



Síntesi i caracterització de compostos polinuclears derivats de lligands fosfonats amb cations paramagnètics 3d. Estudi magnètic

Saskia Speed Castro

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Índex

1	Introducció	1
1.1	Introducció	1
1.1.1	Antecedents i objectius	1
1.1.2	Lligands R-fosfonat, R-fosfinat i R-fosfat	4
1.1.3	Lligands auxiliars	7
1.1.4	Complexes preformats	10
1.2	Magnetisme	12
1.2.1	Propietats magnètiques de la matèria	12
1.2.2	Equació de van Vleck	13
1.2.3	Llei de Curie	14
1.2.4	Equacions per a compostos dinuclears	14
1.2.5	Equacions per a compostos trinuclears	16
1.2.6	Equacions per a compostos tetranuclears	17
1.2.7	Equacions per a compostos monodimensionals	18
1.2.8	Càlcul de les constants d'acoblament	20
1.2.9	Criteri d'ajust experimental	20
	Bibliografia	22
2	Síntesi i Caracterització	30
2.1	Primers intents	30
2.2	Compostos de Coure	32
2.3	Compostos de Manganès	46
	Bibliografia	58
3	Primers Intents	60
3.1	Primers intents: compostos mononuclears	60
	Bibliografia	70
4	Compostos de Coure	72
4.1	Compostos de Cu(II) preparats a partir d'àcid <i>tert</i> -butilfosfònic i de di(2-piridil)cetona	72
4.2	Compostos mono- i polinuclears de Cu(II) i àcid fosfonoacètic	88

4.3	Compostos mono- i polinuclears de Cu(II) derivats de l'àcid 3-fosfonopropiònic	108
4.4	Compostos trinuclears de Cu(II) derivats d'oximats i àcid <i>tert</i> -butilfosfònic	118
4.5	Compostos polinuclears de Cu(II), lligands organofos- fonats i 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol	136
	Bibliografia	156
5	Compostos de Manganès	160
5.1	Compostos dinuclears de Mn(II) derivats d'àcids R-fosfínics i difenilfosfat	160
5.2	Compostos pentadecanuclears de Mn(II)/Mn(III) amb àcid <i>tert</i> -butilfosfònic	194
5.3	Compostos polinuclears de Mn(II)/Mn(III) derivats de lligands R-benzoat .	228
5.4	Compostos hexanuclears de Mn(III) derivats de lligands fosfinat i/o fosfonat	236
	Bibliografia	248
6	Conclusions	250
A	Appèndix	254
A.1	Tècniques experimentals	254
A.2	Dades cristal·logràfiques	258
A.3	Treballs publicats	272

Abreviacions

$(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}^-$	bis(2-piridil)etoxietanolat
$(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$	bis(2-piridil)etoximetanolat
4-dmbpy	4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil
5-dmbpy	5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil
bpy	2,2'-bipiridina
dpk	di(2-piridil)cetona
Hbdmap	1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol
Hbmp	àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic
HBz	àcid benzoic
Hdff	àcid difenilfosfòric
Hdpp	àcid difenilfosfínic
Hpiv	àcid pivàlic
Me ₂ phen	2,9-dimetil-1,10-fenaltrolina, neocuproïna
Mephen	4-metil-1,10-fenantrolina
NO ₂ -phen	5-nitro-1,10-fenantrolina
phen	1,10-fenantrolina
PhpyCNOH	fenil(2-piridil)cetoxima
py	piridina
py ₂ CNOH	di(2-piridil)cetoxima
tBu ₂ -bpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-dipiridil
terpy	2,2':6',2''-terpiridina

1 | INTRODUCCIÓ

1.1 Introducció

1.1.1 Antecedents i objectius

Els àcids R-fosfònics són compostos de fórmula general $R-PO(OH)_2$ on $R =$ alquil, aril... (figura 1.1).

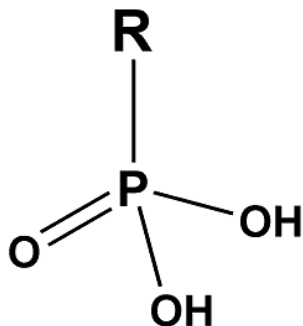


Figura 1.1: Molècula d'àcid R-fosfònic.

L'inici de la utilització d'àcids R-fosfònics en la síntesi de compostos de metalls de transició està relacionat amb el descobriment als anys 40 del segle passat dels àcids aminofosfònics en organismes vius, com l'àcid 2-aminoetilfosfònic en anèmones de mar.^{1,2} Posteriorment, es va reconèixer el potencial dels R-fosfonats com a mimètics dels fosfats naturals.³ La substitució de l'oxigen que connecta la part orgànica dels fosfats per un carboni als R-fosfonats dona lloc a que aquests últims siguin químicament més estables i resistent al trencament per hidròlisi enzimàtica. La forta relació estructural amb compostos naturals, juntament amb l'alta estabilitat i baixa toxicitat, fa que els R-fosfonats puguin actuar com a antimetabòlits i els permet competir pels centres actius d'enzims o receptors cel·lulars.⁴

Els diversos usos dels R-fosfonats en sistemes biològics es deuen a les seves característiques combinades: geometria tetraèdrica, habilitat per a formar interaccions electrostàtiques i ponts d'hidrogen, i a la seva capacitat per enllaçar-se a diversos ions metàl·lics.⁴

