

Tesi doctoral presentada per En/Na

Marta ESTRADER BOFARULL

amb el títol

**"Compostos moleculars d'ions del bloc *f* i *d*:
Estudi del comportament magnètic"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 20 de juny de 2008

Facultat de Química
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



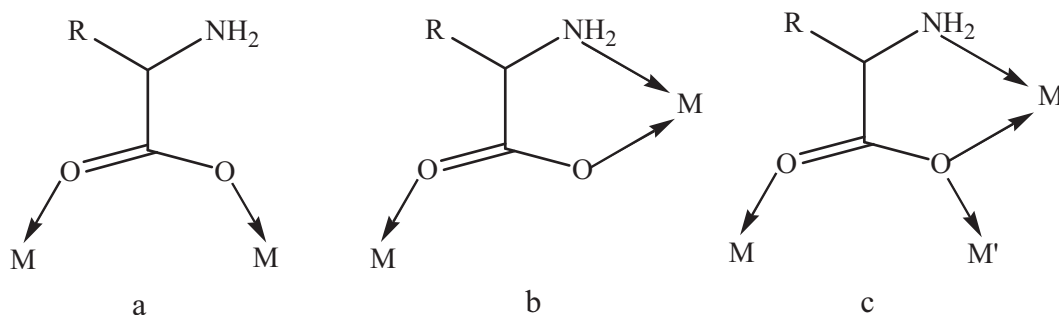
CAPÍTOL III

COMPOSTOS DE Cu^{2+} i $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ AMB LLIGANDS

AMINOÀCIDS

1. INTRODUCCIÓ

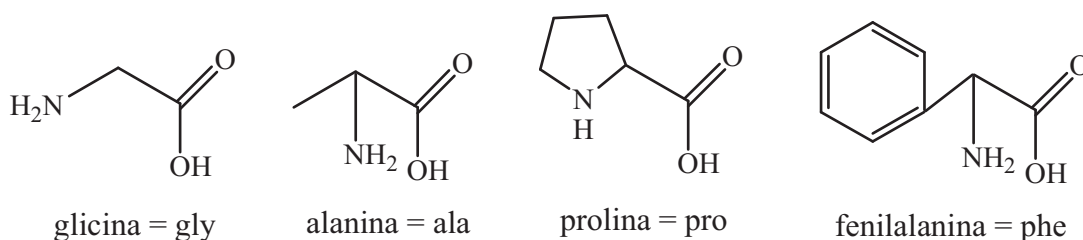
Els lligands aminoàcids presenten una gran versatilitat de modes de coordinació degut als dos àtoms donadors diferents que tenen, nitrogen i oxigen. (Esquema III.1)



Esquema III.1. Modes de coordinació dels lligands aminoàcids.

Els ions lantànid(III) són àcids durs i davant de bases com l'oxigen i el nitrogen presenten més afinitat per l'oxigen en ser aquest el més dur. Així doncs, aquests tipus de lligands són adients per a la formació de sistemes mixtes $3d\text{-}4f$, en els quals els ions $4f$ en ser oxofílics facilitaran la coordinació dels ions $3d$ a l'àtom de nitrogen.

Els lligands aminoàcids amb els quals s'ha treballat són els següents (esquema III.2):



Esquema III.2. Aminoàcids emprats en la síntesi dels compostos presentats en aquest capítol.

Es va dur a terme la síntesi de compostos mixtos de $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ emprant els aminoàcids com a lligands pont i s'obtingueren: dos compostos isoestructurals monodimensionals de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) i el compost tetranuclear $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Seguint el mateix procediment experimental, es va obtenir el compost pentanuclear $[\text{Cu}_5(\mu\text{-ala})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, en el qual l'ió lantànid(III) ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}$) no forma part del compost final. Seguidament, es sintetitzà el complex dinuclear $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ per la seva utilitat en l'estudi magnètic dels dos compostos monodimensionals mencionats.

En el procés de síntesi de compostos mixtos de $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ emprant com a lligands pont els aminoàcids i l'imidazole o pirazole com a lligands terminals, es van obtenir quatre compostos monodimensionals i un bidimensional de fórmules: $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$, $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$, $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$, $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ i $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$, respectivament. Tal i com es pot apreciar, l'ió lantànid(III) no forma part del compost final aïllat. En observar aquest fet es va intentar obtenir aquests compostos mitjançant la síntesi directa; s'aconseguí aquest objectiu i es preparà el nou compost monodimensional $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$.

1.1. Antecedents bibliogràfics

L'estudi bibliogràfic es centrarà principalment en compostos de coordinació amb lligands aminoàcids i metalls *3d* i/o *4f*. Aquest estudi es dividirà en dues parts: compostos de Cu^{2+} i compostos mixtos de Cu^{2+} i Ln^{3+} .

1.1.1. Compostos de Cu^{2+} amb lligands aminoàcids

- Compostos tri i bidimensionals

Goher i col·laboradors publicaren el compost de fórmula $[\text{Cu}(\text{gly})(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_n$, en el qual el grup carboxilat de l'aminoàcid i dos lligands tiocianats actuen de pont configurant l'estructura tridimensional.¹

¹ Goher, M. A. S.; Al-Shatti, L. A.; Mautner, F. A.; *Polyhedron.*; **1997**, 16, 889.

Recentment Kremer i col·laboradors han publicat cinc compostos bidimensionals emprant pèptids (associació de dos aminoàcids) com a lligands: [Cu(phe-leu)], [Cu(gly-val)]·1/2H₂O, [Cu(val-gly)], [Cu(val-phe)] i [Cu(phe-phe)] (phe = fenilalanina, gly = glicina, val = valina, leu = leucina). Tots ells presenten acoblament magnètic feble, tres d'ells antiferromagnètic i els dos restants ferromagnètic.²

Calvo i col·laboradors sintetitzaren els compostos bidimensionals de fórmula Cu(L-AA)₂ (AA = L-ala, L-phe, L-met, L-leu; ala = alanina, met = metionina) en els quals el grup carboxilat de les dues molècules d'aminoàcid actua de pont. Aquests complexos presenten un acoblament antiferromagnètic molt feble.³

- Compostos monodimensionals

A la dècada dels anys 90 es publicaren el conjunt de compostos monodimensionals de fórmula general *cis/trans* [Cu(AA)₂] (AA = L-ala, D,L-ala, L-leu, L-but, gly; but = 2-aminobutirato), en els quals el grup carboxilat actua de pont entre dos àtoms de coure(II).⁴ A la bibliografia es troben també compostos de Cu²⁺ amb aminoàcids com a lligands pont i molècules de nitrat, clorur i de solvent (H₂O i MeOH) com a lligands terminals.⁵

Recentment Wu i col·laboradors han publicat un compost monodimensional format per entitats pentanuclears de Cu²⁺, on el centre del clúster està ocupat per

² Sanchiz, J.; Kremer, C.; Torre, M. H.; Facchin, G.; Kremer, E.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; *J. of Molec. Struc.*; **2006**, 797, 179.

³ (a) Rapp, R. E.; Souza, E. P.; Godfrin, H.; Calvo, R.; *J. Phys.: Condens. Matter.*; **1995**, 7, 9595. (b) Calvo, R.; Levstein, P. R.; *Inorg. Chem.*; **1990**, 29, 1581 i referències en ell citades.

⁴ (a) Fawcett, T. G.; Ushay, M.; Rose, J. P.; Lalancette, R. A.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J.; *Inorg. Chem.*; **1979**, 18, 327, i referències en ell citades. (b) Calvo, R.; Levstein, P. R.; Castellano, E. E.; Fabiane, S. M.; Piro, O. E.; Oseroff, S. B.; *Inorg. Chem.*; **1991**, 30, 216. (c) Moussa, S. M.; Fenton, R. R.; Kennedy, B. J.; Piltz, R. O.; *Inorg. Chim. Acta.*; **1999**, 288, 29. (d) Bakir, M.; Clarke, S. A.; Hassan, I.; Lancashire, R. J.; Singh-Wilmot, M.; *Acta Cryst. Sec. E.*; **2004**, E60, m868.

⁵ (a) Casari, B. M.; Mahmoudkhani, A. H.; Langer, V.; *Acta Cryst. Sec. E.*; **2004**, E60, m1949. (b) Davies, H. O.; Gillard, R. D.; Hursthouse, M. B.; Mazid, M. A.; Williams, P. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; **1992**, 226. (c) Yukawa, Y.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1992**, 3217.

un ió de Na⁺ que fa d'efecte plantilla: [Na \subset {Cu₅(ala)₆(H₂O)₃}]_n(ClO₄)_{5n}·3n(H₂O).⁶

Els aminoàcids poden presentar una gran varietat de derivats, ja sigui substituint un hidrogen de la posició α o un hidrogen del grup amino. Existeix un gran nombre de compostos de Cu²⁺ que contenen derivats d'aminoàcids; així com alguns, que a més tenen lligands orgànics ocupant posicions terminals o actuant com a lligands pont. A continuació es citaran alguns d'aquests exemples:

- [Cu(2,2'-bpy)(Hsgly)]Cl·2H₂O i [Cu(2,2'-bpy)(Hsala)](NO₃)·2H₂O (H₂sAA = *N*-(2-hidroxilbenzil)-*L*-AA; AA = gly, ala). El primer compost presenta acoblament ferromagnètic mentre que el segon no mostra interacció magnètica apreciable.⁷

- [Cu(*L*-ala)H₂O(*L*-hist)] (hist = histidina),⁸ [CuCl(hpro)(H₂O)] (hpro = 4-hidroxil-*L*-prolinato),⁹ [CuL]_n (L = μ -*L*-tirosil-*L*-leucinato),¹⁰ [{Cu₂(*D*-ala)(*L*-ala)(4,4'-bpy)₂}(NO₃)₂·5H₂O]_n i [{Cu₂(*D*-phe)(*L*-phe)(4,4'-bpy)₂}(NO₃)(OH)·5H₂O]_n.¹¹ D'aquest conjunt de compostos no se n'ha estudiat el comportament magnètic.

- *catena*-[Na \subset Cu₂{Cu(hpro)₂}₄(ClO₄)₅]·4H₂O (hpro = 4-hidroxil-*L*-prolinato), el qual mostra interacció ferromagnètica feble.¹²

- Compostos discrets

La majoria de compostos discrets de Cu²⁺ amb aminoàcids o derivats d'aquests són mononuclears. A continuació se'n citaran alguns classificats segons si presenten el propi aminoàcid o un derivat d'aquest.

⁶ Hu, S-M.; Xiang, S-C.; Zhang, J-J.; Sheng, T-L.; Fu, R-B.; Wu, X.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2008**, 1141.

⁷ Lü, Z.; Zhang, D.; Gao, S.; Zhu, D.; *Inorg. Chem. Comm.*; **2005**, 8, 746.

⁸ Ono, T.; Sasada, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1981**, 54, 90.

⁹ Itoh, S.; Yukawa, Y.; Inomata, Y.; Takeuchi, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1987**, 60, 899.

¹⁰ Baggio, R.; Casado, N. M. C.; Calvo, R.; Rapp, R. E.; Garland, M. T.; *Acta Cryst. Sec. C.*; **2005**, C61, m250.

¹¹ Lou, B-Y.; Jiang, F-L.; Wu, B-L.; Yuan, D-Q.; Hong, M-C.; *Cryst. Grow. Des.*; **2006**, 6, 4, 989.

¹² Wang, L-Y.; Igarashi, S.; Yukawa, Y.; Hoshino, Y.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Winpenny, R. E. P.; *Dalton Trans.*; **2003**, 2318.

Emprant els aminoàcids més comuns es troben els següents compostos: [Cu(phendio)(*L*-phe)(H₂O)](ClO₄) (phendio = 1,10-fenantrolina-5,6-diona),¹³ [Cu(dpa)(*L*-phe)]ClO₄ (dpa = 2,2'-dipicolilamina),¹⁴ [Cu(AA)L']ClO₄·nH₂O (AA = *L*-phe, *L*-hist; L' = phen, bpy),¹⁵ [Cu(H₂O)(bpy)(*L*-pro)](ClO₄),¹⁶ [Cu(*L*-pro)₂]₂·5H₂O i [Cu(*D,L*-pro)₂]₂·2H₂O,¹⁷ [Cu(*L*-AA)(H₂O)] (AA = isoleucina),¹⁸ [Cu(AA)(DA)]X·nH₂O (AA = *L*-phe, *L*-tyr; tyr = tirosina; DA = phen, bpy; X = Cl, ClO₄).¹⁹

Utilitzant derivats d'aminoàcids, alguns dels compostos mononuclears que s'han obtinguts són els següents: [Cu(L')₂] (L' = *bis*(*L,N,N*-dipropilalaninato)),²⁰ [Cu(Ac-β-ala)₂]·H₂O (Ac-β-ala = *N*-acetil-β-alaninato),²¹ [Cu(L')] (L' = *bis*(*D,L,N,N*-dietyl-α-alaninato)),²² [Cu(*L*-NH₂-phe)(bpy)]NO₃·H₂O,¹⁹ [Cu(AA)(L)]·3H₂O (AA = glicilglicinato; L = 2-metil-benzimidazole),²³ [Cu(gly-trp)(H₂O)]·2H₂O (gly-trp = glicil-*L*-triptofanato).²⁴

Els compostos discrets amb nuclearitat superior a un àtom de coure(II) són força escassos, els més rellevants són el següent conjunt de complexos hexanuclears:

- El grup de recerca del professor Wu va publicar els compostos de fórmula: [Na₂{Cu₆(thr)₈(H₂O)(ClO₄)₄}]ClO₄·5H₂O (thr = àcid treonínic), [Na₂{Cu₆(ala)₈(H₂O)(ClO₄)₄}]ClO₄·4H₂O, Na[NaCu₆(gly)₈(H₂O)₂](ClO₄)₆·2H₂O i [NaCu₆(pro)₈(OH)](ClO₄)₄·H₂O. El primer i el segon presenten acoblament

¹³ Xu, G-J.; Kou, Y-Y.; Feng, L.; Yan, S-P.; Liao, D-Z.; Jiang, Z-H.; Cheng, P.; *Appl. Organometal. Chem.*; **2006**, 20, 351.

¹⁴ Murakami, T.; Orihashi, Z.; Kikuchi, Y.; Igarashi, S.; Yukawa, Y.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2000**, 303, 148.

¹⁵ Subramanian, P. S.; Suresh, E.; Dastidar, P.; Waghmode, S.; Srinivas, D.; *Inorg. Chem.*; **2001**, 40, 4291.

¹⁶ Sgarabotto, P.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Abdel-Rahman, L.; *Polyhedron.*; **1999**, 18, 2505.

¹⁷ Sartoris, R. P.; Ortigoza, L.; Casado, N. M. C.; Calvo, R.; *Inorg. Chem.*; **1999**, 38, 3598 i referències en ell citades.

¹⁸ Newman, P. R.; Imes, J. L.; Cowen, J. A.; *Phys. Rev. B.*; **1976**, 13, 9, 4093.

¹⁹ Sugimori, T.; Masuda, H.; Ohata, N.; Koiwai, K.; Odani, A.; Yamauchi, O.; *Inorg. Chem.*; **1997**, 36, 576 i referències en ell citades.

²⁰ Kaitner, B.; Paulic, N.; Pavlovic, G.; Sabolovic, J.; *Polyhedron.*; **1999**, 18, 2301.

²¹ Battaglia, L. P.; Corradi, A. B.; Marcotrigiano, G.; Menabue, L.; Pellacani, G. C.; *Inorg. Chem.*; **1981**, 20, 1075.

²² Nash, C. P.; Schaefer, W. P.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1969**; 91:6, 1319.

²³ Li, L.; Zhu, M-L.; Lu, L-P.; *Acta Cryst. Sec. C.*; **2006**, C62, m227.

²⁴ Costa-Filho, A. J.; Nascimento, O. R.; Calvo, R.; *J. Phys. Chem. B.*; **2004**, 108, 9549.

ferromagnètic feble mentre que pels altres dos compostos l'estudi magnètic no s'ha realitzat. Recentment els mateixos autors han publicat un compost dodecanuclear format per dues entitats hexanuclears de fórmula $\text{Na}[\text{Na}\{\text{Cu}_6(\text{ala})_8(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)\}]_2(\text{ClO}_4)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.^{6,25}

- Yukawa i col·laboradors presentaren el compost de fórmula: $[\text{Na}\{\text{Cu}_2\{\text{Cu}(\text{hpro})_2\}_4(\text{ClO}_4)_5\text{CH}_3\text{OH}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hpro = 4-hidroxi-L-prolinato), el qual mostra interacció ferromagnètica feble.¹²

1.1.2. Compostos de $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ amb lligands aminoàcids

Recentment, Hong i col·laboradors han publicat una revisió bibliogràfica de compostos *3d-4f* amb lligands *N,O*-donadors en els quals s'hi inclouen els aminoàcids.²⁶

- Compostos tri, bi i monodimensionals

Wu i col·laboradors presentaren un conjunt de compostos de diferent dimensionalitat tots ells formats per l'associació de clústers. Aquest clúster presenta un nucli central metàl·lic de geometria octaèdrica, els vèrtex de l'octaedre l'ocupen els ions Ln^{3+} i al punt mig de les arestes s'ubiquen els ions Cu^{2+} , aquest nucli s'abreuja com $[\text{Ln}_6\text{Cu}_{12}]$. En l'octaedre els ions de Ln^{3+} i Cu^{2+} s'uneixen a través de grups hidroxó. Per l'exterior d'aquest nucli s'enllacen dotze ions Cu^{2+} als ions Ln^{3+} que ocupen els vèrtexs, mitjançant grups hidroxó i lligands aminoàcids augmentant així la seva nuclearitat, aquest esquelet metàl·lic més ampli s'abreuja com $[\text{Ln}_6\text{Cu}_{24}]$. Aquest clúster s'uneix a un altre a través d'unitats mononuclears $[\text{Cu}(\text{AA})_2]$ (AA = glicina o prolina) a través del pont carboxilat del lligand aminoàcid, donant lloc a dos compostos tridimensionals: $[\{\text{Sm}_6\text{Cu}_{29}(\mu_3\text{-OH})_{30}(\text{gly})_{24}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{22}\}(\text{ClO}_4)_{14}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_{24}]$ i $[\{\text{Nd}_6\text{Cu}_{30}(\mu_3\text{-OH})_{30}(\text{pro})_{24}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{21}\}(\text{ClO}_4)_{12}(\text{OH})_{11}(\text{H}_2\text{O})_6]$, un bidimensional

²⁵ (a) Xiang, S-C.; Hu, S-M.; Zhang, J-J.; Wu, X-T.; Li, J-Q.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2005**, 2706. (b) Hu, S-M.; Du, W.; Dai, J.; Wu, L.; Cui, C.; Fu, Z.; Wu, X.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **2001**, 2963.

²⁶ Zhou, Y.; Hong, M.; Wu, X.; *Chem. Commun.*; **2006**, 2, 135.

$\text{Na}_2[\text{Ln}_6\text{Cu}_{27}(\mu_3\text{-OH})_{30}(\text{gly})_{20}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{22}](\text{ClO}_4)_{23}\cdot 28(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Gd}$ i Er), i un monodimensional $[\{\text{La}_6\text{Cu}_{26}(\mu_3\text{-OH})_{30}(\text{gly})_{18}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{24}\}(\text{ClO}_4)_{21}(\text{H}_2\text{O})_{26}]$. Les mesures magnètiques s'ha realitzat per els dos compostos 3D.²⁷

- Compostos discrets

Un gran nombre de compostos discrets heterometàl·lics $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ amb lligands aminoàcids presenten com a unitat molecular el tipus de clúster, $[\text{Ln}_6\text{Cu}_{24}]$, descrit en els compostos anteriors. En alguns casos s'ha afegit acetat per tal que actuï de lligand pont juntament amb l'aminoàcid. S'han dut a terme les mesures magnètiques de tots ells.²⁸

Existeixen complexos amb nuclearitat més baixa que els anteriors, un dinuclear i tres heptanuclears. El primer, de fórmula $[\text{CuY}(\text{ala})_4(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no presenta ió lantànid(III) sinó itri(III). Aquest ió, diamagnètic, té una química molt similar a la dels ions Ln^{3+} .²⁹ En els segons compostos, de fórmula $[\text{LnCu}_6(\mu_3\text{-OH})_3(\text{gly})_6\text{im}_6](\text{ClO}_4)_6$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Sm}$ i Er), l'ió Ln^{3+} està envoltat de sis ions de Cu^{2+} units mitjançant ponts hidroxó i grups carboxilat de l'aminoàcid; el lligand imidazole es coordina a l'ió Cu^{2+} actuant com a lligand terminal.³⁰

Recentment s'ha publicat el compost polinuclear de fórmula $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}(\text{OH})_{14}(\text{gly})_{15}(\text{Hgly})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_{16}\cdot 14(\text{H}_2\text{O})$, en el qual els sis ions Gd^{3+} ocupen els vèrtexs de l'octaedre i els dotze ions de Cu^{2+} s'ubiquen a la perifèria.³¹

²⁷ (a) Hu, S.; Dai, J.; Wu, X.; Wu, L.; Cui, C.; Fu, Z.; Hong, M.; Liang, Y.; *J. of Clust. Sci.*; **2002**, 13, 33. (b) Zhang, J-J.; Xia, S-Q.; Sheng, T-L.; Hu, S-M.; Leibelng, G.; Meyer, F.; Wu, X.; Xiang, S-C.; Fu, R-B.; *Chem. Commun.*; **2004**, 1186. (c) Zhang, J-J.; Sheng, T-L.; Hu, S-M.; Xia, S-Q.; Leibelng, G.; Meyer, F.; Fu, Z-Y.; Chen, L.; Fu, R-B.; Wu, X.; *Chem. Eur. J.*; **2004**, 10, 3963.

²⁸ (a) Zhang, J-J.; Sheng, T-L.; Xia, S-Q.; Leibelng, G.; Meyer, F.; Hu, S-M.; Fu, R-B.; Xiang, S-C.; Wu, X.; *Inorg. Chem.*; **2004**, 43, 5472. (b) Zhang, J-J.; Hu, S-M.; Xiang, S-C.; Sheng, T-L.; Wu, X.; Li, Y-M.; *Inorg. Chem.*; **2006**, 45, 7173.

²⁹ Gao, F.; Wang, R-Y.; Jin, T-Z.; Xu, G-X.; Zhou, Z-Y.; Zhou, X-G.; *Polyhedron.*; **1997**, 16, 1357.

³⁰ (a) Du, W-X.; Zhang, J-J.; Hu, S-M.; Xiang, S-C.; Fu, R-B.; Xiang, S-C.; Li, Y-M.; Wang, L-S.; Wu, X.; *J. of Molec. Struct.*; **2004**, 701, 25.

³¹ Xiang, S-C.; Hu, S-M.; Sheng, T.; Fu, R.; Wu, X.; Zhang, X.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2007**, 129, 15144.

2. COMPOSTOS DE COURE(II) AMB LLIGANDS AMINOÀCIDS

En aquesta primera part del Capítol III es presentarà la síntesi, caracterització i estudi magnètic de sis compostos monodimensionals de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**5**), $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**6**) i un compost pentanuclear la fórmula del qual és $[\text{Cu}_5(\mu\text{-ala})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

2.1. Síntesi

- Compostos 1-6

La síntesi directa d'aquests compostos s'ha realitzat seguint el següent procediment experimental: en 25 ml d'aigua es dissolen 4 mmols de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a continuació s'hi addicionen 5 mmols del corresponent aminoàcid i 5 mmols d'imidazole o pirazole, tots ells en sòlid. La solució es manté en agitació durant dues hores i es deixa cristal·litzar a temperatura ambient. Aproximadament en una setmana apareixen cristalls de color blau intens. Per tots els compostos s'ha pogut obtenir monocristalls i resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

- Compost 7

Aquest compost es va obtenir a partir d'una síntesi mixta dels ions metàl·lics Cu^{2+} i Er^{3+} , en la qual l'ió Er^{3+} no es va coordinar al lligand aminoàcid. De moment no s'ha aconseguit la síntesi directa d'aquest complex.

Es dissolen 2 mmols de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml d'aigua. Aquesta solució presenta un pH inicial de 5,12 i s'augmenta fins a 6,40 emprant una dissolució de NaOH 0,5 M. En incrementar el pH va apareixent una mica de precipitat blanc de

$\text{Er}(\text{OH})_3$. El sistema de reacció es deixa quatre hores a reflux (90°C) i es separa per filtració el precipitat no redissolt. A la solució s'addicionen 3 mmols d'alanina en sòlid i es deixa el sistema en agitació durant 30 minuts, a continuació s'afegeix una dissolució aquosa (10 ml d' H_2O) de 3 mmols de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La mescla es manté en agitació dues hores i es filtra degut a la presència d'una lleugera terbolesa. La solució es deixa cristal·litzar a temperatura ambient, en el temps adquireix un aspecte més dens i finalment, al cap d'un any, precipiten cristalls de color blau intens. Es va resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

L'elevada solubilitat d'aquest complex es pot explicar degut a l'existència de ponts d'hidrogen que involucren els grups amino protonats del lligands aminoàcids, els quals presenten un elevat caràcter zwitteriònic.³²

No s'ha realitzat les anàlisis elementals de C, H i N d'aquest compost degut a la poca quantitat de producte obtingut.

2.2. Caracterització dels productes

2.2.1. Espectroscòpia d'infraroig

Els espectres de tots els compostos s'han enregistrat en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . En tots ells es poden observar les bandes corresponents al lligand aminoàcid i a l'anió perclorat. Com a exemple es mostra l'espectre del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**6**). (Figura III.1)

³² Zheng, Z.; *Chem. Commun.*; **2001**, 2521.

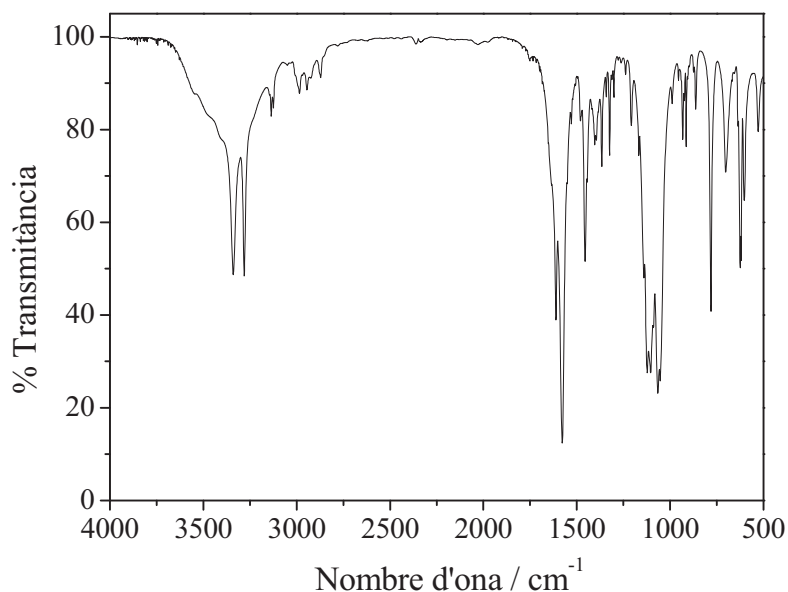


Fig. III.1. Espectre d'infraroig del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (6).

A la taula III.1 es mostren les freqüències dels modes de vibració, més sensibles a la coordinació al metall, del carboxilat de sodi, glicina (en la forma de zwitterió) i del complex *trans*- $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$.³³

Taula III.1. Freqüències i modes de vibració dels productes: HCOONa , glicina i *trans*- $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$.

Banda	$[\text{HCOO}]^-$ (cm^{-1}) (HCOONa)	Glicina (cm^{-1}) ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$)	<i>trans</i> - $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$ (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1567	1610	1593
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1366	1413	1392
$\nu(\text{NH}_2)$	-	-	3320-3260
$\delta(\text{NH}_2)$	-	-	1608

En tots els compostos presentats en aquesta primera part del Capítol III, el lligand aminoàcid es manifesta amb l'existència de les bandes corresponents al grup carboxilat i al grup amino. El grup carboxilat, en els compostos **1-7**, en

³³ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*; 4a edició; John Wiley & Sons Inc; 1986.

presenta dues: una intensa en un interval de $1580\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, que correspon al mode normal de vibració *stretching* asimètric $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, i una altra menys intensa que s'assigna al *stretching* simètric $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, en l'interval de $1420\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$. La diferència entre els modes $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ proporciona informació sobre el tipus de coordinació del grup carboxilat, així si aquest valor es situa entre 130 i 170 cm^{-1} , aproximadament, indica que la coordinació amb el metall és de tipus pont.³³ Pels compostos **1-7** aquesta diferència està dins de l'interval mencionat. Dels senyals que provenen del grup amino, s'observen dos o un senyal, depenent de l'aminoàcid, en l'interval de 3350 i 3200 cm^{-1} , corresponent al mode de vibració *stretching* $\nu(\text{NH}_2)$. El senyal de poca intensitat que apareix a 1610 cm^{-1} es podria assignar al *bending* $\delta(\text{NH}_2)$ del grup amino.

La banda que apareix en la regió de $750\text{-}782\text{ cm}^{-1}$ correspon a la deformació de l'anell, degut a la coordinació al metall, del lligand imidazole i pirazole.

