

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



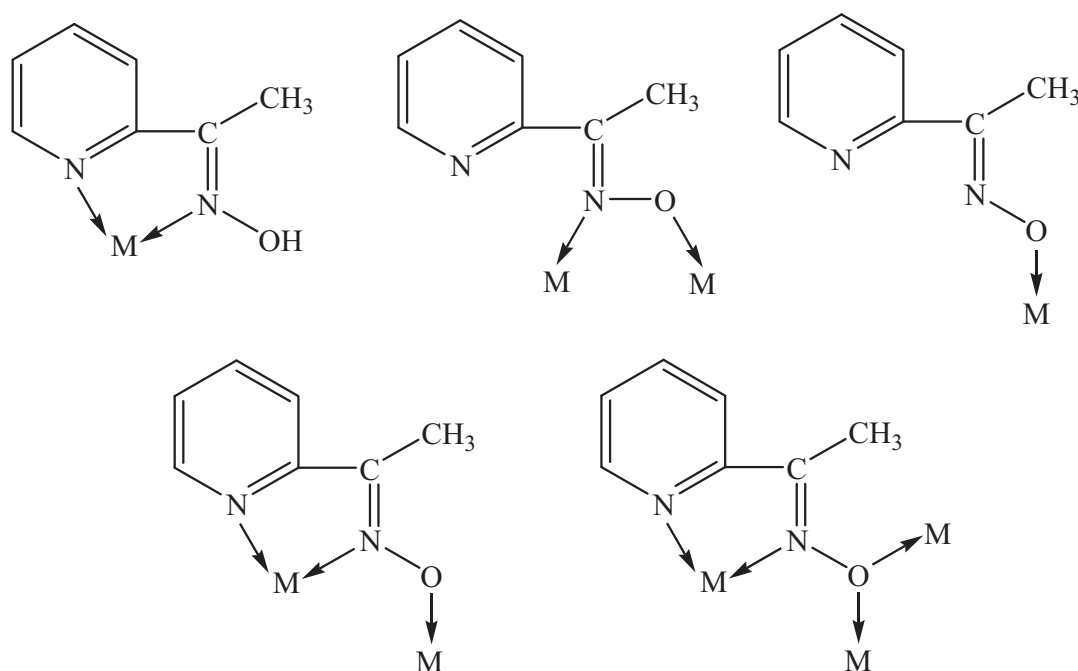
CAPÍTOL IV

COMPOSTOS MIXTOS *d-f* AMB LLIGAND PIRIDILOXIMA

1. INTRODUCCIÓ

El treball presentat en aquest capítol es va realitzar durant una estada de 4 mesos al grup de recerca del professor Spyros P. Perlepes a la Universitat de Patras.

Els lligands piridiloximes, de la mateixa manera que succeïa en els lligands aminoàcids comentats al Capítol III, presenten una gran versatilitat de modes de coordinació degut als dos àtoms donadors diferents, nitrogen i oxigen, que tenen. La diferència en el grau de basicitat d'aquests dos àtoms fa que els lligands piridiloximes siguin òptims per a la formació de sistemes mixtes *3d-4f*. En aquest capítol s'emprarà el lligand 2-piridiloxima en el qual la posició *R* l'ocupa un grup metil, [(py)C(Me)NOH] (d'ara endavant s'abreujarà com *mpaoH*). A l'esquema IV.1 es mostren els modes de coordinació d'aquest lligand.



Esquema IV.1. Modes de coordinació del lligand [(py)C(Me)NOH].

Es va dur a terme la síntesi de compostos mixtos *d-f* emprant el lligand [(py)C(Me)NOH] i s'obtingueren set compostos de diferent nuclearitat:

- tres compostos dinuclears de fórmules: $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoH})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ i Y) (**1**) i (**2**), i $[\text{Ni}(\text{mpao})_3\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (**3**).
- tres compostos trinuclears de fórmules: $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{mpao})_6]\text{NO}_3$ (**4**) i $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ i Sm) (**5**) i (**6**).
- un compost tetranuclear de fórmula $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

1.1. Antecedents bibliogràfics

L'estudi bibliogràfic es centrarà en compostos de coordinació amb el lligand $[(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NOH}]$ i metalls *3d* degut a l'absència a la bibliografia de compostos mixtes *3d-4f* amb aquest lligand. Recentment, a l'any 2006, es va publicar una revisió bibliogràfica dels compostos de coordinació amb el conjunt de lligands de tipus piridiloximes i metalls *3d*.¹

Fins ara, tots els complexos amb el lligand $[(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NOH}]$ i metalls *3d* són discrets i es citaran a continuació segons el metall de transició:

- Amb l'ió Ni^{2+} s'han sintetitzat cinc compostos mononuclears de fórmules: $[\text{NiBr}_2(\text{mpaoH})]$, $[\text{Ni}(\text{mpaoH})(\text{mpao})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$, $[\text{Ni}(\text{mpaoH})(\text{mpao})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Ni}(\text{SO}_4)(\text{mpaoH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ni}(\text{SO}_4)(\text{mpaoH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$,² i el complex hexanuclear $[\text{Ni}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})(\text{mpao})_3(\text{mpaoH})_3(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$, el qual presenta interacció antiferromagnètica entre els ions Ni^{2+} .³

¹ Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P.; *Polyhedron*; **2006**, 25, 134-194.

² (a) Riggle, K.; Lynde-Kernell, T.; Schlemper, E. O.; *J. Coord. Chem.*; **1992**, 25, 117. (b) Pajunen, A.; Orama, M.; Saarinen, H.; *Acta Cryst. Sec. C*; **1999**, C55, 2075. (c) Papatriantafullopoulou, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Janssens, J. F.; Perlepes, S. P.; Manessi-Zoupa, E.; *Zeitsch. Natur.*; **2007**, 62b, 1123.

³ Papatriantafullopoulou, C.; Aromí, G.; Tasiopoulos, A. J.; Nastopoulos, V.; Raptopoulou, C. P.; Teat, S. J.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2007**, 2761.

