to the saturated calomel electrode (SCE). Under the present experimental conditions, the one-electron oxidation of ferrocene occurs at *E*<sup>o</sup> = + 0.39 V.

## Results and discussion

### Syntheses

The aim of this work was to study the reactivity of dapdoH<sub>2</sub> with manganese inorganic salts in order to obtain the synthesis of non-carboxylato clusters. Reactions of manganese nitrate were performed under a variety of conditions: Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/dapdoH<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/dapdoH<sub>2</sub>/NaN<sub>3</sub> and Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/dapdoH<sub>2</sub>/dca (dca = sodium dicyanamide) in neutral and basic methanolic solutions. The Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/dapdoH<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N mixtures were easily oxidized in aerobic conditions but non-crystalline products were obtained. In contrast, when sodium dicyanamide was present in the reaction medium, good crystals of compound **1** were easily obtained. The same general behaviour was observed when using triflate anion, resulting in compound **2**. Reaction with sodium azide in the mixture yields the azido bridged Mn<sup>2+</sup> compound **4** even in basic medium.

The core of compound **1** includes two deprotonated methoxo groups acting as linkers between manganese atoms (Mn<sup>II</sup>–

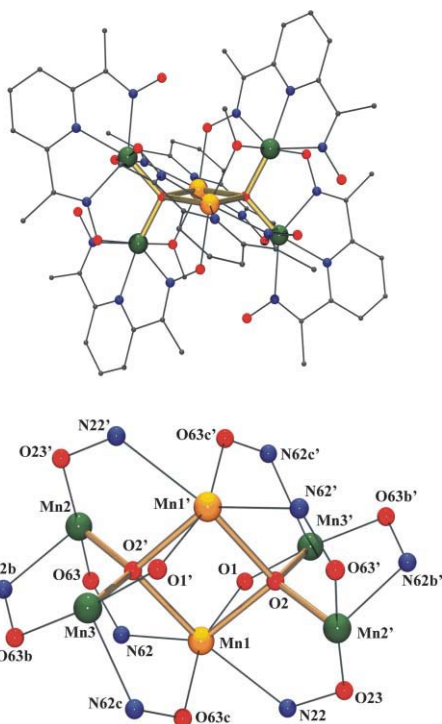
**Table 2** Bond distances around the manganese atoms and selected bond parameters for compound **1**

Mn(1)–O(1)	2.202(3)	Mn(1)–N(1)	2.322(4)
Mn(1)–O(2)	2.254(3)	Mn(1)–N(22)	2.379(3)
Mn(1)–O(2')	2.321(3)	Mn(1)–N(62)	2.275(4)
Mn(1)–O(63c)	2.219(3)		
Mn(2)–O(2')	1.872(3)	Mn(2)–N(1b)	2.149(3)
Mn(2)–O(23')	1.940(3)	Mn(2)–N(22b)	2.270(3)
Mn(2)–O(63)	1.884(3)	Mn(2)–N(62b)	2.200(3)
Mn(3)–O(1')	1.874(3)	Mn(3)–N(1c)	2.130(3)
Mn(3)–O(2')	1.931(3)	Mn(3)–N(22c)	2.361(3)
Mn(3)–O(63b)	1.937(3)	Mn(3)–N(62c)	2.187(3)
N(22)–O(23)	1.390(4)	N(62b)–O(63b)	1.364(4)
N(62)–O(63)	1.378(4)	N(62c)–O(63c)	1.394(4)
Mn(1)–O(2)–Mn(1')	95.1(1)	Mn(1')–O(2)–Mn(2')	119.0(1)
Mn(1)–O(2)–Mn(2')	116.0(1)	Mn(1')–O(2)–Mn(3')	114.3(1)
Mn(1)–O(2)–Mn(3')	100.6(1)	Mn(2')–O(2)–Mn(3')	109.7(1)
Mn(1)–O(1)–Mn(3')	104.4(1)		
Mn(1)–N(22)–O(23)	122.8(2)	Mn(2')–O(23)–N(22)	111.2(2)
Mn(1)–N(62)–O(63)	121.1(2)	Mn(2)–O(63)–N(62)	117.8(2)
Mn(2)–N(62b)–O(63b)	118.1(2)	Mn(3)–O(63b)–N(62b)	107.7(2)
Mn(3)–N(62c)–O(63c)	121.0(2)	Mn(1)–O(63c)–N(62c)	119.0(2)

μ(MeO)–Mn<sup>III</sup>), showing that the methanol solvent plays a role in the stabilization of the hexanuclear structure. In light of this feature, syntheses using solvents that cannot deprotonate and consequently should induce changes in the structure, were tried. In acetonitrile medium, octanuclear compound **3** was obtained.

### Description of the structures

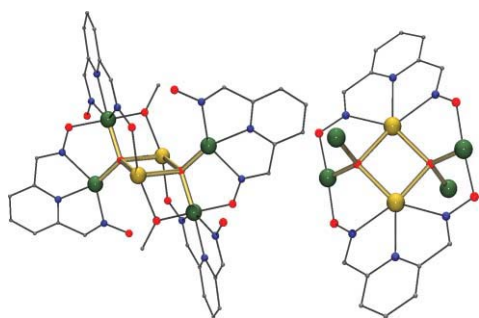
[Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>(dapdo)<sub>2</sub>(dapdoH)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2(Et)<sub>2</sub>O·2MeOH (**1**). A labelled plot of the centrosymmetric structure of **1** is shown in Fig. 1. Selected bond parameters are listed in Table 2. The core of this compound consists of Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>Mn<sub>4</sub><sup>III</sup> units arranged as two



**Fig. 1** Molecular structure (top) and labelled core of compound **1** (bottom). Green (Mn<sup>III</sup>) and orange (Mn<sup>II</sup>) colours differentiate the different oxidation states for the manganese atoms throughout the paper.

tetrahedral  $\mu_4$ -oxo bridged Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup> units, sharing the Mn<sub>2</sub><sup>II</sup> edge.

The coordination sphere of each manganese atom is occupied by three N atoms from each dioximato ligand whereas the remaining coordination sites link several O-donors from oxo, methoxo or oximato bridges: divalent Mn(1) atoms are heptacoordinated (N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pentagonal bipyramid environment) and trivalent Mn(2) and Mn(3) ions are hexacoordinated (N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> distorted octahedral environment). Two dioximato ligands are bisdeprotonated and link three manganese atoms (Mn<sup>III</sup>...Mn<sup>II</sup>...Mn<sup>III</sup>) in the coordination mode  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ , whereas the other four ligands are only monodeprotonated and link two Mn<sup>II</sup>...Mn<sup>III</sup> or Mn<sup>III</sup>...Mn<sup>III</sup> atoms in the mode  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ , Fig. 2.



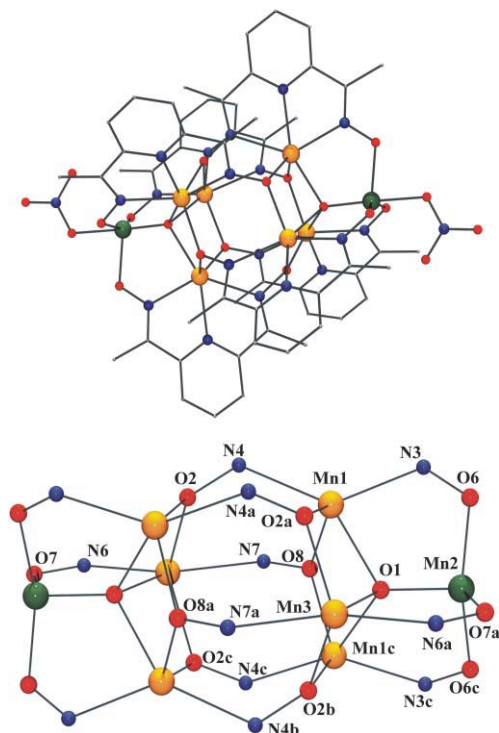
**Fig. 2** DapdoH<sup>-</sup>  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  (left) and dapdo<sup>2-</sup>  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  coordination modes (right) for compound **1**.