La recent expansió en la química de coordinació d'organofosfonats metàl·lics ha estat estimulada per les seves aplicacions en absorció, catàlisi i suports catalítics, bescanvi d'ions, sensors i medicaments⁵ (en els últims 10 anys s'han descobert nous agents terapèutics per diverses malalties tals com la diabetis,⁶⁻⁸ asma,⁹ inflamació,¹⁰⁻¹² insuficiència cardíaca,¹³ càncer,^{6,14-16} malària¹⁷ i VIH^{18,19}). Els tipus estructurals trobats als derivats metàl·lics dels

organofosfonats són molt variats i estàn representats per complexos de coordinació mono-nuclears, clústers moleculars, materials monodimensionals, fases bidimensionals, i xarxes tridimensionals.²⁰ Alguns metal·loorganofosfonats han ajudat a entendre fenòmens magnètics tals com l'*spin canting*, l'anisotropia, dinàmiques de relaxació i transicions magnètiques induïdes per camp.²¹

El gran nombre d'estructures de metal·loorganofosfonats i els diversos mètodes de síntesi són una indicació de l'amplitud i complexitat de la seva química. Encara que s'han dut a terme molts estudis per diversos grups de recerca, els resultats són difícils de comparar entre ells degut a les diferents condicions de síntesi que s'han utilitzat (per exemple: dissolvent, temps de reacció, temperatura de reacció, material i mida del reactor, etc.). Malauradament, s'han publicat pocs estudis sistemàtics sobre el paper que juguen els diferents processos i paràmetres químics. Això seria de gran interès per aprendre més sobre les tendències de reacció i de "entendre" la química dels metal·lofosfonats.²²

Quan es comparen els compostos moleculars de tipus metal·loorganofosfonats amb els mateixos compostos que presenten estructures mono-, bi- o tridimensionals, els primers s'hi troben en un nombre molt més reduït, tot i que la proporció ha augmentat els últims deu anys. La tendència dels lligands organofosfonats quan reaccionen amb sals metàl·liques a formar sistemes 1D, 2D o 3D, majoritàriament insolubles, és la raó per la qual existeixen relativament poques espècies moleculars polimetàl·liques. Per superar aquesta dificultat i intentar obtenir metal·loorganofosfonats moleculars, s'utilitzen cinc mètodes de síntesi generals:²³

1.- Mètode solvotermal: Zubieta i col·laboradors han demostrat que, sota condicions solvotermals, alguns polímers insolubles dels metal·lofosfonats es dissolen i donen lloc a metal·loorganofosfonats moleculars. Amb aquesta estratègia han publicat un gran nombre de organofosfonats de vanadi amb diferents nuclearitats.²⁴

2.- Mètode d'eliminació de l'alquil: Roesky i col·laboradors, entre d'altres, han demostrat que la utilització d'alquils metàl·lics dona lloc a la formació de metal·loorganofosfonats moleculars, principalment amb metalls del primer grup i metal·loïdes.²⁵ Aquesta estratègia és molt útil en l'aïllament d'una gran varietat de metal·loorganofosfonats que contenen bor, alumini, gal·li, indi, bismut, titani, zinc i cadmi.²⁵

3.- Mètode de l'àcid organofosfònic voluminos: l'ús de grups orgànics, R, voluminosos en àcids organofosfònics ($R-PO(OH)_2$) ha donat lloc a un gran nombre de metal·loorganofosfonats moleculars. Per exemple, amb l'àcid tritilfosfònic ($Ph_3CPO(OH)_2$) s'han sintetitzat una sèrie de clústers Cu-Ln,²⁶ una sèrie de compostos tetranuclears (V_4^{III} , $Mn_2^{II}Mn_2^{III}$, Co_4^{II} i Cu_4^{II})²⁷ i una sèrie de compostos moleculars de V(III)²⁸ i amb l'àcid 2,4,6-triisopropilfenilfosfònic ($iPr_3PhPO_3H_2$) s'han publicat una sèrie de compostos dinuclears (Cu i Cd)²⁹ i una sèrie de compostos tetranuclears (Zn i Cu).^{30,31}

4.- Mètode del lligand auxiliar o co-ligand: Chandrasekhar i col·laboradors han sistematitzat la idea d'utilitzar un lligand auxiliar o co-ligand per a la formació d'organofosfonats moleculars.³² Els co-ligands limiten l'oligomerització ocupant algunes posicions de coordinació del metall i així augmentant la solubilitat del metal·loorganofosfonat.

5.- Mètode d'expansió del clúster: un mètode alternatiu implica la reacció de organofosfonats amb gàbies polimetàl·liques preformades. Inicialment es van utilitzar carboxilats trimetal·lics amb pont central μ_3 -oxo,^{33,34} tals com compostos de valència mixta $Mn_2^{III}Mn^{II}$ o homovalents Fe_3^{III} de fórmula general $[M_3O(RCO_2)_6(H_2O)_3]X$, on R = -H, -Me, -Ph, -tBu; M = Fe i X = NO_3^- , Cl^- ; M = Mn i X = NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- o res. La idea és que un o diversos organofosfonats substitueixin un o diversos carboxilats pont i augmentar la nuclearitat del clúster. Els resultats amb aquesta estratègia mostren que la unitat triangular de partida es manté, al menys en part, a les estructures finals.