- Emprant l'ió Co^{2+} s'ha publicat un compost mononuclear de fórmula $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{mpao})_3]$ en el qual l'ió Co^{2+} s'ha oxidat a Co^{3+} ; i dos complexos trinuclears de valència mixta de fórmula $[\text{Co}_3^{\text{III,II,III}}(\text{mpao})_6]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4$ i PF_6).⁴
- Amb l'ió Mn^{3+} s'han publicat dos compostos trinuclears de fórmula $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{mpao})_3]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ i $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CEt})_3(\text{mpao})_3]\text{ClO}_4 \cdot 1,2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$; els quals són els primers complexos trinuclears de metalls *3d* amb tipologia triangular que presenten comportament d'imant molecular.⁵
- Finalment, utilitzant l'ió Zn^{2+} es troben dos compostos mononuclears de fórmules: $[\text{Zn}(\text{mpaoH})_2(\text{NO}_3)_2]$ i $[\text{Zn}(\text{mpaoH})_2\text{Cl}_2]$; i el complex tetranuclear $[\text{Zn}_4(\text{mpao})_4\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$.⁶

2. SÍNTESI

- Lligand [(py)C(Me)NOH]

El lligand [(py)C(Me)NOH] es sintetitza en fer reaccionar quantitats equimolars de: 2-acetilpiridina ((py)C(Me)O), clorur d'hidroxilamoni ($\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$) i etòxid de sodi (NaOEt), en 20 ml d'etanol. La solució es deixa una nit a reflux i posteriorment dos dies al congelador. S'obté un precipitat blanc que es filtra i es renta amb aigua.⁷

⁴ Stamatatos, T. C.; Bell, A.; Cooper, P.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Health, S. L.; Winpenny, R. E. P.; Perlepes, S. P.; *Inorg. Chem. Commun.*; **2005**, 8, 533.

⁵ (a) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; *Polyhedron.*; **2007**, 26, 2165. (b) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2005**, 127, 15380.

⁶ (a) Cibulka, R.; Cisarova, I.; Ondracek, J.; Liska, F.; Ludvik, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*; **2001**, 66, 170. (b) Papatrantafullopoulou, C.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Manessi-Zoupa, E.; Perlepes, S. P.; *Zeitsch. Natur.*; **2006**, 61b, 37.

⁷ Orama, M.; Saarinen, H.; Korvenranta, J.; *J. Coord. Chem.*; **1990**, 22, 183.

- Compostos [Ni(mpao)₂(mpaoh)Ln(NO₃)₃] (Ln³⁺ = Tb i Y) (1) i (2)

En 7 ml de metanol es dissolen 0,20 mmols de Ni(ClO₄)₂·6H₂O i 0,40 mmols de Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln³⁺ = Tb i Y). Aquesta solució es mescla amb una dissolució de 1,20 mmols de mpaoh i de [N(Bu)₄]OMe en 7 ml de metanol; la relació molar dels reactius és 1:2:6:6. La solució presenta un color taronja intens, es manté en agitació durant 30 minuts, aproximadament, i es reparteix en tres vials que romandran tancats per tal d'aconseguir la cristal·lització del compost. Pel compost en que Ln³⁺ = Tb, al cap d'una setmana s'observen cristalls taronja força petits, els quals en deu dies més adquireixen unes dimensions òptimes per dur a terme la resolució de l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall utilitzant un difractòmetre convencional. Per contra, els cristalls del compost en que Ln³⁺ = Y romanen molt petits i és necessari l'ús de raigs X d'alta densitat generats per una font sincrotó per a la resolució de la seva estructura cristal·lina.

- Compost [Ni(mpao)₃Y(NO₃)₂(H₂O)]·MeCN (3)

En 20 ml d'acetonitril es dissolen 0,80 mmols de Ni(ClO₄)₂·6H₂O i 0,80 mmols de Y(NO₃)₃·6H₂O. Aquesta solució es mescla amb una dissolució de 2,40 mmols de mpaoh i de NaOMe en 20 ml d'acetonitril; la relació molar dels reactius és 1:1:3:3. La solució presenta un color taronja intens, es manté en agitació durant 30 minuts, aproximadament, i s'observa un canvi de color de la solució en ser al final més marró. Existeix una mica de precipitat blanc que es separa per filtració. La solució es reparteix en sis vials, tres dels quals es deixen tancats i un obert. En els dos restants el mètode de cristal·lització consisteix en la difusió lenta d'un agent precipitant, en aquest cas éter, a la solució. Els cristalls òptims per realitzar la resolució de l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall, s'obtenen al cap d'un mes, aproximadament, en un dels vials tancats, i presenten un color taronja-vermell.

- Compost [Ni₂Tb(mpao)₆]NO₃ (4)

La reacció és pràcticament igual que la duta a terme pels compostos **1** i **2**, però en aquest cas la quantitat de base emprada fou major per tal d'aconseguir desprotonar tot el lligand [(py)C(Me)NOH], ja que en els complexos **1** i **2** una de les tres molècules de lligand no es va desprotonar.

En 10 ml de metanol es dissolen 0,20 mmols de Ni(ClO₄)₂·6H₂O i 0,40 mmols de Tb(NO₃)₃·6H₂O. Aquesta solució es mescla amb una dissolució de 1,20 mmols de mpaoh i 3,60 mmols de [N(Bu)₄]OMe en 10 ml de metanol; la relació molar dels reactius és 1:2:6:18. La solució presenta un color taronja intens, es manté en agitació durant 30 minuts, aproximadament, i es reparteix en quatre vials, tres dels quals romandran tancats per tal d'aconseguir la cristal·lització del compost. En el quart vial el sistema de cristal·lització es basa en la difusió lenta d'éter cap a la solució. Els cristalls òptims per realitzar la resolució de l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall, s'obtenen al cap de quinze dies, aproximadament, en un dels vials tancats, i presenten un color taronja-vermell.

- Compostos [Co^{III}₂(mpao)₆Ln(MeOH)(NO₃)](ClO₄)₂·2MeOH·2/3H₂O (Ln³⁺ = Pr i Sm) (5) i (6)

La reacció que es duu a terme és igual que l'emprada per a la síntesi dels compostos **1** i **2**, però en aquest cas utilitzant Co(ClO₄)₂·6H₂O en lloc de Ni(ClO₄)₂·6H₂O. En 7 ml de metanol es dissolen 0,20 mmols de Co(ClO₄)₂·6H₂O i 0,40 mmols de Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln³⁺ = Pr i Sm). Aquesta solució es mescla amb una dissolució de 1,20 mmols de mpaoh i de [N(Bu)₄]OMe en 7 ml de metanol; la relació molar dels reactius és 1:2:6:6. Pel compost en que Ln³⁺ = Pr, la solució presenta inicialment un color vermell intens què, després de 30 minuts d'agitació, canvia cap a taronja. Aquesta solució es reparteix en tres vials, dos dels quals romandran tancats per tal d'aconseguir la cristal·lització del compost.