The core of the hexanuclear cluster is completed by means of two methoxo bridges between Mn<sup>II</sup>...Mn<sup>III</sup> atoms. The core of **1** is similar to the recently reported clusters with (ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> or [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> counteranions.<sup>24</sup>

**Table 3** Bond distances around the manganese atoms and selected bond parameters for compound **3**

Mn(1)–N(2)	2.263(4)	Mn(1)–O(1)	2.203(2)
Mn(1)–N(3)	2.248(3)	Mn(1)–O(2a)	2.103(3)
Mn(1)–N(4)	2.349(3)	Mn(1)–O(8)	2.130(2)
Mn(2)–O(1)	1.804(4)	Mn(2)–O(6c)	1.927(3)
Mn(2)–O(3)	2.062(4)	Mn(2)–O(7b)	2.051(4)
Mn(2)–O(6)	1.927(3)		
Mn(3)–N(5a)	2.289(5)	Mn(3)–O(1)	2.218(4)
Mn(3)–N(6a)	2.296(5)	Mn(3)–O(2a)	2.139(3)
Mn(3)–N(7a)	2.416(5)	Mn(3)–O(2b)	2.139(3)
N(3)–O(6)	1.355(4)	N(6)–O(7)	1.342(6)
N(4)–O(2)	1.388(4)	N(7)–O(8)	1.395(6)
Mn(1)–O(1)–Mn(1c)	99.7(2)	Mn(1)–O(1)–Mn(3)	97.7(1)
Mn(1)–O(1)–Mn(2)	120.0(1)	Mn(2)–O(1)–Mn(3)	117.2(2)
Mn(1)#1–O(2)–Mn(3)#3	103.34(12)	Mn(1)#2–O(8)–Mn(1)	104.42(17)
Mn(1)–O(8)–N(7)	122.2(1)	Mn(2)–O(6)–N(3)	113.8(2)
Mn(1)#1–O(2)–N(4)	122.8(2)	Mn(2)#3–O(7)–N(6)	115.8(3)
Mn(2)–O(3)–N(1)	115.5(3)	Mn(3)#3–O(2)–N(4)	120.9(2)
Mn(1)–N(3)–O(6)	121.6(3)	Mn(3)#3–N(6)–O(7)	121.6(3)
Mn(1)–N(4)–O(2)	122.4(2)	Mn(3)#3–N(7)–O(8)	122.1(3)

**[Mn<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(dapdo)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (3).** A labelled plot of the centrosymmetric structure of **3** is shown in Fig. 3 and selected bond parameters are listed in Table 3. The core of this compound consists of Mn<sub>6</sub><sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup> units that can be envisaged as two tetrahedral  $\mu_4$ -oxo bridged Mn<sub>3</sub><sup>II</sup>Mn<sup>III</sup> subunits, linked by six Mn<sup>II</sup>–NO–Mn<sup>II</sup> oximato bridges. All the dioximato ligands are fully deprotonated linking four manganese atoms each, in the  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_4$  coordination mode; dapdo<sup>2-</sup> ligands act as a N-tridentate chelating ligand to one Mn<sup>II</sup> atom with one of the oximato arms linking one of the Mn<sup>III</sup> ions and the other oximato arm bridging two Mn<sup>II</sup> atoms, Fig. 4.



**Fig. 3** Molecular structure (top) and labelled core of compound **3** (bottom).



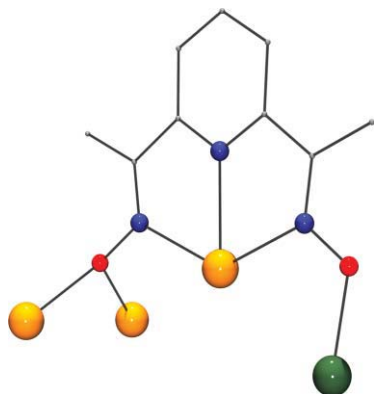


Fig. 4 Dapdo $2-\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_4$  coordination mode for compound 3.

Mn(1) and Mn(3) divalent manganese atoms are linked to five bridging oximate or oxo bridges and to one pyridinic atom of the dapdo $^{2-}$  ligand, showing an extremely distorted hexacoordinated environment with bond distances between 2.103(3)/2.139(3) and 2.349(3)/2.416(5) Å for Mn(1)/Mn(3) respectively. Bond angles related to the tridentate dapdo $^{2-}$  ligand take low values between 65.5(2) $^\circ$ –69.7(1) $^\circ$  and the remaining bond angles show large deviations from 90 $^\circ$ , the largest ones being 144.9(1) $^\circ$  and 153.7(2) $^\circ$  for O(1)–Mn(1)–N(4) and O(1)–Mn(3)–N(5a) respectively. The pentacoordinated trigonal bipyramid environment (main axis O(1)–Mn(2)–O(3), 178.0(2) $^\circ$ ) around the trivalent Mn(2) atoms is formed by the O(1) oxo ligand, three bridging oximate groups and one O(3)-nitrate atom with bond distances between 1.804(4)–2.062(4) Å. The cluster possesses a symmetry plane which includes the O(7)–N(6)  $\cdots$  N(5)  $\cdots$  N(7)–O(8) dapdo $^{2-}$  ligands and the Mn(2) and Mn(3) atoms. The oximate bridges Mn(2)–O(7a)–N(6a)–Mn(3) and Mn(3a)–N(6)–O(7)–Mn(2a) are fully planar (dihedral 0 $^\circ$ ) whereas the other dihedral angles related to the oximate bridges deviate largely from planarity. The Mn $_8$  skeleton consists of one Mn $_6^{II}$  octahedron elongated along one of the  $C_3$  axis capped on the opposite triangular faces by two Mn $^{III}$  ions, Fig. 5. This arrangement of the metallic ions is unusual among the octanuclear manganese cages and, to our knowledge, only one Mn $^{2+}$  compound with the formula [Mn $_8$ (L) $_{12}$ (O) $_2$ ] (LH = 2-amino-3-bromo-5-methylpyridine), involving amido bridges and exhibiting a regular bicapped octahedron core has been published until now.<sup>34</sup>

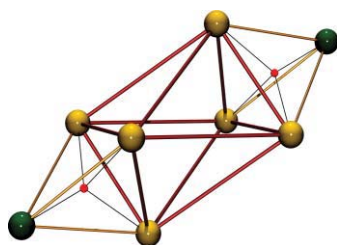


Fig. 5 Mn $_8$  topology of compound 3, described as bicapped elongated octahedron.

[Mn(dapdoH $_2$ )(N $_3$ ) $_2$ ] $_n$  (**4**). A labelled plot and a view of the 1D arrangement of the structure of **4** is shown in Fig. 6. Selected distances and angles are listed in Table 4.

Table 4 Bond distances around the manganese atoms and selected bond parameters for compound 4

Mn(1)–N(1)	2.302(1)	Mn(1)–N(1b)	2.340(1)
Mn(1)–N(4)	2.330(2)	Mn(1)–N(1d)	2.340(1)
Mn(1)–N(5)	2.358(1)	Mn(1)–N(5a)	2.358(1)
Mn(1)–N(1a)	2.302(1)		
N(5)–O(1)	1.393(2)	N(1)–N(2)	1.215(2)
N(5)–C(4)	1.285(2)	N(2)–N(3)	1.147(2)
N(1)–Mn(1)–N(1a)	175.37(4)	Mn(1)–N(1)–Mn(1b)	103.24(4)
N(4)–Mn(1)–N(5)	66.75(3)	Mn(1)–N(5)–O(1)	121.78(8)
N(5)–Mn(1)–N(5a)	133.49(4)	N(1)–N(2)–N(3)	178.6(1)

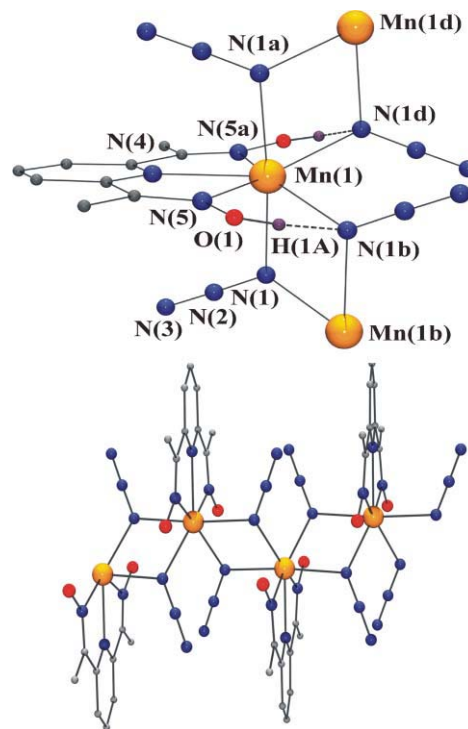


Fig. 6 Labelled scheme (top) showing the H-bonds as dashed bonds and chain arrangement (bottom) of compound 4.