L'objectiu principal d'aquesta tesi és la síntesi en dissolució, utilitzant dissolvents habituals com aigua, alcohols o diclorometà, de compostos moleculars polinuclears de coure i manganès, utilitzant com a lligands un nombre limitat d'àcids R-fosfònics. Les síntesis es faran en condicions suaus, sense utilitzar mètodes solvotermals. També es determinarà l'estructura i s'estudiaràn les propietats magnètiques dels nous compostos obtinguts de tipus metal·loorganofosfonats. Les estratègies que s'han seguit per obtenir els compostos d'aquestes característiques són la utilització d'àcids organofosfònics amb grup R voluminos, l'addició d'un lligand auxiliar o les dues al mateix temps i la utilització d'un precursor polinuclear. En el decurs d'aquesta tesi hem ampliat l'objectiu a lligands derivats d'àcids R-fosfínics i R-fosfats. L'estudi sistemàtic de la síntesi, l'estructura i el comportament

magnètic de compostos polinuclears moleculars de metalls de transició amb lligands R-fosfonats, R-fosfinats i R-fosfats és la primera vegada que es fa al Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

1.1.2 Lligands R-fosfonat, R-fosfinat i R-fosfat

Lligands R-fosfonat

La molècula d'àcid R-fosfònic es pot desprotonar per a formar el dianió, RPO_3^{2-} , que ara té tres àtoms d'oxigen donadors idèntics per enllaçar-se a diversos centres metàl·lics. En principi un lligand R-fosfonat pot enllaçar fins a nou ions metàl·lics a través dels nou parells solitaris dels tres àtoms d'oxigen donadors. Per tal de poder descriure el mode de coordinació d'un lligand de denticitat tan elevada, utilitzarem la nomenclatura de Harris.³⁵ La notació de Harris descriu el mode de coordinació com $[\text{X.Y}_1\text{Y}_2\dots\text{Y}_n]$ on X és el nombre total de metalls enllaçats al lligand i cada valor de Y indica a quants àtoms metàl·lics enllaça cada àtom donador diferent. Així, hi haurà tres valors de Y per cada unitat RPO_3^{2-} . L'ordre de Y segueix les normes de prioritats de Cahn-Ingold-Prelog.³⁶ Els modes de coordinació més comuns dels lligands organofosfonat es mostren a la figura 1.2.

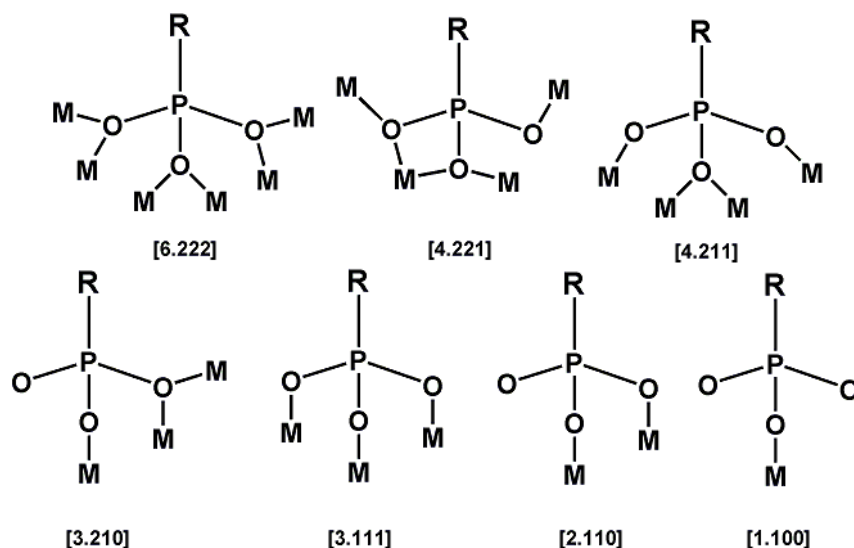


Figura 1.2: Modes de coordinació més comuns dels derivats d'àcids R-fosfònics.

Els àcids R-fosfònics que s'han utilitzat al llarg de la tesi són: l'àcid metilfosfònic

(MePO_3H_2), l'àcid etilfosfònic (EtPO_3H_2), l'àcid fenilfosfònic (PhPO_3H_2), l'àcid tert-butilfosfònic ($^t\text{BuPO}_3\text{H}_2$), l'àcid fosfonoacètic ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) i l'àcid 3-fosfonopropiònic ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$).

Cal esmentar que els dos últims lligands són bifuncionals (tenen el grup fosfonat i el grup carboxilat). De l'àcid fosfonoacètic existeixen un elevat nombre de compostos publicats derivats d'aquest amb només un tipus de catió metàl·lic³⁷⁻⁴⁷ i diversos compostos publicats amb dos cations metàl·lics diferents, principalment uranil-Cu(II) i uranil-Zn(II).⁴⁶⁻⁵² Els compostos publicats són principalment complexos 2D o 3D. Només uns pocs són compostos moleculars mononuclears o polinuclears^{46,47} i de l'àcid 3-fosfonopropiònic només s'han publicat estructures mononuclears⁵³ i dinuclears.⁵⁴⁻⁵⁷ Els modes de coordinació d'aquests carboxifosfonats difereixen dels que s'han vist anteriorment pels lligands organofosfonats perquè, com és previsible, el grup carboxilat també pot coordinar-se a més ions metàl·lics (figura 1.3).

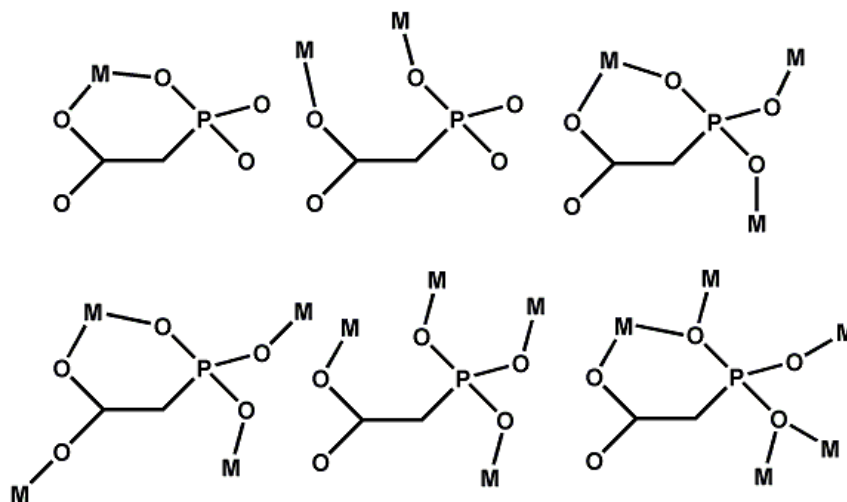


Figura 1.3: Vista esquemàtica d'alguns modes de coordinació dels lligands anònics derivats de l'àcid fosfonoacètic.