En el tercer vial el sistema de cristal·lització es basa en la difusió lenta d'èter cap a la solució. Al dia següent, en els dos vials tancats, existeixen cristalls de color taronja-marró i de dimensions força grans adients per realitzar la resolució de l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall. Pel compost en que $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$, immediatament després de mesclar les dues solucions apareix precipitat groc, el qual es manté durant els 30 minuts d'agitació i es separa per filtració. La solució es reparteix en tres vials que romandran tancats per tal d'aconseguir la cristal·lització del compost mitjançant l'evaporació lenta del dissolvent. En una setmana es comencen a observar cristalls de color taronja-marró òptims per poder conèixer l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall, però no suficientment adients per tal d'obtenir un grau d'afinament correcte. Per aquest motiu només es presentaran les dades cristal·logràfiques corresponents al compost amb $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$.

- Compost $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)

La reacció que es duu a terme és igual que l'emprada per a la síntesi del compostos **3**, però en aquest cas utilitzant $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en lloc de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En 20 ml d'acetonitril es dissolen 0,80 mmols de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0,80 mmols de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Aquesta solució es mescla amb una dissolució de 2,40 mmols de mpaoh i de NaOMe en 20 ml d'acetonitril; la relació molar dels reactius és 1:1:3:3. La solució presenta un color taronja intens, es manté en agitació durant 30 minuts, aproximadament, i s'observa un canvi de color de la solució en ser al final més marró. Existeix una mica de precipitat blanc que es separa per filtració. La solució es reparteix en sis vials, tres dels quals es deixen tancats i un obert. En els dos restants el sistema de cristal·lització es basa en la difusió lenta d'èter cap a la solució. Al cap de tres setmanes s'obtenen cristalls, en dos dels vials tancats, òptims per poder conèixer l'estructura cristal·lina mitjançant la difracció de raigs X de monocristall. El monocristall mesurat era suficient adient per poder determinar l'estructura cristal·lina del compost però, en canvi, no ho era prou per poder obtenir les dades

cristal·logràfiques amb el grau d'afinament correcte. Degut a aquest fet, es presentarà l'estructura cristal·lina i les dades cristal·logràfiques del compost anàleg isoestructural en el qual $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$. Aquest compost l'ha sintetitzat la Sra. Constantina Papatriantafullopoulou en col·laboració amb el grup de recerca del professor Spyros P. Perlepes.

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. CARACTERITZACIÓ DELS PRODUCTES

3.1. 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 $[(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NOH}]/[(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}]^-$ i a l'anió NO_3^- , tant si aquest actua com a lligand bidentat de l'ió Ln^{3+} o com a contraió. Com a exemple a la figura IV.1 es mostra l'espectre d'infraroig del compost $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Pr}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

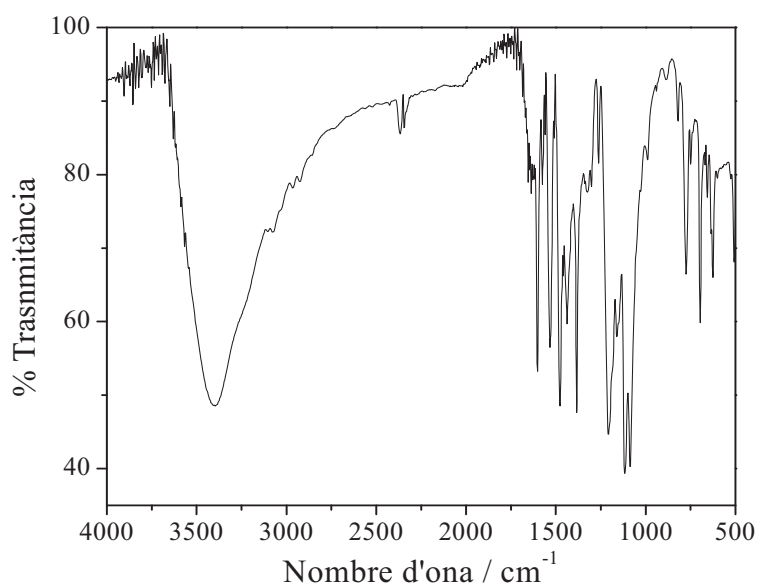


Fig. IV.1. Espectre d'infraroig del compost $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Pr}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Les bandes corresponents a l'anió perclorat s'han comentat a l'Apartat 2.2.1 del capítol III. Tot i així val la pena recordar que quan aquest es troba com a ió lliure, les dues bandes més importants es situen a 1100 cm^{-1} (ν_3), normalment desdoblada en tres, i a 625 cm^{-1} (ν_4), més dèbil i molt estreta. A l'espectre del compost **5** s'observen dos senyals intensos al voltant de 1115 cm^{-1} i un més dèbil a 628 cm^{-1} .

Pel que fa a l'anió nitrat, sovint és difícil poder diferenciar si actua com a ió lliure o com a lligand. A la bibliografia es troben descrites les bandes corresponents a l'ió nitrat quan actua com a lligand bidentat de l'ió Ln^{3+} : 1500 cm^{-1} (ν_5), 1295 cm^{-1} (ν_1) i 1030 cm^{-1} (ν_2). A l'espectre del compost **5** aquestes bandes correspondrien a les situades a 1529 cm^{-1} i a 1384 cm^{-1} , respectivament. El senyal ν_2 queda solapat amb les bandes de l'anió perclorat. Quan l'ió nitrat es coordina de manera bidentada, sovint la banda a 700 cm^{-1} (ν_4) es desdobra en dues. Una d'aquestes podria correspondre al senyal que apareix a 696 cm^{-1} en l'espectre.⁸

Els lligands oximes lliures presenten les principals bandes, d'intensitat mitjana, a 1566 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$) i a 1116 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-O}}$). El primer senyal correspondria, a l'espectre del compost **5**, al que apareix a 1600 cm^{-1} . El segon queda emmascarat dins del conjunt de bandes associades a l'anió perclorat.⁹ L'anell piridil del lligand [(py)C(Me)NOH] presenta el senyal associat a la deformació de l'anell, el qual podria assignar-se, a l'espectre, al situat a 777 cm^{-1} .

La banda ampla situada entre 3000 i 3500 cm^{-1} correspon a tot el conjunt de vibracions *stretching* $\nu(\text{OH})$ de les molècules d'aigua i de metanol.

⁸ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*; 4a edició; John Wiley & Sons Inc; **1986**.

⁹ (a) Chaudhuri, P.; Winter, M.; Flörke, U.; Haupt, H.-J.; *Inorg. Chim. Acta.*; **1995**, 232, 125. (b) Papatriantafullopoulou, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Janssens, J. F.; Perlepes, S. P.; Manessi-Zoupa, E.; *Zeits. Fur. Naturf.*; **2007**, 62b, 1123.