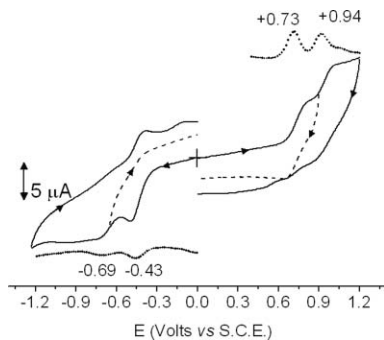
The structure consists of neutral 1D chains of Mn $^{II}$  cations linked by double end-to-end azido bridges. The manganese ions show a distorted pentagonal bipyramid geometry MnN $_7$ , linked to four bridging azides and the three N-atoms of one dapdoH $_2$  ligand placed in the equatorial plane. DapdoH $_2$  related N–Mn–N bond angles are 66.75(3) $^\circ$ , favouring heptacoordination around the Mn $^{2+}$  atoms. The Mn–N bond distances are similar and lie between 2.302–2.358 Å.

The four-membered ring Mn(1)–N(1)–Mn(1)–N(1) is fully planar with Mn–N–Mn bond angles of 103.24(4) $^\circ$ . The intrachain Mn  $\cdots$  Mn distance is 3.6389(3) Å and the minimum interchain distance is 9.435(1) Å. Strong bifurcated H-bonds involve the N(1) and N(2) atoms from the azido ligands and O1 from the oxime group, (donor–acceptor distances are 2.787(2) and 2.687(2) Å with O(1)–H(1A)  $\cdots$  N angles of 138.4(1) $^\circ$  and 157.1(1) respectively).

The structure of this compound is closely related to the [Mn(dapdoH $_2$ )( $\mu$ -Cl) $_2$ ] $_n$  chain<sup>20</sup> and to the only example of a heptacoordinated end-on azido chain [Mn(tptz)(N $_3$ ) $_2$ ] $_n$  (tptz = 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine),<sup>27a</sup> and adds to the scarce number of 1D Mn $^{2+}$ /end-on azido characterized until now.<sup>27</sup>

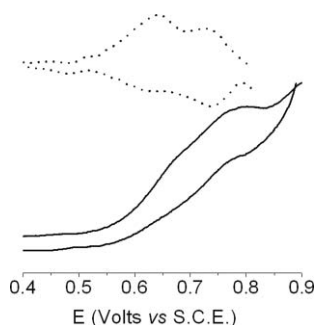
## Electrochemistry

In view of the multivalent nature of complexes **1–2** their electron transfer properties have been investigated in a dichloromethane solution with 0.2 M  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  as a supporting electrolyte. As expected, their redox behaviour is identical and, as an example, the cyclic voltammogram of **1** at a scan rate of  $200 \text{ mV s}^{-1}$  is displayed in Fig. 7.



**Fig. 7** Cyclic (full and dash lines) and differential pulse (dotted line) voltammetric responses recorded at platinum electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution containing **1** ( $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  ( $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) supporting electrolyte. Scan rate  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

Complex **1** exhibits two anodic waves at  $E^{\circ'} = +0.73 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$ ) and  $E^{\circ'} = +0.94 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$ ) and two cathodic waves at  $E_p = -0.43 \text{ V}$  and  $E_p = -0.69 \text{ V}$ . While the oxidation processes are chemically quasi-reversible ( $i_p^c/i_p^a = 0.8$  and  $0.6$  at  $200 \text{ mV s}^{-1}$  for the first and the second wave, respectively), the behaviour upon reduction is more complex. In fact the first reduction is an irreversible process, but it recovers some reversibility after the second reduction process. In the following discussion we will try to clarify this fact. Because of poisoning effects, coulometry has not been useful to count the electrons involved in the redox processes. Anyway, cyclic voltammograms obtained at low scan rates indicate that the first anodic wave is in fact due to the overlap of two oxidation processes, as indicated in Fig. 8.



**Fig. 8** Cyclic voltammogram (full line, bottom) and its first derivative (dotted line, top) recorded at platinum electrode in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution containing **1** ( $6.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ).  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  ( $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) supporting electrolyte. Scan rate  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

So, by reasoning the current intensity ratio, we may assume that each redox process similarly involves the addition/removal of two electrons. We have tried to assign the redox process by comparing the observed behaviour with the data reported in the

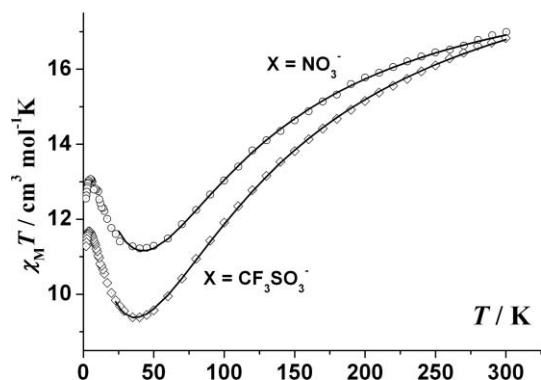
literature, even if the reports on the redox behaviour of manganese clusters are rare. We found an interesting correspondence with the mono  $\mu$ -oxo species  $[(\text{mL})\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}(\text{mL})]^{2+}$  ( $\text{mLH} = N,N'$ -bis-(2-pyridylmethyl)- $N$ -(2-hydroxybenzyl)- $N'$ -methyl-ethane-1,2-diamine) reported by Hureau *et al.*<sup>35</sup> and  $[(L')\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}(L')]^{2+}$  ( $L' = N,N$ -bis(2-pyridylmethyl)- $N'$ -salicylidene-ethane-1,2-diamine) reported by Horner *et al.*<sup>36</sup> which also exhibit two quasi-reversible anodic waves (at  $+0.65 \text{ V}/+1.16 \text{ V}$  and  $+0.54 \text{ V}/+0.99 \text{ V}$ , for the first and the last of these complexes, respectively) and one irreversible cathodic (at  $-0.28 \text{ V}$  and  $-0.69 \text{ V}$ ). The match is so exact as to suggest that in our case the peripheral  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ions are involved in both the reduction and the oxidation processes. This interpretation also fits with the fact that each redox process involves two electrons. In this light we suggest that the structure of **1** can be described from a new point of view, in addition to those suggested by Stamatatos *et al.*<sup>24a</sup> In fact, it was already suggested that the  $\text{Mn}_6\text{O}_2$  unit could be considered as two  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}]$  units, joined together by each of the  $\mu_3$ -oxo arm, or that it could be considered to contain the planar-butterfly  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2]$  unit. We suggest the  $\text{Mn}_6\text{O}_2$  unit should be better described as two  $[\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}]$  dimers bridged by the  $\text{Mn}^{\text{II}}_2$  linker. Both the  $\text{Mn}-\text{O}$  distances and the better models for the magnetic coupling schemes agree with this description. Therefore, the two two-electron cathodic waves observed at  $E^{\circ'} = +0.73 \text{ V}$  and  $E^{\circ'} = +0.94 \text{ V}$  are attributed to the oxidation of  $[\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}]_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  to  $[\text{Mn}^{\text{IV}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}]_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  and  $[\text{Mn}^{\text{IV}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{IV}}]_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$ , respectively, while the two two-electron cathodic waves at  $E_p = -0.43 \text{ V}$  and  $E_p = -0.69 \text{ V}$  corresponds to the reduction of  $[\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}]_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  to  $[\text{Mn}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}]_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$  and  $[\text{Mn}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{II}}]_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$ . Hureau *et al.* have shown that upon reduction their complex breaks down to form a monomeric complex and this would be driven by the bond elongation caused by the electron addition.<sup>35</sup> We guess that in our case something similar may happen, with the variant that the addition of the second electron on each  $[\text{Mn}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})-\text{Mn}^{\text{III}}]$  half apparently opens the way to the recuperation of the entire cluster geometry as indicated by the enhanced reversibility of the first cathodic process observed after the cluster has undergone the second reduction.

To reinforce the idea that in this system  $\text{Mn}^{\text{III}}$  is oxidized before  $\text{Mn}^{\text{II}}$  we may recall that other  $\text{N}_3\text{O}_3$ -coordinated octahedral  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $S = 2$ ) complexes undergo both a reversible oxidation to the corresponding  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  complex and reversible reduction to the corresponding  $\text{Mn}^{\text{II}}$  complex at potential values in the same range as those here observed.<sup>37</sup>

## Magnetic properties

Magnetic behaviour for complexes **1** and **2** is similar:  $\chi_M T$  values for compounds **1/2** at room temperature are  $16.99/(16.82) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , lower than the expected value of  $20.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  for a non-interacting  $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}$  system. These values decrease continuously on cooling down to well defined minima at  $11.22/(9.39) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  at  $40/(35) \text{ K}$ . Below these temperatures,  $\chi_M T$  increases up to values of  $13.07/(11.68)$  at  $5/(4.5) \text{ K}$ . At lower temperatures, a slight decrease of  $\chi_M T$  due to weak intercluster interactions and/or ZFS effects was observed for both compounds, Fig. 9.