Lligands R-fosfinat

La molècula d'àcid R-fosfínic, a diferència dels àcids R-fosfònics, pot tenir només una càrrega positiva en desprotonar-se i dos àtoms d'oxigen donadors. Així, podria enllaçar-se com a màxim a 6 àtoms metàl·lics. Els modes de coordinació més comuns, amb la notació

de Harris corresponent, es mostren a la figura 1.4. Els àcids R-fosfínics que s'han utilitzat al llarg de la tesi són: l'àcid fenilfosfínic (PhHPO_2H_2), l'àcid difenilfosfínic ($\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}_2$) i l'àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic ($(\text{MeOPh})_2\text{PO}_2\text{H}_2$).

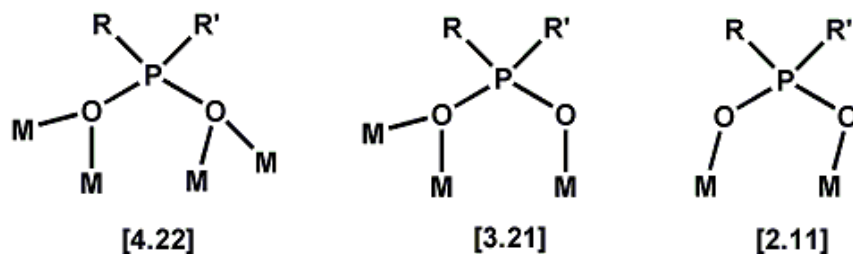


Figura 1.4: Vista esquemàtica dels modes de coordinació més habituals dels lligands R-fosfinats.

Lligands R-fosfat

Cal mencionar també els lligands R-fosfats ($(\text{RO})_2\text{PO}_2$), dels quals hem utilitzat el difenilfosfat ($(\text{PhO})_2\text{PO}_2$) durant el decurs d'aquesta tesi. Aquests lligands, al igual que els àcids R-fosfínics, poden tenir una càrrega negativa en desprotonar-se i per això dos àtoms d'oxigen donadors. Aquests lligands també poden enllaçar-se com a màxim a 6 àtoms metàl·lics. Però només es troben tres modes de coordinació a la bibliografia (figura 1.5).

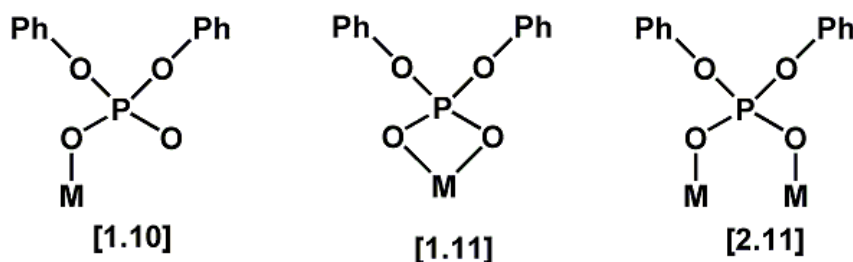


Figura 1.5: Modes de coordinació trobats a la bibliografia per al lligand difenilfosfat.

1.1.3 Lligands auxiliars

1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol

L'aminoalcohol 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, Hbdmap, pot desprotonar-se i actuar com a lligand amb diferents modes de coordinació. El més habitual és el que es presenta

a la figura 1.6. Els cations metàl·lics tenen encara posicions de coordinació que poden ésser ocupades per molècules de dissolvent o per altres lligands, donant lloc a clústers i espècies 1D i 2D.⁵⁸⁻⁶¹ En aquest treball s'ha utilitzat 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol amb diferents àcids R-fosfònics.

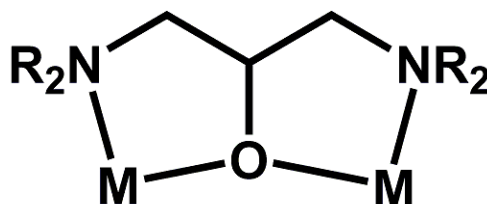


Figura 1.6: Representació del mode de coordinació més habitual del lligand 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanolato.

Di(2-piridil)cetona

La molècula de di(2-piridil)cetona (dpk), figura 1.7 a, ha estat molt utilitzada com a lligand de partida per a la síntesi de compostos polinuclears.⁶²⁻⁷²