3.2. Descripció de l'estructura cristal·lina

- Compostos $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoh})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ i Y) (**1**) i (**2**)

S'ha dut a terme la resolució de l'estructura cristal·lina dels dos compostos dinuclears isoestructurals de fórmula $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoh})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ i Y) per difracció de raigs X de monocristall a baixa temperatura. Les dades cristal·logràfiques, recollides a la taula IV.1, revelen que els compostos presenten el sistema cristal·lí hexagonal i el grup espacial *R*-3. A l'Annex 2, taula A.15, es troben recopilats els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

Com a exemple, a la figura IV.2 es mostra la unitat molecular del compost $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoh})\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$. Els dos ions metàl·lics estan units a través de tres grups oxima de tres lligands *mpao*, en els quals l'àtom de nitrogen N2 està coordinat a l'ió Ni^{2+} i l'àtom O1 a l'ió Tb^{3+} . La distància Ni-Tb és de 3,671 Å. Pel complex **2** la distància Ni-Y és de 3,657 Å.

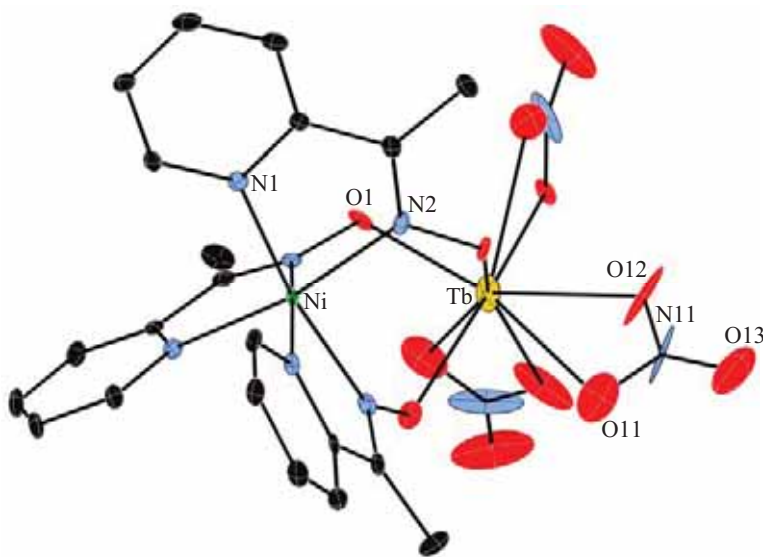


Fig. IV.2. Unitat molecular del compost $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoh})\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$ (**1**).

L'esfera de coordinació dels ions Ln^{3+} consta de nou àtoms d'oxigen, tres (O1) pertanyents a tres lligands *mpao* i els sis restants a tres lligands nitrat bidentats

(O11 i O12). Les distàncies Ln-O més curtes corresponen al compost on $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}$, ja que aquest ió té un radi iònic més petit que el de l'ió Tb^{3+} .

L'ió Ni^{2+} presenta una geometria octaèdrica distorsionada, en la qual les sis posicions de coordinació les ocupen sis àtoms de nitrogen (N1 i N2) provinents de tres lligands *mpao*. Les distàncies d'enllaç són: N1-Ni = 2,09 Å i N2-Ni = 2,03 Å pel compost on $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$, i N1-Ni = 2,03 Å i N2-Ni = 2,08 Å pel compost on $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}$.

Dels tres lligands que uneixen els dos ions metàl·lics, dos presenten la forma aniònica (*mpao*) i un la forma neutra (*mpaoh*), és a dir, un dels tres no s'ha desprotonat. S'observen interaccions de curt abast (3,009 Å en el compost **1** i 3,006 Å en el complex **2**) entre els àtoms d'oxigen (O12) dels grups nitrat i els pertanyents a una unitat dinuclear veïna. (Figura IV.3)

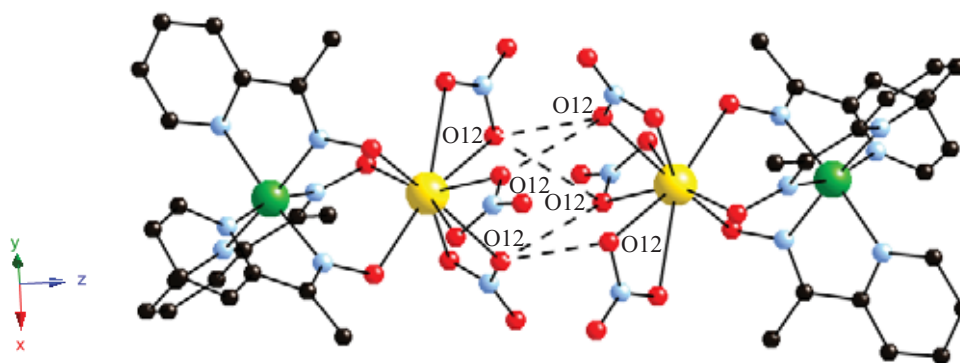


Fig. IV.3. Ponts d'hidrogen entre dues unitats dinuclears del compost $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoh})\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$ (**1**) en el pla xz.

- Compost $[\text{Ni}(\text{mpao})_3\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ (**3**)

L'estructura cristal·lina del compost dinuclear de fórmula $[\text{Ni}(\text{mpao})_3\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ 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 IV.1 i a

l'Annex 2, taula A.16, estan recopilats els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

La unitat molecular d'aquest compost es mostra a la figura IV.4. Els dos ions metàl·lics estan units a través de tres lligands *mpao* mitjançant tres grups oxima, en els quals els àtom de nitrogen N2, N4 i N6 estan coordinats a l'ió Ni^{2+} i els àtoms O1, O2 i O3 a l'ió Y^{3+} . La distància Ni-Y és de 3,717 Å.

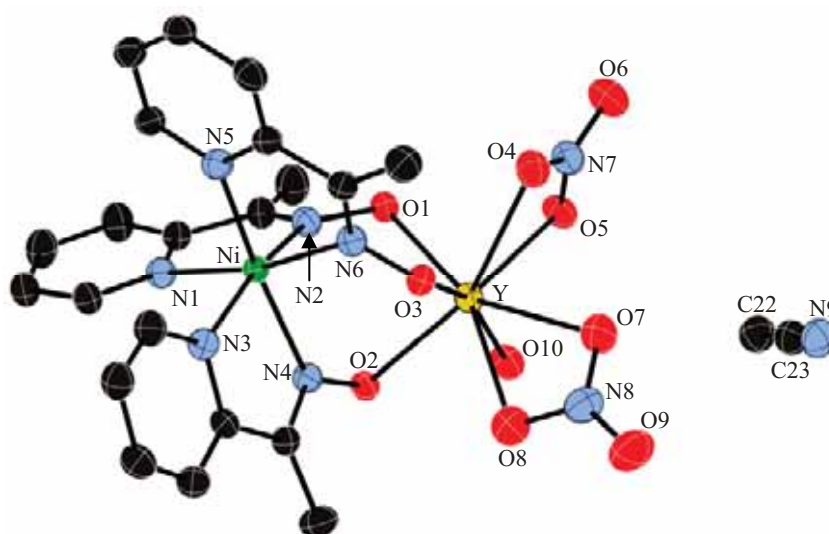


Fig. IV.4. Unitat molecular del compost $[\text{Ni}(\text{mpao})_3\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{MeCN}$ (**3**).