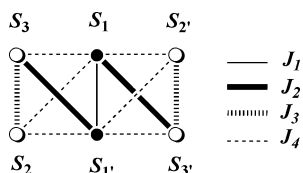




**Fig. 9** Plot of the  $\chi_M T$  product vs.  $T$  for compounds **1** (dot centred circles) and **2** (diamonds).

Magnetization measurements performed at 2 K show magnetization plots that tend to a quasi saturated value close to ten electrons for the two compounds. Both low temperature  $\chi_M T$  values and magnetization data strongly suggest an  $S = 5$  ground state for these compounds, in full agreement with related complexes with other counteranions.<sup>24</sup>

From structural data, there are eleven super-exchange pathways for this two tetrahedra edge-sharing centrosymmetric topology, implying six different  $J$  coupling constants. Even assuming that the six pathways relating  $Mn^{II}/Mn^{III}$  centres by means of an oxo/oximate bridge are similar and therefore can be assumed equivalent (joined as  $J_4$ ), four  $J$  coupling constants still remain:  $J_1$  between the divalent  $Mn(1) \cdots Mn(1')$  atoms,  $J_2$  between  $Mn(1) \cdots Mn(3')$  related by one oxo and one methoxo bridge,  $J_3$  relating the peripheral  $Mn(2)$  and  $Mn(3)$  and finally  $J_4$  including all the interactions between divalent and trivalent manganese atoms mediated by one oxo and one oximate bridge, Scheme 1.



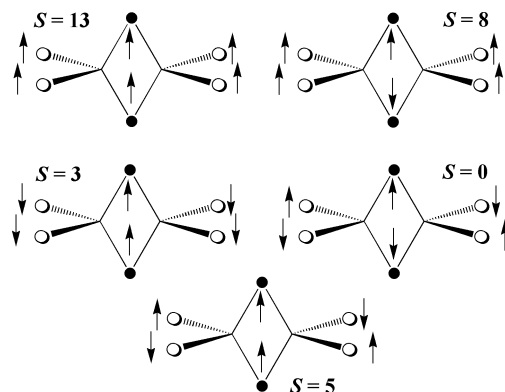
**Scheme 1** Super-exchange pathways for compounds **1** and **2**. Numbering of spin carriers follows Mn labels in Fig. 1.

Trials to fit the experimental data for **1** and **2** based on Scheme 1 show that multiple solutions can be found due to over-parametrization in the calculations. Then, in order to obtain a rough simulation of the magnetic response of these compounds a further simplification of the above scheme was necessary. On the basis of the topological analysis of the possible arrangement of the local spins for this compound, we conclude that there is only one combination that yields an  $S = 5$  ground state, suggesting that the main interactions are propagated by  $J_1$ ,  $J_2$  and  $J_3$ , Scheme 2.

A fit of the experimental data, performed in the range 300–20 K by means of CLUMAG program<sup>38</sup> and neglecting  $J_4$  in the Hamiltonian

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_{1'}) - J_2(S_1 \cdot S_{3'} + S_{1'} \cdot S_3) - J_3(S_2 \cdot S_3 + S_{2'} \cdot S_{3'})$$

gives a good simulation of the  $\chi_M T$  plot with the best fit values  $J_1 = +5.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -12.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -14.7 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 1.949$ ,  $R = 7.9 \times 10^{-5}$  for **1** and  $J_1 = +1.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -18.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 =$



**Scheme 2** Possible spin arrangements for compounds **1** and **2**, from  $S = 0$  to  $S = 13$ .

$-10.9 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 1.992$ ,  $R = 4.2 \times 10^{-5}$  for **2**, confirming the  $S = 5$  ground state.

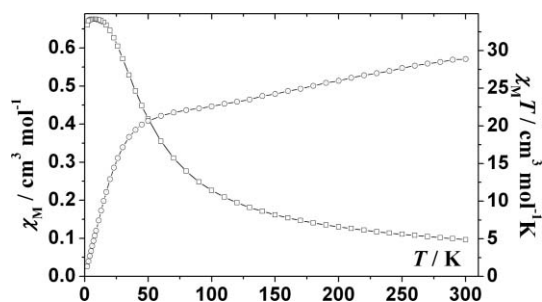
Fits starting from these values and introducing the term

$$-J_4(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_{1'} \cdot S_2 + S_{1'} \cdot S_3 + S_{1'} \cdot S_{2'} + S_{1'} \cdot S_{3'})$$

in the Hamiltonian, do not modify substantially the above indicated coupling parameters.

Even though the fitting of the above values is excellent and the sign and magnitude of the main interactions agree with those proposed for the previously reported perchlorate compound,<sup>24b</sup> it should be assumed with caution due to the complexity of the system and the different simplified coupling schemes.

Compound **3** shows a room temperature  $\chi_M T$  value of  $28.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , slightly lower than the expected value for six non-interacting  $Mn^{II}$  and two  $Mn^{III}$  ions ( $32.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  for  $g = 2.00$ ). On cooling, this value slowly decreases down to 50 K and below this temperature it quickly tends to zero. A susceptibility plot vs. temperature exhibits a rounded maximum centred at 6 K which confirms the  $S = 0$  ground state for this compound, Fig. 10. The large number of interaction pathways excludes any reliable fit of the experimental data but a qualitative analysis of the  $\chi_M T$  plot suggest one strong coupling responsible of the decrease of  $\chi_M T$  until 50 K (probably the  $Mn^{III} \cdots Mn^{II}$  interaction mediated by the planar N(6)–O(7) oximate bridge) and weaker interactions for the remaining oximate bridges with large torsion angles, which are operative at lower temperature.



**Fig. 10** Plot of  $\chi_M$  and the  $\chi_M T$  product vs.  $T$  for compound **3**.

Compound **4** shows a  $\chi_M T$  room temperature value of  $4.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , greater than the expected value of  $4.375$  for an isolated manganese atom.  $\chi_M$  increases continuously on cooling and  $\chi_M T$  also increases up to a maximum value of  $35.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$

at 3.5 K decreasing down to 23.9 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K at 2 K, Fig. 11. Fit of the  $\chi_M T$  data as a homogeneous  $S = 5/2$  chain in the 300–10 K range of temperature, applying the analytical expression for a regular chain derived from the Hamiltonian

$$H = -JS_1 \cdot S_{i+1}$$

for local  $S = 5/2$ <sup>39</sup> gives the best fit parameters  $J = +2.0(1)$  cm<sup>-1</sup>,  $g = 2.056(5)$  in good agreement with similar end-on azido chains reported in the literature.<sup>27</sup>

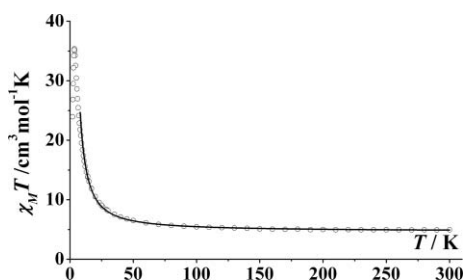


Fig. 11 Plot of the  $\chi_M T$  product vs.  $T$  for compound 4.

As can be expected for a ferromagnetic system of this kind, magnetization measurements performed at 2 K show a quick increase of magnetization, reaching a saturated value equivalent to five electrons by manganese atoms under moderate external fields (1.5 T). EPR spectra measured at room temperature exhibits an isotropic broad absorption centred at  $g = 2.026$  with a peak-to-peak line width of 337 G.

## Conclusions

Pyridyl dioximato ligands containing two potential bridging arms confirm to be a good option in the search of high nuclearity clusters in manganese chemistry. In the present study, different coordination modes for the  $\text{dapdoH}_2$ ,  $\text{dapdoH}^-$  and  $\text{dapdo}^{2-}$  forms are able to coordinate manganese cations, resulting in several hexanuclear, octanuclear or 1D systems. The  $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_4^{\text{III}}$  core is shown to be particularly stable in non-carboxylato chemistry in methanolic solution but other nuclearities can be obtained as a function of the solvent.