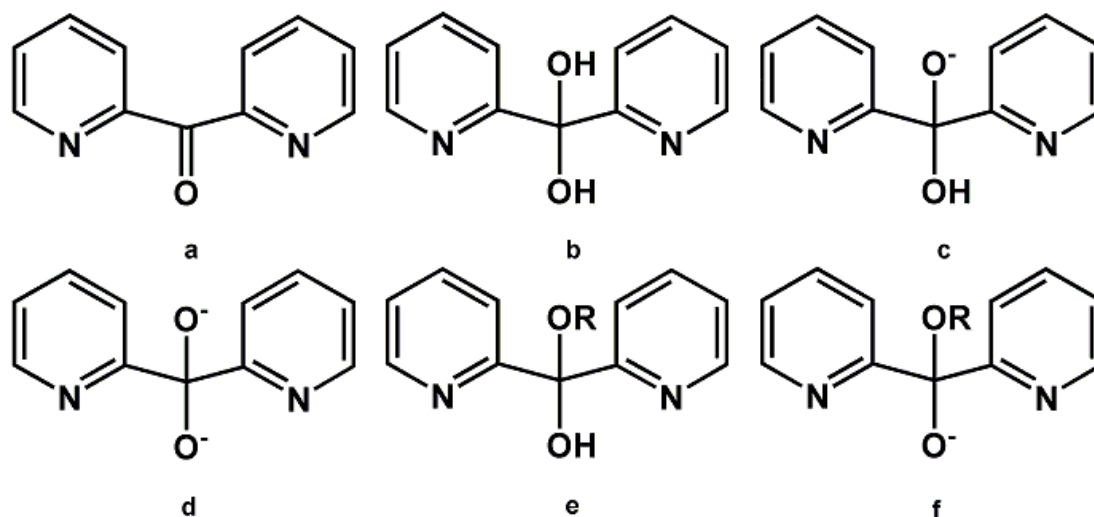


Figura 1.7: a: di(2-piridil)cetona, b: derivat gem-diol, e: derivat hemiacetal; c, d i f: derivats mono i dianiònics del gem-diol i monoanió de la forma hemiacetal.

La raó és l'habilitat de la molècula de dpk d'experimentar, amb la intervenció de cations metàl·lics, addició nucleofílica de molècules petites com aigua o alcohols al grup carbonil. Aquest procés dóna com a resultat la formació de les espècies gem-diol (figura 1.7 b) o

hemiacetal (figura 1.7 e), respectivament, que es poden desprotonar donant lloc als anions corresponents (figura 1.7 c, d i f). Habitualment, el monoanió de la forma hemiacetal fa de pont entre dos ions metàl·lics.⁷³

Lligands 2-piridiloximat

Els lligands aniònics derivats de 2-piridiloximes presenten una gran afinitat per metalls de la primera sèrie de transició. Això permet formar compostos de coordinació d'elevada nuclearitat. En el decurs d'aquesta tesi s'han utilitzat la di-2-piridilcetoxima ((py)₂CNOH) i la fenilpiridiloxima (PhpyCNOH). A la bibliografia existeixen una gran varietat de compostos polinuclears amb els lligands aniònics derivats, com per exemple: [Mn₆],⁷⁴ [Mn₁₂],⁷⁵ [Cu₅] i [Cu₆],⁷⁶ amb el lligand di-2-piridilcetoximat i [Cu_{3n}],⁷⁷ [Mn₆] i [Mn₈],⁷⁴ [Mn₁₂] i [Mn₄Ni₄]⁷⁸ amb el lligand fenilpiridiloximat. A la figura 1.8 es mostren els modes de coordinació més comuns per al lligand di-2-piridilcetoximat.

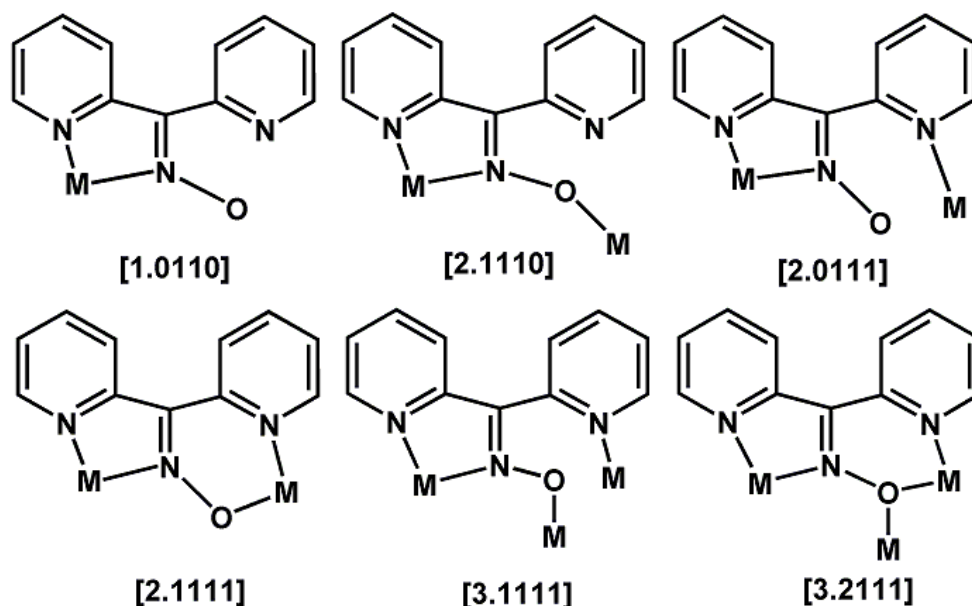


Figura 1.8: Modes de coordinació més comuns del lligand di-2-piridilcetoximat.

Lligands quelats derivats de 2,2'-bipiridil

Altres lligands auxiliars utilitzats en aquesta tesi són els heterocíclics N-donadors que s'han estudiat des de fa bastant temps i són coneguts per la seva facilitat per coordinar-se

als metalls. Nosaltres hem utilitzat heterocicles de dos tipus, aquells units mitjançant enllaç simple i conjugat i els enllaçats via fusió de sistemes d'anells. Del primer tipus s'han utilitzat: 2,2'-bipiridina (bpy), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil (4-dmbpy), 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridil (tBu₂bpy) i 2,2':6',2''-terpiridina (terpy); i del segon tipus: 1,10-fenantrolina (phen), 4-metil-1,10-fenantrolina (Mephen), 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Me₂phen) i 5-nitro-1,10-fenantrolina (NO₂phen). A les figures 1.9 i 1.10 es mostren aquests lligands.