Pel que fa a l'anió perclorat, quan es troba com a ió lliure (simetria T_d) presenta dues bandes importants: una molt intensa centrada a 1100 cm^{-1} (ν_3), normalment desdoblada en tres, i una altra a 625 cm^{-1} (ν_4), més dèbil i molt estreta. Quan l'ió es coordina al metall, si ho fa de forma monodentada la seva simetria disminueix a C_{3v} i cada banda (ν_3) es desdobla en dues, mentre que si ho fa de forma quelat o actuant de pont bidentat, la seva simetria decreix passant a C_{2v} i cada banda (ν_3) es desdobla en tres.³³ Generalment aquests desdoblaments són difícils d'apreciar i queden solapats. A l'espectre mostrat (Fig. III.1) es pot observar com dues de les tres bandes centrades a 1100 cm^{-1} , s'han desdoblats en dues més, confirmant la coordinació al metall i conseqüent pèrdua de simetria.

Els senyals corresponents a les molècules d'aigua de cristal·lització que presenten alguns dels compostos són de difícil assignació, ja que el mode de vibració *stretching* $\nu(\text{OH})$ apareix al voltant de 3600 cm^{-1} , el qual es pot solapar amb les bandes amples corresponents al mode $\nu(\text{NH}_2)$ de l'aminoàcid.

2.2.2. Descripció de l'estructura cristal·lina

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (1)

S'ha resolt l'estructura cristal·lina del compost monodimensional de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ mitjançant la difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. La informació obtinguda revela que el compost presenta el sistema cristal·lí monoclínic i el grup espacial $P2_1/c$. A la taula III.2 estan recollides el conjunt de dades cristal·logràfiques.

A la figura III.2a, es mostra una representació gràfica de la unitat estructural bàsica d'aquest compost. L'estructura cristal·lina consisteix en cadenes catióniques i molècules de perclorat com a contraions, en les quals el grup carboxilat de l'aminoàcid actua com a lligand pont, adoptant una conformació *syn-anti*, per tal d'unir dos àtoms equivalents de coure, els quals es troben a una distància de 5,296 Å. (Figura III.2b)

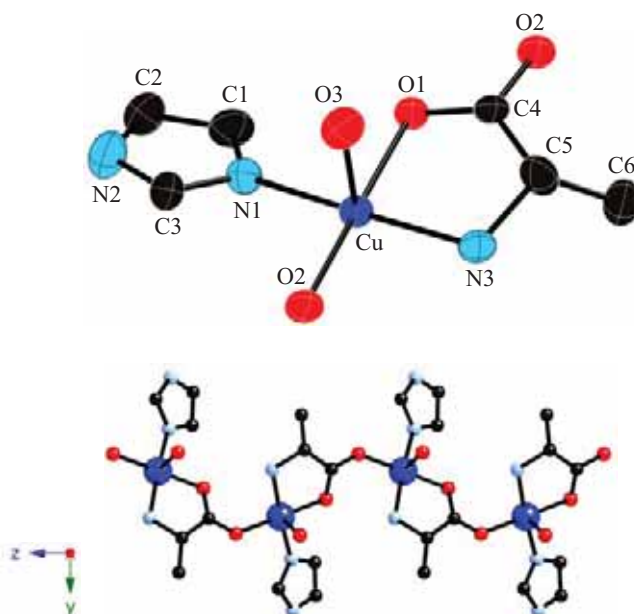


Fig. III.2. a) Unitat estructural bàsica. b) Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (1).

L'entorn de coordinació de l'ió Cu^{2+} és una piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada ($\tau = 0,15$), en la qual el pla basal està format pels àtoms: N1, de la molècula d'imidazole, N3 i O1, del lligand alanina, i el O2 pertanyent a la molècula d'alanina veïna. La posició apical de la piràmide l'ocupa l'oxigen O3 de la molècula d'aigua de coordinació.

Les cadenes s'uneixen entre elles mitjançant interaccions π - π que es produeixen entre les molècules del lligand imidazole, per donar lloc a una xarxa bidimensional al llarg del pla zy. (Figura III.3)

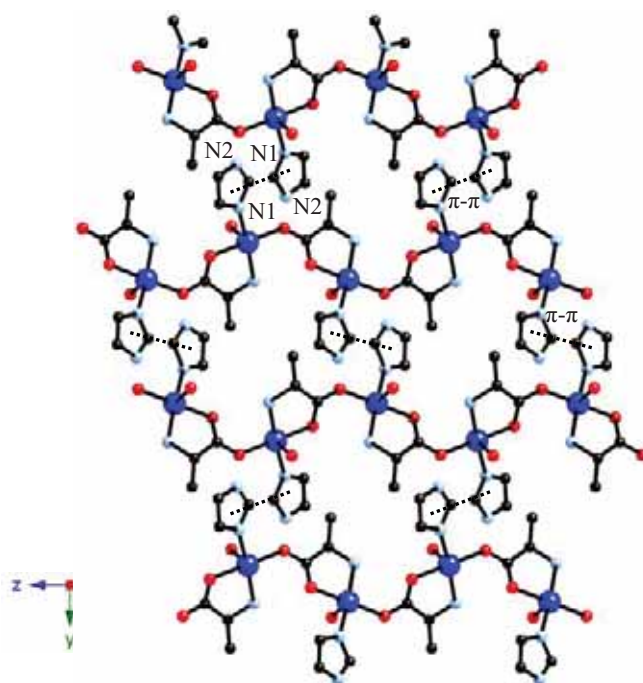


Fig. III.3. Projecció en el pla zy de les interaccions π - π del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**).

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**2**)

L'estructura cristal·lina del compost bidimensional $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ resolta per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient, presenta el sistema cristal·lí monoclínic i el grup espacial $P2_1/n$. A la taula III.2 estan recollides el conjunt de dades cristal·logràfiques.

A la figura III.4a es mostra una representació gràfica de la unitat estructural bàsica d'aquest compost. L'estructura es basa en cadenes catióniques formades per fragments $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})]$ unides entre elles a través de l'ió perclorat, donant lloc a una estructura bidimensional en el pla xz. En les cadenes els àtoms de coure s'uneixen a través del grup carboxilat, el qual adopta una conformació *syn-anti*, del lligand aminoàcid, essent la distància entre aquests de 5,074 Å (figura III.4b). L'estructura es reforça al llarg del pla xz amb l'existència d'interaccions de ponts d'hidrogen entre els àtoms N3 i O4. (Figura III.5)

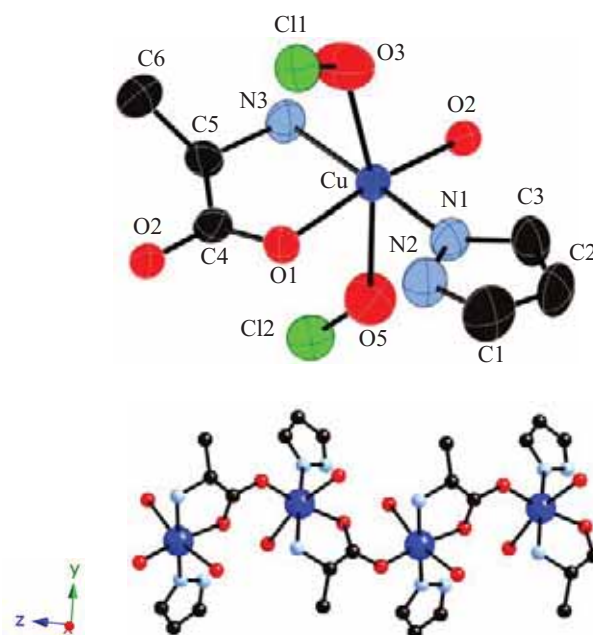


Fig. III.4. a) Unitat estructural bàsica. b) Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**2**).

L'ió Cu^{2+} presenta una geometria octaèdrica distorsionada allargada. Les dues posicions que estan a una distància més llarga del coure (2,712 Å) estan ocupades pels àtoms d'oxigen O3 i O5, pertanyents a dos grups perclorat, en disposició *trans*. La base de l'octaedre la formen quatre àtoms: el N1 de la molècula de pirazole, els àtoms N3 i O1 de l'alanina i l'oxigen O2 provinent de la molècula d'alanina veïna.

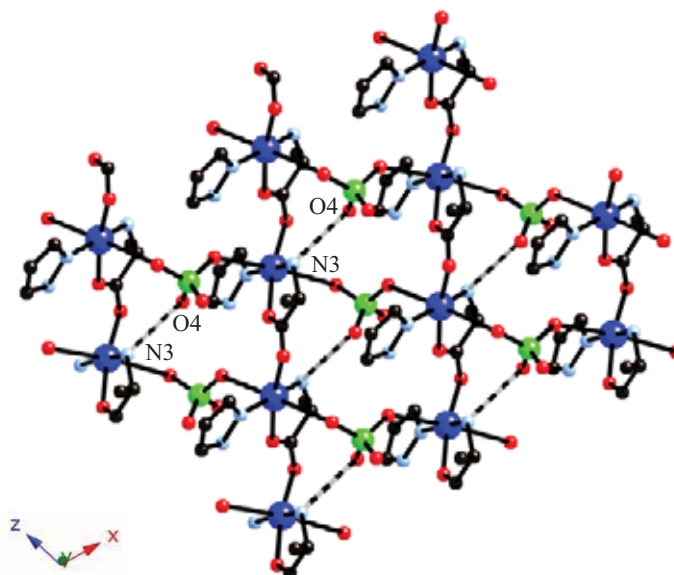


Fig. III.5. Projectió en el pla xz de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (2).

L'estructura cristal·lina s'estén en el pla zy degut a les interaccions de tipus $\pi\text{-}\pi$ que existeixen entre les molècules de pirazole, per donar lloc a una xarxa supramolecular tridimensional. (Figura III.6)

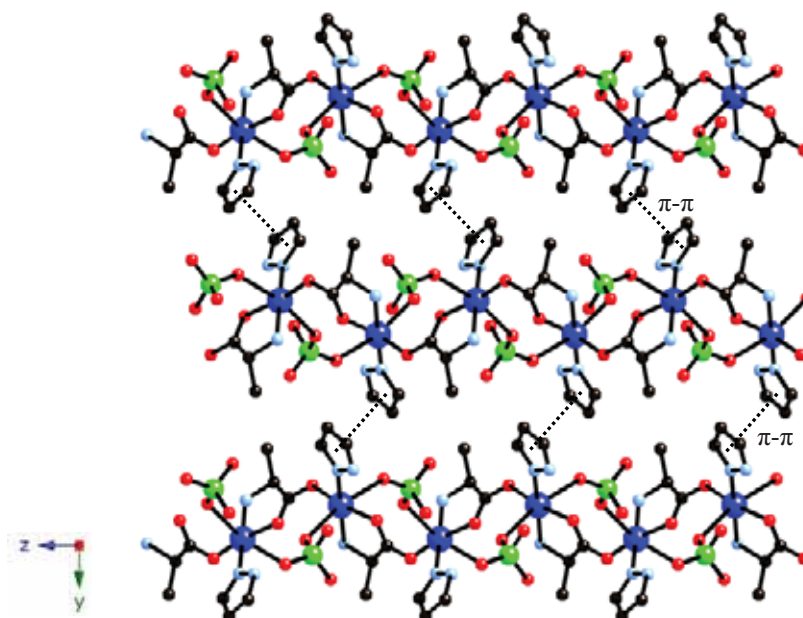


Fig. III.6. Projectió en el pla zy de les interaccions $\pi\text{-}\pi$ del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (2).

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (3)

S'ha dut a terme la resolució de l'estructura cristal·lina del compost monodimensional $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. Les dades cristal·logràfiques, recollides a la taula III.2, revelen que el compost presenta el sistema cristal·lí ortoròmbic i el grup espacial $Pccn$.

La unitat estructural bàsica d'aquest compost està representada a la figura III.7a. L'estructura cristal·lina consisteix en cadenes catióniques compensades per anions perclorat, on el grup carboxilat de l'aminoàcid actua com a lligand pont, adoptant una conformació *syn-anti*, i uneix així dos àtoms de coure equivalents, els quals es troben a una distància de 5,304 Å. (Figura III.7b)

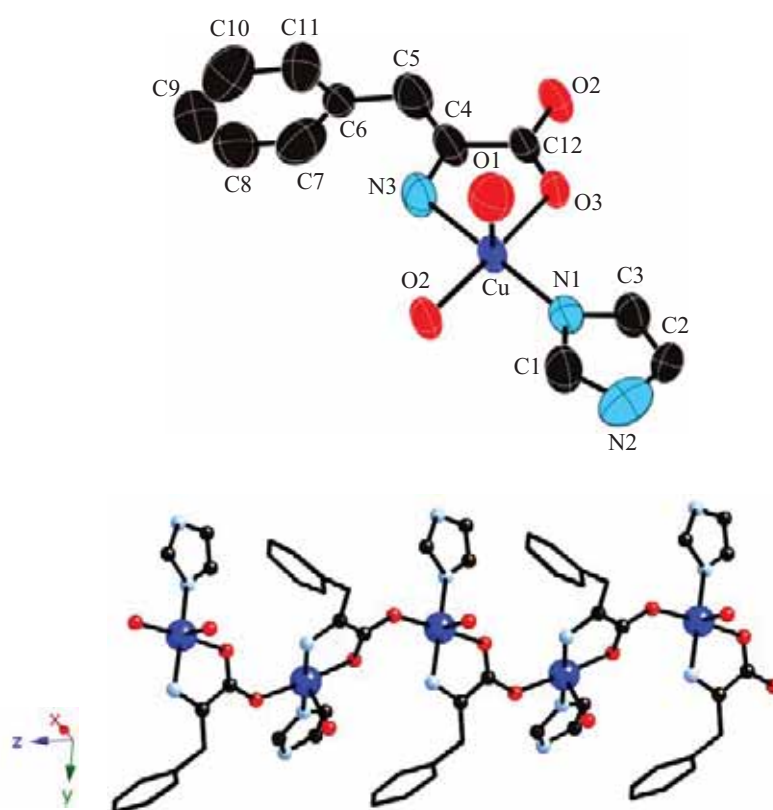


Fig. III.7. a) Unitat estructural bàsica. b) Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (3).

L'entorn de coordinació de l'ió Cu^{2+} és una piràmide de base quadrada dèbilment distorsionada ($\tau = 0,08$). El seu pla basal està constituït pels àtoms: N1 del lligand terminal imidazole, N3 i O3 del lligand pont fenilalanina i l'oxigen O2 pertanyent a la molècula de fenilalanina veïna. A la posició apical de la piràmide s'hi situa l'àtom d'oxigen O1 de la molècula d'aigua de coordinació.

Al llarg del pla zx , les cadenes s'uneixen alternadament a través de ponts d'hidrogen i interaccions π - π (figura III.8). En els ponts d'hidrogen hi participen els àtoms N3 de la fenilalanina i O5 de la molècula de perclorat ubicada entre dues cadenes. L'existència en aquest mateix pla d'interaccions π - π entre els lligands imidazole, configura una xarxa supramolecular bidimensional.

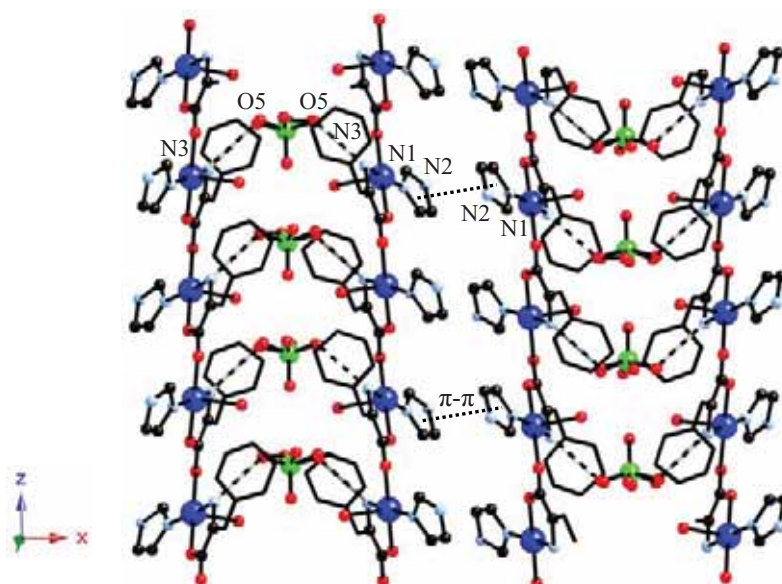


Fig. III.8. Projectió en el pla zx de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (3).

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (4)

S'ha resolt l'estructura cristal·lina del compost monodimensional de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. La informació obtinguda revela que el

compost presenta el sistema cristal·lí monoclínic i el grup espacial $P2_1/n$. A la taula III.2 estan recollides el conjunt de dades cristal·logràfiques.

A la figura III.9a es mostra la unitat estructural bàsica d'aquest compost, en la qual una molècula de perclorat es pseudocoordina a l'àtom de coure a través de l'oxigen O13 essent la distància de 2,805 Å. L'estructura es pot descriure com cadenes neutres formades per les entitats $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$, on el grup carboxilat de l'aminoàcid actua com a lligand pont, adoptant una conformació *syn-anti*, per tal d'unir dos àtoms equivalents de coure, els quals estan separats per una distància de 5,224 Å. (Figura III.9b)

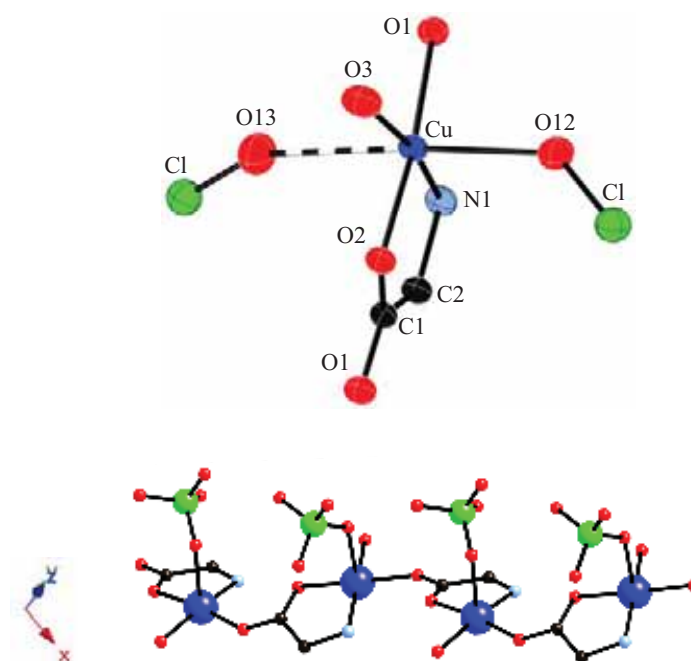


Fig. III.9. a) Unitat estructural bàsica. b) Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (**4**).

L'ió Cu^{2+} presenta una geometria de piràmide de base quadrada dèbilment distorsionada ($\tau = 0,07$), en la qual el pla basal està format pels àtoms: O3 de la molècula d'aigua de coordinació, N1 i O2 del lligand glicina i O1 de la molècula de glicina veïna. L'oxigen O12 pertanyent a la molècula de perclorat ocupa la posició apical de la piràmide.

La pseudocoordinació de la molècula de perclorat a la cadena contigua origina l'extensió de l'estructura al llarg del pla xz. (Figura III.10)

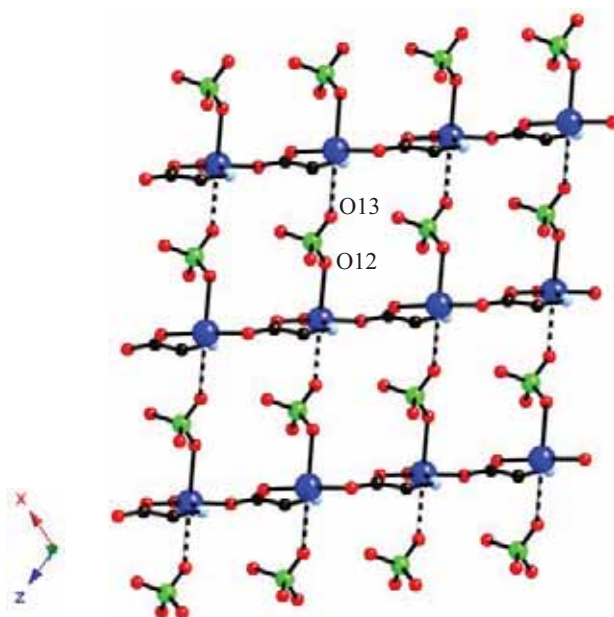


Fig. III.10. Projecció en el pla xz de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (4).

La xarxa supramolecular tridimensional la completen els ponts d'hidrogen existents entres els àtoms: O11, O12 i O14 de la molècula de perclorat, N1 del lligand glicina i O3 de la molècula d'aigua. (Figura III.11)

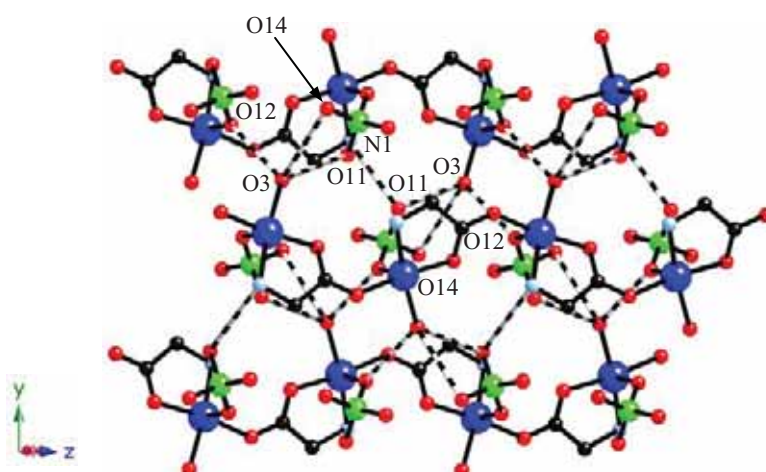


Fig. III.11. Projecció en el pla yz de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (4).

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (5)

L'estructura cristal·lina del compost monodimensional de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ resolta per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient, presenta el sistema cristal·lí monoclínic i el grup espacial $P2_1/c$. Les dades cristal·logràfiques estan recollides a la taula III.2.

El diagrama ORTEP que representa la unitat estructural bàsica d'aquest compost es mostra a la figura III.12a. Igual que en el compost anterior, existeix la pseudocoordinació de la molècula de perclorat a l'àtom de coure a través de l'oxigen O3 i amb una distància de 2,761 Å. L'estructura consisteix en cadenes neutres formades per les entitats $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]$, on el grup carboxilat de l'aminoàcid actua com a lligand pont, adoptant una conformació *syn-anti*, per tal d'unir dos àtoms equivalents de coure, els quals separats per una distància de 5,143 Å. (Figura III.12b)

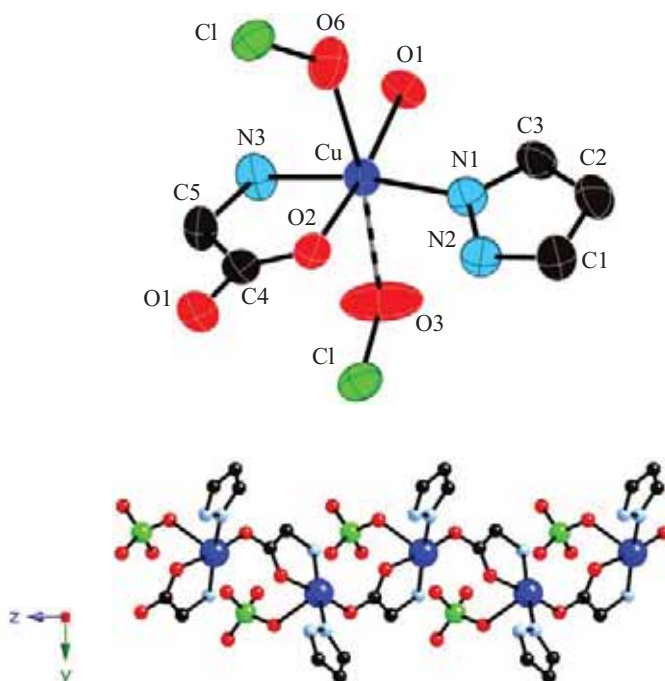


Fig. III.12. Unitat estructural bàsica. b) Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (5).

L'entorn de coordinació de l'ió Cu^{2+} és una piràmide de base quadrada quasi perfecta ($\tau = 0,005$) en la qual el pla basal està constituït pels àtoms: N3 i O2 del lligand pont glicina, N1 del lligand terminal pirazole i O1 pertanyent a la molècula de glicina veïna. La posició apical de la piràmide l'ocupa l'àtom d'oxigen O6 de la molècula de perclorat.

Al llarg del pla xz (figura III.13), la pseudocoordinació de l'àtom d'oxigen O3 de la molècula de perclorat a l'àtom de coure permet l'extensió bidimensional de l'estructura. Aquesta xarxa es veu reforçada per l'existència de ponts d'hidrogen intramoleculars entre els àtoms N3 de la molècula de glicina i O4 de la molècula de perclorat.

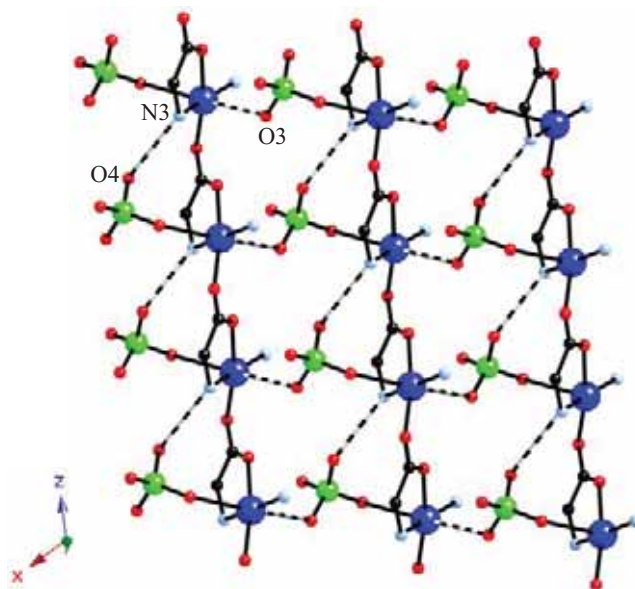


Fig. III.13. Projectió en el pla xz de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**5**). L'anell del pirazole s'ha omès per claredat.

L'estructura cristal·lina s'estabilitza al llarg del pla zy, donant lloc a una xarxa supramolecular tridimensional, gràcies a l'existència d'interaccions $\pi\text{-}\pi$ entre els lligands pirazole de dues cadenes contigües. (Figura III.14)

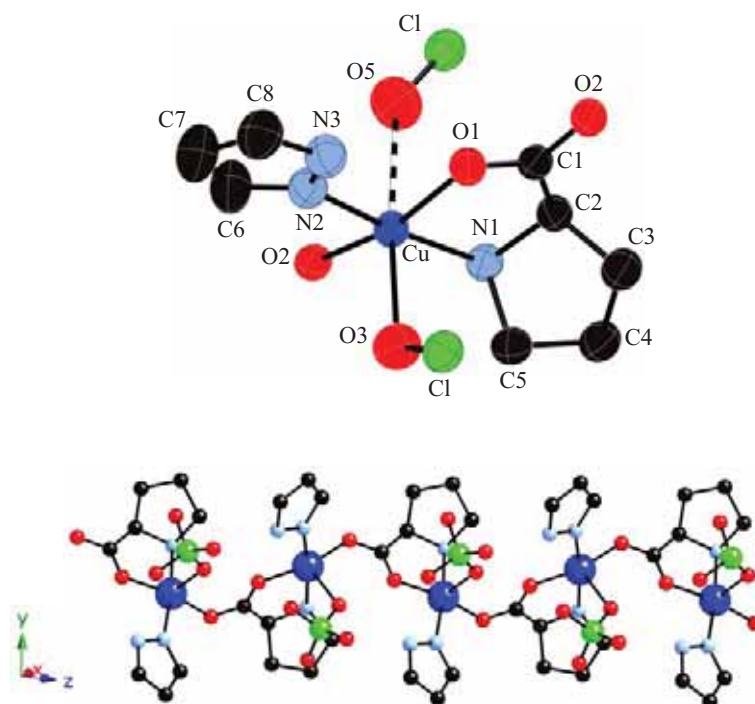


Fig. III.15. a) Unitat estructural bàsica. b) Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**6**).

L'ió Cu^{2+} presenta una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada ($\tau = 0,18$), en la qual el pla basal està format pels àtoms: O1 i N1 del lligand pont prolina, N2 del lligand terminal pirazole i O2 de la molècula de prolina veïna. La posició apical de la piràmide l'ocupa l'àtom O3 de la molècula de perclorat.