L'ió Y^{3+} és octacoordinat amb totes les posicions ocupades per àtoms d'oxigen, tres de les quals pertanyen als tres lligands *mpao* (O1, O2 i O3), quatre a dos lligands nitrat bidentats (O4, O5, O7 i O8) i el restant a una molècula d'aigua (O10).

L'esfera de coordinació de l'ió Ni^{2+} consta de sis àtoms de nitrogen, provinents de tres lligands *mpao* (N1-N6), que formen una geometria octaèdrica distorsionada. Les distàncies Ni-N estan dins el rang de 2,04 i 2,09 Å.

Les unitats dinuclears s'uneixen entre elles per parelles mitjançant interaccions de ponts d'hidrogen entre l'àtom d'oxigen (O10) de la molècula d'aigua

coordinada a l'ió Y^{3+} i l'àtom d'oxigen (O2), pertanyent a un lligand *mpao*, coordinat a un ió Y^{3+} de la entitat dinuclear veïna. (Figura IV.5)

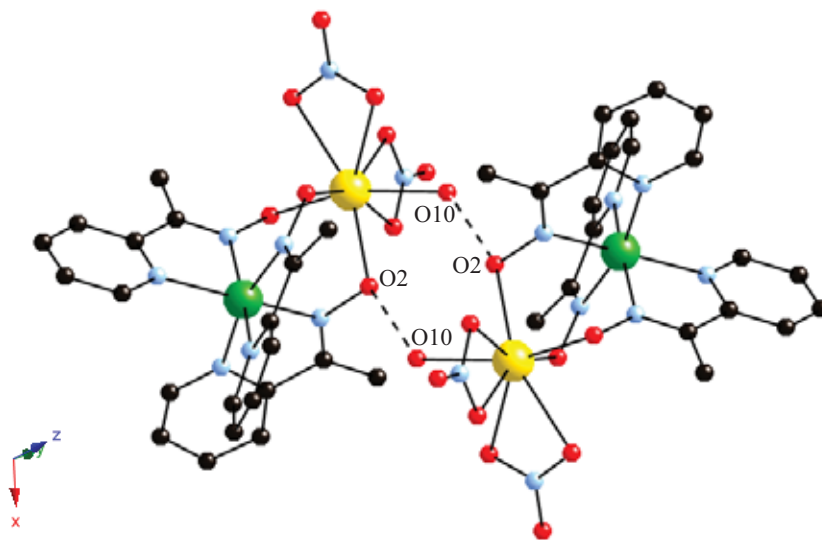


Fig. IV.5. Ponts d'hidrogen entre dues unitats dinuclears del compost $[Ni(mpao)_3Y(NO_3)_2(H_2O)] \cdot MeCN$ (**3**) en el pla xz.

- Compost $[Ni_2Tb(mpao)_6]NO_3$ (**4**)

S'ha resolt l'estructura cristal·lina del compost trinuclear de fórmula $[Ni_2Tb(mpao)_6]NO_3$ mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. Les dades cristal·logràfiques (taula IV.2) revelen que el compost presenta el sistema cristal·lí hexagonal i el grup espacial *R*-3. A l'Annex 2, taula A.17, hi ha recopilats els valors de les distàncies i angles d'enllaç.

A la figura IV.6 es mostra la unitat molecular d'aquest compost, la qual correspon a la entitat catiónica $[Ni_2Tb(mpao)_6]^+$ compensada per un anió nitrat. L'ió Tb^{3+} està situat al centre d'inversió que existeix al mig de la unitat molecular, i està unit a dos ions Ni^{2+} mitjançant sis lligands *mpao* a través dels sis grups oxima, dels quals l'àtom de nitrogen N2 està coordinat a l'ió Ni^{2+} i l'àtom O1 a l'ió Tb^{3+} . La distància Ni-Tb és de 3,664 Å.

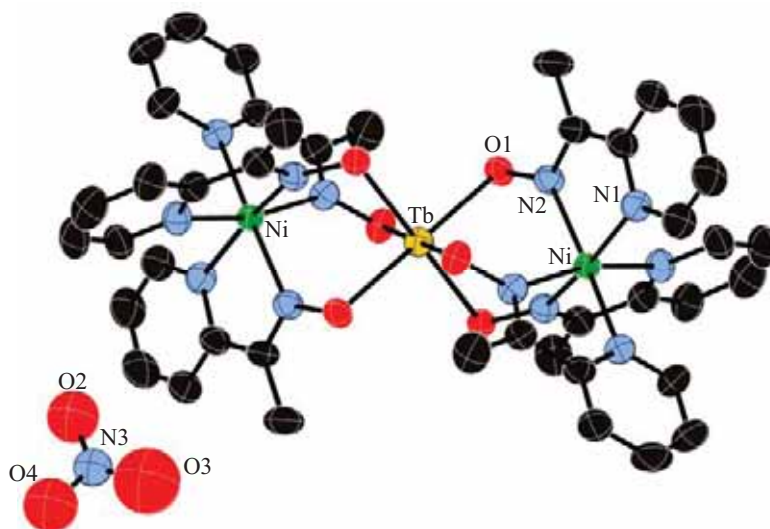


Fig. IV.6. Unitat molecular del compost $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{mpao})_6]\text{NO}_3$ (**4**).

L'ió Tb^{3+} és hexacoordinat amb totes les posicions ocupades pels sis àtoms d'oxigen pertanyents als sis lligands *mpao*. L'esfera de coordinació de l'ió Ni^{2+} consta de sis àtoms de nitrogen, provinents de tres lligands *mpao*, que formen una geometria octaèdrica distorsionada. Les distàncies d'enllaç són: $\text{N1-Ni} = 2,103 \text{ \AA}$ i $\text{N2-Ni} = 2,05 \text{ \AA}$.

A l'empaquetament cristal·lí d'aquest compost s'observen interaccions de curt abast entre els contraions nitrat.