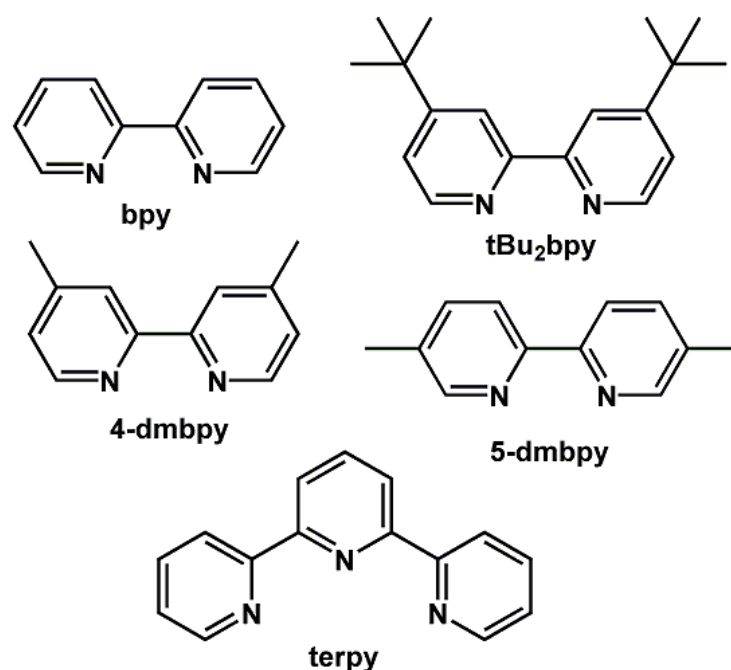


Figura 1.9: Lligands heterocíclics N-donadors de tipus 1.

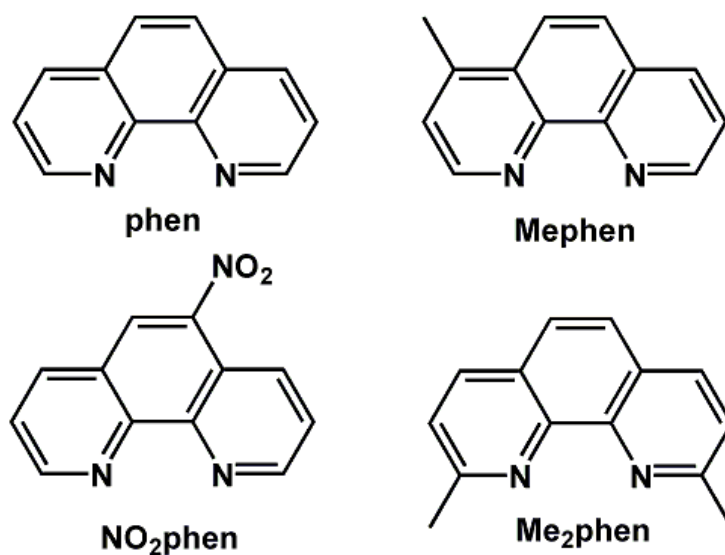


Figura 1.10: Lligands heterocíclics N-donadors de tipus 2.

1.1.4 Complexes preformats

Per a la preparació d'alguns complexos s'han fet reaccionar R-fosfonats, R-fosfinats o R-fosfats amb triangles de manganès (de valència mixta, $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$) amb pont μ_3 -oxo central de fórmula general $[\text{Mn}_3\text{OL}_6(\text{py})_3]$, amb L = 2-clorobenzoat, 2-fluorobenzoat o pivalat (a la figura 1.11 es mostra com a exemple un triangle amb L = 2-RBz). Aquests triangles s'obtenen pels mètodes de síntesi descrits a la bibliografia.^{79,80}

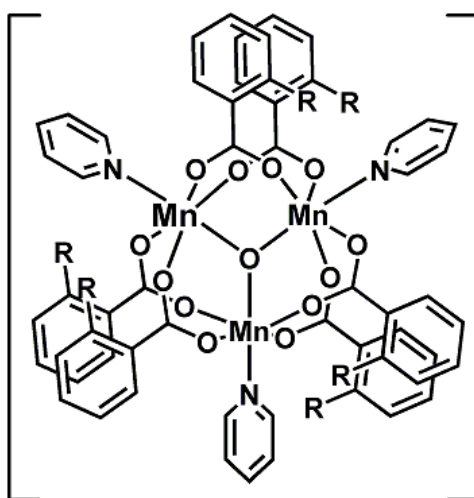


Figura 1.11: Exemple d'un triangle de manganès de fórmula $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{2RBz})_6(\text{py})_3]$.

1.2 Magnetisme

1.2.1 Propietats magnètiques de la matèria

En introduir una substància dins un camp magnètic extern (\vec{H}) s'observa que el camp mig a l'interior del cos, anomenat inducció magnètica (\vec{B}), és diferent del valor que té en l'espai lliure:

$$\vec{B} = \vec{H} + \Delta\vec{H}$$

Una possible interpretació d'aquest fenomen és suposar que el sòlid crea un camp intern que s'afegeix a l'extern. Aquesta variació del camp magnètic es pot referir a una nova magnitud, la magnetització o imanació \vec{M} , com:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

L'estudi de la magnetització en funció de les variables que l'afecten porta a la caracterització magnètica del sòlid. Una manera de veure la resposta d'una mostra enfront al camp magnètic extern aplicat és relacionar la magnetització i el camp magnètic extern mitjançant la susceptibilitat magnètica χ que es defineix com:

$$\chi = \vec{M}/\vec{H}$$

A partir d'aquesta definició s'observa que χ és una magnitud adimensional. Existeixen diferents magnituds que es deriven de la susceptibilitat magnètica, però la més habitual, que serà l'emprada en aquesta memòria, és la susceptibilitat magnètica molar χ_M que es defineix com:

$$\chi_M = \chi W_M/\rho$$

on W_M és el pes molecular del producte i ρ és la seva densitat en g/cm^3 . D'aquesta manera, les unitats de la susceptibilitat magnètica molar són $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Per caracteritzar un compost paramagnètic, habitualment es mesura χ_M a temperatura variable (2-300 K).