L'estructura cristal·lina forma una xarxa bidimensional degut a la pseudocoordinació de la molècula de perclorat a la cadena contigua i als ponts d'hidrogen existents entre els àtoms N1 de la glicina i O6 de la molècula de perclorat. (Figura III.16)

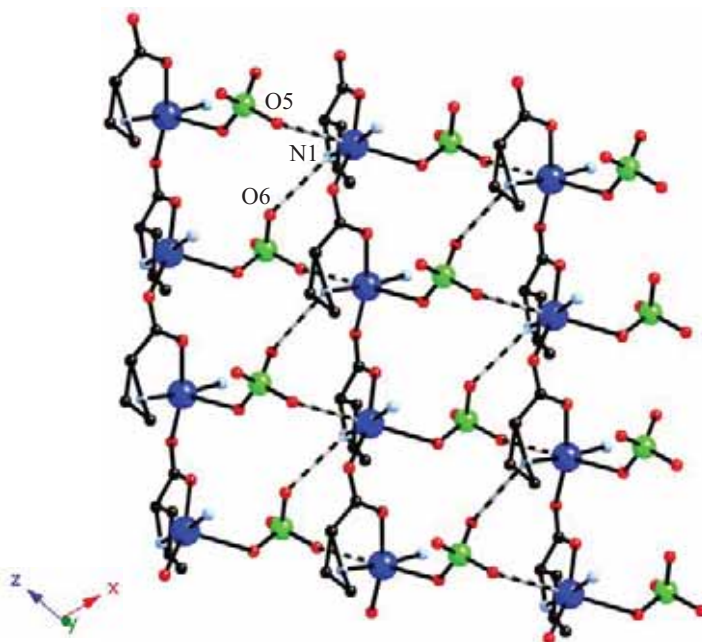


Fig. III.16. Projectió en el pla zx de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**6**). L'anell del pirazole s'ha omès per claredat.

Taula III.2. Dades cristal·logràfiques dels compostos 1-6.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Fórmula empírica	$C_6H_{10}ClCuN_3O_7$	$C_6H_{10}ClCuN_3O_6$	$C_{12}H_{15}Cl_2CuN_3O_7$	$C_2H_6ClCuNO_7$	$C_5H_8ClCuN_3O_6$	$C_8H_{11}ClCuN_3O_6$
Pes molecular	335,16	319,16	412,26	255,07	305,13	344,19
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Ortoròmbic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pccn	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Z	4	4	8	4	4	4
a (Å)	7,952(8)	7,392(5)	30,591(7)	7,900(7)	7,219(5)	7,692(5)
b (Å)	15,61(3)	17,837(9)	11,433(4)	10,344(7)	17,033(9)	18,150(9)
c (Å)	9,951(8)	9,087(4)	9,879(10)	9,566(6)	9,773(5)	9,590(4)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	101,35(3)	108,75(3)	90	110,88(4)	121,23(4)	110,00(2)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
V (Å³)	1211(3)	1134,5(11)	3455(4)	730,4(9)	1027,6(10)	1258,1(12)
ρ (calc) (g/cm³)	1,838	1,869	1,585	2,320	1,972	1,817
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,054	2,181	1,457	2,030	2,403	1,975
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Interval de Θ (recol·lecció dades)	3,69-29,99°	4,17-29,97°	2,66-30,06°	2,89-29,98°	3,42-30,27°	2,24-29,99°
Total reflexes mesurats	6965	7371	10177	7506	8276	11074
Afin, Paràmetres, Restriccions	166, 58	156, 0	211, 90	115, 5	158, 0	172, 0
Reflexes independents [R(int)]	3106 [0,064]	2536 [0,042]	5033 [0,043]	1958 [0,033]	2596 [0,046]	3295 [0,042]
Reflexes I>2σ(I)	2332	2331	2001	1814	2200	2947
Índex R finals^a I>2σ(I)	R1 = 0,0786 wR2 = 0,2117	R1 = 0,0508 wR2 = 0,1328	R1 = 0,0465 wR2 = 0,1845	R1 = 0,0344 wR2 = 0,0873	R1 = 0,0467 wR2 = 0,1231	R1 = 0,0488 wR2 = 0,1191
Índex R totals^a	R1 = 0,0918 wR2 = 0,2261	R1 = 0,0552 wR2 = 0,1362	R1 = 0,1377 wR2 = 0,2227	R1 = 0,0372 wR2 = 0,0890	R1 = 0,0576 wR2 = 0,1289	R1 = 0,0580 wR2 = 0,1236

^a $R1 = \Sigma||F_o|^2 - |F_c|^2|$ i $wR2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)/\Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$

- Compost [Cu₅(μ-ala)₆(μ₃-OH)₂(H₂O)₈](ClO₄)₈·4H₂O (7)

L'estructura cristal·lina del compost pentanuclear de fórmula [Cu₅(μ-ala)₆(μ₃-OH)₂(H₂O)₈](ClO₄)₈·4H₂O resolta per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient, presenta el sistema cristal·lí triclínic i el grup espacial $P\bar{1}$. Les dades cristal·logràfiques estan recollides a la taula III.3. Els valors de les distàncies i angles d'enllaç es troben recopilats a l'Annex 2, taula A.6.

Taula III.3. Dades cristal·logràfiques del compost (7).

	(7)
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₆₈ Cu ₅ N ₆ O ₅₈ Cl ₈
Pes molecular	1898,08
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$
Z	1
a (Å)	11,446(5)
b (Å)	11,904(5)
c (Å)	13,253(3)
α (°)	75,18(3)
β (°)	64,56(2)
γ (°)	86,49(3)
V (Å³)	1574,0(10)
ρ (calc) (g/cm³)	2,002
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,133
T (K)	293(2)
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2.58-32.39°
Total reflexes mesurats	8557
Afin, Paràmetres, Restriccions	8557, 359, 45
Reflexes independents [R(int)]	8557[0,0277]
Reflexes I>2σ(I)	7291
Índex R finals^a I>2σ(I)	R1 = 0,0674 wR2 = 0,2142
Índex R totals^a	R1 = 0,0724 wR2 = 0,2197

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_0|^2 - |F_c|^2|}{\sum |F_0|^2} \text{ i } wR2 = \left\{ \frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_0^4} \right\}^{1/2}$$

El diagrama ORTEP que representa la unitat molecular d'aquest compost es mostra a la figura III.17. A l'estructura cristal·lina s'observen entitats pentanuclears de Cu²⁺ (Cu₅). Aquesta unitat es pot descriure com un rectangle en el qual els quatre vèrtexs i el centre estan ocupats per un àtom de coure(II). La posició del centre coincideix amb un centre d'inversió, per tant tot i ésser un

compost pentanuclear existeixen només tres àtoms de coure(II) no equivalents. Els àtoms de coure(II) estan units de dos en dos per la perifèria mitjançant el grup carboxilat, que adopta la conformació *syn-syn*, del lligand alanina. Pel centre del rectangle els ions Cu1 , Cu2 i Cu3 s'uneixen a través del lligand $\mu_3\text{-OH}$. Les distàncies i angles Cu-Cu a través del lligand $\mu_3\text{-OH}$ són: $\text{Cu2-Cu3} = 3,471 \text{ \AA}$ i $130,52^\circ$, $\text{Cu2-Cu1} = 3,221 \text{ \AA}$ i $98,23^\circ$, i $\text{Cu3-Cu1} = 3,288 \text{ \AA}$ i $100,96^\circ$.

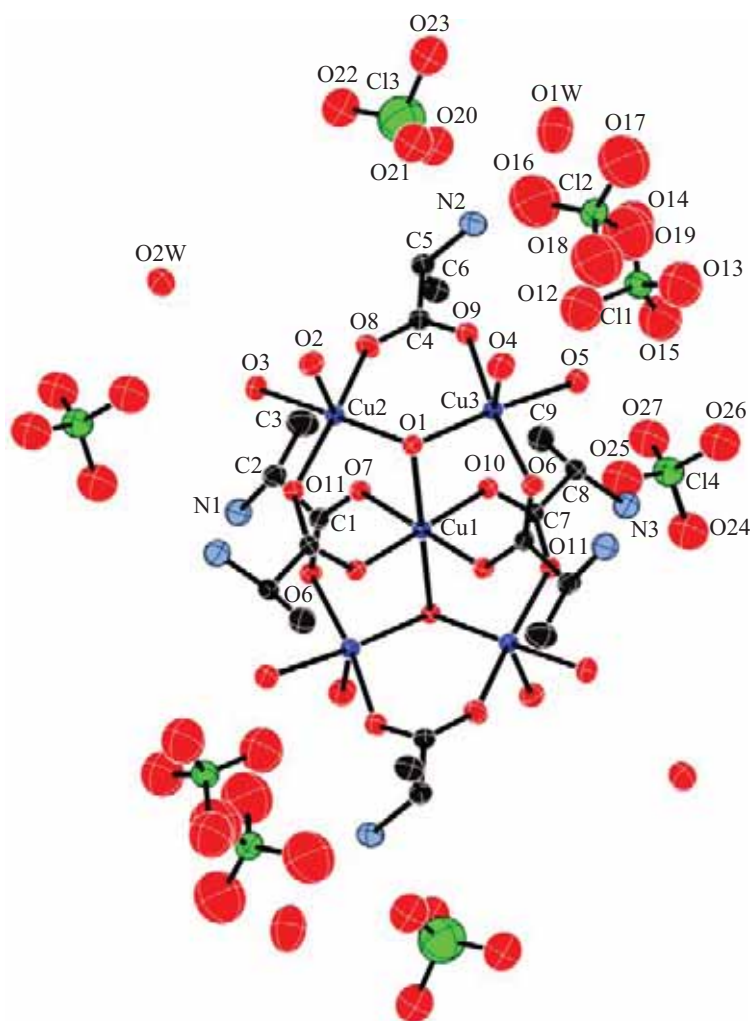


Fig. III.17. Unitat molecular del compost $[\text{Cu}_5(\mu\text{-ala})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7).

L'àtom central de coure(II) (Cu1) presenta una geometria octaèdrica distorsionada allargada, en la qual les dues posicions axials les ocupen els àtoms d'oxigen O1 del lligand hidroxò i les quatre que formen el pla equatorial els oxígens O7 i O10 , pertanyents a dos carboxilats diferents de dos lligands alanina.

L'esfera de coordinació dels àtoms de coure(II) situats als extrems, Cu2 i Cu3, dibuixa una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada, $\tau = 0,12$ i $0,016$, respectivament. El pla equatorial de l'àtom Cu2 està constituït per quatre àtoms d'oxigen: dos d'ells pertanyents a dos carboxilats de dos lligands alanina (O8 i O11), el tercer corresponent a una molècula d'aigua (O3) i el quart al lligand hidroxó (O1). La posició apical l'ocupa una molècula d'aigua (O2). Per l'àtom Cu3 el pla equatorial el formen els àtoms: O9 i O6 provinents de dos carboxilats de dos lligands alanina, O5 d'una molècula d'aigua i per últim l'O1 del lligand hidroxó. Igual que a l'àtom Cu2, la posició apical l'ocupa una molècula d'aigua (O4).

L'estructura cristal·lina s'estén en les tres direccions de l'espai formant una complicada xarxa supramolecular tridimensional degut a l'existència d'interaccions de curt abast i de ponts d'hidrogen. En tot aquest conjunt d'interaccions hi participen: els hidrògens dels tres grups amino (N1, N2 i N3), els quals estan carregats positivament a causa de la forma zwitteriònica que adopta el lligand alanina, les quatre molècules d'aigua de coordinació (O2, O3, O4 i O5) i les dues de cristal·lització (O1W i O2W), i la majoria d'àtoms d'oxigen dels anions perclorat (C11, C12, C13 i C14). A la figura III.18 es mostra la projecció en el pla xz de l'empaquetament cristal·lí d'aquest compost.

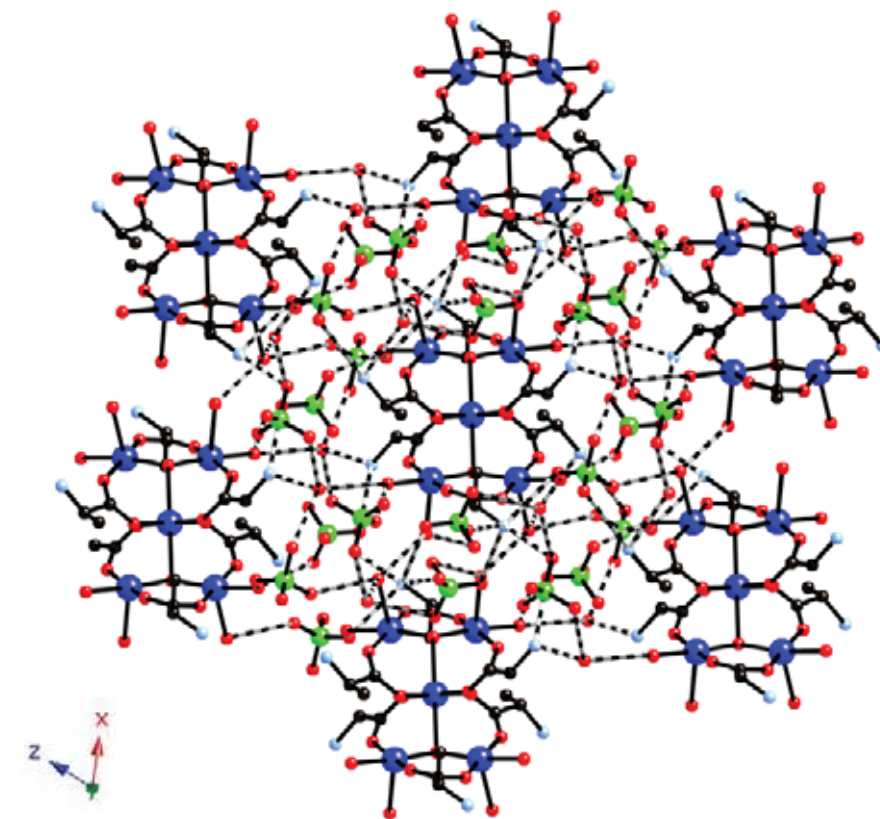


Fig. III.18. Projectió en el pla xz de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}_5(\mu\text{-ala})_6(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7).

Fins ara, a la bibliografia hi ha descrit un nombre reduït de compostos de Cu^{2+} que presenten aquest tipus d'estructura pentanuclear, la majoria dels quals no s'ha estudiat el seu comportament magnètic amb profunditat.³⁴

2.3. Estudi del comportament magnètic

L'estudi magnètic es realitzarà dels compostos 1-6. Pel complex 7 no s'ha pogut realitzar l'ajust magnètic de les dades experimentals, ja que presentava una petita quantitat d'impuresa. En tot cas la interacció global és antiferromagnètica. Tal i com s'ha comentat en la seva síntesi, el temps de cristal·lització és molt elevat i la quantitat obtinguda molt baixa, fet que ha impedit optimitzar la reacció i la realització de les anàlisis elementals.

³⁴ (a) Song, R.; Kim, K. M.; Sohn, Y. S.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 821. (b) Meenakumari, S.; Lakshminarayanan, M.; Tiwary, S. K.; Chakravarty, A. R.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34, 5091. (c) Meenakumari, S.; Chakravarty, A. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1992**, 2305.

2.3.1. Resultats obtinguts

En els compostos **1** i **3** l'únic camí possible d'intercanvi magnètic és a través del lligand pont carboxilat. En els complexos **2**, **4**, **5** i **6** la molècula de perclorat es coordina a l'ió Cu²⁺ d'una cadena i a la contigua, de tal manera que actua com a lligand pont i es podria considerar un camí d'intercanvi magnètic. Aquesta possibilitat es descarta degut a la llargada de l'enllaç entre els àtoms d'oxigen de la molècula de perclorat i l'àtom de coure, fet que comporta que aquesta via d'intercanvi sigui menyspreable comparada amb la que origina el lligand carboxilat. Així doncs, des del punt de vista magnètic, tots els compostos **1-6** seran tractats com sistemes uniformes monodimensionals.

Les corbes de la susceptibilitat magnètica molar per la temperatura enfront de la temperatura d'aquests compostos, indiquen la presència d'interacció ferromagnètica entre els ions Cu²⁺ dintre la cadena. D'aquesta manera, per tal d'ajustar els valors experimentals s'utilitzarà l'expressió corresponent per a cadenes uniformes de coure(II) amb acoblament ferromagnètic que Baker et al varen proposar:³⁵

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4KT} \left[\frac{N}{D} \right]^{2/3} \quad (1)$$

on:

$$N = 1,0 + 5,797991y + 16,902653y^2 + 29,376885y^3 + 29,832959y^4 + 14,036916y^5$$

$$D = 1,0 + 2,797991y + 7,0086780y^2 + 8,6538644y^3 + 4,5743114y^4$$

$$y = J/2KT$$

J és la constant d'acoblament, dintre de la cadena, entre els ions Cu²⁺ transmesa a través del lligand pont carboxilat. L'hamiltonià d'espín utilitzat fou $\hat{H} = -2J\sum_{\vec{r}} J_{\vec{r}} J_{\vec{r}+1}$.

³⁵ Baker, G. A.; Rushbrooke, G. S.; Gilbert, H. E.; *Phys. Rev. A.*; **1964**, 135, 1272.

En tots els compostos s'han realitzat les mesures de: la susceptibilitat molar en funció de la temperatura a un camp magnètic aplicat de 8000 G, a baixes temperatures també a un camp de 500 G, i de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2 K. S'ha enregistrat també l'espectre de ressonància paramagnètica electrònica a la banda X i a les temperatures de 298 K, 77 K i 4 K.

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**)

A la figura III.19 s'ha representat la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura del compost **1**. El valor de $\chi_M T$ a 300 K és de $0,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, dada que concorda amb un ió Cu^{2+} aïllat, i es manté pràcticament constant fins a 50 K, temperatura a partir de la qual augmenta fins a un valor de $1,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

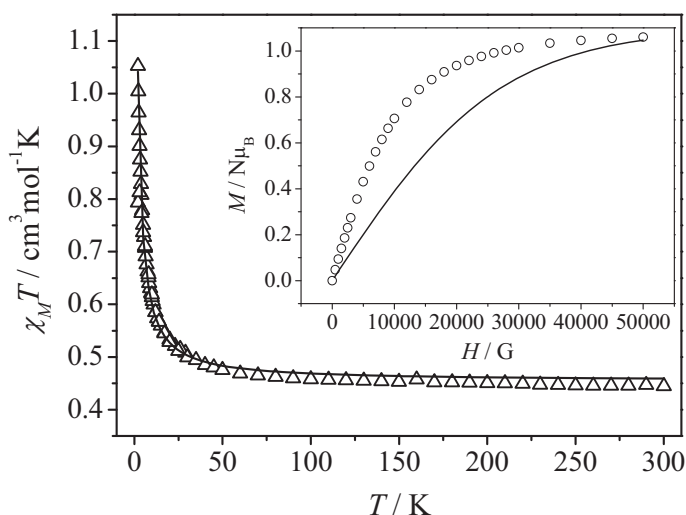


Fig. III.19. Valors de $\chi_M T$ experimentals (Δ) i teòrics (línia contínua) en funció de la temperatura. A l'interior, valors de M experimentals (\circ) i teòrics (línia contínua) en funció del camp magnètic aplicat del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**).

L'ajust de la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura realitzat a partir de l'equació III.1 ha permès obtenir els següents paràmetres: $J = + 2,25 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,20$ i $R = 1,1 \cdot 10^{-4}$. El signe positiu de la constant d'acoblament indica l'existència d'interacció ferromagnètica entre els ions de Cu^{2+} dintre de la cadena. A la representació de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat utilitzant

l'equació de Brillouin, es pot observar com els valors experimentals són superiors als corresponents per un sistema amb $S = 1/2$ i $g = 2,20$, fet que corrobora el caràcter positiu de la constant d'acoblament. (Figura III.19)

Els espectres de rpe a les tres temperatures d'estudi presenten una única banda centrada a 3114 G i un valor de $g = 2,18$.

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (2)

El valor de $\chi_M T$ a una temperatura de 300 K és de $0,43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual concorda amb el corresponent per un ió Cu^{2+} aïllat, i es manté pràcticament constant en disminuir la temperatura fins a 50 K, a partir de la qual $\chi_M T$ augmenta fins un valor de $0,92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura III.20)

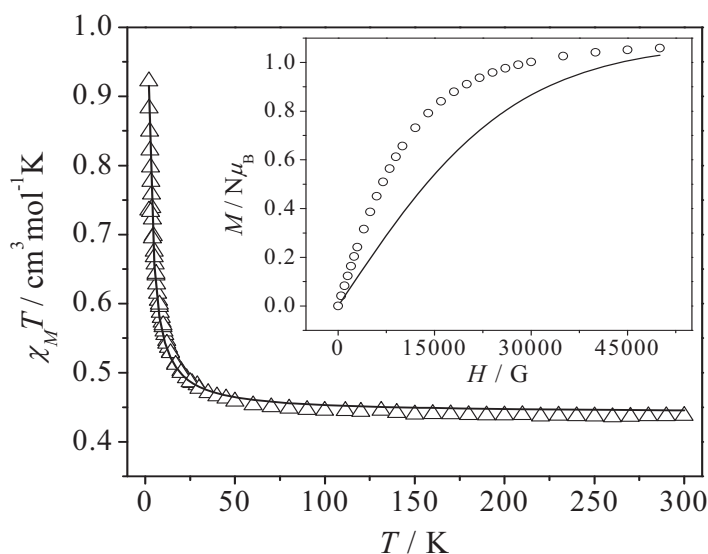


Fig. III.20. Valors de $\chi_M T$ experimentals (Δ) i teòrics (línia contínua) en funció de la temperatura. A l'interior, valors de M experimentals (\circ) i teòrics (línia contínua) en funció del camp magnètic aplicat del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (2).

En realitzar l'ajust de la corba $\chi_M T$ enfront de la temperatura utilitzant l'equació III.1 s'han obtingut els següents paràmetres: $J = + 1,79 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,17$ i $R = 0,6 \cdot 10^{-4}$. El signe positiu de la constant d'acoblament indica el caràcter ferromagnètic de l'intercanvi magnètic entre els ions de coure(II). Aquest fet es

pot observar també a la representació de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat, ja que els valors experimentals prenen valors superiors als corresponents a la llei de Brillouin per un ió Cu^{2+} ($S = 1/2$ i $g = 2,17$). (Figura III.20)

Els espectres de rpe a les tres temperatures d'estudi presenten una única banda centrada a 3057 G i un valor de $g = 2,22$.

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (3)

La corba de $\chi_M T$ a 300 K pren un valor de $0,46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual concorda amb el corresponent per un ió Cu^{2+} aïllat, i es manté quasi constant en disminuir la temperatura fins a 50 K, a partir de la qual $\chi_M T$ augmenta fins a adquirir un valor de $1,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura III.21)

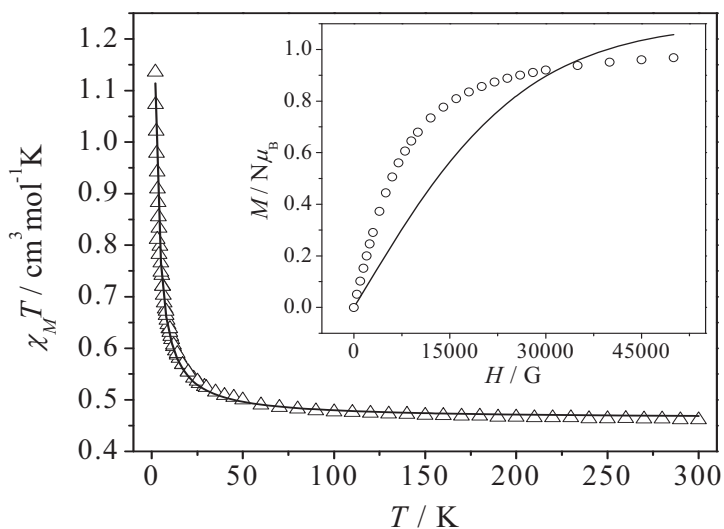


Fig. III.21. Valors de $\chi_M T$ experimentals (Δ) i teòrics (línia contínua) en funció de la temperatura. A l'interior, valors de M experimentals (\circ) i teòrics (línia contínua) en funció del camp magnètic aplicat del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (3).

Els valors experimentals de la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura s'han ajustat mitjançant l'equació III.1 i s'han obtingut els següents paràmetres: $J = +2,50 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,22$ i $R = 0,2 \cdot 10^{-4}$. La constant d'acoblament presenta un valor

positiu la qual cosa indica que la interacció magnètica entre els ions de Cu^{2+} és ferromagnètica; fet que es comprova en la gràfica de M enfront de H , on els valors experimentals són superiors per sota de 40000 G als corresponents a la llei de Brillouin per un sistema amb $S = 1/2$ i $g = 2,22$. (Figura III.21)

Els espectres de rpe a les tres temperatures d'estudi presenten una única banda centrada a 3128 G i un valor de $g = 2,17$.

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (4)

A la figura III.22 es mostra la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura, en la qual $\chi_M T$ presenta un valor de $0,46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 300 K, el qual concorda amb el corresponent per un ió Cu^{2+} aïllat. Aquest valor es manté pràcticament constant fins a 50 K, temperatura a partir de la qual en continuar refredant augmenta fins a $1,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

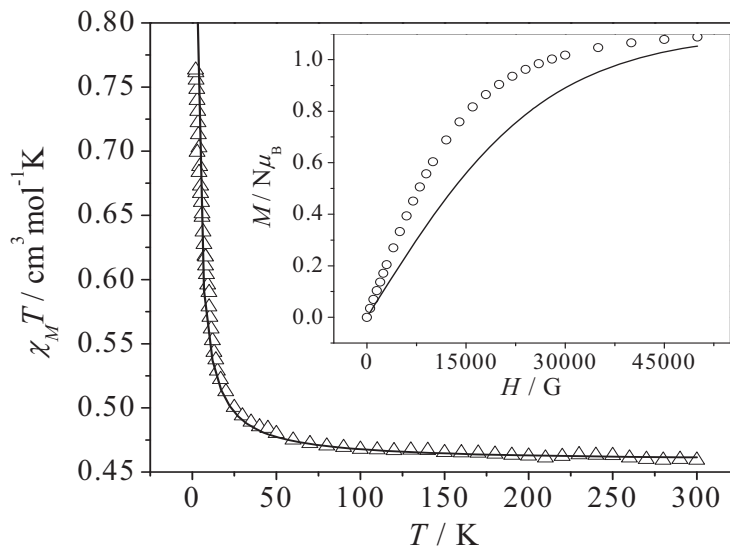


Fig. III.22. Valors de $\chi_M T$ experimentals (Δ) i teòrics (línia contínua) en funció de la temperatura. A l'interior, valors de M experimentals (\circ) i teòrics (línia contínua) en funció del camp magnètic aplicat del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (4).

L'ajust de la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura realitzat a partir de l'equació III.1 ha permès obtenir els següents paràmetres: $J = + 1,46 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,21$ i $R =$

$0,9 \cdot 10^{-4}$. La constant d'acoblament presenta un valor positiu la qual cosa indica que la interacció magnètica entre els ions de Cu^{2+} és ferromagnètica. Els valors experimentals de la magnetització confirmen aquest tipus d'interacció en ser superiors als corresponents a la llei de Brillouin per un ió Cu^{2+} ($S = 1/2$ i $g = 2,21$). (Figura III.22)

Els espectres de rpe a les tres temperatures d'estudi presenten una única banda centrada a 3,114 G i un valor de $g = 2,18$.

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (5)

El valor de $\chi_M T$ a una temperatura de 300 K és de $0,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual concorda amb el corresponent per un ió Cu^{2+} aïllat, i es manté pràcticament constant en disminuir la temperatura fins a 50 K, a partir de la qual $\chi_M T$ augmenta fins a adquirir un valor de $1,17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura III.23)

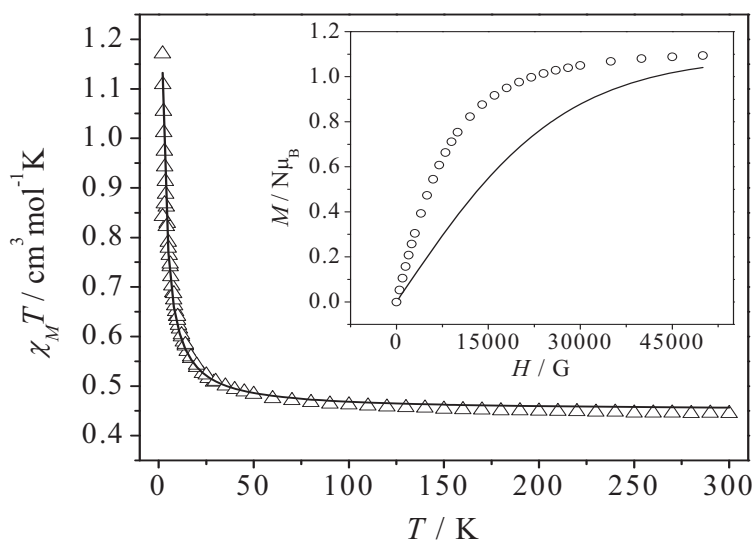


Fig. III.23. Valors de $\chi_M T$ experimentals (Δ) i teòrics (línia contínua) en funció de la temperatura. A l'interior, valors de M experimentals (\circ) i teòrics (línia contínua) en funció del camp magnètic aplicat del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (5).