## Acknowledgements

The authors thank the Ministerio de Ciencia y Tecnología (Spain), project CTQ2009-07264, for financial support of this research and the joint project Italy-Spain (Accion Integrada 2007-2009 in Spain, Azione Integrata 2007-2009 in Italy) for support given to the present investigation. The Advanced Light Source, which is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences of the U. S. Department of Energy under contract no. DE-AC02-05CH11231.

## Notes and references

1 Some reviews: (a) A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou, *Chem. Commun.*, 2005, 54; (b) E. C. Theil, M. Matzapetakis and X. Liu, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.*, 2006, 11, 803; (c) I. J. Hewitt, J.-K. Tang, N. T. Madhu, R. Clérac, G. Buth, C. E. Anson and A. K. Powell, *Chem. Commun.*, 2006, 2650; (d) C. J. Mullins and V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 416.

- 2 (a) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli, *MRS Bull.*, 2000, 25, 66; (b) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 268; (c) R. Birchner, G. Chaboussant, C. Dobe, H. Güdel, S. T. Ochsenbein, A. Sieber and O. Waldman, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 209; (d) G. Aromi and E. K. Brechin, *Struct. Bonding*, 2006, 122, 1.
- 3 C. J. Milios, T. C. Stamatatos and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2006, 25, 134.
- 4 T. C. Stamatatos, E. Diamantopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 2350.
- 5 (a) S. Khanra, T. Weyhermüller, E. Rentschler and P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 8176; (b) T. C. Stamatatos, E. Diamantopoulou, A. Tasiopoulos, V. Psycharis, R. Vicente, C. P. Raptopoulou, V. Nastopoulos, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 4149; (c) T. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, E. Katsoulakou, C. P. Raptopoulou and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2007, 26, 1830.
- 6 G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis and D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 6556.
- 7 (a) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, S. P. Perlepes and G. Christou, *Dalton Trans.*, 2007, 3861; (b) C. Papatriantafyllopoulou, L. F. Jones, T. D. Nguyen, N. Matamoros-Salvador, L. Cunha-Silva, F. A. A. Paz, J. Rocha, M. Evangelisti, E. K. Brechin and S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, 2008, 3153; (c) T. C. Stamatatos, A. Escuer, K. A. Abboud, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 11825.
- 8 M. Murugesu, K. A. Abboud and G. Christou, *Polyhedron*, 2004, 23, 2779.
- 9 (a) C. J. Milios, E. Kefalloniti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, N. Lalioti, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Chem. Commun.*, 2003, 819; (b) C. J. Milios, T. C. Stamatatos, P. Kyritsis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, R. Vicente, A. Escuer and S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2885; (c) C. C. Stoumpos, T. C. Stamatatos, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, G. Christou and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2008, 27, 3703; (d) C. C. Stoumpos, T. C. Stamatatos, H. Sartzi, O. Roubeau, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, S. J. Teat, G. Christou and S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, 2009, 1004.
- 10 O. Roubeau, L. Lecren, Y. G. Li, X. F. Le Goff and R. Clerac, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8, 314.
- 11 C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Escuer and C. J. Milios, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 360, 61.
- 12 C. Dendrinou-Samara, C. M. Zaleski, A. Evagorou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro and D. P. Kessissoglou, *Chem. Commun.*, 2003, 2668.
- 13 (a) C. W. Glynn and M. M. Turnbull, *Transition Met. Chem.*, 2002, 27, 822; (b) M. A. Halcrow, C. A. Kilner, J. Wolowska, E. J. L. McInnes and A. J. Bridgeman, *New J. Chem.*, 2004, 28, 228.
- 14 (a) G. Sproul and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2898; (b) B. A. Bovenzi and G. A. J. Pearse Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2793; (c) M. Salonen, H. Saarinen and I. Mutikainen, *J. Coord. Chem.*, 2008, 61, 1462.
- 15 H. Namli, A. D. Azaz, S. Karabulut, S. Çelen, R. Kurtaran and C. Kazak, *Transition Met. Chem.*, 2007, 32, 266.
- 16 I. Vasilevsky, R. E. Stenkamp, E. C. Lingafelter and N. J. Rose, *J. Coord. Chem.*, 1988, 19, 171.
- 17 (a) G. A. Nicholson, J. L. Petersen and B. J. McCormick, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 3274; (b) I. V. Vasilevsky, R. E. Stenkamp, E. C. Lingafelter, V. Schomaker, R. D. Willett and N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2619; (c) K. A. Abboud, R. C. Palenik and G. J. Palenik, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1994, 50, 525.
- 18 (a) S. Abram, C. Maichle-Mössmer and U. Abram, *Polyhedron*, 1997, 16, 2183; (b) S. Abram, C. Maichle-Mössmer and U. Abram, *Polyhedron*, 1997, 16, 2291.
- 19 S. K. Singh, S. Sharma, S. D. Dwivedi, R.-Q. Zou, Q. Xu and D. S. Pandey, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 11942.
- 20 (a) B. C. Unni Nair, J. E. Sheats, R. Pontecello, D. Van Engen, V. Petrouleas and G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 1582; (b) R. E. Marsh, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 572.
- 21 A. Escuer, B. Cordero, X. Solans, M. Font-Bardia and T. Calvet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 5082.
- 22 G. A. Nicholson, J. L. Petersen and B. J. McCormick, *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 195.
- 23 S. Khanra, T. Weyhermüller and P. Chaudhuri, *Dalton Trans.*, 2007, 4675.
- 24 (a) T. C. Stamatatos, B. S. Luisi, B. Moulton and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 1134; (b) S. Khanra, T. Weyhermüller and P. Chaudhuri, *Dalton Trans.*, 2008, 4885.