Tot i que aquesta és la magnitud més usual, també és útil mesurar la magnetització en funció del camp aplicat a baixa temperatura (normalment 2 K), especialment quan els acoblaments entre els metalls són molt febles.

Des d'un punt de vista teòric, la susceptibilitat magnètica total que es mesura (χ_{Mes}) és la suma de dues contribucions: una diamagnètica (χ_{dia}) i una altra paramagnètica (χ_{para}). La contribució diamagnètica χ_{dia} existeix sigui quin sigui el nombre d'electrons de la substància, és independent de la temperatura i té sempre un valor negatiu. El diamagnetisme d'una substància es calcula teòricament com la suma de les contribucions diamagnètiques de tots els àtoms i enllaços que existeixen a la molècula:

$$\chi_{dia} = \sum \chi_{Ato}^{dia} + \sum \chi_{Enl}^{dia}$$

on χ_{Ato}^{dia} i χ_{Enl}^{dia} són les constants de Pascal⁸¹ i es troben tabulades, fet que facilita el càlcul del diamagnetisme per a qualsevol compost. Per als compostos polinuclears amb els que treballem de forma habitual, l'ordre de magnitud de la contribució diamagnètica és de $10^{-4} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, unes cent vegades inferior a la contribució paramagnètica.

Per altra banda, la contribució paramagnètica χ_{para} és positiva, depèn de la temperatura i la seva naturalesa prové del trencament de la simetria esfèrica dels àtoms en aplicar un camp magnètic extern: per això és necessari que existeixin capes electròniques incompletes. La contribució paramagnètica, χ_{para} , és el valor que s'obté experimentalment després de restar la contribució diamagnètica:

$$\chi_{para} = \chi_{Mes} - \chi_{dia}$$

1.2.2 Equació de van Vleck

L'any 1932, van Vleck⁸² va proposar una expressió teòrica general (equació 1.1) per a la susceptibilitat magnètica en considerar sistemes magnèticament diluïts, emprant la teoria pertorbacional i expressant l'energia de qualsevol nivell E_n com una sèrie de potències (tot i que només va considerar fins al terme de segon ordre):

$$\chi_M = \frac{N \sum_n [(E_n^{(1)})^2 / kT - 2E_n^{(2)}] \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)} \quad (1.1)$$

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

Tenint en compte que l'operador responsable del paramagnetisme és el Hamiltonià Zeeman de primer ordre i en aplicar l'estadística de Maxwell-Boltzmann a cadascun dels estats energètics, s'obté:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum_n S(S+1)(2S+1)\exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n (2S+1)\exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad (1.2)$$

on S és l'spin total corresponent a cadascun dels estats amb energia $E_n^{(0)}$, g és la constant giromagnètica (2,002319 per a l'electró lliure), k és la constant de Boltzmann ($0,695 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), β és el magnetó de Bohr ($4,668\cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{G}^{-1}$) i N és el nombre d'Avogadro ($6,023\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Aquesta és l'equació general a partir de la qual, mitjançant el càlcul de les energies $E_n^{(0)}$ dels diferents estats existents, es poden deduir les diferents expressions de χ_M en funció de la temperatura.

1.2.3 Llei de Curie

Quan el terme de menor energia és n vegades degenerat i no hi ha cap tipus d'interacció amb altres termes excitats, per exemple en el cas de tenir un compost mononuclear aïllat, es pren com a referència d'energia potencial l'energia $E_s^{(0)} = 0$ i d'aquesta manera l'equació de la susceptibilitat magnètica molar es redueix a:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (1.3)$$

Així doncs, es dedueix que $\chi_M = ct/T$, que és la llei de Curie, i la representació gràfica de $\chi_M T$ enfront de T serà una línia recta horitzontal.

1.2.4 Equacions per a compostos dinuclears

El Hamiltonià que descriu fenomenològicament la interacció entre els spins s'anomena Hamiltonià de Heisenberg-van Vleck-Dirac i permet calcular l'energia d'interacció entre dos o més ions en funció del paràmetre de bescanvi J . En el cas de compostos homodinuclears,

la part isotròpica (escalar) del Hamiltonià es formula com:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 = (-J/2)(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \quad (1.4)$$

on J és la constant d'acoblament, que es mesura en cm^{-1} ; S_1 i S_2 són els spins corresponents que s'acoblen; i S és l'operador d'spin total que pren valors des de $|S_1 - S_2|$ fins a $|S_1 + S_2|$. Aquest Hamiltonià implica un valor de J positiu quan l'acoblament és ferromagnètic i un valor negatiu quan és antiferromagnètic.

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

$$E(S) = (-J/2)[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \quad (1.5)$$

Tenint en compte que S_1 i S_2 tenen valors fixos, es poden eliminar de l'equació de l'energia, fet que equival a dir que s'ha modificat l'origen de l'energia potencial. D'aquesta manera els valors de les energies per a cada valor de S són:

$$E(S) = (-J/2)[S(S+1)] \quad (1.6)$$

En aplicar un camp magnètic els nivells energètics es desdoblen en els seus components m_s (desdoblament en ventall). Per a calcular la susceptibilitat molar s'ha d'aplicar l'equació simplificada de van Vleck (equació 1.2) per a cada desdoblament dels nivells energètics i calcular la suma per a tots els S corresponents al complex dinuclear.