Els valors experimentals de la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura s'han ajustat mitjançant l'equació 1 i s'han obtingut els següents paràmetres: $J = + 2,73$

cm^{-1} , $g = 2,19$ i $R = 0,8 \cdot 10^{-4}$. Una vegada més la constant d'acoblament és positiva i per tant la interacció entre els ions de Cu^{2+} és ferromagnètica; aquest fet es manifesta a la corba de la magnetització enfront del camp magnètic aplicat en presentar valors superiors als corresponents a la llei de Brillouin per un sistema amb $S = 1/2$ i $g = 2,19$. (Figura III.23)

Els espectres de rpe a les tres temperatures d'estudi presenten una única banda centrada a 3057 G i un valor de $g = 2,22$.

- Compost $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (6)

A la figura III.24 es mostra la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura, on a 300 K el valor de $\chi_M T$ és de $0,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual concorda amb el corresponent per un ió Cu^{2+} aïllat. $\chi_M T$ es manté pràcticament constant fins a 50 K, temperatura a partir de la qual augmenta fins assolir un valor de $1,09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

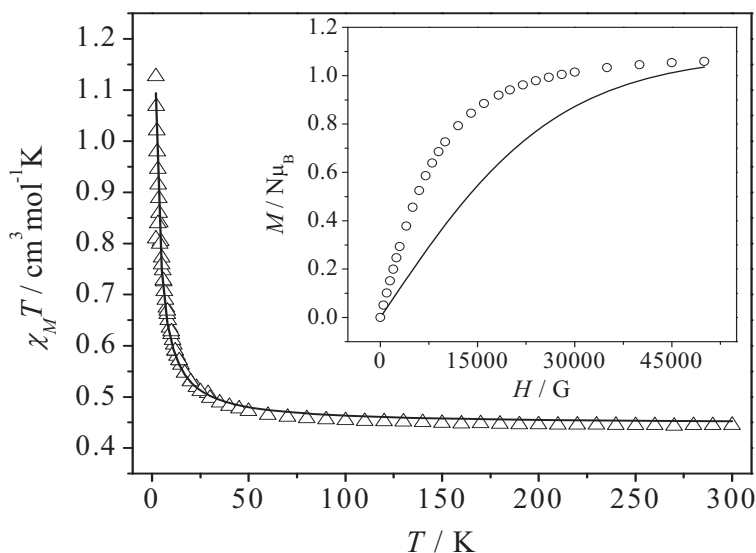


Fig. III.24. Valors de $\chi_M T$ experimentals (Δ) i teòrics (línia contínua) en funció de la temperatura. A l'interior, valors de M experimentals (\circ) i teòrics (línia contínua) en funció del camp magnètic aplicat del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (6).

L'ajust de la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura realitzat a partir de l'equació III.1 ha permès obtenir els següents paràmetres: $J = + 2,59 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18$ i $R =$

$0,8 \cdot 10^{-4}$. El signe positiu de la constant d'acoblament indica el caràcter ferromagnètic de l'intercanvi magnètic entre els ions de coure(II). Els valors experimentals de la magnetització confirmen l'existència d'interacció ferromagnètica en ser superiors als corresponents a la llei de Brillouin per un ió Cu^{2+} ($S = 1/2$ i $g = 2,18$). (Figura III.24)

Els espectres de rpe a les tres temperatures d'estudi presenten una única banda centrada a 3071 G i un valor de $g = 2,21$.

2.3.2. Discussió dels resultats

Seguint el model de Kahn,³⁶ l'acoblament magnètic entre dos ions paramagnètics es desglossa en dos termes: un antiferromagnètic i l'altre ferromagnètic ($J = J_{\text{AF}} + J_{\text{F}}$). La magnitud del terme antiferromagnètic està governada pel quadrat de la integral de solapament entre els dos orbitals magnètics pertanyents a dos ions metàl·lics i pot presentar un valor elevat, en canvi la magnitud del terme ferromagnètic és més petita. Així doncs, per reduir el caràcter antiferromagnètic cal disminuir el solapament i aquest és mínim quan els orbitals magnètics són ortogonals, ja sigui de manera accidental o estricta.

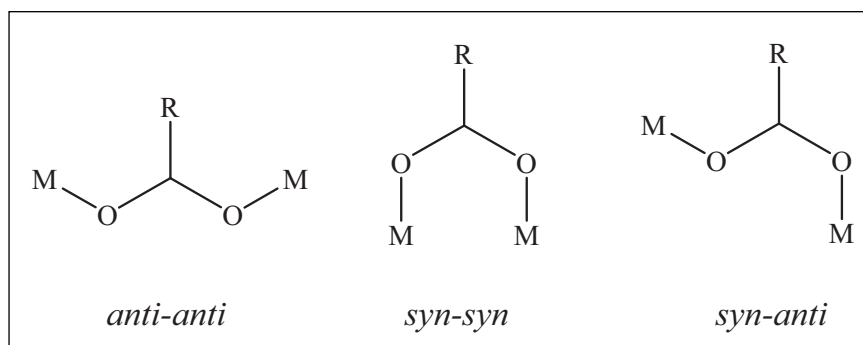
En els sis compostos monodimensionals presentats en aquesta primera part del Capítol III, el grup carboxilat de l'aminoàcid actua com a via d'intercanvi magnètic entre els àtoms de coure(II). Les correlacions magneto-estructurals de sistemes amb lligand pont carboxilat es basen principalment en la conformació del grup carboxilat i en la posició relativa del pont respecte l'entorn de l'ió coure(II). S'han dut a terme estudis computacionals de l'acoblament magnètic que corroboren aquestes correlacions.³⁷

³⁶ Kahn, O.; *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.

³⁷ Rodríguez-Fortea, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E.; *Chem. Eur. J.*; **2001**, *7*, 627.

a) Segons el mode de coordinació del pont carboxilat:

El grup carboxilat és un anió molt versàtil que pot adoptar diferents conformacions quan actua com a lligand pont,^{38,39} essent les més comuns: *syn-syn*, *syn-anti* y *anti-anti*. (Esquema III.3)



Esquema III.3. Conformacions del grup carboxilat.

Generalment en els compostos que presenten els modes de coordinació *syn-syn* i *anti-anti* l'acoblament és antiferromagnètic. Pel primer és més o menys fort depenent del nombre de ponts, i pel segon és moderat o feble.^{40,41,7} El mode *syn-anti*, el qual es troba principalment en compostos mono i bidimensionals, afavoreix els acoblaments febles, ja siguin ferro o antiferromagnètics.⁴²

³⁸ (a) Deacon, G. B.; Phillips, R. J.; *J. Coord. Chem. Rev.*; **1980**, 33, 227. (b) Melnik, M.; *Coord. Chem. Rev.*; **1981**, 36, 1. (c) Kato, M.; Muto, Y.; *Coord. Chem. Rev.*; **1988**, 92, 45.

³⁹ Oldham, C.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; Eds: Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A.; Pergamon Press: Oxford, **1987**, vol. 2, p 435.

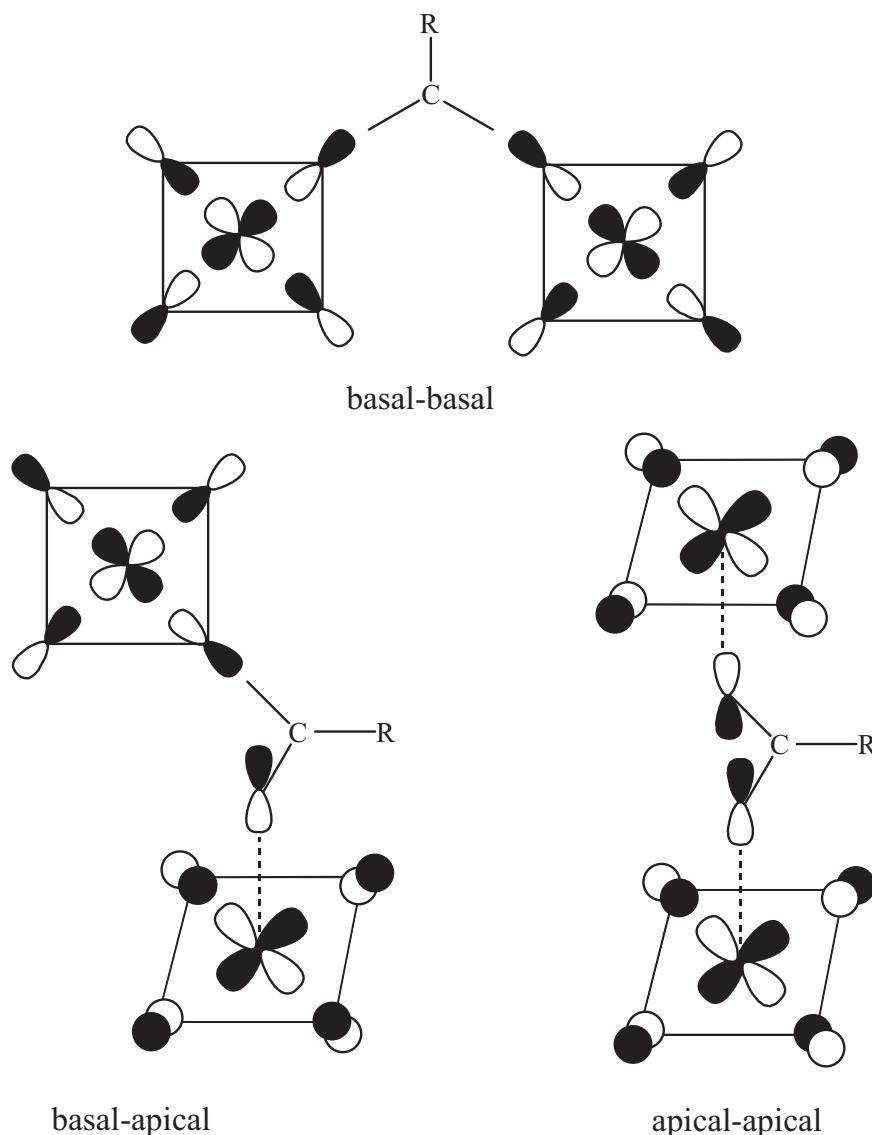
⁴⁰ (a) Bleaney, B.; Bowers, K. D.; *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*; **1952**, 214, 451. (b) Figgis, B. N.; Martin, R. L.; *J. Chem. Soc.*; **1956**, 3837. (c) Doedens, R. J.; *Prog. Inorg. Chem.*; **1990**, 38, 97. (d) Youngme, S.; Chailuecha, C.; Van Albada, G. A.; Pakawatchai, C.; Narongsak, C.; Reedijk, J.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2005**, 358, 1068.

⁴¹ (a) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekas, R.; Klinga, M.; Moreno, J. M.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **1999**, 441. (b) Sanchiz, J.; Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez, C.; Mederos, A.; Lloret, F.; Julve, M.; *New J. Chem.*; **2002**, 26, 1624 i les referències en ell citades.

⁴² (a) Inoue, M.; Kubo, M.; *Inorg. Chem.*; **1970**, 9, 2310. (b) Colacio, E.; Ghazi, M.; Kivekas, R.; Moreno, J. M.; *Inorg. Chem.*; **2000**, 39, 2882. (c) Ruiz-Pérez, C.; Hernández-Molina, M.; Lorenzo-Luís, P.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M.; *Inorg. Chem.*; **2000**, 39, 3845. (d) Rodríguez-Martín, Y.; Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Lloret, F.; Julve, M.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2001**, 318, 159. (e) Murugesu, M.; Clérac, R.; Pilawa, B.; Mandel, A.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2002**, 337, 328. (f) Sain, S.; Maji, T. P.; Mostafa, G.; Lu, T. H.; Chaudhuri, N. R.; *New J. Chem.*; **2003**, 27, 185. (g) King, P.; Clérac, R.; Anson, C. E.; Coulon, C.; Powell, A. K.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 3492. (h) Pasán, J.; Sanchiz, J.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M.; *Inorg. Chem.*; **2005**, 44, 7794. (i) Baldomá, R.; Monfort, M.; Ribas, J.; Solans, X.; Maestro, M. A.; *Inorg. Chem.*; **2006**, 45, 8144. (j) Zurowska, B.; Mrozinski, J.; Ciunik, Z.; *Polyhedron*, **2007**, 26, 3085.

b) Segons la posició relativa del pont carboxilat respecte l'entorn del coure(II):

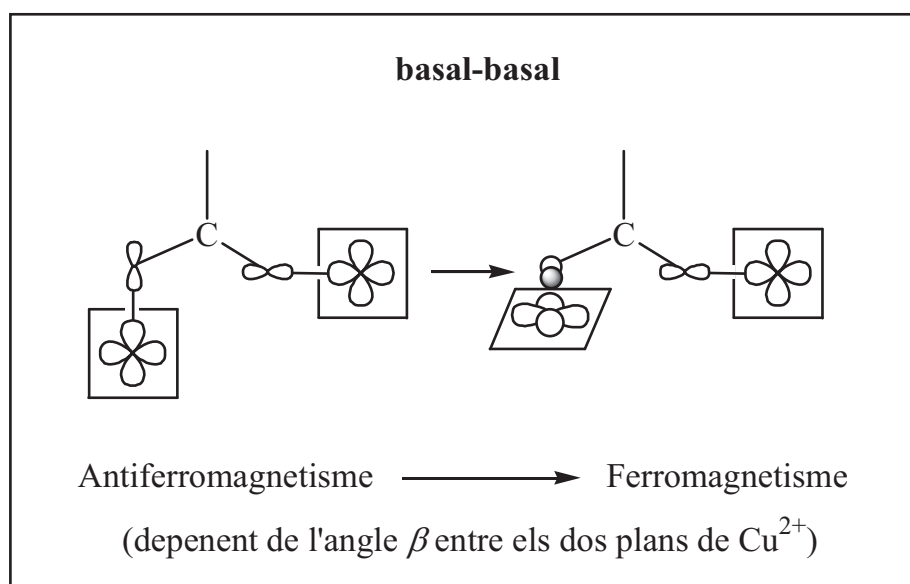
Tenint en compte les posicions relatives dels àtoms d'oxigen del pont OCO en una geometria de piràmide de base quadrada, existeixen tres orientacions del pont respecte als ions coure(II) involucrats en el camí d'intercanvi magnètic Cu-O-C-O-Cu: basal-basal, basal-apical i apical-apical. (Esquema III.4)



Esquema III.4. Orientacions del pont carboxilat respecte als ions coure(II) involucrats en el camí d'intercanvi magnètic Cu-O-C-O-Cu.

En el camí d'intercanvi basal-basal els dos àtoms d'oxigen del pont carboxilat pertanyen al pla basal dels dos àtoms de coure(II), de tal manera que els orbitals

magnètics ($d_{x^2-y^2}$) interaccionen directament a través del pont; així, és d'esperar que el valor de J , en valor absolut, sigui elevat. Al mateix temps, el paràmetre β (angle entre els dos plans basals formats pel Cu^{2+}) juga un paper important en el signe de l'acoblament, de tal manera que angles propers a 90° minimitzen el solapament entre els orbitals magnètics disminuint l'antiferromagnetisme i afavorint el ferromagnetisme; per contra, si els plans són coplanars el solapament s'incrementa i l'antiferromagnetisme predomina (esquema III.5). Julve i els seus col·laboradors corroboraren aquest fet en publicar compostos que presentaven valors de β entre 70 i 86° i comportament ferromagnètic.⁴³



Esquema III.5.

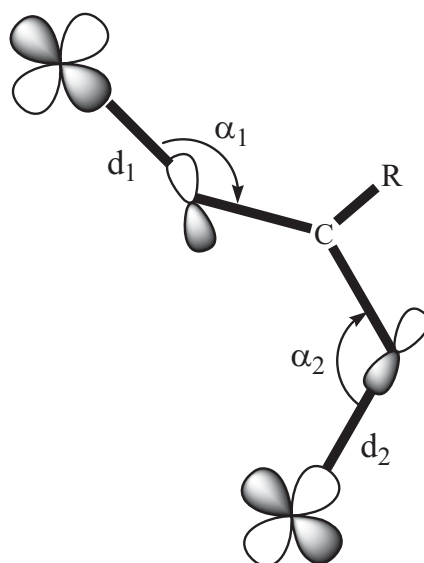
En el camí d'intercanvi basal-apical només un dels dos àtoms del pont carboxilat pertany al pla basal format pel coure(II) (orbital magnètic $d_{x^2-y^2}$), mentre que l'altre interacciona amb la posició apical (orbital d_{z^2} , el qual no presenta quasi densitat d'espín) del següent àtom de coure(II). En aquesta situació el solapament dels dos orbitals magnètics serà dèbil, per tant és d'esperar una interacció feble i ferromagnètica. En aquest cas el paràmetre τ pren un paper destacat, ja que

⁴³ Pasán, J.; Delgado, F. S.; Rodríguez-Martín, Y.; Hernández-Molina, M.; Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Lloret, F.; Julve, M.; *Polyhedron.*; **2003**, 22, 2143.

desviacions importants de la geometria de piràmide de base quadrada cap a bipiràmide trigonal implica un augment de la densitat d'espín en l'orbital d_{z^2} , afavorint el solapament i com a conseqüència l'antiferromagnetisme.⁴³

Finalment, en el camí d'intercanvi apical-apical els dos àtoms d'oxigen del pont carboxilat estan orientats en la posició apical impedit la connexió entre els orbitals magnètics, donant lloc a una interacció menyspreable.

Existeix un altre paràmetre estructural, α_2 , que cal tenir en compte. En les orientacions basal-basal i basal-apical, s'ha comentat la influència en la naturalesa i magnitud de la interacció magnètica dels paràmetres β i τ , respectivament. Existeix un tercer paràmetre estructural que pot ajudar a afinar la magnitud del solapament, l'angle α_2 (esquema III.6). En disminuir α_2 s'augmenta el caràcter *syn-anti* i s'observa un increment del ferromagnetisme.⁴³



Esquema III.6.

En els compostos monodimensionals **1**, **3**, **4**, **5** i **6**, l'ió Cu^{2+} és pentacoordinat amb una geometria de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada, i el lligand pont carboxilat adopta el mode de coordinació *syn-anti* i l'orientació basal-basal. Aquestes característiques estructurals donen lloc a un conjunt de

valors de J que es troben en un rang de 1,46-2,73 cm⁻¹, els quals estan d'acord amb els descrits a la bibliografia.^{44,45,9d,9h,9i}

A la taula III.4 es mostren les dades magneto-estructurals dels compostos **1** i **3-6** juntament amb els corresponents valors de les constants d'acoblament. Es pot observar en els compostos **4**, **1** i **3** com en augmentar l'angle β també ho fa el valor de J , fet que està en concordança amb el que s'ha comentat anteriorment. En canvi, els compostos **5** i **6** no segueixen aquest comportament, la qual cosa fa pensar en la influència d'altres paràmetres estructurals com: el valor de τ , distàncies d'enllaç, angles, etc; tal i com apunten alguns autors a la bibliografia.^{43,46}

Taula III.4. Dades magneto-estructurals dels compostos **1**, **3-6**.
No es considera el compost **2** en ser hexacoordinat.

Compost	α_1 (°)	α_2 (°)	β (°)	d_1	d^*	d_2	τ	J (cm ⁻¹)
1	116,98	131,20	32,75	1,988	0,061	1,981	0,15	2,25
3	113,85	131,63	50,32	1,978	0,083	1,995	0,08	2,50
4	114,25	131,96	13,77	1,940	0,123	1,928	0,07	1,46
5	115,10	125,65	56,87	1,973	0,016	1,952	0,005	2,73
6	115,28	126,86	58,24	1,965	0,161	1,957	0,18	2,59

* distància entre l'àtom de coure(II) i el pla basal.

⁴⁴ (a) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Costes, J. P.; Kivekas, Laurent, J. P.; Ruiz, J.; Sundberg, M.; *Inorg. Chem.*; **1992**, 31, 774. (b) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Kivekas, Moreno, J. M.; Romerosa, A.; Ruiz, J.; *Inorg. Chim. Acta.*; **1993**, 212, 115. (c) Ruiz-Pérez, C.; Sanchiz, J.; Hernández-Molina, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M.; *Inorg. Chem.*; **2000**, 39, 1363.

⁴⁵ Dey, S. K.; Bag, B.; Mali, K. M. A.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Mitra, S.; *Inorg. Chem.*; **2003**, 42, 4029.

⁴⁶ Bandyopadhyay, S.; Das, A.; Mukherjee, G. N.; Cantón, A.; Bocelli, G.; Chaudhuri, S.; Ribas, J.; *Polyhedron.*; **2004**, 23, 1081.

3. COMPOSTOS DE COURE(II) I LANTÀNIDS(III) AMB LLIGANDS AMINOÀCIDS

En aquesta segona part del Capítol III es presentarà la síntesi, caracterització i estudi magnètic de: dos compostos monodimensionals isoestructurals de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) (**8**) i (**9**), un compost dinuclear $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**) i un compost tetranuclear $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**11**).

3.1. Síntesi

Els compostos (**8**), (**9**) i (**11**) es van obtenir seguint el mateix procediment experimental emprat per a l'obtenció del complex (**7**).

En la cristal·lització del compost (**11**) no es va obtenir quantitat suficient per tal de poder realitzar les mesures magnètiques. A l'estructura cristal·lina dels dos compostos isoestructurals (**8**) i (**9**) el lligand glicina presentava la forma zwitteriònica. Aquest fet va fer pensar en la possibilitat de sintetitzar els dos compostos amb major rendiment afavorint la protonació del grup amino de la glicina. La síntesi que es dugué a terme fou: en 25 ml d'aigua es dissolen 2,77 mmols de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) i $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i 13,85 mmols de glicina. La mescla es manté en agitació 10 minuts i s'hi afegeixen 8,31 mmols de NaClO_4 (1:1:5:3). Aquesta presenta un pH inicial de 2,57 que es disminueix fins a 1,84 addicionant unes gotes d'àcid perclòric. La solució es deixa cristal·litzar a temperatura ambient i en dos mesos i mig, aproximadament, s'obtenen cristalls de color blau intens; és remarcable la reducció aconseguida del temps de cristal·lització comparat amb el primer mètode sintètic emprat. Per tal de comprovar si els cristalls corresponien al compost (**8**) es van realitzar les anàlisis elementals i la difracció de raigs X en pols.

El complex dinuclear $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**) es va sintetitzar degut a la seva utilitat en l'estudi magnètic qualitatiu del compost (**9**) seguint el procediment experimental citat a la bibliografia,⁴⁷ emprant el reactiu $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en lloc de $\text{HoCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dels cristalls obtinguts es va resoldre l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall.

Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria.

3.2. Caracterització dels productes

3.2.1. Espectroscòpia d'infraroig

Els espectres de tots els compostos s'han enregistrat en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . En tots ells es poden observar les bandes corresponents al lligand aminoàcid i a l'anió perclorat. Com a exemple es mostren els espectres dels compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**) (figura III.25) i $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**) (figura III.26).

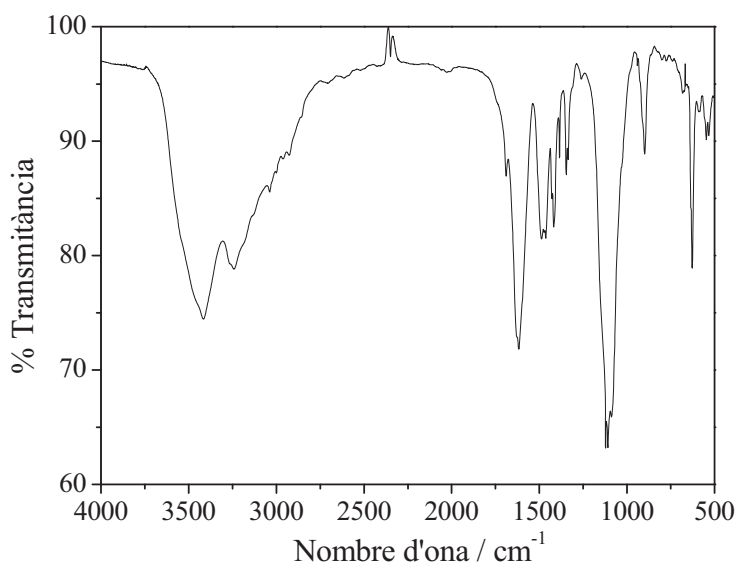


Fig. III.25. Espectre d'infraroig del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

⁴⁷ Torres, J.; Kremer, C.; Kremer, E.; Pardo, H.; Suescun, L.; Mombro, A.; Domínguez, S.; Mederos, A.; *J. of Alloys and Compounds.*; **2001**, 323, 119.

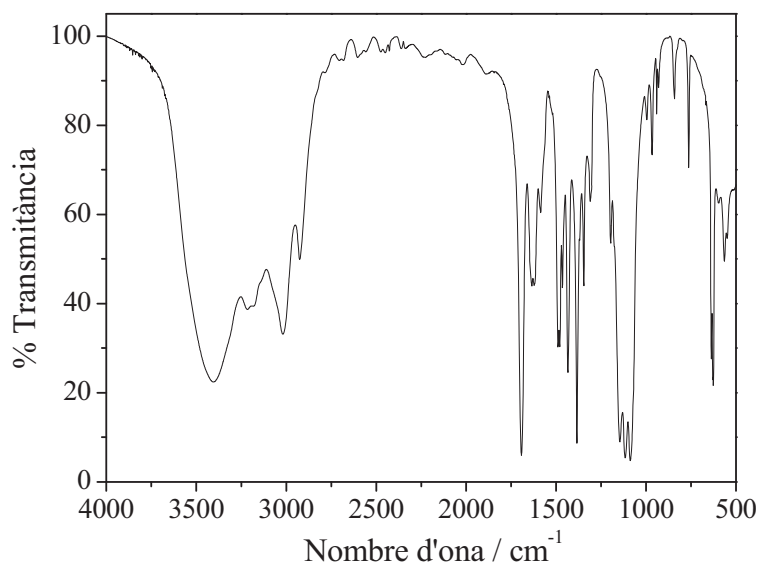


Fig. III.26. Espectre d'infraroig del compost $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**).

Els senyals corresponents al lligand aminoàcid i a l'anó perclorat estan d'acord amb les dades bibliogràfiques comentades a la primera part d'aquest capítol.

Els dos espectres difereixen principalment en la banda corresponent a la vibració *stretching* asimètric $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, ja que en el compost (**9**) s'observa una banda mentre que en el (**10**) aquesta es desdobra. Aquesta variació pot ser deguda a l'existència d'un mode de coordinació del carboxilat diferent en el compost (**9**).

3.2.2. Descripció de l'estructura cristal·lina

- Compostos $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) (**8**) i (**9**)

S'ha dut a terme la resolució de l'estructura cristal·lina dels dos compostos monodimensionals isoestructurals de fórmula $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. Les dades cristal·logràfiques, recollides a la taula III.5, revelen que els compostos presenten el sistema cristal·lí triclínic i el grup espacial $P\bar{1}$. A l'Annex 2, taula A.12, es troben recopilats els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

Com a exemple, a la figura III.27 es mostra una representació gràfica de la unitat estructural bàsica del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'estructura cristal·lina consisteix en cadenes en les quals el fragment que es va repetint és el tetràmer $[\text{HoCuCuHo}]$.

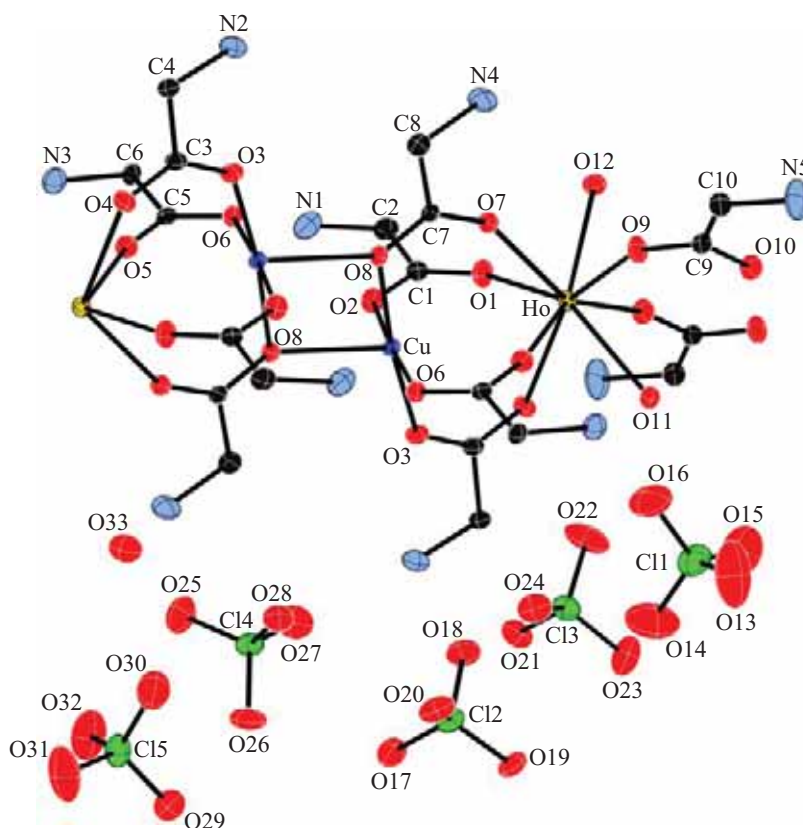


Fig. III.27. Unitat estructural bàsica del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

A la cadena es pot observar com els àtoms de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$ i Ho) s'uneixen a través de dos grups carboxilat, els quals adopten el mode de coordinació *syn-syn* distorsionat (figura III.28). Cada àtom de Ln^{3+} s'enllaça a un àtom de coure(II) mitjançant quatre ponts carboxilat en aquest mateix mode de coordinació. Els ions coure(II) s'uneixen entre ells a través de dos àtoms d'oxigen (O8) que pertanyen a dos grups carboxilat que alhora actuen de lligand pont entre un àtom de coure(II) i un àtom de lantànid(III) veí. Les distàncies d'enllaç entre els centres metàl·lics dels compostos (**8**) i (**9**) són: $\text{Ln-Ln} = 4,939$ i $4,959$ Å; $\text{Ln-Cu} = 3,504$ i $3,531$ Å; $\text{Cu-Cu} = 3,248$ i $3,270$ Å, respectivament.