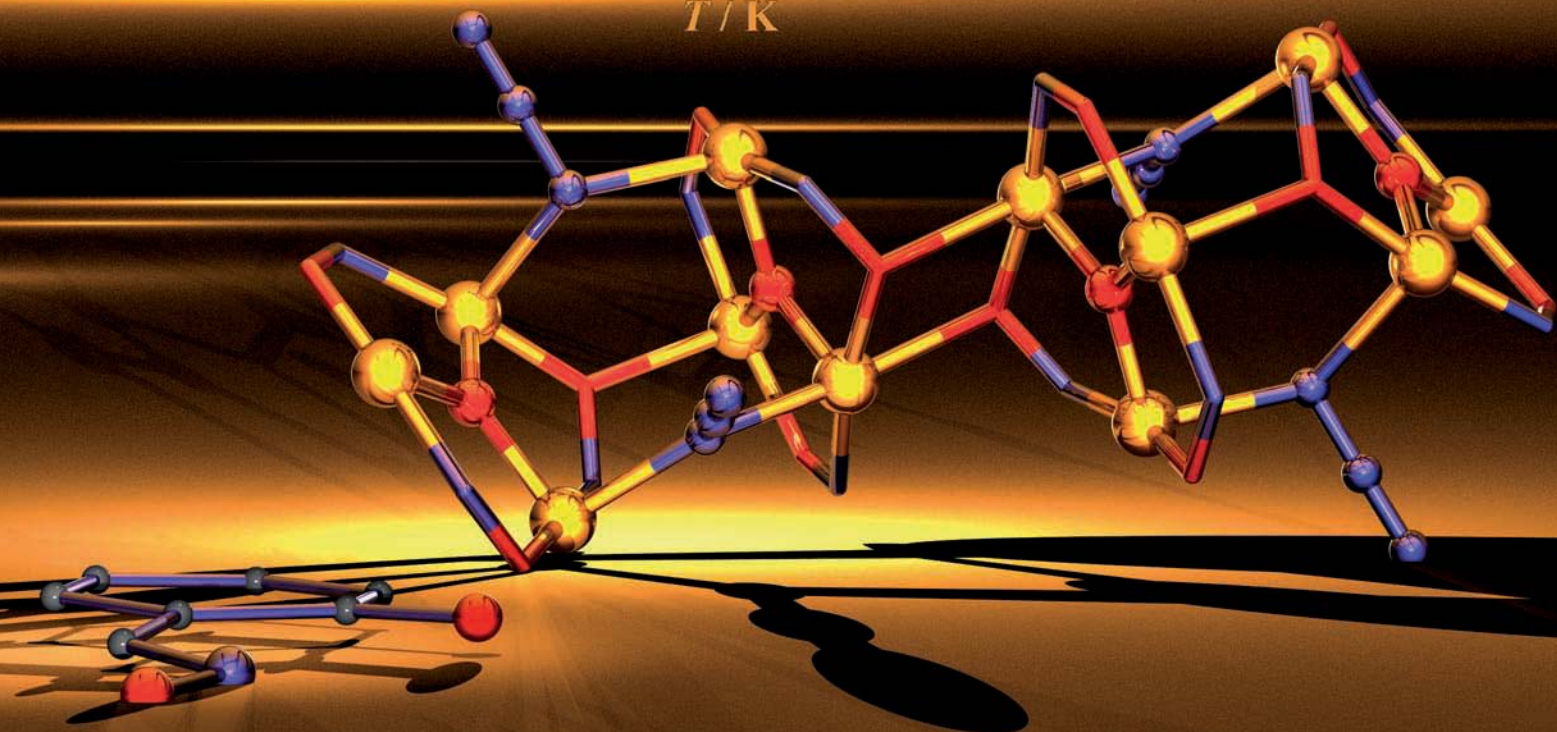
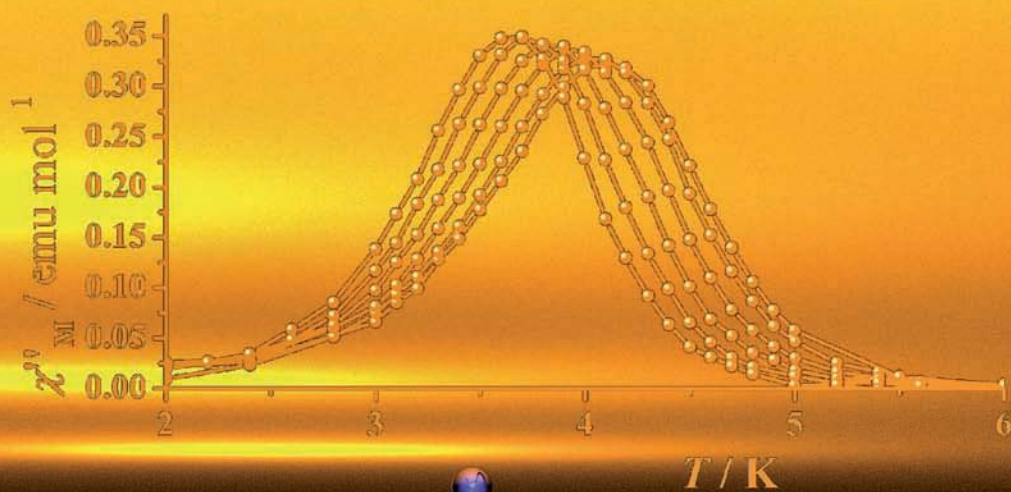
- 
- 25 C. Lampropoulos, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 429.
- 26 A. Escuer, J. Esteban, N. Aliaga-Alcalde, M. Font-Bardia, T. Calvet, O. Roubeau and S. J. Teat, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2259.
- 27 (a) M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, D. Gatteschi, M. A. S. Goher, F. A. Mautner and R. Vicente, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5716; (b) X.-Y. Wang, B.-L. Li, X. Zhu and S. Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 3277; (c) S.-Q. Bai, E.-Q. Gao, Z. He, C.-J. Fang, Y.-F. Yue and C.-H. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 407; (d) A. Das, G. M. Rosair, M. S. El Fallah, J. Ribas and S. Mitra, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3301; (e) M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer and V. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3177; (f) Y.-F. Yue, E.-Q. Gao, C.-J. Fang, T. Zheng, J. Liang and C.-H. Yan, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 3295; (g) H.-L. Sun, Z.-M. Wang and S. Gao, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 1757.
- 28 A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. J. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115.
- 29 G. M. Sheldrick, *SHELX97 – A computer program for determination of crystal structures*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 30 G. M. Sheldrick, *CELL-NOW*, TWINABS and SHELXTL Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 31 *SAINTE*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 32 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 33 Ortep-3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.
- 34 C. Soria Alvarez, A. D. Bond, D. Cave, M. E. G. Mosquera, E. A. Harron, R. A. Layfield, M. McPartlin, J. M. Rawson, P. T. Wood and D. S. Wright, *Chem. Commun.*, 2002, 2980.
- 35 (a) C. Hureau, L. Sabater, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Nierlich, M.-F. Charlot, F. Gonnet, E. Rivière and G. Blondin, *Chem.–Eur. J.*, 2004, **10**, 1998; (b) C. Hureau, L. Sabater, F. Gonnet, G. Blain, J. Sainton and E. Anxolabéhère-Mallart, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 339.
- 36 O. Horner, E. Anxolabéhère-Mallart, M.-F. Charlot, L. Tchertanov, J. Guilhem, T. A. Mattioli, A. Boussac and J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1222.
- 37 (a) S. K. Chandra, P. Chakraborty and A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 863; (b) P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*, RSC, Cambridge, UK, 2003, and references therein.
- 38 D. Gatteschi and L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 231.
- 39 M. E. Fisher, *Am. J. Phys.*, 1964, **32**, 343.

# Dalton Transactions

An international journal of inorganic chemistry

www.rsc.org/dalton

Volume 40 | Number 27 | 21 July 2011 | Pages 7049–7236



ISSN 1477-9226

RSC Publishing

**COVER ARTICLE**

Escuer *et al.*

Building of a novel  $\text{Mn}_{12}$  Single Molecule Magnet by assembly of anisotropic  $\{\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})(\text{salox})_3\}^+$  triangles





Cite this: *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7127

www.rsc.org/dalton

**Building of a novel Mn<sub>12</sub> Single Molecule Magnet by assembly of anisotropic {Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(salox)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> triangles<sup>†</sup>**Beatriz Cordero,<sup>a</sup> Olivier Roubeau,<sup>b</sup> Simon J. Teat<sup>c</sup> and Albert Escuer<sup>\*a</sup>

Received 25th February 2011, Accepted 12th May 2011

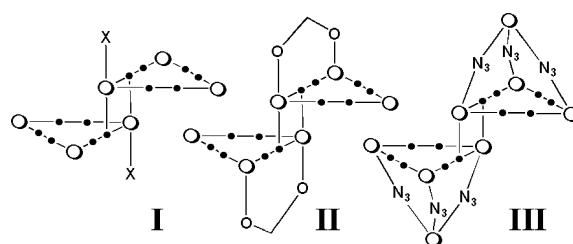
DOI: 10.1039/c1dt10782h

Assembly of triangular {Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>(O)(salox)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> fragments mediated by azido ligands, results in the dodecanuclear [Mn<sub>12</sub>O<sub>4</sub>(salox)<sub>12</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] complex with *S* = 8 ground state and SMM response.

After the discovery of the Single-Molecule-Magnet (SMM) behaviour of [Mn<sub>6</sub>(O)<sub>2</sub>(salox)<sub>6</sub>(R-COO)<sub>2</sub>] (salox = salicylaloxime, R = Me, Ph) complexes in 2004,<sup>1</sup> the chemistry of this family of [Mn<sub>n</sub>] clusters has been studied in depth: the systematic change of the carboxylato ligands, the study of substituted R-saloxH<sub>2</sub> related ligands,<sup>2</sup> the effect of variation of the oxidation state,<sup>3</sup> the response under pressure<sup>4</sup> or the one-dimensional assembly of [Mn<sub>n</sub>] units into chains of clusters<sup>5</sup> with Single-Chain-Magnet behaviour in some cases,<sup>5c,d</sup> turn this system into one of the best known in the SMM field. One of the main goals of this work, developed by Brechin *et al.* has been to modulate the value of the ground spin level, reaching the maximum possible spin *S* = 12 by means of the adequate choice of methyl or ethyl substituted salicylaloximes and the understanding of the structural features that control the coupling inside the triangles.<sup>6</sup>

An exciting synthetic challenge is the characterisation of larger clusters based on the {Mn<sub>3</sub>O(salox)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> strongly anisotropic triangles, potentially with higher ground spin values. Attractive targets for controlled assembly would be [Mn<sub>n</sub>] trimers of trimers with maximum *S* = 18 ground state, [Mn<sub>12</sub>] tetramers of trimers with potential maximum *S* = 24 or even larger assemblies.

From the analysis of the structural data of the neutral [Mn<sub>n</sub>] clusters reported until now, some interesting features arise: monovalent anions acting as monodentate ligands such as carboxylates or halides, tend to link to one axial coordination site on each triangular face, **I** Scheme 1, whereas monovalent anions acting as bidentate ligands such as *syn-syn* carboxylates tend to coordinate two defined axial coordination sites, **II** Scheme 1. With few



**Scheme 1** Typical anionic coordination sites on the triangular faces of the [Mn<sub>6</sub>] clusters. X = anions acting as monodentate.

exceptions,<sup>7</sup> coordination of the capping anions always involves the manganese atoms of the central Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ring. Series of [Mn<sub>n</sub>] complexes in which the three axial positions link to one anionic ligand (always azido bridges), have been also reported,<sup>5d,8</sup> **III** Scheme 1.