- Compostos $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ i Sm) (5**) i (**6**)**

S'ha dut a terme la resolució de l'estructura cristal·lina dels dos compostos trinuclears isoestructurals de fórmula $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ i Sm) per difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient. L'estructura cristal·lina del complex on $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$ no s'ha pogut resoldre, fins ara, amb el grau d'afinament correcte; per aquest motiu es presentaran només les dades cristal·logràfiques (taula IV.2) i els valors de les distàncies i angles d'enllaç (Annex 2, taula A.18) corresponents al compost on

$\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$. Els dos compostos presenten el sistema cristal·lí monoclínic i el grup espacial $P2_1/n$.

Com a exemple, a la figura IV.7 es mostra la unitat molecular del compost $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Pr}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. L'ió Pr^{3+} està al centre de la unitat trinuclear i unit a dos ions Co^{3+} mitjançant sis lligands *mpao* a través dels sis grups oxima, dels quals els àtoms de nitrogen estan coordinats als dos ions Co^{3+} i els àtoms d'oxigen a l'ió Pr^{3+} . Les distàncies d'enllaç entre els centres metàl·lics són: $\text{Co1-Pr} = 4,012 \text{ \AA}$ i $\text{Co2-Pr} = 4,036 \text{ \AA}$.

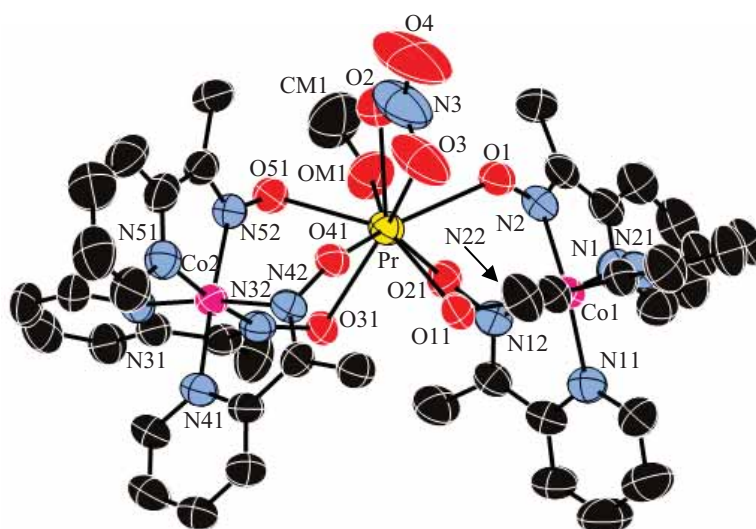


Fig. IV.7. Unitat molecular del compost $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Pr}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (5). Les molècules de cristallització s'han omès per claredat.

L'esfera de coordinació de l'ió Pr^{3+} consta de nou àtoms d'oxigen, sis pertanyents a sis lligands *mpao*, dos a un lligand nitrat bidentat i el restant prové d'una molècula de metanol.

Els dos ions de Co^{3+} , Co1 i Co2, presenten una geometria octaèdrica distorsionada en la qual les sis posicions de coordinació estan ocupades per sis àtoms de nitrogen pertanyents a tres lligands *mpao*. Les distàncies Co-N estan dintre dels rangs: $\text{Co1-N} = 1,892\text{-}1,964 \text{ \AA}$ i $\text{Co2-N} = 1,905\text{-}1,962 \text{ \AA}$.

L'estudi supramolecular de l'estructura cristal·lina no s'ha pogut realitzar ja que les distàncies d'enllaç de les molècules de cristal·lització no estan, de moment, fixades.

- Compost $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_4]\cdot 2\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)

Com s'ha comentat en la síntesi d'aquest compost, el monocristall obtingut fou adient per poder conèixer l'estructura cristal·lina però no per poder obtenir les dades cristal·logràfiques amb el grau d'afinament correcte. Per aquest motiu es presentaran les dades cristal·logràfiques i la descripció de l'estructura cristal·lina del compost isoestructural amb $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}$ en lloc de $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$.

La resolució de l'estructura cristal·lina del compost tetranuclear de fórmula $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_4]\cdot 2\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mitjançant la difracció de raigs X de monocristall a temperatura ambient, ha determinat que pertany al sistema cristal·lí triclínic i el grup espacial $P\bar{1}$. El conjunt de dades cristal·logràfiques estan recollides a la taula IV.2, i els valors de les distàncies i angles d'enllaç a la taula A.19 de l'Annex 2.

A la figura IV.8 es mostra la unitat molecular del compost tetranuclear $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_4]\cdot 2\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formada per quatre centres metàl·lics, dos ions Ni^{2+} i dos ions Dy^{3+} . Al centre d'aquesta entitat existeix un centre d'inversió que intercanvia els ions metàl·lics, de manera que es podria considerar com dues unitats dinuclears unides. Així, en cada un d'aquests dinuclears els ions Ni^{2+} i Dy^{3+} estan enllaçats mitjançant tres lligands *mpao* a través dels tres grups oxima, dels quals els àtoms de nitrogen (N2, N12 i N22) estan coordinats a l'ió Ni^{2+} i els àtoms d'oxigen (O1, O11 i O21) a l'ió Dy^{3+} . Un d'aquests àtoms d'oxigen, l'O21, actua de forma μ_2 -O unint l'ió Dy^{3+} d'aquesta unitat dinuclear amb l'ió Dy^{3+} de l'altra unitat. Les distàncies d'enllaç entre els centres metàl·lics són: Dy-Dy = 3,939 Å i Ni-Dy = 3,795 i 4,945 Å.

Taula IV.1. Dades cristal·logràfiques dels compostos 1-3.

	(1)	(2)	(3)
Fórmula empírica	$C_{21}H_{22}NiTbN_9O_{12}$	$C_{21}H_{22}NiYN_9O_{12}$	$C_{23}H_{26}N_9NiO_{10}Y$
Pes molecular	810,07	740,05	736,13
Sistema cristal·lí	Trigonal	Trigonal	Triclímic
Grup espacial	R-3	R-3	$\bar{P}1$
Z	3	6	2
a (Å)	14,7982(3)	14,7617(18)	10,397(13)
b (Å)	14,7982(3)	14,7617(18)	11,571(9)
c (Å)	21,0622(4)	21,008(3)	13,513(14)
α (°)	90	90	102,86(6)
β (°)	90	90	106,90(5)
γ (°)	120	120	98,52(6)
V (Å³)	3994,40(14)	3964,5(9)	1476(3)
ρ (calc) (g/cm³)	2,018	1,857	1,651
μ_{calc} (mm⁻¹)	14,505	1,446	2,662
T (K)	103(2)	150(2)	293(2)
Interval de Θ (recoll·lecció dades)	7,22-67,40°	2,73-33,43°	2,80-30,00°
Total reflexes mesurats	5637	8319	8702
Afin, Paràmetres, Restriccions	172, 0	2692, 134, 21	6350, 401, 6
Reflexes independents [R(int)]	1571 [0,0561]	2692[0,0411]	6350 [0,0441]
Reflexes I>2σ(I)	1511	2271	6184
Índex R finals^a I>2σ(I)	R1 = 0,0756 wR2 = 0,1570	R1 = 0,1023 wR2 = 0,2049	R1 = 0,0572 wR2 = 0,1120
Índex R totals^a	R1 = 0,0783 wR2 = 0,1596	R1 = 0,0893 wR2 = 0,1964	R1 = 0,0583 wR2 = 0,1125

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

Taula IV.2. Dades cristal·logràfiques dels compostos 4, 5 i 7.