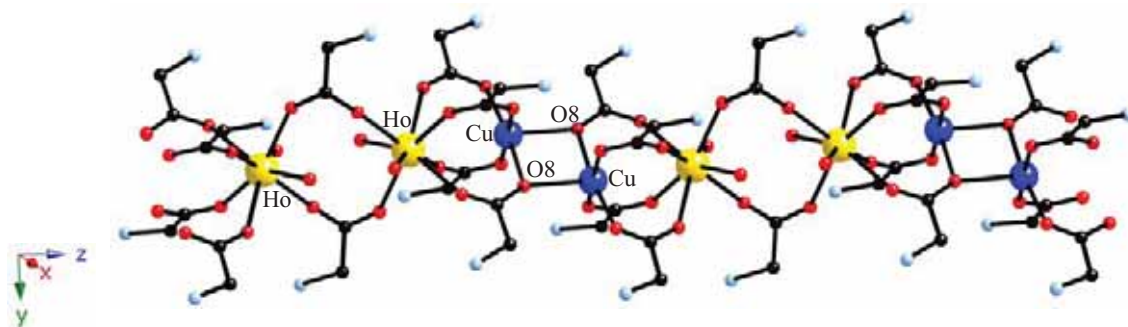


Fig. III.28. Vista de la cadena del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

L'esfera de coordinació dels ions Ln^{3+} consta de vuit àtoms d'oxigen, sis pertanyents a sis grups carboxilat pont i els dos restants a dues molècules d'aigua. Les distàncies Ln-O més curtes corresponen al compost on $\text{Ln}^{3+} = \text{Lu}$, fet que està en concordança amb la disminució del radi dels ions lantànid(III) al llarg de la sèrie.

L'ió Cu^{2+} presenta una geometria de piràmide de base quadrada dèbilment distorsionada ($\tau = 0,064$). El pla basal està format pels àtoms: O2, O8, O6 i O3 del lligand pont glicina. La posició apical de la piràmide l'ocupa l'àtom O8 de la glicina que forma part del pla basal de l'ió Cu^{2+} contigu.

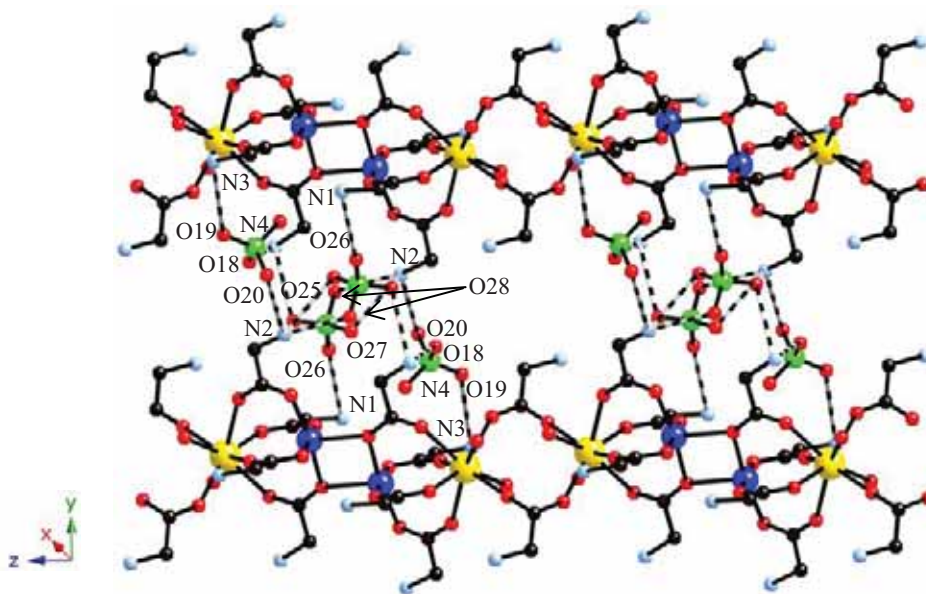


Fig. III.29. Projecció en el pla zy de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

Els àtoms de nitrogen dels grups amino dels lligands glicina es protonen, d'aquesta manera no participen en la coordinació als metalls però si en la formació de ponts d'hidrogen amb els àtoms d'oxigen dels anions perclorat. Els grups perclorat es col·loquen entre cadenes formant una xarxa supramolecular tridimensional, en la qual hi participen tots els àtoms de nitrogen (N1-N5) i alguns oxígens dels anions perclorat (C12, C13, C14 i C15). (Figures III.29 i III.30)

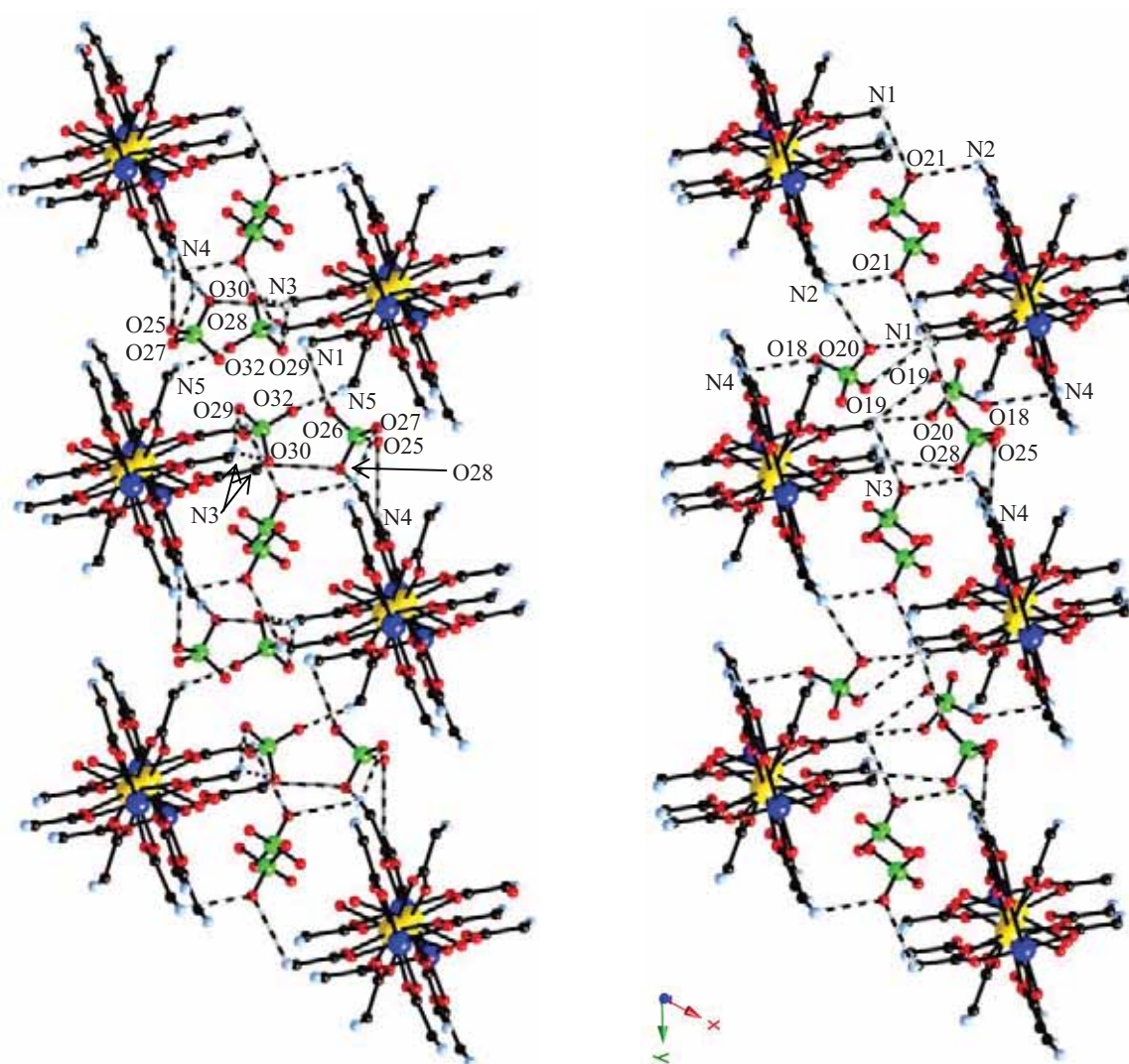


Fig. III.30. Projectió en el pla xy de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})_5\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{5n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**9**).

- Compost $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (10)

L'estructura cristal·lina del compost dinuclear de fórmula $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ resolta per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient, presenta el sistema cristal·lí triclínic i el grup espacial $P\bar{1}$. Les dades cristal·logràfiques estan recollides a la taula III.5 i a l'Annex 2, taula A.10, estan recopilats els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

La unitat molecular d'aquest compost es mostra a la figura III.31, la qual correspon a la entitat catiónica $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ compensada per sis anions perclorat. Els dos àtoms d'holmi(III) estan units a través de quatre grups carboxilat, els quals adopten el mode de coordinació *syn-syn* distorsionat, pertanyents a quatre lligands alanina. La distància Ho-Ho és de 4,397 Å.

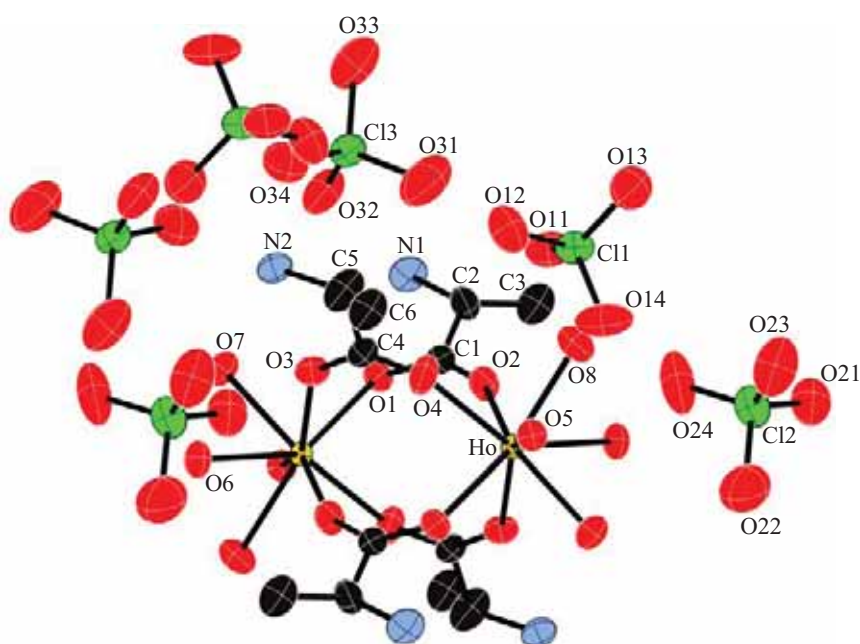


Fig. III.31. Unitat molecular del compost $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (10).

Els ions Ho^{3+} són octacoordinats amb totes les posicions de coordinació ocupades per àtoms d'oxigen, quatre dels quals pertanyen als grups carboxilat i els quatre restants a molècules d'aigua.

Igual que en els dos compostos anteriors presentats, la protonació dels grups amino de l'alanina afavoreix la formació de ponts d'hidrogen entre aquests i els àtoms d'oxigen dels anions perclorat. D'aquesta manera l'estructura cristal·lina esdevé una xarxa supramolecular tridimensional, en la qual hi participen els dos àtoms de nitrogen (N1 i N2), gran part dels oxígens dels tres grups perclorat (Cl1, Cl2 i Cl3) i les quatre molècules d'aigua de coordinació (O5, O6, O7 i O8).

A la figura III.32 es mostren els ponts d'hidrogen existents en el pla xy. Aquests s'han representat en dos dibuixos per tal de facilitar-ne la visualització; així, dels grups perclorat que hi participen, en el a) només s'hi observen els corresponents al Cl1 i en el b) al Cl3.

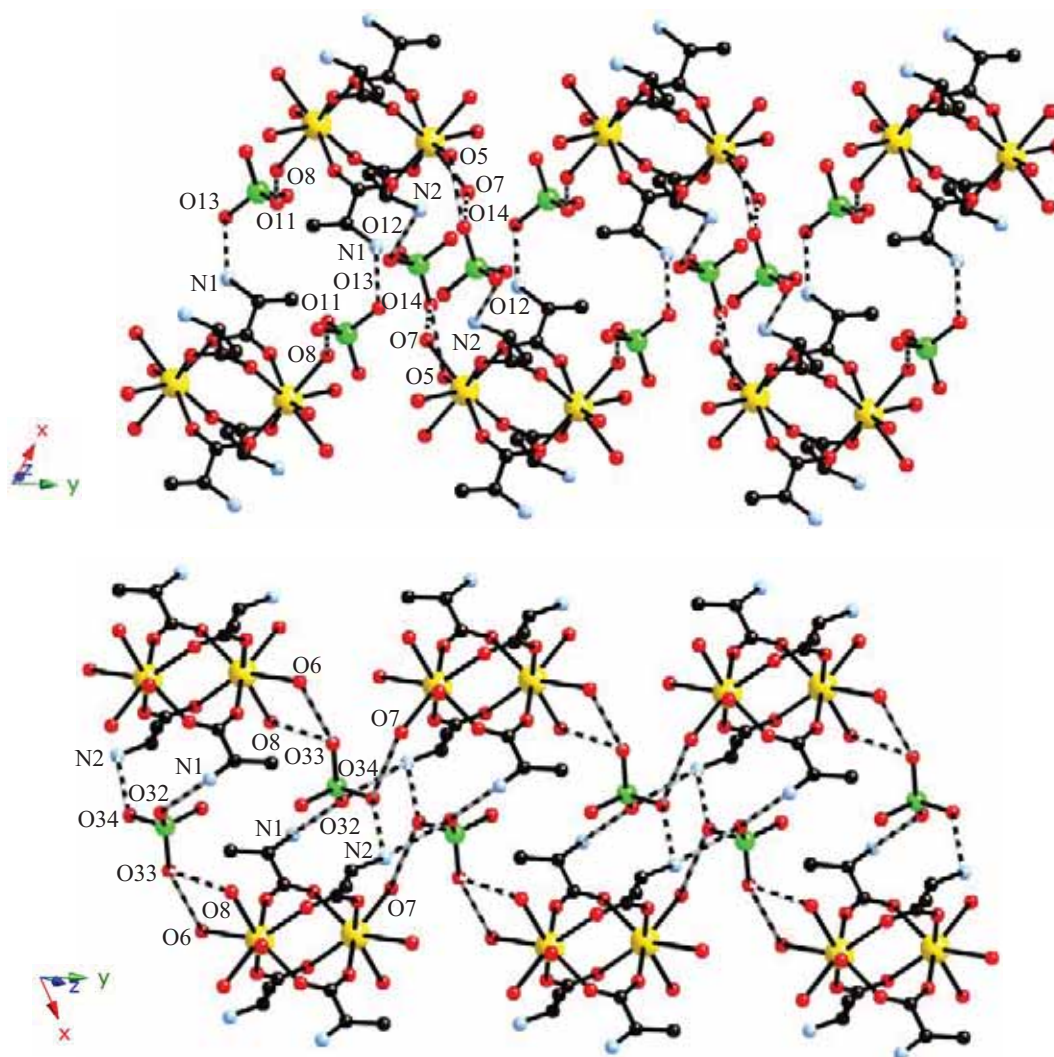


Fig. III.32. Projectió en el pla xy de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**). a) Presència només dels grups perclorat corresponents al Cl1. b) Presència només dels grups perclorat corresponents al Cl3.

Finalment, les interaccions de tipus ponts d'hidrogen existents en el pla xz es mostren a la figura III.33. En aquesta representació s'hi pot observar tots els grups perclorat.

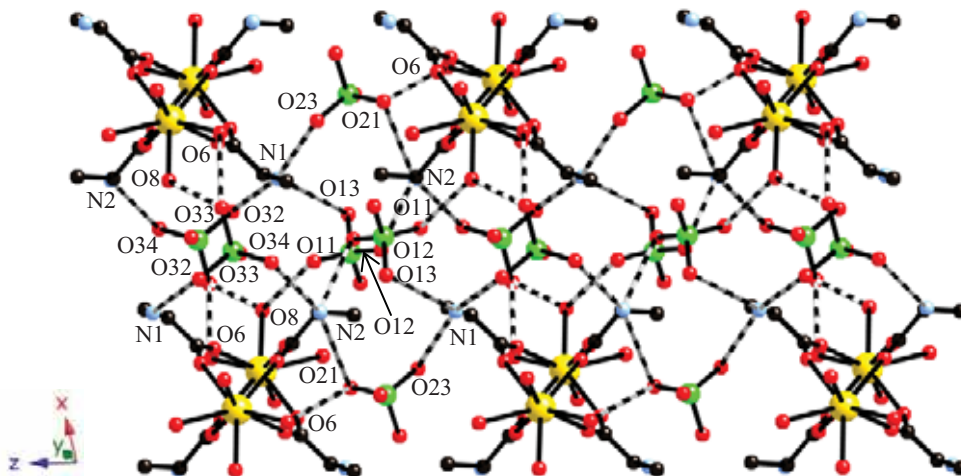


Fig. III.33. Projectió en el pla xz de l'empaquetament cristal·lí del compost $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**).

A la bibliografia es troben descrits un conjunt de compostos dinuclears isoestructurals o alguns d'ells molt similars al compost $[\text{Ho}_2(\mu\text{-ala})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6$ (**10**), ja sigui emprant un altre ió lantànid(III) o un altre aminoàcid. Tots ells presenten el lligand aminoàcid en la forma zwitteriònica, i en alguns treballs es comenta la participació del grup amino protonat en la formació de ponts d'hidrogen. Per la majoria d'aquests compostos s'han dut a terme estudis espectroscòpics o potenciomètrics; d'alguns d'ells s'han realitzat recentment les mesures magnètiques.⁴⁸ A la revisió bibliogràfica duta a terme per Domínguez i col·laboradors sobre complexos amb ions lantànid(III) i lligands aminoàcids o pèptids, es recopilen tots aquests compostos així com d'altres amb dimensionalitat superior o que inclouen ions $3d$.⁴⁹

⁴⁸ Puchalska, M.; Mrozinski, J.; Legendziewicz, J.; *J. Alloys Comp.*; **2008**, 451, 270.

⁴⁹ Kremer, C.; Torres, J.; Domínguez, S.; Mederos, A.; *Coord. Chem. Rev.*; **2005**, 249, 567.

- Compost $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11)

S'ha resolt l'estructura cristal·lina del compost tetranuclear de fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. Les dades cristal·logràfiques (taula III.5) revelen que el compost presenta el sistema cristal·lí triclínic i el grup espacial $P1$. A l'Annex 2, taula A.8, hi ha recopilats els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

La unitat molecular d'aquest compost es mostra a la figura III.34, la qual correspon a la entitat catiónica $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{8+}$ compensada per vuit anions perclorat. Aquesta unitat es pot descriure com dues entitats dinuclears unides en les quals els ions metàl·lics presenten els mateixos entorns de coordinació i distàncies d'enllaç semblants. A l'entitat dinuclear els àtoms de Gd^{3+} i Cu^{2+} estan units a través de quatre grups carboxilat, els quals adopten el mode de coordinació *syn-syn* distorsionat. Les dues entitats dinuclears s'enllacen a través dels ions coure(II) mitjançant dos àtoms d'oxigen (O12 i O28) en la forma $\mu_2\text{-O}$, els quals pertanyen a dos dels vuit grups carboxilat que, en tota la unitat tetranuclear, actuen de lligands pont. Les distàncies d'enllaç entre els centres metàl·lics són: $\text{Gd1-Cu1} = 3,594 \text{ \AA}$, $\text{Gd2-Cu2} = 3,582 \text{ \AA}$ i $\text{Cu1-Cu2} = 3,325 \text{ \AA}$.

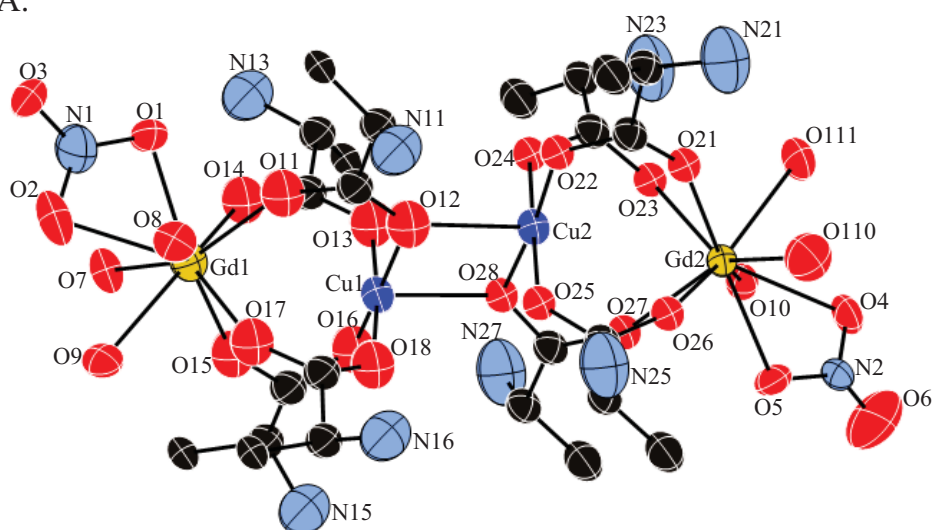


Fig. III.34. Unitat molecular del compost $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11). Les molècules de perclorat i d'aigua de cristal·lització s'han omès per claredat.

L'esfera de coordinació dels ions Gd^{3+} consta de nou àtoms d'oxigen, quatre pertanyents a quatre grups carboxilat pont (Gd1: O11, O14, O15 i O17; Gd2: O21, O23, O26 i O27), tres corresponen a tres molècules d'aigua (Gd1: O7, O8 i O9; Gd2: O10, O110 i O111) i els dos restants a una molècula de nitrat (Gd1: O1 i O2; Gd2: O4 i O5).

Els ions Cu^{2+} presenten una geometria de piràmide de base quadrada dèbilment distorsionada ($\tau_{\text{Cu1}} = 0,12$ i $\tau_{\text{Cu2}} = 0,08$). Per l'ió Cu1 el pla basal de la piràmide està format pels àtoms: O12, O13, O16 i O18, i la posició apical l'ocupa l'àtom O28 de la glicina que forma part del pla basal de l'ió Cu2. Aquest pla el completen els àtoms O22, O24, O25, i a la posició apical es situa l'àtom O12.

Seguint la tendència, observada en els compostos (8), (9) i (10), dels lligands aminoàcids en presentar la forma zwitteriònica, en aquest cas és dóna també aquesta situació. La protonació dels nitrògens del grup amino evita que participin en la coordinació al metall però afavoreixen, en canvi, la formació de ponts d'hidrogen. A la figura III.35 es mostra la unió de les unitats tetranuclears mitjançant ponts d'hidrogen a llarg de l'eix z. En aquests hi participen els àtoms d'oxigen: O7, O8, O9, O10 i O111 de molècules d'aigua coordinades als ions Gd^{3+} , O401 i O402 d'un anió perclorat i O3 d'una molècula de nitrat; i l'àtom de nitrogen N23 pertanyent al grup amino d'un lligand alanina.

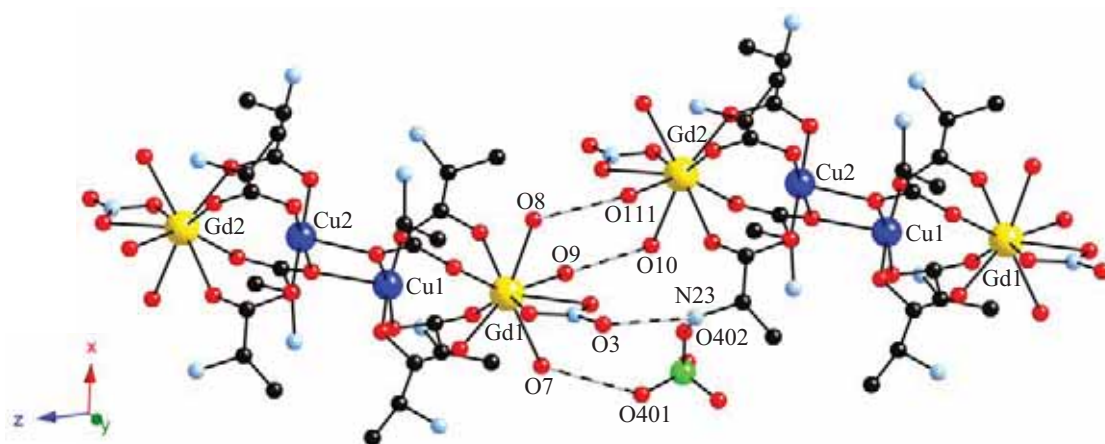


Fig. III.35. Interaccions ponts d'hidrogen entre unitats tetranuclears al llarg de l'eix z en el compost $[\text{Cu}_2(\mu\text{-ala})_8\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11).

A més a més, existeixen un gran nombre d'interaccions ponts d'hidrogen que involucren tots els anions perclorat, les tres molècules d'aigua de cristal·lització, alguns nitrògens dels grups amino dels lligands alanina, i alguns oxígens de les molècules d'aigua de coordinació i de les molècules de nitrat. Aquest conjunt de ponts d'hidrogen no donen lloc a la formació d'una xarxa supramolecular, ja sigui bidimensional o tridimensional.

A la bibliografia existeixen compostos que presenten una estructura central (l'esfera de coordinació dels metalls i els àtoms dels lligands pont que els uneixen) similar als complexos (8), (9) i (11). A continuació es citaran alguns d'aquests compostos, tots ells tetranuclears excepte un pentanuclear, en els quals el grup carboxilat que uneix els centres metàl·lics no prové d'un lligand aminoàcid sinó d'un altre tipus de lligand:

- $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tppp})_8\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}$ i Eu ; tppp = trifenilfosfonipropionato).⁵⁰
- $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bet})_{10}\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}$ i Gd ; bet = betaïna) i $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bet})_{12}\text{Ln}_2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_8$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ i Sm).⁵¹
- $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-L})_8\text{Tb}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{L} = \alpha\text{-metilacrilato}$; phen = 1,10-fenantrolina).⁵²
- $[\text{Cu}_3(\mu\text{-pyb})_{10}\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pyb = piridilacetato).⁵³

⁵⁰ Yang, Y-Y.; Chen, X-M.; Weng, S.; *Aust. J. Chem.*; **1999**, 52, 983.

⁵¹ Chen, X-M.; Wu, Y-L.; Yang, Y-Y.; *Inorg. Chem.*; **1998**, 37, 6186.

⁵² Wu, B.; Lu, W.; Zheng, X.; *J. Coord. Chem.*; **2002**, 55(5), 497.

⁵³ Yang, Y-Y.; Wu, Y-L.; Long, L-S.; Chen, X-M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1999**, 2005.

Taula III.5. Dades cristal·logràfiques dels compostos 8-11.