In light of these features, our strategy was to combine [Mn(hfacac)<sub>2</sub>] as a starting reagent (where hfacac = hexafluoroacetylacetonate), with sodium azide in the reaction medium. Monodentate or bidentate coordination of hfacac<sup>-</sup> on the triangular faces of the [Mn<sub>6</sub>] clusters as well as anionic counteranion role are strongly unlikely by chemical and steric reasons and thus, potentially bridging azido ligand becomes the only available anion in solution. Under these conditions easy intertriangle linkage by means of azido ligands in axial sites of the [Mn<sub>6</sub>] cages can be favoured. Indeed, air oxidation of a basic (Et<sub>3</sub>N) methanolic mixture of [Mn(hfacac)<sub>2</sub>], saloxH<sub>2</sub> and sodium azide (1 : 1 : 1 ratio) and layering the resulting green solution with diethylether, results in the formation of crystalline [Mn<sub>12</sub>(O)<sub>4</sub>(salox)<sub>12</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2MeOH·2H<sub>2</sub>O, (**1**·2MeOH·2H<sub>2</sub>O) in a 30% yield.<sup>†</sup>

In the crystal structure<sup>‡</sup> (Fig. 1), the neutral complex **1** lies on an inversion centre and has a novel [Mn<sup>III</sup><sub>12</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ-N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ-OR)<sub>4</sub>]<sup>20+</sup> core. The structure contains twelve Mn<sup>III</sup> ions distributed in four {Mn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(salox)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> subunits. Eight salox<sup>2-</sup> ligands link two Mn<sup>III</sup> ions of the same triangular unit in the μ<sub>2</sub>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup> coordination mode whereas four salox<sup>2-</sup> ligands also interact by means of the O-oximato donor with a third Mn<sup>III</sup> atom of the neighbour triangle in the μ<sub>3</sub>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup> mode. Finally, four μ<sub>1,1</sub>-azido bridges complete the linkage between the central Mn<sub>6</sub> unit with the external triangles. Two of these triangles (Mn(1,2,3) and symmetry related) are bridged by the oximato oxygen atoms (O7, O7') giving a fragment fully comparable to the classical [Mn<sub>6</sub>] core and thus,

<sup>a</sup>Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués 1-11, Barcelona, 08028, Spain. E-mail: albert.escuer@ub.edu; Fax: 934907725; Tel: 934039138

<sup>b</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Pl. San Francisco s/n, 50009, Zaragoza, Spain

<sup>c</sup>Advanced Light Source, Berkeley Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, USA

<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: Details of synthetic procedure. Fig. S1 (Plot of the intermolecular H-bonds). CCDC reference number 804307. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c1dt10782h

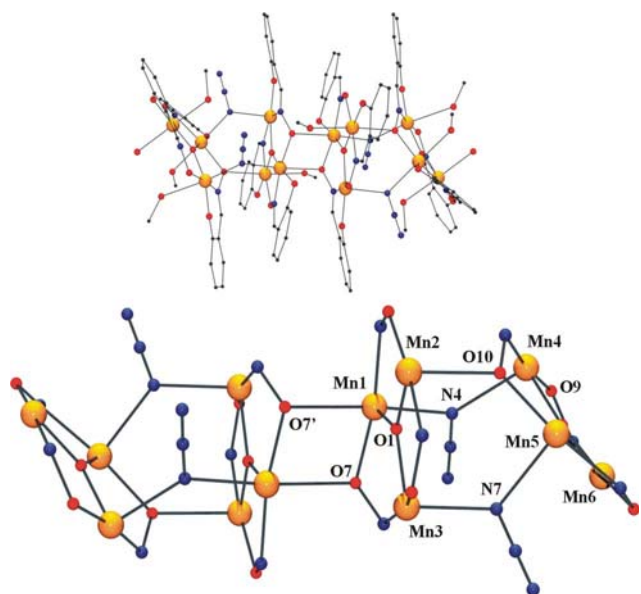


Fig. 1 View of **1** (top) and the partially labelled core of the  $\text{Mn}_{12}$  cluster.

the structure can be envisaged as a  $[\text{Mn}_6]$  cluster capped by two  $[\text{Mn}_3]$  triangles. Linkage with these external triangles is built by two azido ligands by means of the  $\text{Mn}(1)\text{--N}(4)\text{--Mn}(4)$  and  $\text{Mn}(3)\text{--N}(7)\text{--Mn}(5)$  linkages with  $\text{Mn}\text{--N}\text{--Mn}$  bond angles of  $131.87(8)^\circ$  and  $126.76(8)^\circ$  respectively and one additional  $\text{O}(10)$  oximato atom linking  $\text{Mn}(2)$  to  $\text{Mn}(4)$  with a bond angle of  $131.59(7)^\circ$ . Jahn–Teller elongation axes are near perpendicular to the main planes of the triangles for all the manganese atoms. Azido bridges give a greater intermetallic distance than the oximato bridge and as consequence, the mean planes defined by  $\text{Mn}(1,2,3)$  and  $\text{Mn}(4,5,6)$  atoms are tilted by  $41.38(1)^\circ$ . The  $\text{Mn}\text{--N}\text{--O}\text{--Mn}$  torsion angles are  $13.4(2)^\circ$ ,  $16.9(2)^\circ$  and  $33.2(2)^\circ$  for the  $\text{Mn}(1,2,3)$  subunit and  $12.0(2)^\circ$ ,  $23.1(2)^\circ$  and  $38.5(1)^\circ$  for the  $\text{Mn}(4,5,6)$  triangle.

The coordinated water, methanol and the crystallisation solvent molecules, together with O-salox atoms, give a set of intra and intermolecular H-bonds. The most relevant among them are the double H-bonds established between the water molecule coordinated to  $\text{Mn}(6)$  and the O-phenoxo atom of the neighbour  $[\text{Mn}_{12}]$  molecule (also involving the  $\text{Mn}(6)$  atom), which gives a supramolecular chain of  $[\text{Mn}_{12}]$  clusters, Fig. S1.†

Solid-state dc magnetic susceptibility measurements were performed in the range 2–300 K under a field of 0.3 T (300–30 K) and 0.02 T (30–2 K) to avoid saturation effects.  $\chi_M T$  at high  $T$  takes a value of  $31.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , lower than the expected for twelve non-interacting  $S = 2$  spins ( $36.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) and decreases continuously on cooling. The decrease becomes more pronounced below 15 K, reaching a low  $T$  value of  $6.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , (Fig. 2). Low temperature decay in  $\chi_M T$  should be attributed to the intercluster interaction mediated by the strong intermolecular H-bonds.

The size of **1** and the large number of superexchange pathways exclude reliable fitting of the data but an approach to the main interactions can be made on the basis of the structural parameters. It is well established that the  $\text{Mn}\text{--N}\text{--O}\text{--Mn}$  torsion angles in the triangular units are the main factor that controls the sign of the coupling between manganese atoms and that the frontier value among antiferromagnetic (AF) or ferromagnetic (FM)

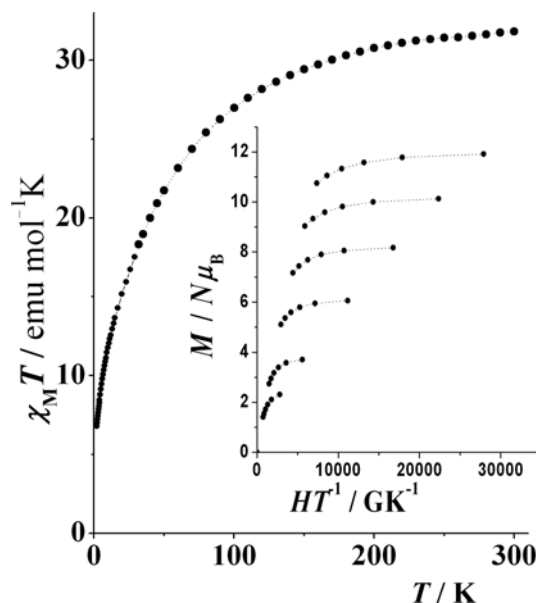
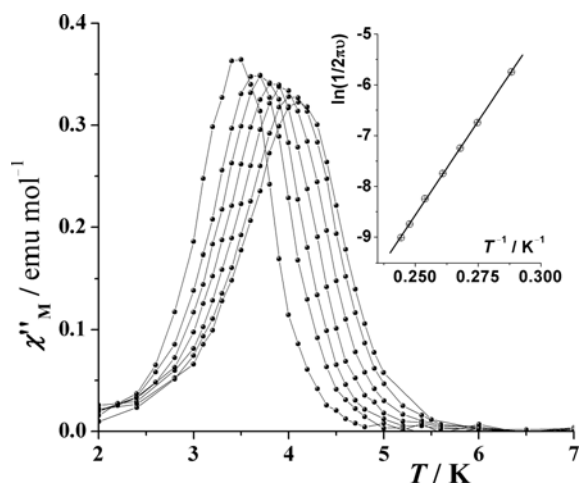


Fig. 2  $\chi_M T$  product vs  $T$  for compound **1**. Inset, reduced magnetisation measurements. Dotted lines are eye-guide.