	(4)	(5)	(7)
Fórmula empírica	$C_{42}H_{42}Ni_2TbN_{13}O_9$	$C_{45}H_{46,3}Co_2PrN_{13}O_{19,6}$	$C_{46}H_{56}Ni_2Dy_2N_{18}O_{22}$
Pes molecular	1149,23	1341,60	1655,43
Sistema cristal·lí	Hexagonal	Monoclímic	Triclímic
Grup espacial	R-3	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Z	3	4	1
a (Å)	14,6425(3)	15,102(6)	13,345(11)
b (Å)	14,6425(3)	26,500(10)	13,996(12)
c (Å)	23,1134(4)	18,279(7)	12,444(11)
α (°)	90	90	114,93(3)
β (°)	90	110,49(2)	103,91(3)
γ (°)	120	90	106,89(3)
V (Å³)	4291,65(14)	6852(5)	1832(3)
ρ (calc) (g/cm³)	1,334	1,393	1,536
μ_{calc} (mm⁻¹)	7,201	1,393	11,955
T (K)	298	293(2)	298
Interval de Θ (recol·lecció dades)	7,24-71,74°	1,94-22,91°	3,89-59,00°
Total reflexes mesurats	6177	9713	5355
Afin, Paràmetres, Restriccions	1755, 114, 7	9381, 697, 40	5149, 401, 3
Reflexes independents [R(int)]	1755 [0,0477]	9381 [0,023]	5149 [0,067]
Reflexes $I > 2\sigma(I)$	1558	6498	4209
Índex R finals^a $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0,0486 wR2 = 0,1347	R1 = 0,0641 wR2 = 0,1691	R1 = 0,0806 wR2 = 0,2085
Índex R totals^a	R1 = 0,0525 wR2 = 0,1438	R1 = 0,1001 wR2 = 0,1958	R1 = 0,0958 wR2 = 0,2268

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

4. MESURES MAGNÈTIQUES

El treball presentat en aquest capítol es va realitzar durant una estada en el grup de recerca del professor S. P. Perlepes i constitueix una nova línia d'investigació en la síntesi de compostos mixtes *3d-4f* amb lligands piridiloxima. Per aquest motiu resten per obtenir un gran nombre de complexos que, juntament amb els presentats, permetin l'estudi de la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions *3d* i *4f* mitjançant el mètode qualitatiu descrit al Capítol I. Així doncs, es mostraran les mesures de la susceptibilitat magnètica i de la magnetització dels compostos **1** i **4**, tot i que de moment no es pot avaluar el signe de l'acoblament magnètic entre els ions metàl·lics. Els compostos **2** i **3** presenten l'ió diamagnètic Y^{3+} i per tant no existeix interacció magnètica entre els centres metàl·lics; les corresponents mesures magnètiques seran útils en un futur per tal de poder aplicar el mètode qualitatiu citat. Els complexos **5** i **6** tenen l'ió Co^{3+} , el qual és diamagnètic i com a conseqüència no existeix acoblament magnètic entre els ions metàl·lics. Del compost **7** no s'ha pogut obtenir, de moment, quantitat suficient per poder realitzar les mesures magnètiques.

- Compostos $[Ni(mpao)_2(mpaoh)Tb(NO_3)_3]$ (**1**) i $[Ni_2Tb(mpao)_6]NO_3$ (**4**)

A la figura IV.9 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 $13,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual és una mica superior a la suma dels valors de $\chi_M T$ dels dos ions paramagnètics aïllats ($12,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). La corba comença a decreixer dràsticament en disminuir la temperatura a partir, aproximadament, de 75 K, fins a adquirir un valor de $4,16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. El valor de la magnetització a $T = 2 \text{ K}$ assoleix un valor de $6,71 \text{ N}\mu_B$ en arribar a un camp magnètic aplicat de 5 T.

Pel compost **4**, la corba de $\chi_M T$ a 300 K pren un valor de $13,53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el qual concorda amb la suma dels valors de $\chi_M T$ dels dos ions paramagnètics aïllats ($13,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), i decreix dràsticament en disminuir la temperatura a

partir, aproximadament, de 75 K fins adquirir un valor de $2,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. El valor de la magnetització a $T = 2 \text{ K}$ assoleix un valor de $6,41 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ en arribar a un camp magnètic aplicat de 5 T. (Figura IV.10)

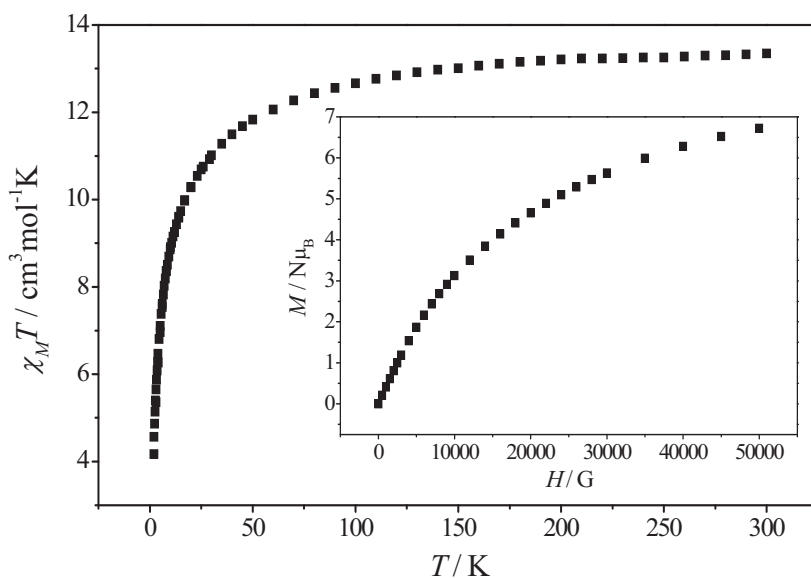


Fig. IV.9. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a 5000 G pel compost $[\text{Ni}(\text{mpaoh})_2(\text{mpaoh})\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$ (**1**). A l'interior, valors de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