	(8)	(9)	(10)	(11)
Fórmula empírica	$C_{10}H_{31}CuHoN_5O_{33}Cl_5$	$C_{10}H_{31}CuLuN_5O_{33}Cl_5$	$C_{12}H_{44}Ho_2N_4O_{40}Cl_6$	$C_{24}H_{74}Gd_2Cu_2N_{10}O_{63}Cl_8$
Pes molecular	1155,11	1165,16	1427,07	2236,08
Sistema cristal·lí	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	1	1
a (Å)	11,802(4)	11,760(7)	10,965(5)	11,572(9)
b (Å)	12,310(3)	12,283(5)	11,130(3)	13,370(7)
c (Å)	14,502(4)	14,407(7)	11,322(4)	14,804(9)
α (°)	89,73(2)	89,83(4)	62,73(2)	106,63(3)
β (°)	71,81(2)	71,76(3)	76,52(3)	98,04(4)
γ (°)	62,10(2)	62,68(3)	64,87(2)	114,95(3)
V (Å³)	1743,7(9)	1731,5(15)	1110,7(7)	1898(2)
ρ (calc) (g/cm³)	2,196	2,235	2,134	1,949
μ_{calc} (mm⁻¹)	3,369	3,959	4,017	2,684
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Interval de Θ (recol·lecció dades)	2,61-30,00°	2,61-25,73°	3,53-26,96°	2,77-32,39°
Total reflexes mesurats	16626	11979	6520	19883
Afin, Paràmetres, Restriccions	8867, 497	6109, 565, 27	3593, 283, 34	19883, 515, 171
Reflexes independents [R(int)]	8867 [0,0351]	6109 [0,0422]	3593 [0,0617]	19883 [0,0]
Reflexes $I > 2\sigma(I)$	8456	5599	3506	11437
Índex R finals^a $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0443 wR2 = 0,1329	R1 = 0,0330 wR2 = 0,0728	R1 = 0,0560 wR2 = 0,1619	R1 = 0,1024 wR2 = 0,2580
Índex R totals^a	R1 = 0,0469 wR2 = 0,1424	R1 = 0,0380 wR2 = 0,0772	R1 = 0,0593 wR2 = 0,1638	R1 = 0,1527 wR2 = 0,2820

^a R1 = $\Sigma||F_o|^2 - |F_c|^2| / \Sigma w(F_o^2 - F_c^2)$; wR2 = $\{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2) / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$

3.3. Estudi del comportament magnètic

L'estudi magnètic es realitzarà pels compostos (8), (9) i (10), que s'abreujaran en aquest apartat com $[\text{LuCu gly}]_n$, $[\text{HoCu gly}]_n$ i $[\text{Ho}_2\text{ala}]$, respectivament, per tal de facilitar la lectura alhora de comentar les propietats magnètiques. L'estudi pel compost (11) no es durà a terme ja que no s'ha pogut obtenir una mostra de cristalls pura.

Per tal de poder estudiar les interaccions magnètiques entre els ions metàl·lics en el compost $[\text{HoCu gly}]_n$, s'emprarà el mètode qualitatiu descrit al Capítol I d'aquesta Memòria. El compost $[\text{LuCu gly}]_n$ proporcionarà el comportament magnètic dels ions de Cu^{2+} mentre que el dinuclear $[\text{Ho}_2\text{ala}]$, en presentar un entorn cristal·lí similar, permetrà aïllar la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp cristal·lí de l'ió Ho^{3+} .

- Mesures de susceptibilitat magnètica

$[\text{HoCu gly}]_n$

Des del punt de vista magnètic el compost monodimensional $[\text{HoCu gly}]_n$ es pot considerar com la successió de les unitats tetranuclears $[\text{HoCuCuHo}]$, en les quals pot haver-hi tres vies d'intercanvi magnètic: $J_{\text{Ho-Cu}}$, $J_{\text{Cu-Cu}}$ i $J_{\text{Ho-Ho}}$. El compost $[\text{LuCu gly}]_n$ aportarà l'acoblament $J_{\text{Cu-Cu}}$ que existeix en el mateix entorn cristal·lí que el $[\text{HoCu gly}]_n$, ja que l'ió Lu^{3+} és diamagnètic. D'altra banda, el dinuclear $[\text{Ho}_2\text{ala}]$ donarà informació sobre la interacció $J_{\text{Ho-Ho}}$, tot i que en aquest cas s'haurà de tenir present que l'entorn cristal·lí no és exactament el mateix que el del fragment $[\text{Ho-Ho}]$ del compost $[\text{HoCu gly}]_n$.

Pel complex $[\text{HoCu gly}]_n$ el valor de $\chi_M^{\text{HoCu}}T$ a la temperatura de 300 K és de $14,61 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual concorda amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels dos ions

paramagnètics aïllats ($14,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), i decreix en disminuir la temperatura fins adquirir el valor de $8,59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura III.36)

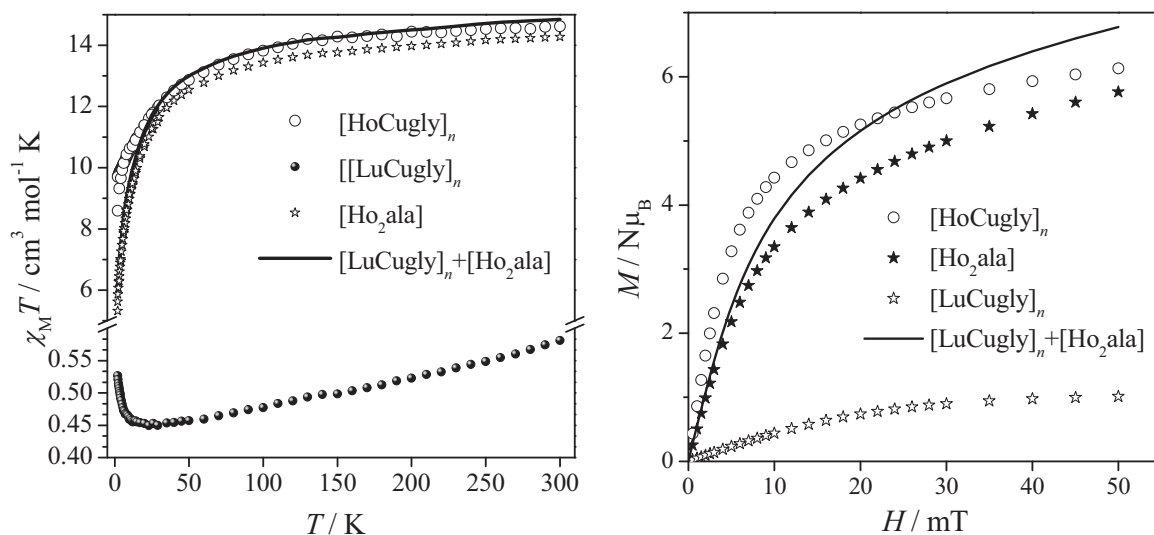


Fig. III.36. a) Valors de $\chi_M^{\text{HoCu}}T$, $\chi_M^{\text{LuCu}}T$, $\chi_M^{\text{HoHo}}T$ i $\chi_M^{\text{LuCu+HoHo}}T$ en funció de la temperatura. b) Valors de M^{HoCu} , M^{LuCu} , M^{HoHo} i $M^{\text{LuCu+HoHo}}$ en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

La corba $\chi_M^{\text{HoCu}}T$ és superposable, quasi en tot el rang de temperatura, a la corba resultant de la suma de $\chi_M^{\text{LuCu}}T$ i $\chi_M^{\text{HoHo}}T$, la qual cosa significa que la interacció entre els ions Ho^{3+} i Cu^{2+} ($J_{\text{Ho-Cu}}$) en el compost $[\text{HoCugly}]_n$ és pràcticament negligible. A baixes temperatures aquestes dues corbes no coincideixen d'una manera tant exacta, ja que es manifesta la diferència d'entorn cristal·lí que presenta la unitat $[\text{HoHo}]$ en el compost $[\text{HoCugly}]_n$ i en el dinuclear $[\text{Ho}_2\text{ala}]$. Aquest fet s'observa a les mesures de la magnetització a la temperatura de 2 K, ja que els valors de la corba de M^{HoCu} no coincideixen amb els de la suma de M^{LuCu} i M^{HoHo} .

La pujada de la corba $\chi_M^{\text{LuCu}}T$, a baixes temperatures, indica que la interacció entre els ions de Cu^{2+} (J_{CuCu}) en el compost $[\text{LuCugly}]_n$ és ferromagnètica. Tenint en compte aquest fet i que l'acoblament $J_{\text{Ho-Cu}}$ és negligible, es pot concloure que la interacció global en el compost $[\text{HoCugly}]_n$ és ferromagnètica, però queda emmascarada per l'efecte del camp cristal·lí i de l'acoblament espín-òrbita de l'ió Ho^{3+} .

Tot seguit s'obindrà el valor de J_{CuCu} en el sistema $[\text{LuCu gly}]_n$ mitjançant l'ajust de la corba experimental de $\chi_M^{\text{LuCu}}T$ en funció de la temperatura.

$[\text{LuCu gly}]_n$

El compost $[\text{LuCu gly}]_n$, en ser isoestructural al $[\text{HoCu gly}]_n$, des del punt de vista magnètic es considerarà com la repetició de la unitat tetranuclear $[\text{LuCuCuLu}]$, en la qual l'única interacció possible és entre els ions de Cu^{2+} (J_{CuCu}) ja que l'ió Lu^{3+} és diamagnètic.

La corba de $\chi_M^{\text{LuCu}}T$ a la temperatura de 300 K pren el valor de $0,86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual és lleugerament superior a l'esperat per dos ions de Cu^{2+} aïllats degut al valor superior de g respecte al de l'electró lliure. La corba augmenta a partir de 50 K, aproximadament, fins assolir el valor de $1,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Figura III.37)

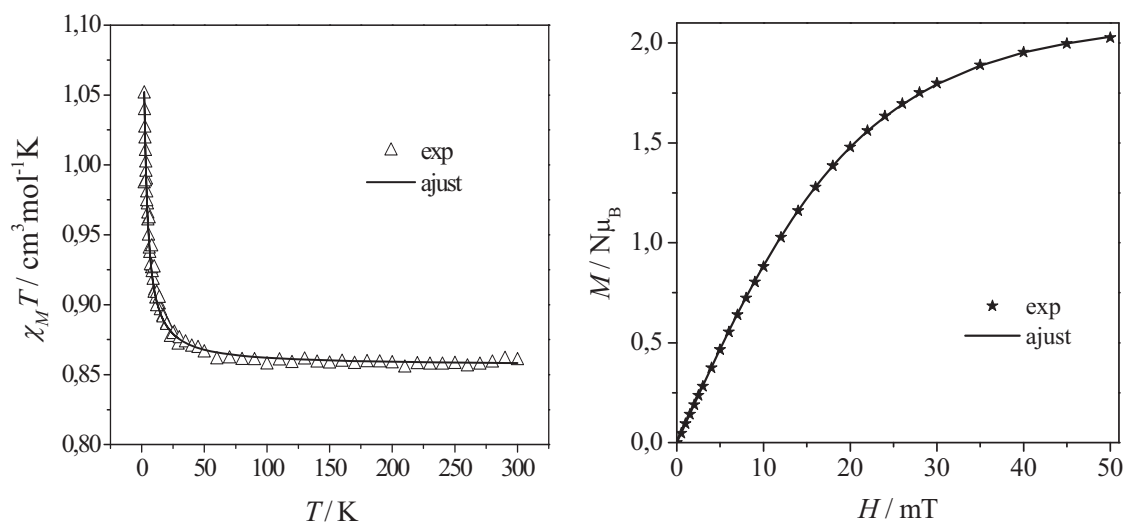


Fig. III.37. a) Valors de $\chi_M^{\text{LuCu}}T$ experimentals i ajustats en funció de la temperatura.
b) Valors de M^{LuCu} experimentals i ajustats en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

L'ajust de la corba $\chi_M^{\text{LuCu}}T$ s'ha realitzat utilitzant l'hamiltonià $H = -2JS_1S_2$, on S_1 i S_2 són els espins dels dos ions Cu^{2+} acoblats i J la constant d'acoblament. Els valors obtinguts corresponen a: $J = 1,89 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,13$, $R = 0,9 \cdot 10^{-4}$. Per tal de comprovar el comportament ferromagnètic d'aquest sistema, la corba de la

magnetització s'ha ajustat emprant la funció de Brillouin amb un espín total de $S = 1$ i un valor de $g = 2,13$. (Figura III.37)

L'acoblament ferromagnètic té lloc a la unitat Cu_2O_2 a través del pont Cu-O8-Cu. Els dos àtoms d'oxigen estan coordinats als de coure(II) ocupant una posició equatorial i una axial, és a dir els orbitals que participen són els $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} , respectivament. L'orbital magnètic per un ió de Cu^{2+} amb una geometria de piràmide base quadrada és el $d_{x^2-y^2}$, com a conseqüència la densitat d'espín a l'orbital d_{z^2} és baixa, donant lloc a un acoblament feble a través del pont $\text{Cu}(d_{x^2-y^2})\text{-O-Cu}(d_{z^2})$. Per tant el valor de J serà petit i els paràmetres estructurals en marcaran el signe. La bibliografia mostra com J , en valor absolut, depèn de la distància axial Cu-O; així per una llargada dintre del rang 2,3-2,5 Å, els valors de J oscil·len entre 8 i 0,5 cm^{-1} quan la interacció és ferromagnètica,⁵⁴ i entre -0,5 i -1 cm^{-1} si és antiferromagnètica.⁵⁵

El compost $[\text{LuCu gly}]_n$ presenta una constant d'acoblament de $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ i una distància axial Cu-O de 2,32 Å, dades que concorden amb les de la bibliografia.

- Mesures de ressonància paramagnètica electrònica

A la figura III.38 es mostren els espectres de rpe en mode perpendicular d'una mostra en pols dels compostos $[\text{HoCu gly}]_n$ i $[\text{LuCu gly}]_n$ a la temperatura de 4 K i freqüència de 9,61 GHz.

⁵⁴ (a) Greenaway, A. M.; O'Connor, C. J.; Overman, J. W.; Sinn, E.; *Inorg. Chem.*; **1981**, 20, 1508. (b) Van Albada, G. A.; Mutinaiken, I.; Roubeau, O.; Turpeinen, U.; Reedjik.; *Inorg. Chim. Acta.*; **2002**, 331, 208. (c) Sain, S.; Maji, T. K.; Mostaza, G.; Lu, T. H.; Ribas, J.; Tercero, J.; Chaudhuri, N. R.; *Polyhedron.*; **2003**, 22, 625. (c) Baldosa, R.; Monfort, M.; Ribas, J.; Solans, X.; Maestro, M. A.; *Inorg. Chem.*; **2006**, 45, 8144.

⁵⁵ (a) Costes, J. P.; Dahan, F.; Laurent, J. P.; *Inorg. Chem.*; **1985**, 24, 1018. (b) Chiari, B.; Helms, J. H.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F.; *Inorg. Chem.*; **1986**, 25, 870. (c) Chiari, B.; Helms, J. H.; Piovesana, O.; Tarantelli, T.; Zanazzi, P. F.; *Inorg. Chem.*; **1986**, 25, 2408. (d) Conerney, B.; Jensen, P.; Kruger, P. E.; Moubarak, B.; Murray, K. S.; *Cryst. Eng. Comm.*; **2003**, 5, 454.

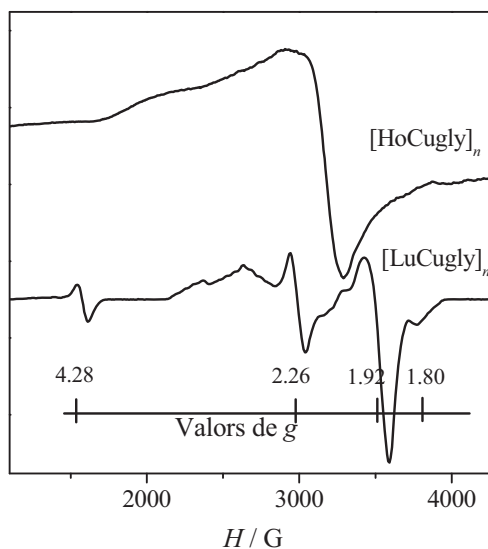


Fig. III.38. Espectres de rpe en mode perpendicular dels compostos $[\text{HoCuGly}]_n$ i $[\text{LuCuGly}]_n$ a 4 K i 9,61 GHz.

El compost $[\text{LuCuGly}]_n$ presenta un espectre en el qual, en la regió del camp compresa entre 2500 i 4000 G s'observen un conjunt de bandes permeses, mentre que a 1600 G, aproximadament, existeix una senyal que correspon a la transició prohibida $\Delta m = \pm 2$. En canvi el sistema $[\text{HoCuGly}]_n$ només presenta una banda ampla degut a la ràpida relaxació d'espín de l'ió Ho^{3+} .

La simulació de l'espectre a 4 K del compost $[\text{LuCuGly}]_n$ s'ha dut a terme emprant el següent hamiltonià:

$$H = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g_z \mu_b H_z S_z + g_x \mu_b H_x S_x + g_y \mu_b H_y S_y$$

El valor d'espín total utilitzat és $S = 1$, considerant acoblament ferromagnètic entre els dos àtoms de coure(II), tal i com s'havia vist en l'ajust de les mesures de la susceptibilitat magnètica i magnetització. L'espectre simulat s'ajusta bé a l'experimental (figura III.39) i els valors obtinguts són els següents:

$$g_{xy} = 2,13 \quad g_z = 2,15 \quad D = 0,055 \text{ cm}^{-1} \quad \lambda = E/D \sim 0,0$$

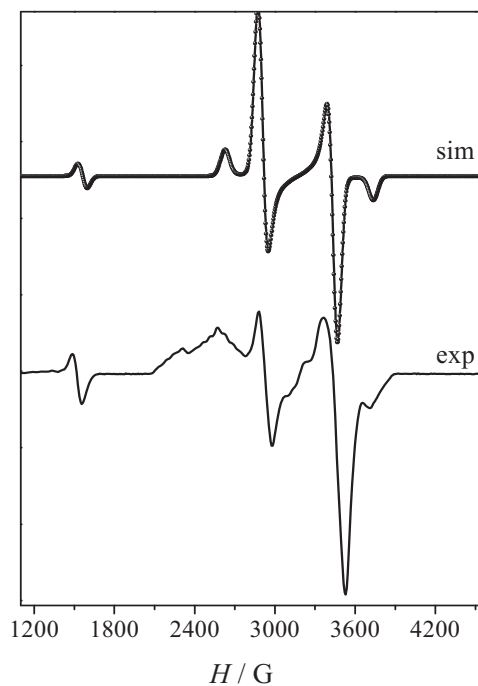


Fig. III.39. Espectres de rpe experimental i simulat en mode perpendicular del compost $[\text{LuCuGly}]_n$ a 4 K i 9,61 GHz.

D'aquesta manera la simulació corrobora que la interacció entre els àtoms de Cu^{2+} en el compost $[\text{LuCuGly}]_n$ és ferromagnètica i la simetria és axial ja que $\lambda = \sim 0,0$. Aquest acoblament existeix també en el compost $[\text{HoCuGly}]_n$ tot i quedar amagat sota l'amplada de banda generada per l'ió Ho^{3+} . (Figura III.40)

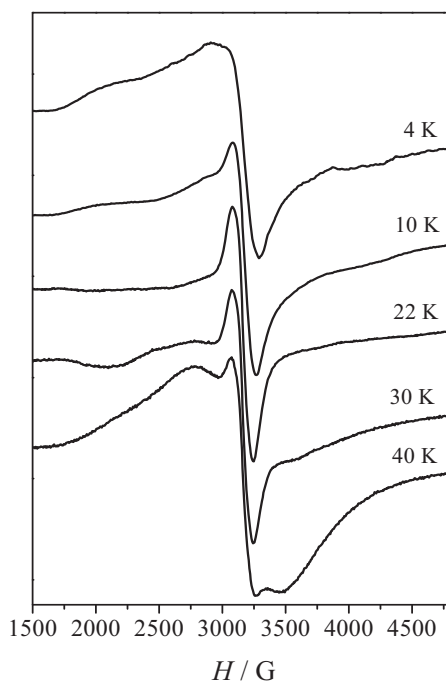


Fig. III.40. Espectres de rpe del compost $[\text{HoCuGly}]_n$ a diferents temperatures i 9,61 GHz.

ABSTRACT

The main goal of this work was to synthesize and study mixed *d-f* compounds. In order to reach this target, amino acid ligands were selected to act as bridging ligand between the two metal ions due to they have two different donor atoms, oxygen and nitrogen. The attempt to prepare mixed *d-f* complexes lead to seven homometallic Cu²⁺ compounds, three heterometallic Cu²⁺-Ln³⁺ compounds, and one dinuclear Ho³⁺ complex. This group of complexes has been structurally characterized by single crystal X-ray diffraction of compounds and is listed below:

- a) 5 monodimensional compounds and one bidimensional compound of formulas: [Cu(μ-ala)(im)(H₂O)]_n(ClO₄)_n (**1**), [Cu(μ-ala)(pz)(μ-ClO₄)] (**2**), [Cu(μ-phe)(im)(H₂O)]_n(ClO₄)_n (**3**), [Cu(μ-gly)(H₂O)(ClO₄)]_n (**4**), [Cu(μ-gly)(pz)(ClO₄)]_n (**5**) and [Cu(μ-pro)(pz)(ClO₄)]_n (**6**).
- b) 1 pentanuclear compound of formula [Cu₅(μ-ala)₆(μ₃-OH)₂(H₂O)₈ (ClO₄)₈·4H₂O (**7**).
- c) 2 monodimensional compounds of formula [Cu(μ-gly)₅Ln(H₂O)₂]_n (ClO₄)_{5n}·nH₂O (Ln³⁺ = Lu and Ho) (**8**) and (**9**), abbreviated as [LnCu₅gly]_n.
- d) 1 dinuclear compound of formula [Ho₂(μ-ala)₄(H₂O)₈](ClO₄)₆ (**10**), abbreviated as [Ho₂ala].
- e) 1 tetranuclear compound of formula [Cu₂(μ-ala)₈Gd₂(NO₃)₂(H₂O)₆ (ClO₄)₈·3H₂O (**11**).

The structure of the monodimensional **1** and **3-6** compounds consists in Cu²⁺ chains where the copper(II) ions are linked through the carboxylate group in *syn-anti* coordination mode and basal-basal environment. The geometrical environment of Cu²⁺ ions is square-pyramidal, [4+1], and the axial positions are

occupied by water molecules or by the counter-anion ClO_4^- (O atom). In the bidimensional **2** compound the copper(II) ions are linked in one direction through the carboxylate group in *syn-anti* coordination mode, and in the other direction through two oxygen atoms of a perchlorate group. The geometrical environment of Cu^{2+} ions is an elongated octahedron. Hydrogen bonds and π - π stacking interactions (in some cases) give rise to 2D or 3D supramolecular networks, depending on the complex.

The molar susceptibility in the temperature range 2-300 K and the magnetization with the applied magnetic field at 2 K were measured for the complexes **1-6**. The magnetic interaction between the Cu^{2+} ions is ferromagnetic in all complexes. According to the literature, the magnetic exchange pathway through a carboxylate group in *syn-anti* coordination mode and basal-basal environment generates weak magnetic interactions, either ferromagnetic or antiferromagnetic. The sign of the interaction is affected principally by the angle β , among other structural parameters, which is defined as the angle between two copper(II) basal planes. If this angle is deviated from the planarity, the overlap between the magnetic orbitals of the Cu^{2+} ions is reduced and the ferromagnetic interaction is favoured. Complexes **1**, and **3-6** exhibit angles in the range of 13-59°, giving rise to weak ferromagnetic coupling values in the range of 1.46-2.73 cm^{-1} . For complex **2** the value of the coupling constant is 1.79 cm^{-1} , which is in agreement with the carboxylate magnetic exchange pathway.

The pentanuclear complex **7** has an inversion centre occupied by one six-coordinated copper(II) atom. The other two peripheral Cu^{2+} ions are in square-pyramidal environment with one site and the axial position occupied by water molecules. The linkage between the Cu^{2+} ions takes place through carboxylate bridging ligands that adopt the *syn-syn* coordination mode and throughout two μ_3 -OH bridging ligands. The magnetic study was not carried out since, up to now, a pure sample of this compound has not been obtained.

In the isostructural monodimensional compounds **8** and **9**, ($[\text{LuCu gly}]_n$ and $[\text{HoCu gly}]_n$), the chain is built by the repetition of the $[\text{LnCuCuLn}]$ unit where the Cu^{2+} ions are in square-pyramidal environment and the Ln^{3+} ions are eight-coordinated. The Cu^{2+} and Ln^{3+} ions are joined through four carboxylate bridging ligands with *syn-syn* slightly distorted coordination mode and the Ln^{3+} ions are linked through two of this kind of bridges. The linkage $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ takes place throughout two $\mu_2\text{-O}$ bridging ligands coming from the carboxylate group; these oxygen atoms occupy the axial position in the Cu^{2+} ions environment. In the dinuclear compound **10** ($[\text{Ho}_2\text{ala}]$), the holmium(III) ions are eight-coordinated and they are linked through carboxylate bridging ligands that adopt the *syn-syn* slightly distorted coordination mode.

The magnetic study of compound **9** was carried out using the qualitative method described in Chapter I, by performing the magnetic measurements for complexes **8** and **10**. This allowed us to determine that the magnetic interaction takes place between the Cu^{2+} ions and that it is ferromagnetic. The fit of the $[\text{LuCu gly}]_n$ magnetic data gives a value of the coupling constant between the Cu^{2+} ions of 1.89 cm^{-1} . This value is corroborated with the simulation of the $[\text{LuCu gly}]_n$ EPR spectra, which rejects the existence of the interactions $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ and $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$. The absence of new signals in the sequence at different low temperatures EPR spectra of $[\text{HoCu gly}]_n$ compound, confirms the non-existence of $\text{Cu}^{2+}\text{-Ln}^{3+}$ and $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ interactions.

The tetranuclear compound **11** has the same structure as the $[\text{LnCuCuLn}]$ unit. In that case the Ln^{3+} ions are not linked avoiding that way the proliferation of the monodimensional structure and are nine-coordinated instead of eight-coordinated. The magnetic study was not carried out since, up to now, a pure sample of this compound has not been obtained.

In the compounds **7-11** amino acid ligands adopt the zwitterionic form. The protonation of the amino group avoids the formation of cluster complexes and

structures with higher dimensionality and favours the creation of hydrogen bonds with perchlorate oxygen atoms, giving rise to tridimensional supramolecular structures, except in complex **11** that its supramolecular structure is one-dimensional.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Synthesis, characterization and magnetic properties of six new copper(II) complexes with aminoacids as bridging ligand, exhibiting ferromagnetic coupling

Marta Estrader^a, Carmen Diaz^a, Joan Ribas^{a,*}, Xavier Solans^b, Merce Font-Bardía^b

^aDepartament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència i Nanotecnologia Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^bDepartament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2008

Received in revised form 4 March 2008

Accepted 6 March 2008

Available online xxx

Dedicated to Dante Gatteschi, good friend and mentor.

Keywords:

Copper(II) complexes
Aminoacids as ligands
Magnetic properties
X-ray structures

ABSTRACT

The synthesis, crystallographic analysis and magnetic studies of six new copper(II) complexes of formulae $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**5**) and $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**6**) have been carried out (ala = alanine; phe = phenylalanine; gly = glycine; pro = proline; im = imidazole; pz = pyrazole). In all cases, the deprotonated aminoacid ligand acts as chelate through the N(amine) and one O(carboxylato), whereas the second O atom of the same carboxylato acts as a bridge to the neighbouring copper(II) ion. The coordination of copper(II) ions is square-pyramidal in all complexes but **2** (elongated O_h). All complexes (**1–6**) are uniform chains with *syn-anti* (equatorial–equatorial) coordination mode of the carboxylato bridging ligand, exhibiting intrachain ferromagnetic interactions.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The metal coordination in metal aminoacid complexes has received much attention because they are simple systems to study the coordination of the ions in metalloproteins [1,2]. Many 1:1 or 1:2 complexes between copper(II) and aminoacids have been reported in the last two decades, most of them being either mononuclear, chain or netted structures [3–10]. The magnetic properties of metal aminoacid compounds are interesting, being mainly focusing either on the EPR spectroscopy of mononuclear systems, or on the coupling transmitted through long chemical paths like H-bonds and/or interactions that involved π contacts. Magnetic data are evaluated due to their biological interest [11].

We focused our attention in deprotonated α -aminoacids which prefer to form chelating metal centres through amino N atoms and one carboxylic O atom to give a five-membered ring unit (C–N–M–O–C), a remaining terminal O atom from the carboxylate group that can interact with neighbouring entities to give either complexes of high nuclearity or networks of increasing complexity. The carboxylate group is one of the most widely used bridging ligands for designing polynuclear complexes with interesting magnetic properties. Its versatility is illustrated by the variety of its

coordination modes when acting as a bridge [12,13], the most common being the *syn-syn*, *syn-anti* and *anti-anti*. As expected, the magnetic properties are closely related to the bridging conformation adopted by the carboxylate group in the polynuclear systems. Generally, the *syn-syn* coordination mode gives strong antiferromagnetic coupling, depending on the number of bridges [14]; the less common *anti-anti* coordination mode gives weak antiferromagnetic coupling [15], and the *syn-anti* configuration mode, which is found mainly in 1D and 2D systems, is characterized by a weak ferromagnetic or antiferromagnetic exchange interaction between the copper ions [12c,16].

We report herein the synthesis, crystallographic analysis and magnetic studies of six new copper(II) complexes of formulae $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu\text{-phe})(\text{im})(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{ClO}_4)_n$ (**3**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$ (**4**), $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**5**) and $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]_n$ (**6**) (ala = alanine; phe = phenylalanine; gly = glycine; pro = proline; im = imidazole; pz = pyrazole). In all cases, the deprotonated aminoacid ligand acts as chelate through the N(amine) and one O atom (carboxylato), whereas the second O atom of the same carboxylato acts as bridge to the neighbouring copper(II) ion. The coordination of copper(II) ions is square-pyramidal in all complexes but **2** (elongated O_h). All complexes (**1–6**) are uniform chains with *syn-anti* (equatorial–equatorial) coordination mode of the carboxylate bridging ligand, with intrachain ferromagnetic interactions.

* Corresponding author.