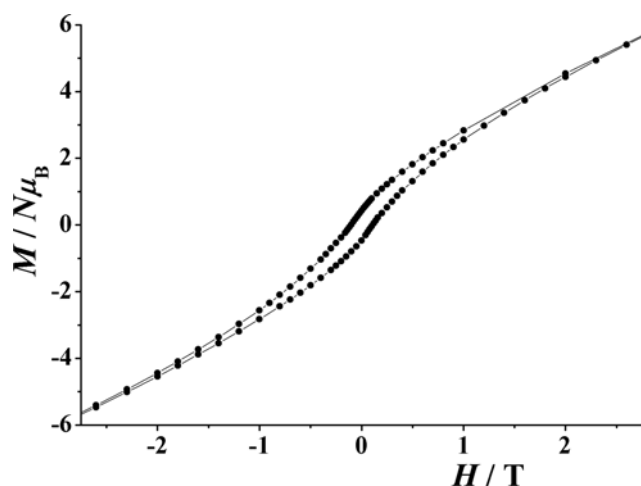
interactions is placed around  $31^\circ$ .<sup>6</sup> The central  $[\text{Mn}_6]$  fragment ( $\text{Mn}(1,2,3)$  and symmetry related), show torsion angles of  $13.4^\circ$ ,  $16.9^\circ$  and  $33.2^\circ$  and it is fully comparable to the typical  $[\text{Mn}_6]$  complexes with  $S = 4$  ground state as a result of two AF interactions and the third one in the AF/FM limit. By the same reasoning, the external triangles ( $\text{Mn}(4,5,6)$  and symmetry related), showing torsion angles of  $12.0^\circ$ ,  $23.1^\circ$  and  $38.5^\circ$  should give local spins  $S = 2$ . Based on the  $\chi_M T$  and magnetization data, a  $S = 8$  ground state arises as result of the ferromagnetic combination of the local  $S = 2/4/2$  spins of the three  $\text{Mn}_3/\text{Mn}_6/\text{Mn}_3$  subunits of compound **1**. The saturation value of the magnetisation at 5 T external field indicates an  $S$  value of at least  $S = 6$ , Fig. 2. Reduced magnetisation measurements were performed to try to confirm the  $S$  ground state and to obtain an approach to the degree of anisotropy of the system. However, fits of the overall reduced magnetisation data do not give consistent results, as a probable consequence of the effect on the measurements at higher fields of low lying excited states with greater spins. In any case, the large gaps between the plots obtained under different external fields qualitatively evidence a highly anisotropic ground state.

These previous results fulfil the basic conditions for SMM response and thus, ac susceptibility measurements were collected for **1** in the 1.8–10 K range under an oscillating magnetic field of 4 G. As expected, frequency dependent out-of-phase  $\chi''_M$  signals were found, exhibiting maxima in the 4.09–3.47 K range for frequencies comprised between 1300–50 Hz, Fig. 3. Ac data were fitted to the Arrhenius equation, Fig. 3, resulting in an  $U_{\text{eff}}$  value of 51 K and a  $D$  value of  $-0.80 \text{ cm}^{-1}$  assuming  $S = 8$ . These values also support the  $S = 8$  ground state because lower spin values would result in unrealistically high  $D$  values. It is not surprising that the  $U_{\text{eff}}$  barrier for this  $[\text{Mn}_{12}]$  compound lies in the same range of values as the  $[\text{Mn}_6]$  complexes with the same  $S = 8$  ground state if we assume that anisotropy of both systems should be comparable on the basis of the structural features.<sup>6</sup>



**Fig. 3**  $\chi''_M$  vs  $T$  plot for variable frequencies (from left to right: 50, 135, 223, 367, 604, 997 and 1302 Hz). Inset, ac data Arrhenius plot for **1**.

The presence of hysteresis cycle with  $H_c$  around 1000 G at 2 K confirms SMM behaviour with blocking  $T$  greater than 2 K, Fig. 4.



**Fig. 4** Central section of the hysteresis cycle for compound **1** at 2 K.  $H_c$  is close to 1000 G. Sweep rate 0.1 T min<sup>-1</sup>.

The above results are the first step in the development of a new series of high spin/anisotropic molecular clusters as an expansion of the [Mn<sub>6</sub>] series and point out that one of the keys to the synthesis of larger aggregates could be anion control. On the other hand, it should be emphasised that the ground spin state for compound **1** lies in the low region of the potential range  $S = 0$

to 24 and current efforts are underway to try to modulate the spin ground state in other members of this new forthcoming [Mn<sub>12</sub>] family.<sup>9</sup>

This work was supported by CICYT project CTQ2009-07264. AE thanks financial support from the Excellence in Research Award ICREA-Academia. The Advanced Light Source is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231.

## Notes and references

‡ Crystal data for complex **1**: C<sub>90</sub>H<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub>N<sub>24</sub>O<sub>36</sub>·4CH<sub>3</sub>OH·2H<sub>2</sub>O,  $M = 2905.3$ , dark green prisms 0.12 × 0.13 × 0.25 mm<sup>3</sup>, triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.3924(4)$ ,  $b = 14.1267(4)$ ,  $c = 18.9933(6)$  Å,  $\alpha = 85.301(3)$ ,  $\beta = 73.171(1)$ ,  $\gamma = 66.340(1)^\circ$ ,  $V = 2912.9(2)$  Å<sup>3</sup>, 38408 reflections collected of which 15429 were independent ( $R_{int} = 0.045$ ), 804 parameters,  $R = 0.0380$ ,  $wR^2 = 0.1086$  (data with  $I > 2\sigma(I)$ ). CCDC 804307.†

- 1 C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes and A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 210.
- 2 (a) C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8; (b) C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2754; (c) C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Prescimone, P. A. Wood, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6547; (d) A. Proust, M. Verdaguer and P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, 2010, 5106.
- 3 L. F. Jones, R. Inglis, M. E. Cochrane, K. Mason, A. Collins, S. Parsons, S. P. Perlepes and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, 2008, 6205.
- 4 (a) A. Prescimone, C. J. Milios, S. Moggach, J. E. Warren, A. R. Lennie, J. Sanchez-Benitez, K. Kamenev, R. Bicher, M. Murrie, S. Parsons and E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2828; (b) A. Prescimone, C. J. Milios, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, C. Loose, J. Kortus, S. Moggach, M. Murrie, J. E. Warren, A. R. Lennie, S. Parsons and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, 2009, 4858.
- 5 (a) L. F. Jones, A. Prescimone, M. Evangelisti and E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, 2009, 2023; (b) M. Haryono, M. Kalisz, R. Sibille, R. Lescouezec, C. Fave, G. Trippe-Allard, Y. Li, M. Seuleiman, H. Rousseliere, A. M. Balkhy, J. C. Lacroix and Y. Journaux, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4751; (c) C. I. Yang, Y. J. Tsai, S. P. Hung, H. L. Tsai and M. Nakano, *Chem. Commun.*, 2010, 5716; (d) P. L. Feng and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6393.
- 6 (a) C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12505; (b) R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos and E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, 2009, 3403.
- 7 C. I. Yang, K. H. Cheng, M. Nakano, G. H. Lee and H. L. Tsai, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1842.
- 8 (a) C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, A. Prescimone, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, 2007, 2738; (b) C. J. Milios, R. Inglis, L. F. Jones, A. Prescimone, S. Parsons, W. Wernsdorfer and E. Brechin, *Dalton Trans.*, 2009, 2812.
- 9 During the review process of this communication the same compound was also WEB reported as M.-H. Liu, C.-I. Yang, G.-H. Lee and H.-L. Tsai, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, DOI: 10.1016/j.inoche.2011.04.007.