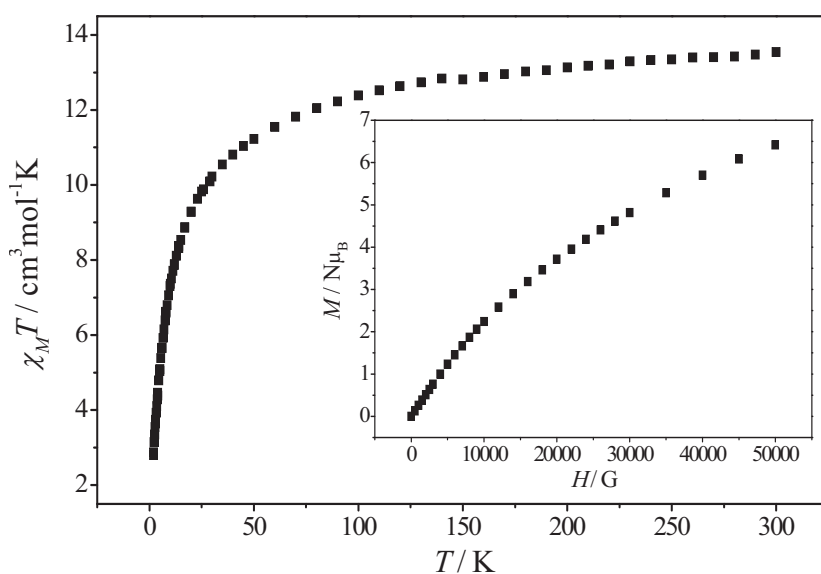


Fig. IV.10. Dependència tèrmica del valor de $\chi_M T$ a 5000 G pel compost $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{mpaoh})_6]\text{NO}_3$ (**4**). A l'interior, valors de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 2 K.

Per tal de poder determinar la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Ni^{2+} i Tb^{2+} en el compost dinuclear (**1**), $[\text{NiTb}]$, és necessari l'obtenció dels complexos isoestructurals $[\text{NiY}]$ i $[\text{ZnTb}]$. El compost $[\text{NiY}]$ s'ha sintetitzat i descrit anteriorment, (**2**); en canvi, el sistema $[\text{ZnTb}]$ és el que resta per obtenir per tal de poder realitzar l'estudi magnètic qualitatiu. El mateix succeeix en el cas del complex (**4**), $[\text{Ni}_2\text{Tb}]$, pel qual els compostos isoestructurals en obtenir pròximament són: $[\text{Ni}_2\text{Y}]$ (també podrien ésser els sistemes $[\text{Ni}_2\text{La}]$ o $[\text{Ni}_2\text{Lu}]$) i $[\text{Zn}_2\text{Tb}]$.

Durant la reacció de formació dels compostos (**5**) i (**6**), $[\text{Co}_2\text{Pr}]$ i $[\text{Co}_2\text{Sm}]$, l'ió Co^{2+} es va oxidar a Co^{3+} , el qual és diamagnètic i per tant, en els sistemes $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}]$ i $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Sm}]$ els únics ions paramagnètics són el Pr^{3+} i Sm^{3+} . En aquest cas resta per obtenir complex isoestructural $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Y}]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}]$ o $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Lu}]$, i el sistema que presenti la interacció magnètica entre els centres metàl·lics, el qual podria ésser $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Pr}]$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Sm}]$.

Aquest conjunt de compostos comentats que resten per preparar juntament amb els complexos anàlegs amb altres ions lantànid(III), constitueixen les futures reaccions a dur a terme per tal d'obtenir les corresponents famílies de compostos dinuclears i trinuclears.

ABSTRACT

The last part of this work focuses on the synthesis, characterization and magnetic study of discrete mixed *3d-4f* molecular compounds. With the purpose to synthesize this kind of complexes a stage was carried out in the research group of professor Spyros P. Perlepes for four months. In this group they have an extensive experience in the synthesis of high-nuclearity *3d* molecular compounds and recently they have started the research in the line of mixed *3d-4f* molecular compounds using pyridyl oximes as bridging ligands. These ligands exhibit the same advantages than amino acid ligands because of the presence of two different donor atoms, nitrogen and oxygen.

Seven discrete mixed *3d-4f* compounds have been prepared and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction and they are listed below:

- 3 dinuclears compounds of formulas: $[\text{Ni}(\text{mpao})_2(\text{mpaoH})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ i Y) (**1**) and (**2**), and $[\text{Ni}(\text{mpao})_3\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (**3**).
- 3 trinuclears compounds of formulas: $[\text{Ni}_2\text{Tb}(\text{mpao})_6]\text{NO}_3$ (**4**) and $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{mpao})_6\text{Ln}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ and Sm) (**5**) and (**6**).
- 1 tetranuclear compound of formula $[\text{Ni}_2(\text{mpao})_6\text{Tb}_2(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

In the discrete heterometallics $\text{M}^{n+}\text{-Ln}^{3+}$ compounds, **1-7**, the $\text{M}^{n+} = \text{Ni}^{2+}$ and Co^{3+} ions are six-coordinated and the Ln^{3+} ions have coordination numbers of 6, 8 or 9. The linkage between the M^{n+} and Ln^{3+} ions takes place through oxime groups which belong to [(py)C(Me)NOH] ligands.

The analysis of the nature of the magnetic interaction between the M^{n+} and Ln^{3+} ions will be done in the future by applying the empirical method described in Chapter I, Section 4. In order to perform this study for complex **1** ([NiTb]) it is necessary to synthesize the analogous compounds with the diamagnetic ions, such as [NiY] and [ZnTb]. The complex [NiY] (**2**) has been already prepared, nevertheless the lack, up to now, of the compound [ZnTb] do not let the magnetic study.

During the formation process of the compounds (**5**) and (**6**), [Co₂Pr] and [Co₂Sm], the Co²⁺ has been oxidized to Co³⁺ giving rise to two complexes where the only paramagnetic ions are Pr³⁺ and Sm³⁺, respectively. These compounds could be considered and used as diamagnetic model systems by preparing the analogous complexes with Fe³⁺ ion instead of Co³⁺ ion, [Fe^{III}₂Pr] and [Fe^{III}₂Sm], which exhibit magnetic interaction between the metal centres. Finally it would be necessary the synthesis of the isostructural compound with the diamagnetic lanthanide(III) ion, such as [Fe^{III}₂Y], [Fe^{III}₂La] or [Fe^{III}₂Lu].

The synthesis of this group of compounds that remain to be prepared is one of the objectives to achieve in the future, together with the obtaining of the dinuclear and trinuclear compounds with the rest of the lanthanide(III) ions in order to complete both families of complexes.