E-mail address: joan.ribas@qi.ub.es (J. Ribas).

2. Experimental

2.1. General remarks

All starting materials were purchased from Aldrich and were used without purification.

Caution! Although no problems were encountered in this work, perchlorate salts containing organic ligands are potentially explosive. They should be prepared in small quantities and handled with care.

Copper(II) perchlorate was used as the source of Cu(II) in the reaction. Being a weak coordinating ligand, the perchlorate anion can be either loosely coordinated or totally not coordinated to the metal centres, and plays a charge-balancing role in the formation of complexes. In all syntheses the racemic mixture of the chiral aminoacids was used.

2.1.1. Synthesis of [Cu(μ -ala)(im)(H₂O)_n](ClO₄)_n (1**), [Cu(μ -ala)(pz)(μ -ClO₄)] (**2**), [Cu(μ -phe)(im)(H₂O)_n](ClO₄)_n (**3**), [Cu(μ -gly)(H₂O)(ClO₄)_n] (**4**), [Cu(μ -gly)(pz)(ClO₄)_n] (**5**) and [Cu(μ -pro)(pz)(ClO₄)_n] (**6**)**

All complexes were obtained by adding the corresponding solid aminoacids (5 mmol; alanine for complexes **1** and **2**; phenylalanine for complex **3**; glycine for complexes **4** and **5**; and proline for complex **6**); and solid imidazole (5 mmol, for complexes **1** and **3**) and solid pyrazole (5 mmol, for complexes **2**, **5** and **6**) to a solution of Cu(ClO₄)₂·6H₂O (4 mmol) in water (25 mL). The mixtures were stirred for 2 h at room temperature. The resulting solutions were left undisturbed, and well-formed blue crystals were obtained after a week.

Complex 1 (Yield: 65%). *Anal. Calc.* for C₆H₁₂ClCuN₃O₇ (337.18): C, 21.37; H, 3.59; N, 12.46; Cl, 10.51. Found: C, 21.4; H 3.5; N 12.6; Cl, 10.5%.

Complex 2 (Yield: 62%). *Anal. Calc.* for C₆H₁₀ClCuN₃O₆ (319.16): C, 22.58; H, 3.16; N, 13.16; Cl, 11.11. Found: C, 22.4; H 3.1; N 13.1; Cl, 11.3%.

Complex 3 (Yield: 70%). *Anal. Calc.* for C₁₂H₁₅ClCuN₃O₇ (412.26): C, 34.96; H, 3.67; N, 10.19; Cl, 8.60. Found: C, 35.1; H 3.5; N 10.3; Cl, 8.7%.

Complex 4 (Yield: 67%). *Anal. Calc.* for C₂H₆ClCuNO₇ (255.07): C, 9.42; H, 2.37; N, 5.50; Cl, 13.90. Found: C, 9.5; H 2.2; N 5.6; Cl, 13.7%.

Complex 5 (Yield: 60%). *Anal. Calc.* for C₅H₈ClCuN₃O₆ (305.13): C, 19.68; H, 2.64; N, 13.77; Cl, 11.62. Found: C, 19.7; H 2.7; N 13.7; Cl, 11.5%.

Complex 6 (Yield: 60%). *Anal. Calc.* for C₈H₁₁ClCuN₃O₆ (344.19): C, 27.92; H, 3.22; N, 12.21; Cl, 10.30. Found: C, 28.1; H 3.1; N 12.2; Cl, 10.1%.

2.2. Magnetic measurements

Magnetic measurements were carried out in the “Unitat de Mesures Magnètiques (Universitat de Barcelona)” on polycrystalline samples (20 mg) with a Quantum Design SQUID MPMS-XL magnetometer working in the 2–300 K range. The magnetic field was 1 T at high temperature and 500 G at low temperature. The field magnetization was measured in the applied magnetic field range 0–5 T at 2 K. The diamagnetic corrections were evaluated from Pascal’s constants. The X-band EPR spectra were recorded on powder samples with a Bruker 300E automatic spectrometer, varying the temperature between 4 and 298 K.

2.3. X-ray structure determination

Crystal data and details on the data collection and refinement are summarized in Table 1. The crystal data for complexes **1**, **2**, **4**, **5** and **6** were collected using a MAR345 diffractometer with an image plate detector; for complex **3** the crystal data were collected on a Enraf-Nonius four-circle diffractometer. Lorentz-polarization and absorption corrections were made for **1**, **2**, **4** and **5**; Lorentz-polarization but no absorption corrections were made for **3** and **6**. The structure was solved by Direct methods, using SHELXS computer program [17] and refined by full-matrix least-squares method with SHELXL97 computer program [18]. The function minimized was $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.1484P)^2]^{-1}$ for **1**, $w = [\sigma^2(I) + (0.0793P)^2 + 0.9649P]^{-1}$ for **2**, $w = [\sigma^2(I) + (0.0882P)^2 + 1.2808P]^{-1}$ for **3**, $w = [\sigma^2(I) + (0.0477P)^2 + 0.3768P]^{-1}$ for **4**, $w =$

Table 1
Crystal parameters for **1–6**

	1	2	3	4	5	6
Empirical formula	C ₆ H ₁₂ ClCuN ₃ O ₇	C ₆ H ₁₀ ClCuN ₃ O ₆	C ₁₂ H ₁₅ ClCuN ₃ O ₇	C ₂ H ₆ ClCuNO ₇	C ₅ H ₈ ClCuN ₃ O ₆	C ₈ H ₁₁ ClCuN ₃ O ₆
Formula mass	337.18	319.16	412.26	255.07	305.13	344.19
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pccn	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Z	4	4	8	4	4	4
a (Å)	7.952(8)	7.392(5)	30.591(7)	7.900(7)	7.219(5)	7.692(5)
b (Å)	15.61(3)	17.837(9)	11.433(4)	10.344(7)	17.033(9)	18.150(9)
c (Å)	9.951(8)	9.087(4)	9.879(10)	9.566(6)	9.773(5)	9.590(4)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	101.35(3)	108.75(3)	90	110.88(4)	121.23(4)	110.00(2)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
V (Å ³)	1211(3)	1134.5(11)	3455(4)	730.4(9)	1027.6(10)	1258.1(12)
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.838	1.869	1.585	2.320	1.972	1.817
μ_{calc} (mm ⁻¹)	2.054	2.181	1.457	2.030	2.403	1.975
Radiation (Mo K α) (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θ Range for data collection (°)	3.69–29.99	4.17–29.97	2.66–30.06	2.89–29.98	3.42–30.27	2.24–29.99
Total reflections	6965	7371	10177	7506	8276	11074
Independent reflections [R _{int}]	3106 [0.064]	2536 [0.042]	5033 [0.043]	1958 [0.033]	2596 [0.046]	3295 [0.042]
Reflections [I > 2 σ (I)]	2332	2331	2001	1814	2200	2947
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0786 wR ₂ = 0.2117	R ₁ = 0.0508 wR ₂ = 0.1328	R ₁ = 0.0465 wR ₂ = 0.1845	R ₁ = 0.0344 wR ₂ = 0.0873	R ₁ = 0.0467 wR ₂ = 0.1231	R ₁ = 0.0488 wR ₂ = 0.1191
Final R indices (for all data)	R ₁ = 0.0918 wR ₂ = 0.2261	R ₁ = 0.0552 wR ₂ = 0.1362	R ₁ = 0.1377 wR ₂ = 0.2227	R ₁ = 0.0372 wR ₂ = 0.0890	R ₁ = 0.0576 wR ₂ = 0.1289	R ₁ = 0.0580 wR ₂ = 0.1236
Goodness-of-fit on F ²	1.029	1.048	1.015	1.116	1.159	1.090
Maximum and minimum in peak (e Å ⁻³)	0.887/–0.777	0.605/–0.496	0.554/–0.598	0.651/–0.484	0.665/–0.691	0.618/–0.506

$[\sigma^2(I) + (0.0528P)^2 + 0.7590P]^{-1}$ for **5**, $w = [\sigma^2(I) + (0.0669P)^2 + 0.4657P]^{-1}$ for **6** and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$, f , f' and f'' were taken from International Tables of X-ray Crystallography [19]. Only the hydrogen atoms of the water molecule of complex **4** were located from a different synthesis. The remaining hydrogen 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 atom which is linked.

3. Results and discussion

3.1. Structural description

Crystal data are summarized in Table 1. The crystal system is monoclinic for **1**, **2**, **4**, **5**, **6** and orthorhombic for **3**, with space group $P2_1/c$ for **1** and **5**, $P2_1/n$ for **2**, **4**, **6** and $Pccn$ for **3**. Selected distances and angles are given in Tables 2 and 3. An ORTEP view with the atom-labelling scheme is given in Fig. 1 for complexes **1–6**. Hydrogen bond distances for complexes **1–6** are shown in Table S1 (Supporting Information). Intramolecular stacking distances between centroids of the imidazole ligands for complexes **1**, **2** and **3**; and pyrazole ligands for complex **5** are shown in Table S2 (Supporting Information). In all complexes, the amino acid groups act as tridentate ligand by utilizing its amino group and one of the oxygen atoms of the carboxylate groups to chelate one Cu^{2+} ion and bridges to the next copper *via* the other oxygen atom. The

O–C–O carboxylate groups connect, thus, two equivalent Cu atoms in a *syn-anti* conformation in all complexes. The geometrical environment of copper(II) ions is an elongated octahedron in complex **2** and square-pyramidal in the rest (see below), being the linkage of the carboxylates equatorial–equatorial. Axial (long) positions of copper ions are occupied by water molecules or by the counter-anion ClO_4^- (O atom).

The structure of complexes **1** and **3** (Fig. 2) consists of a cationic one-dimensional (1D) chain and perchlorate counter-anions. In both complexes the Cu^{2+} ions have [4 + 1] coordination. For **1**, the nitrogen N1 atom of the imidazole ligand, the nitrogen N3 and oxygen O1 atoms of one alanine ligand and the oxygen O2 atom of one neighbouring alanine molecule form their basal plane; for **3**, the basal plane is formed by the nitrogen N1 atom of the imidazole ligand, the nitrogen N3 and oxygen O3 atoms of one phenylalanine ligand and the oxygen O2 atom of one neighbouring phenylalanine molecule. The fifth ligand is the oxygen atom (O3 for **1** and O1 for **3**) of a water molecule. In both complexes the oxygen atoms of the perchlorate counter-anion are disordered. For complex **1**, intrachain hydrogen bonds are present involving the nitrogen atoms N2 of the imidazole ligand and the N3 of the alanine and the oxygen atoms O12, O12' and O13 of the perchlorate counter-anion. The imidazole ligands exhibit a weak π – π interaction giving a supramolecular two-dimensional structure in the *yz*-plane (Figure S1, Supporting Information). For complex **3** the chains are linked alternatively, in the *xz*-plane, by pairs by hydrogen bonds

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1–3**

1		2		3	
Cu–N(1)	1.959(4)	Cu–N(1)	1.962(3)	Cu–N(1)	1.932(4)
Cu–N(3)	1.981(4)	Cu–N(3)	1.979(3)	Cu–O(3)	1.982(3)
Cu–O(2)	1.981(3)	Cu–O(1)	1.956(2)	Cu–O(2)	1.986(4)
Cu–O(1)	1.988(3)	Cu–O(2)	1.957(2)	Cu–N(3)	2.007(4)
Cu–O(3)	2.433(4)	Cu–O(3)	2.712(4)	Cu–O(1)	2.308(4)
		Cu–O(5)	2.713(4)		
N(1)–Cu–N(3)	167.70(14)	O(1)–Cu–O(2)	168.28(11)	N(1)–Cu–O(3)	93.23(11)
N(1)–Cu–O(2)	92.05(15)	O(1)–Cu–N(1)	90.64(11)	N(1)–Cu–O(2)	89.37(12)
N(3)–Cu–O(2)	95.70(14)	O(2)–Cu–N(1)	90.86(13)	O(3)–Cu–O(2)	176.54(10)
N(1)–Cu–O(1)	89.88(14)	O(1)–Cu–N(3)	83.92(11)	N(1)–Cu–N(3)	171.81(15)
N(3)–Cu–O(1)	82.82(13)	O(2)–Cu–N(3)	96.05(12)	O(3)–Cu–N(3)	83.56(11)
O(2)–Cu–O(1)	176.87(12)	N(1)–Cu–N(3)	170.46(14)	O(2)–Cu–N(3)	93.57(11)
N(1)–Cu–O(3)	94.63(16)	O(3)–Cu–O(5)	168.89(11)	N(1)–Cu–O(1)	93.98(13)
N(3)–Cu–O(3)	95.48(15)	O(2)–Cu–O(5)	83.39(11)	O(3)–Cu–O(1)	96.32(12)
O(2)–Cu–O(3)	85.59(14)	O(1)–Cu–O(5)	84.87(11)	O(2)–Cu–O(1)	87.76(13)
O(1)–Cu–O(3)	91.79(13)	O(1)–Cu–O(3)	87.62(11)	N(3)–Cu–O(1)	93.86(15)

Table 3
Selected bond lengths (Å) and Angles (°) for **4–6**

4		5		6	
Cu–O(1)	1.928(2)	Cu–O(1)	1.952(2)	Cu–O(2)	1.957(2)
Cu–O(2)	1.940(2)	Cu–N(1)	1.952(2)	Cu–O(1)	1.965(2)
Cu–N(1)	1.979(2)	Cu–N(3)	1.971(3)	Cu–N(2)	1.979(2)
Cu–O(3)	1.979(2)	Cu–O(2)	1.973(2)	Cu–N(1)	2.019(2)
Cu–O12	2.449(3)	Cu–O(6)	2.620(4)	Cu–O(3)	2.638(4)
Cu–O13	2.805(4)	Cu–O(3)	2.761(6)	Cu–O(5)	2.899(4)
O(1)–Cu–O(2)	172.76(7)	O(1)–Cu–N(1)	91.29(12)	O(2)–Cu–O(1)	162.82(8)
O(1)–Cu–N(1)	99.83(9)	O(1)–Cu–N(3)	94.82(12)	O(2)–Cu–N(2)	90.98(10)
O(2)–Cu–N(1)	85.86(8)	N(1)–Cu–N(3)	170.18(14)	O(1)–Cu–N(2)	88.50(9)
O(1)–Cu–O(3)	84.23(9)	O(1)–Cu–O(2)	169.86(11)	O(2)–Cu–N(1)	94.95(9)
O(2)–Cu–O(3)	89.37(8)	N(1)–Cu–O(2)	91.08(11)	O(1)–Cu–N(1)	85.08(8)
N(1)–Cu–O(3)	168.66(9)	N(3)–Cu–O(2)	84.24(11)	N(2)–Cu–N(1)	173.55(10)
O(2)–Cu–O(12)	95.53(9)	O(2)–Cu–O(6)	86.53(12)	O(1)–Cu–O(3)	93.27(8)
O(1)–Cu–O(12)	88.29(9)	O(6)–Cu–O(1)	83.49(12)	O(3)–Cu–N(1)	96.17(8)
N(1)–Cu–O(12)	96.88(9)	N(1)–Cu–O(6)	93.38(14)	O(3)–Cu–N(2)	84.86(10)
O(3)–Cu–O(12)	93.81(9)	O(3)–Cu–O(6)	174.03(14)	O(3)–Cu–O(2)	103.78(9)

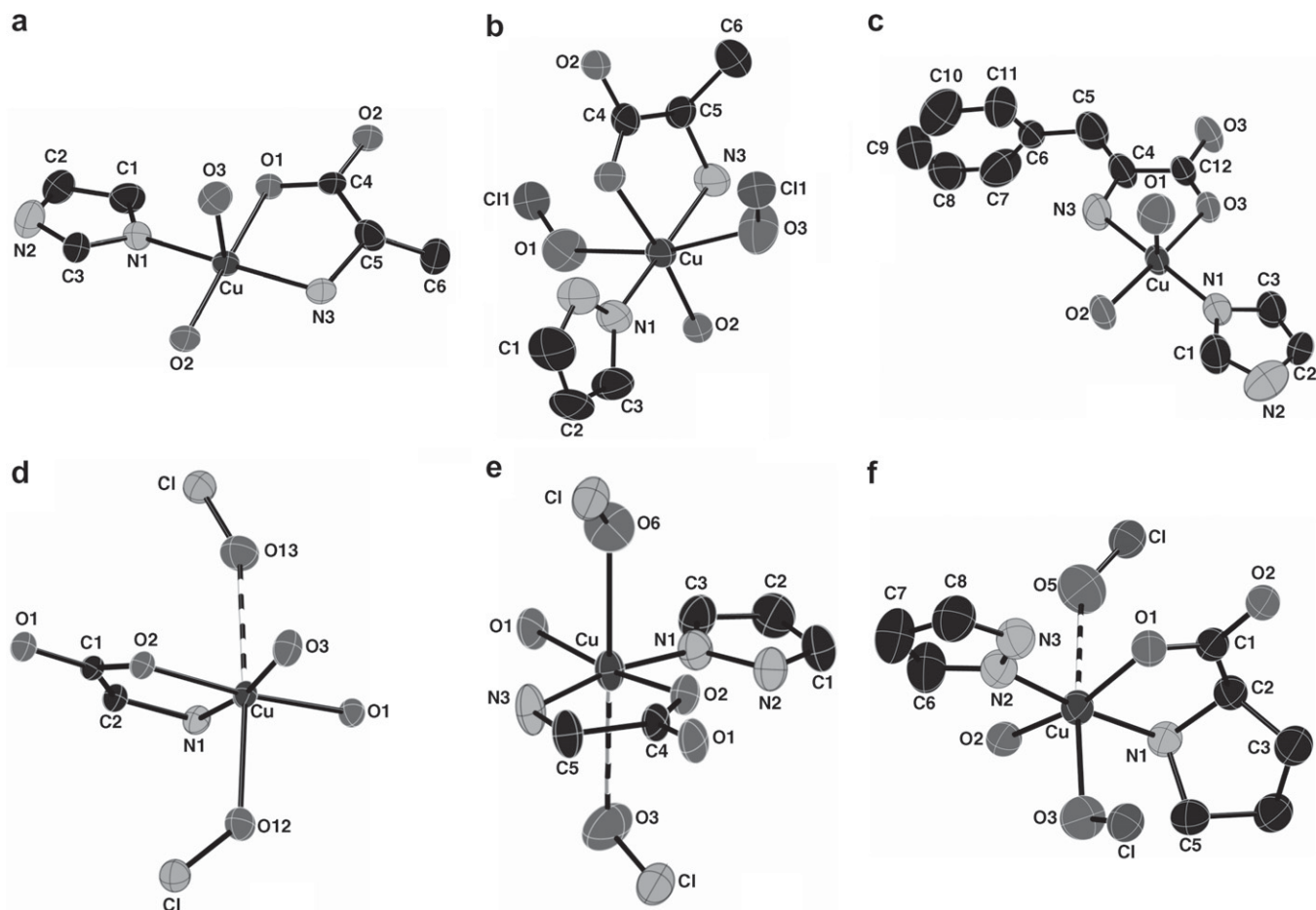


Fig. 1. ORTEP view of complexes **1** (a), **2** (b), **3** (c), **4** (d), **5** (e), **6** (f) with ellipsoids at 50% probability.

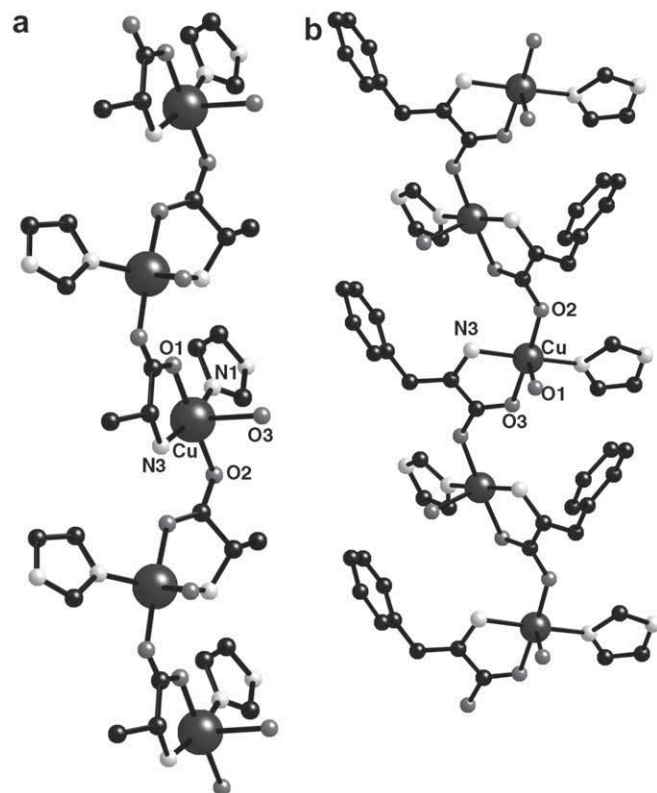


Fig. 2. Schematic representation of the chains for complex **1** (a) and complex **3** (b).

that involve the oxygen atom O5 of the perchlorate counter-anion and the nitrogen atom N3 of the phenylalanine. In the same plane, additional weak π - π interaction takes place between pair of chains that provide additional stabilization of the crystal, giving a 2D supramolecular structure (Figure S2, Supporting Information).

The structure of complex **2** (Fig. 3) consists of cationic chains formed by the $\text{Cu}(\mu\text{-ala})(\text{pz})$ entities bridged between them through the perchlorate ion giving a two-dimensional network (xz -plane). Each Cu^{2+} ion has an elongated distorted octahedral coordination, *trans*-coordinated by two oxygen atoms O3 and O5 of the perchlorate groups with Cu-O distances of 2.712 Å. The four donor atoms that form the N2O2 basis of the coordination polyhedron are the nitrogen N1 atom of the pyrazole ligand, the nitrogen N3 and oxygen O1 atoms of one alanine ligand and the O2 atom of one neighbouring alanine molecule. Hydrogen bonds are present in the same plane (xz) involving the N3 atom of the alanine ligand and the O4 atom of the perchlorate counter-anion, giving an additional stabilization of the 2D structure (Fig. 3). π - π interactions between neighbouring pyrazole ligands are also present in the crystal in the yz -plane, giving a 3D supramolecular structure (Figure S3, Supporting Information).

The structure of complex **4** consists of one-dimensional chains formed by the $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ entities (Fig. 4a). Each Cu^{2+} ions has [4 + 1] coordination. The nitrogen N1 and the oxygen O2 atoms of the glycine ligand, the oxygen atom O3 of a water molecule and the oxygen O1 atom of one neighbouring glycine molecule form their basal plane. The fifth ligand is the oxygen atom O12 of the perchlorate anion. The chains are linked between them through the oxygen O13 atom of the perchlorate anion giving a supramolecular 2D structure (Fig. 4b). A 3D network through

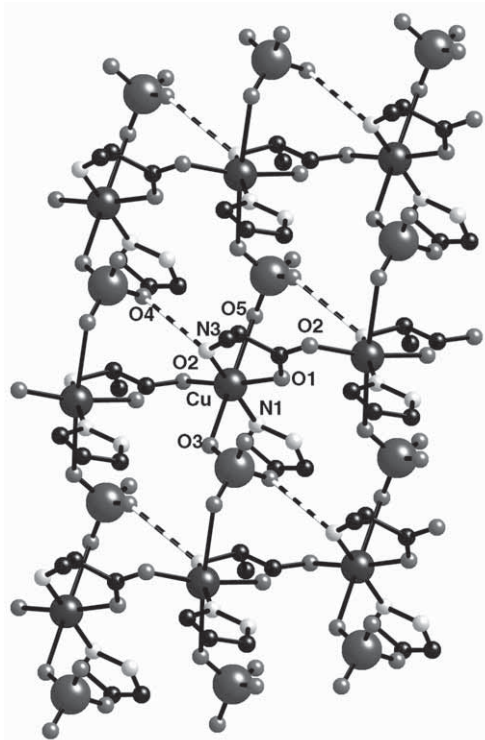


Fig. 3. For complex **2**, schematic representation of the pathway in which the chains are self-assembled through hydrogen bonds.

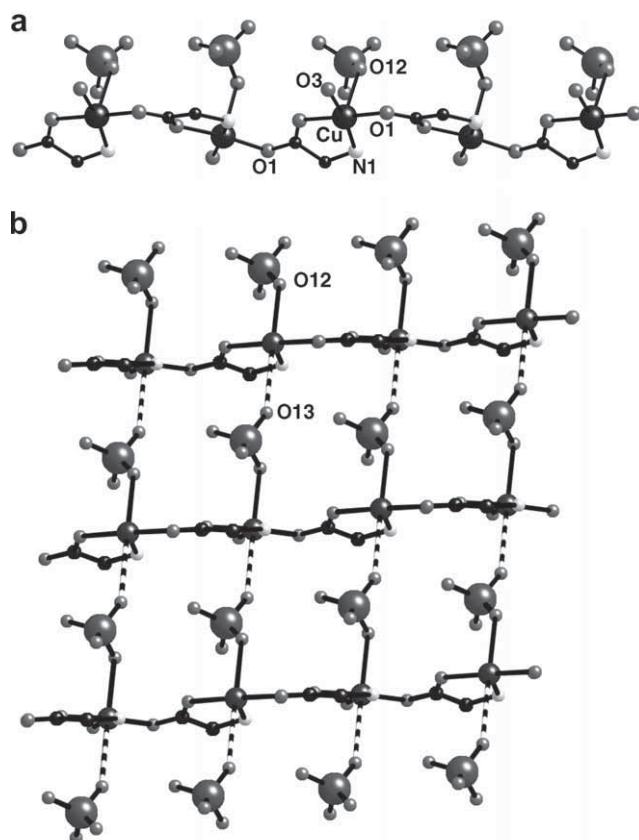


Fig. 4. (a) Schematic representation of the chain of complex **4**. (b) For complex **4**, schematic representation of the pathway in which the chains are self-assembled through the perchlorate anion.

hydrogen bonds was built by the oxygen atoms O11, O12, O14 of the perchlorate entities, the nitrogen atom N1 of the glycine ligand and the oxygen atom O3 of the water ligand.

The structure of complexes **5** and **6** consists of one-dimensional chains formed by $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{pz})(\mu\text{-ClO}_4)]$ and $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{pz})(\text{ClO}_4)]$ entities, respectively (Figs. 5a and 6a). In both complexes the Cu^{2+} ions have $[4 + 1]$ coordination. For **5**, the nitrogen N1 atom of the pyrazole ligand, the nitrogen N3 and oxygen O2 atoms of one glycine ligand and the oxygen O1 atom of one neighbouring glycine molecule form their basal plane, being the fifth ligand the oxygen atom O6 of a perchlorate ion. For **6**, the basal plane is formed by the nitrogen N2 atom of the pyrazole ligand, the nitrogen N1 and oxygen O1 atoms of one proline ligand and the oxygen O2 atom of one neighbouring proline molecule, being the fifth ligand the oxygen atom O3 of a perchlorate ion. The oxygen O3 atom (complex **5**) and the O5 atom (complex **6**) of the perchlorate ions link the chains between them giving a supramolecular 2D structure (Figs. 5b and 6b). For both complexes, additional hydrogen bonds stabilize the 2D structure that involve the oxygen atom O4 of the perchlorate and the nitrogen atom N3 of the glycine, in the xz -plane for complex **5**; and the oxygen atom O6 of the perchlorate and the nitrogen atom N1 of the proline in complex **6** (Figs. 5b and 6b). In complex **5**, $\pi\text{-}\pi$ interactions between neighbouring pyrazole ligands, in the yz -plane, stabilize the structure giving a supramolecular 3D structure (Figure S4, Supporting Information).

3.2. Magnetic properties

The magnetic properties of complexes **1–6** under the form of $\chi_{\text{M}}T$ versus T plots (χ_{M} is the molar susceptibility per copper(II) ion) are shown in Figs. 7 and S5–S9 (Supporting Information),

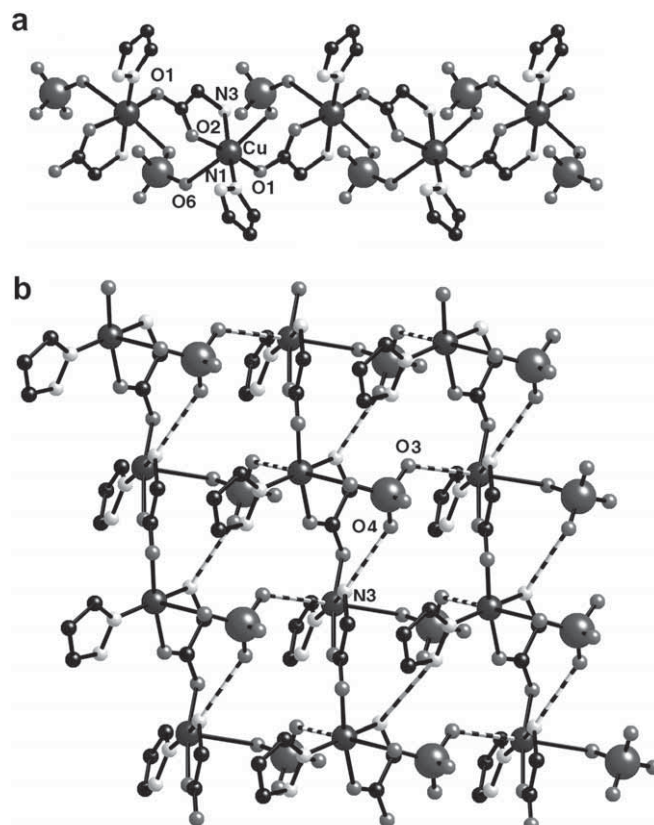


Fig. 5. (a) Schematic representation of the chain of complex **5**. (b) For complex **5**, schematic representation of the pathway in which the chains are self-assembled through the perchlorate anion and hydrogen bonds.

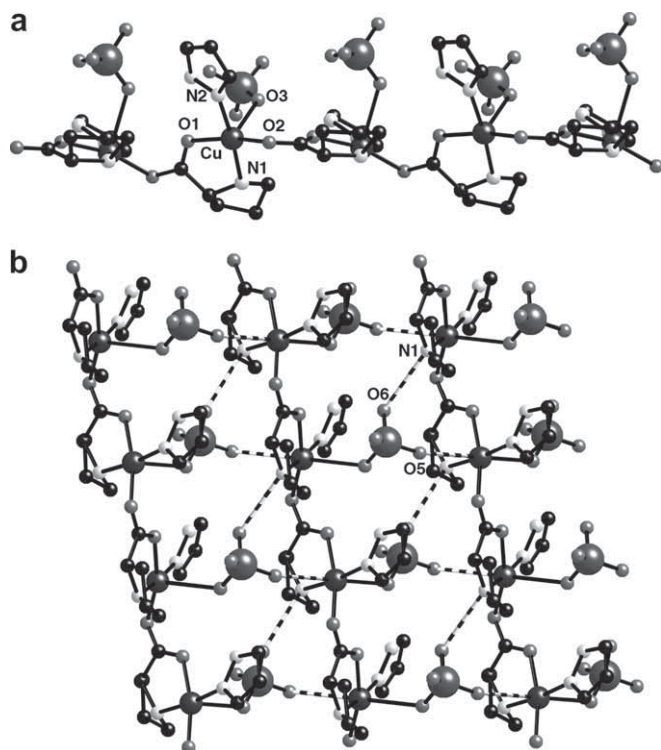


Fig. 6. (a) Schematic representation of the chain of complex **6**. (b) For complex **6**, schematic representation of the pathway in which the chains are self-assembled through the perchlorate anion and hydrogen bonds.

together with the respective magnetization curves. The values of $\chi_M T$ at room temperature are in the range of 0.44–0.47 cm³ mol⁻¹ K, as expected for magnetically quasi-isolated spin doublets. In all cases the $\chi_M T$ values remain almost constant until 50 K, and then increase to reach a value of 1.05 cm³ mol⁻¹ K for **1**, 0.92 cm³ mol⁻¹ K for **2**, 1.14 cm³ mol⁻¹ K for **3**, 1.13 cm³ mol⁻¹ K for **4**, 1.17 cm³ mol⁻¹ K for **5** and 1.09 cm³ mol⁻¹ K for **6**, features which are indicative of an overall ferromagnetic coupling. In complexes **2**, **4**, **5**, and **6** two magnetic exchange pathways between the copper(II) ions are present: (a) the carboxylato bridging ligand in *syn-anti* conformation mode, linking equatorial (basal) positions at the copper(II) centres and, (b) the perchlorate bridging ligand.

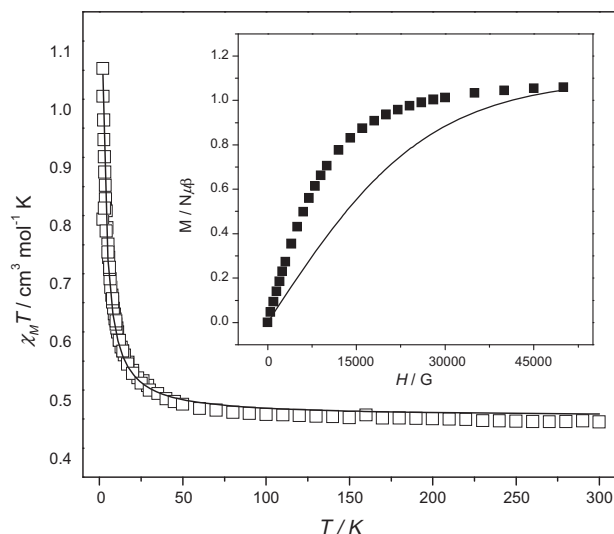


Fig. 7. Thermal dependence at 10000 G and at 500 G at low temperature of $\chi_M T$ for complex **1**. Inset: magnetization vs. H at 2 K for **1**.

The distances from the copper (II) ions to the oxygen atoms of the perchlorate that link the chains between them are Cu–O3 and Cu–O5 = 2.712 Å for **2**, Cu–O13 = 2.805 Å for **4**, Cu–O3 = 2.761 Å for **5** and Cu–O5 = 2.899 Å for **6**. Indeed, due to these large distances, the magnetic coupling originated by the perchlorate bridging ligand, will be very small compared with that of the *syn-anti* carboxylato bridging ligand. Therefore, from a magnetic point of view, complexes **1–6** can be all considered as uniform chains of ferromagnetic coupled copper(II) ions, and the magnetic data can be analyzed by means of the following numerical expression proposed by Baker et al. [20,21].

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4kT} \left[\frac{N}{D} \right]^{2/3}$$

$$N = 1.0 + 5.797991y + 16.902653y^2 + 29.376885y^3 + 29.832959y^4 + 14.036918y^5$$

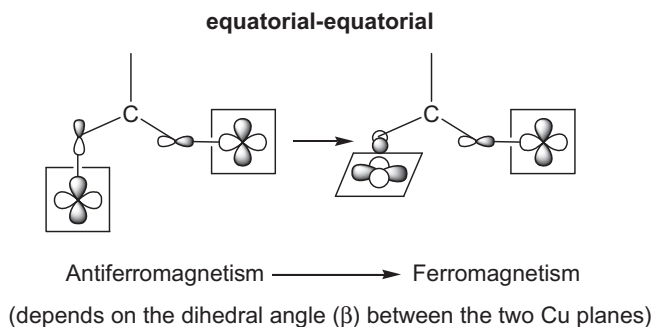
$$D = 1.0 + 2.797991y + 7.0086780y^2 + 8.6538644y^3 + 4.5743114y^4$$

$$y = J/2kT$$

where J is the exchange constant of intrachain coupling transferred by the ligand through the carboxylato bridging group. N_A , g and μ_B have their usual meaning; the used spin Hamiltonian was $\hat{H} = -2J\sum J_{i+1}$. The best fits with the above equation to the magnetic data were found with $J = +2.25$ cm⁻¹, $g = 2.20$ and $R = 1.1 \times 10^{-4}$ for **1**, $J = +1.79$ cm⁻¹, $g = 2.17$ and $R = 0.6 \times 10^{-4}$ for **2**, $J = +2.50$ cm⁻¹, $g = 2.22$ and $R = 0.2 \times 10^{-4}$ for **3**, $J = +1.46$ cm⁻¹, $g = 2.21$ and $R = 0.9 \times 10^{-4}$ for **4**, $J = +2.73$ cm⁻¹, $g = 2.19$ and $R = 0.8 \times 10^{-4}$ for **5** and $J = +2.59$ cm⁻¹, $g = 2.18$ and $R = 0.8 \times 10^{-4}$ for **6** (R is the agreement factor defined as $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calc}}(i)] / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$). The calculated plots match well with the experimental data in the temperature range explored (Fig. 6 and Figs. S5–S9). The positive exchange constant (J) suggests the existence of ferromagnetic interaction between the Cu²⁺ ions through the chain.

The field dependence of the magnetization curve from 0 to 5 T for **1–6** at 2 K and the calculated $M/N\mu_B$ versus H curves, using the Brillouin function, are shown in Fig. 7 and Figs. S5–S9 (inset). The field dependence of the magnetization shows first a rapid, and then a gradual increase of the magnetization and reaches the value of saturation of ca. 1.06 $N\mu_B$ for **1–6** per Cu²⁺ ions at 5 T. The calculated $M/N\mu_B$ versus H curve using Brillouin function, which does not consider the interaction between the ions, is shown below the experimental curves. This experimental result also indicates weak ferromagnetic coupling between Cu²⁺ ions.

The magnitude of the interaction is governed by the overlap density in the bridge, i.e., the carboxylato ligand in complexes **1–6**. This overlap density will be affected, thus, by the bridging modes that the carboxylate can adopt. As indicated in the Introduction, the carboxylate bridge can adopt three different bis-monodentate bridging modes: *syn-syn*, *anti-anti* and *syn-anti*. Strong and weak antiferromagnetic coupling are reported for the two first modes, respectively [14,15], whereas weak either ferromagnetic or antiferromagnetic interaction occur in the third coordination mode [16]. This *syn-anti* coordination mode is that found in complexes **1–6** reported herein. As was pointed by Ruiz-Perez et al., and corroborated by Monfort et al. [22], working with flexible carboxylato ligands the relative position of the O–C–O bridge respect to the copper (II) environment is an important factor that should be taken into account. On the basis of the relative position of the bridge, there are three relative conformations: apical–apical, equatorial–equatorial and apical–equatorial. The copper ions in the compounds **1–6** are bridged in the *syn-anti* (equatorial–equatorial)



Scheme 1.

conformation. The findings about the magnetic coupling derived from this conformation are J changes gradually from AF to F when the copper(II) basal planes changes from parallel to perpendicular between them (angle β) (Scheme 1). The small overlap between the magnetic orbitals of the copper ions for a Cu–O–C–O–Cu skeleton that is planar, accounts for the weak AF coupling observed. This overlap is significantly reduced for cases in which the Cu–O–C–O–Cu skeleton deviates from the planarity (out-of-phase exchange pathway), thus reducing the AF contribution, and the ferromagnetic term of J becomes dominant. The magnetic orbital at each copper is defined by the short equatorial bonds, and it is of the $x^2 - y^2$ type with some minor mixture of the z^2 character in the axial position (depending on τ). As the values of the angle β are in the range 13–59°, the weak values of the magnetic coupling observed are as expected. A computational strategy to investigate exchange interaction in carboxylate-bridged copper(II) dinuclear complexes was published by Alemany et al. [23], corroborating all these features.

The EPR spectra on **1–6**, from 4 K to r.t. exhibit only a relatively broad band (bandwidth \approx 2000 G). The g values at 4 K are 2.18 for **1**, 2.22 for **2**, 2.17 for **3**, 2.18 for **4**, 2.22 for **5** and 2.21 for **6**.

4. Conclusions

Working with deprotonated α -aminoacids, copper(II) perchlorate and different monodentate ligands, a great tendency to form one-dimensional copper(II) systems has been observed. In all synthesized chains, the carboxylato of the aminoacid links two neighbouring copper(II) ions with *syn-anti* coordination mode, in an equatorial–equatorial environment. From the magnetic point of view, the known tendency of this kind of coordination is to give small ferromagnetic coupling, as it has been demonstrated through the experimental magnetic susceptibility data.

Acknowledgements

M.E., J.R. and C.D acknowledge the financial support from Spanish and Catalan Governments (Projects CTQ2006/03949/BQU and 2005SGR 00593, respectively).

Appendix A. Supplementary material

CCDC 671879, 671880, 671881, 671882, 671883 and 671884 contain the supplementary crystallographic data for compounds **1–6**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2008.03.028.

References

- [1] A.S. Brill, *Transition Metal Biochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [2] B. Sakar, T.P.A. Kruck, in: J. Peisach, P. Aisen, W.E. Blumberg (Eds.), *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York, 1966, p. 183.
- [3] H.O. Davies, R.D. Gillard, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid, P.A. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 226.
- [4] M.A.S. Goher, L.A. Al-Shatti, F.A. Mautner, *Polyhedron* 16 (1977) 889.
- [5] O. Yamauchi, A. Odani, H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta* 198 (1992) 749.
- [6] T. Sugimori, H. Masuda, N. Chata, K. Koiwai, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 576.
- [7] L. Antolini, L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Marcotrigiano, L. Menabue, G.C. Pflacani, M. Saladini, M. Sola, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2901.
- [8] H. Masuda, A. Odani, T. Yamazaki, T. Yajima, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1111.
- [9] N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 531.
- [10] M.A.A.F. de C.T. Carrondo, M.T.L. Duarte, M.L.S.S. Goncalves, P. O'Brien, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 213.
- [11] A.J. Costa-Filho, O.R. Nascimento, R. Calvo, *J. Chem. Phys. B* 108 (2004) 9549, and references therein.
- [12] (a) G.B. Deacon, R.J. Phillips, *J. Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227;
(b) M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* 36 (1981) 1;
(c) M. Kato, Y. Muto, *Coord. Chem. Rev.* 92 (1988) 45.
- [13] C. Oldham, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 435.
- [14] (a) B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 214 (1952) 451;
(b) B.N. Figgis, R.L. Martin, *J. Chem. Soc.* (1956) 3837;
(c) R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.* 38 (1990) 97.
- [15] E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekas, M. Klinga, J.M. Moreno, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 441, and references therein.
- [16] (a) M. Inoue, M. Kubo, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2310;
(b) E. Colacio, M. Ghazi, R. Kivekas, J.M. Moreno, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2882;
(c) C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M.H. Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1363;
(d) C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, P. Lorenzo-Luis, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3845;
(e) Y. Rodríguez-Martín, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 159;
(f) M. Murugesu, R. Clérac, B. Pilawa, A. Mandel, C.E. Anson, A.K. Powell, *Inorg. Chim. Acta* 337 (2002) 328.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXS: A Program for Automatic Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97: A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] *International Tables of X-ray Crystallography*, vol. IV, 1974, Kynoch Press, pp. 99–100 and 149.
- [20] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [21] G.A. Baker Jr., G.S. Rushbrooke, H.E. Gilbert, *Phys. Rev. A* 135 (1964) 1272.
- [22] (a) J. Pasán, F.S. Delgado, Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* 22 (2003) 2143;
(b) R. Baldomá, M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, M. Maestro, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8144.
- [23] A. Rodríguez-Forte, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 627.

Supporting Information

Table S1.Hydrogen bonds for complexes **1-6**

Complex	D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
1	N(2) --H(2N) ..O(12')	0.86	2.30	3.087(13)	153
	N(2) --H(2N) ..O(13)	0.86	2.18	3.009(13)	162
	N(3) --H(3A) ..O(12)	0.90	2.14	3.035(13)	172
2	N(3) --H(3B) ..O(4)	0.90	2.13	2.997(5)	160
3	N(3) --H(3B) ..O(5)	1.066(16)	2.029(17)	2.951(10)	142.9(12)
4	N(1) --H(1B) ..O(11)	0.90	2.40	3.178(4)	144
	O(3) --H(3) ..O(11)	0.938(14)	2.17(3)	2.785(4)	122(3)
	O(3) --H(3) ..O(14)	0.938(14)	2.311(16)	3.066(5)	137.2(12)
	O(3) --H(3A) ..O(12)	0.95(2)	1.888(16)	2.764(4)	152(3)
5	N(3) --H(3A) ..O(4)	0.90	2.13	2.904(8)	144
6	N(1) --H(1) ..O(6)	0.91	2.19	3.004(5)	149

Table S2. Distances between bpy Ring Centroid (Å) for complexes **1,2,3 and 5**

Complex	Rings	Distance
1	Cg(19)-Cg(19)	3.569(8)
2	Cg(2)-Cg(2)	3.785(4)
3	Cg(2)-Cg(2)	3.660(5)
5	Cg(2)-Cg(2)	3.701(4)

Cg(19) and Cg(2), rings of N(1)and N(2).

Figure Captions Supporting Information

Fig. S1. Schematic representation of π - π interactions for complex **1**.

Fig. S2. Schematic representation of π - π interactions for complex **3**.

Fig. S3. Schematic representation of π - π interactions for complex **2**.

Fig. S4. Schematic representation of π - π interactions for complex **5**.

Fig. S5. Termal dependence at 10000 G and at 500 at low temperature of $\chi_{\text{M}}T$ for complex **2**. Inset: magnetization vs H at 2 K for **2**.

Fig. S6. Termal dependence at 10000 G and at 500 at low temperature of $\chi_{\text{M}}T$ for complex **3**. Inset: magnetization vs H at 2 K for **3**.

Fig. S7. Termal dependence at 10000 G and at 500 at low temperature of $\chi_{\text{M}}T$ for complex **4**. Inset: magnetization vs H at 2 K for **4**.

Fig. S8. Termal dependence at 10000 G and at 500 at low temperature of $\chi_{\text{M}}T$ for complex **5**. Inset: magnetization vs H at 2 K for **5**.

Fig. S9. Termal dependence at 10000 G and at 500 at low temperature of $\chi_{\text{M}}T$ for complex **6**. Inset: magnetization vs H at 2 K for **6**.

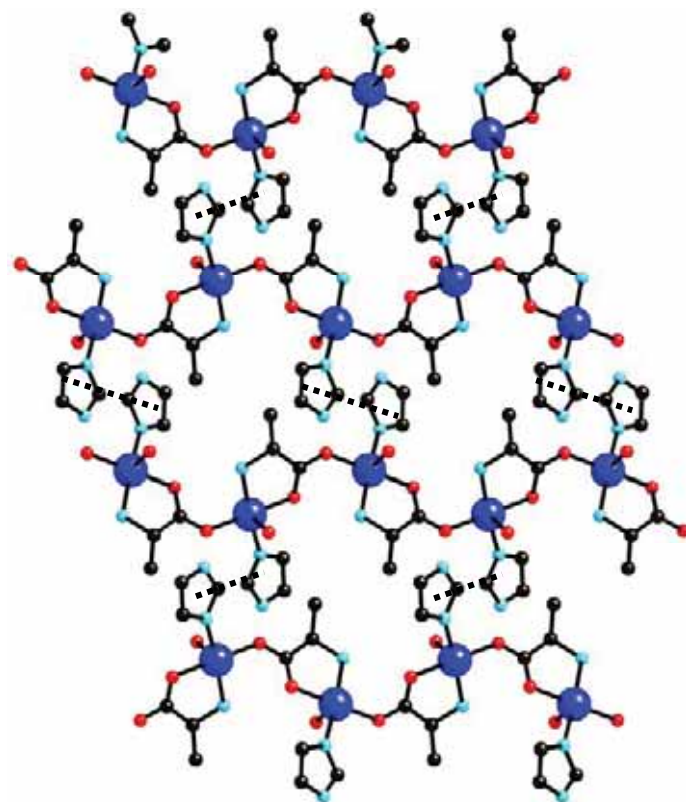


Figure S1

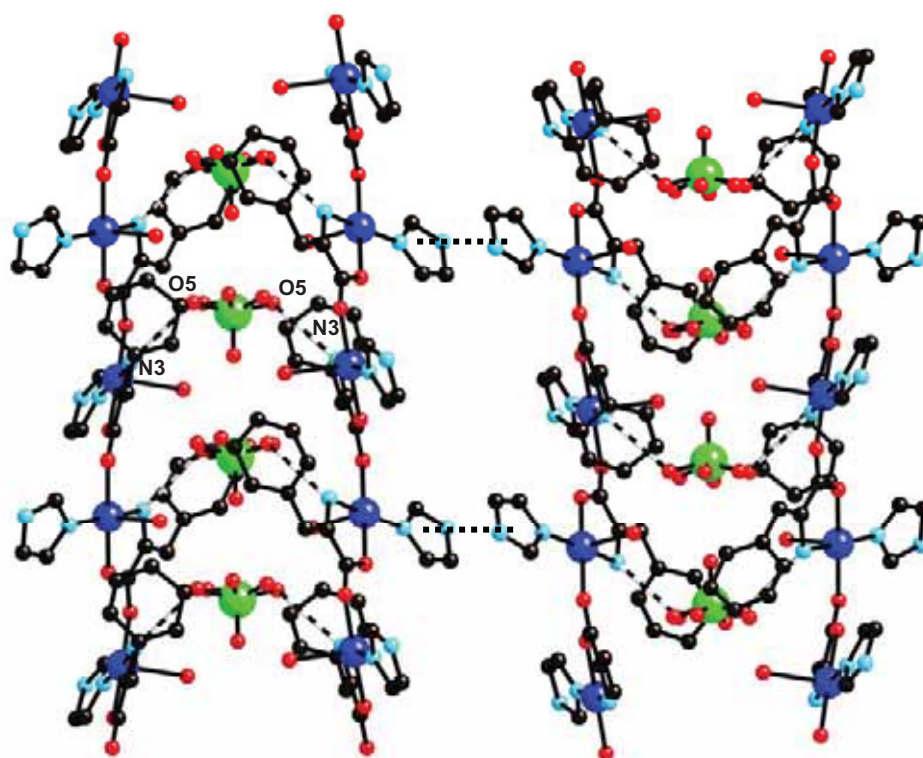


Figure S2

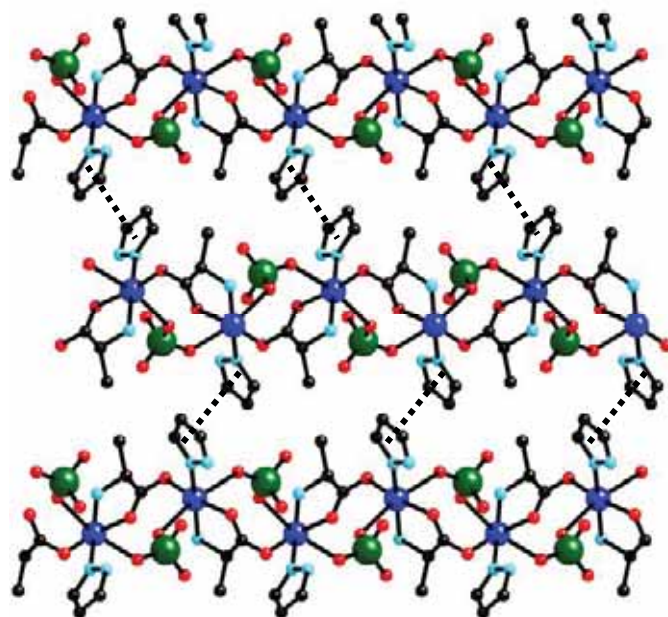


Figure S3

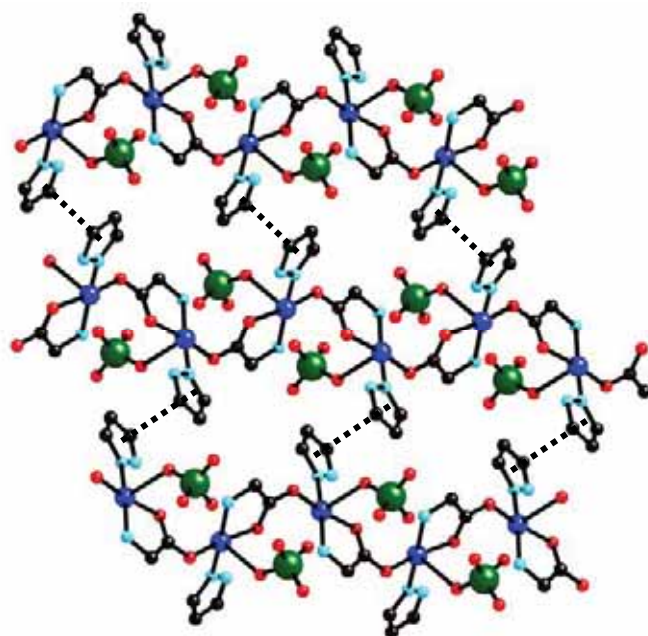


Figure S4

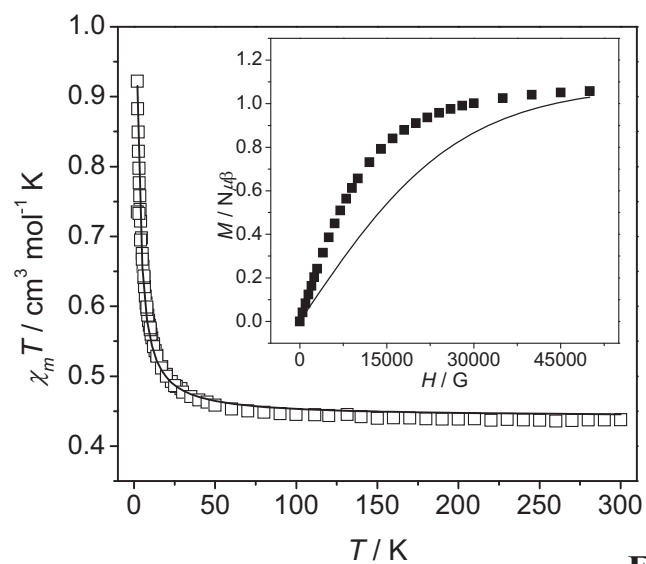


Figure S5

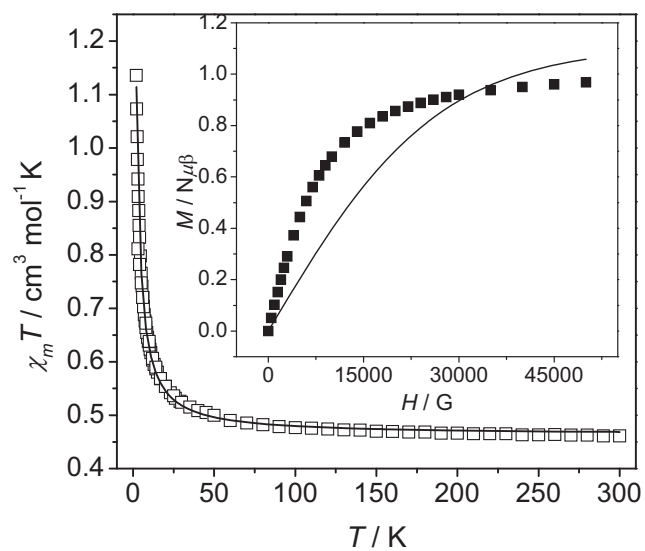


Figure S6

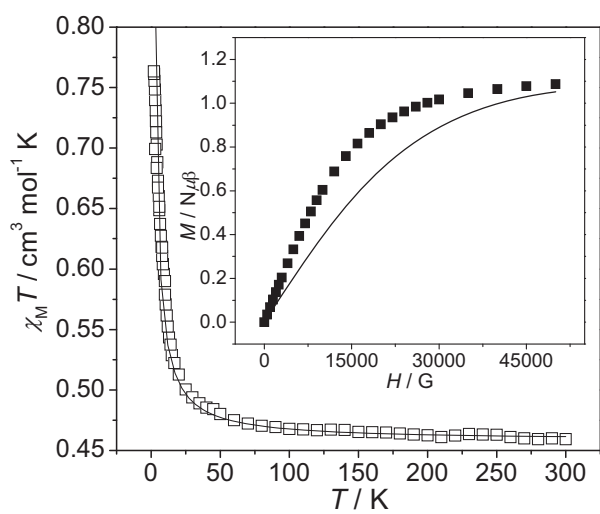


Figure S7

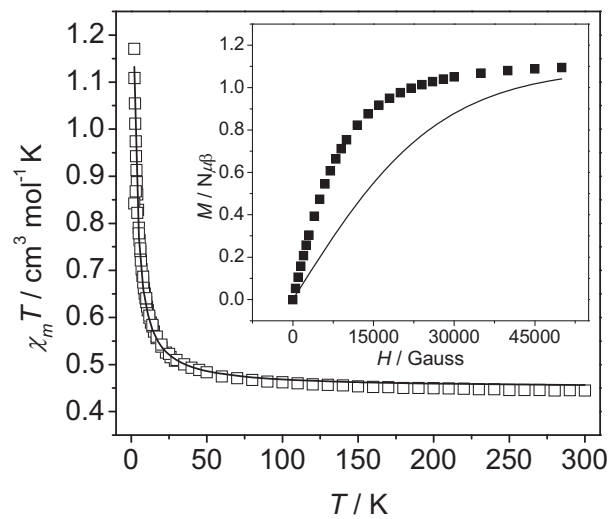


Figure S8

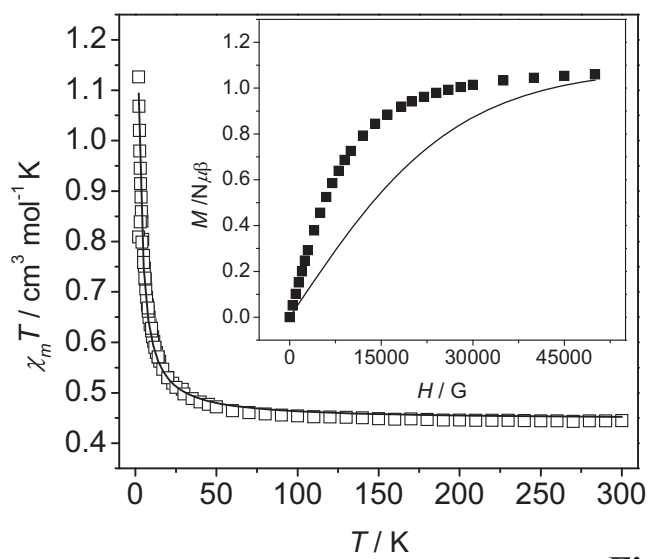


Figure S9