Així per al cas dels compostos dinuclears de coure(II), on $S_1 = S_2 = 1/2$ i, per tant, els valors de S són 0 i 1, s'arriba a l'expressió de Bleaney-Bowers:⁸³

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{2\exp(J/kT)}{1 + 3\exp(J/kT)} \quad (1.7)$$

De la mateixa manera es poden calcular les equacions corresponents als complexos homodinuclears d'altres metalls de transició amb $S_i \neq 1/2$. En el cas dels complexos de manganès(II) $S = 5/2$, l'equació que s'obté és la següent:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g}{kT} \frac{2\exp(x) + 10\exp(x) + 28\exp(x) + 60\exp(x) + 110\exp(x)}{1 + 3\exp(x) + 5\exp(x) + 7\exp(x) + 9\exp(x) + 11\exp(x)} \quad (1.8)$$

on $x = J/kT$

1.2.5 Equacions per a compostos trinuclears

Els sistemes trinuclears en forma de triangle presenten frustració geomètrica magnètica (figura 1.12), fenòmen que només permet a dos dels tres spins alinear-se de forma antiparalel·la simultaneament.

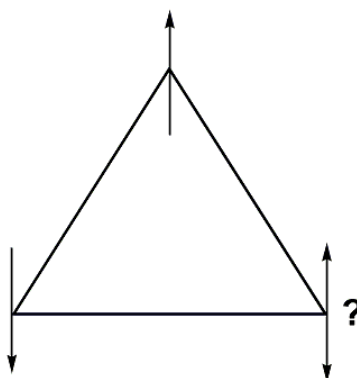


Figura 1.12: Esquema de frustració magnètica en triangles.

Recentment, F. Lloret i col·laboradors⁸⁴ han trobat una expressió capaç d'ajustar les dades de susceptibilitat magnètica experimental a l'interval 2-300 K per triangles amb $S = 1/2$. Per tal d'interpretar les propietats magnètiques d'aquests sistemes, cal tenir en compte:

- un bescanvi isotròpic per un triangle isòsceles, H_{iso} ($J = J_{12} = J_{23}$ i $j = J_{13}$),
- un bescanvi antisimètric axial (ASE, de l'anglès antisymmetric exchange), H_{ASE} (G_Z paral·lel a l'eix C_3 i $G_{\perp} = 0$),
- un Hamiltonià axial per les interaccions Zeeman amb g_{\parallel} ($= g_{1z} = g_{2z} = g_{3z}$) i g_{\perp} ($= g_{1x} = g_{2x} = g_{3x} = g_{1y} = g_{2y} = g_{3y}$), com s'indica a l'equació 1.9:

$$\begin{aligned}
H &= H_{iso} + H_{ASE} + H_{Zeem} \\
H_{iso} &= -J(S_1S_2 + S_2S_3) - jS_1S_3 \\
H_{AS} &= G_Z[S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_3 \times S_1] \\
H_{Zeem} &= g_{\parallel}\beta(S_{1Z} + S_{2Z} + S_{3Z})H_Z \\
&\quad g_{\perp}\beta[(S_{1X} + S_{2X} + S_{3X})H_X \\
&\quad (S_{1Y} + S_{2Y} + S_{3Y})H_Y]
\end{aligned} \tag{1.9}$$

A partir dels nivells d'energia obtinguts per diagonalització dels Hamiltonians i l'equació de van Vleck, es pot derivar l'expressió analítica per a la susceptibilitat magnètica a camp zero (equació 1.10):

$$\begin{aligned}
\chi_M^{\parallel} &= \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \left[\frac{\cosh(x) + 5\exp(3J_{av}/2kT)}{\cosh(x) + \exp(3J_{av}/2kT)} \right] \\
\chi_M^{\perp} &= \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4kT} \left[\frac{\rho^2 \cosh(x) + 5\exp(3J_{av}/2kT) + (1 - \rho^2) \sinh(x)/x}{\cosh(x) + \exp(3J_{av}/2kT)} \right] \\
\chi_M^{av} &= \frac{\chi_M^{\parallel} + 2\chi_M^{\perp}}{3}
\end{aligned} \tag{1.10}$$

on $J_{av} = (2J + j)/3$, $\delta = J - j$, $\Delta = (\delta^2 + 3G_z^2)^{1/2}$, $x = \Delta/2kT$ i $\rho = \delta/\Delta$

1.2.6 Equacions per a compostos tetranuclears

Per un compost tetramèric general, de tipus ABCD, es poden arribar a definir un total de sis constants de bescanvi magnètic diferents entre els centres metal·lics. Però en el compost tetramèric de la figura 1.13, que esquematitza un compost tetranuclear descrit en aquesta memòria, nomès dos d'elles són diferents per simetria.

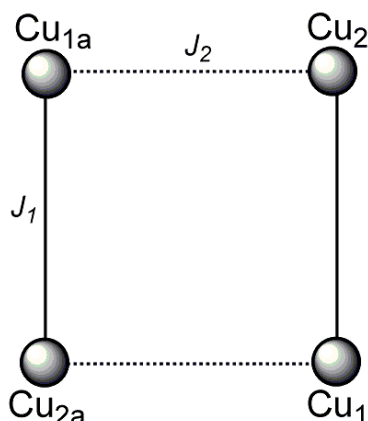


Figura 1.13: Representació esquemàtica de les vies de bescanvi magnètic del compost tetramèric sintetititzat.

$$\hat{H} = -J_1 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_{1a} \hat{S}_{2a}) - J_2 (\hat{S}_2 \hat{S}_{1a} + \hat{S}_1 \hat{S}_{2a})$$

Les anàlisis de les dades experimentals de la susceptibilitat s'han realitzat usant l'expressió:

$$\chi_M = Ng\beta^2 / KT \{A/B\} \quad (1.11)$$

on: $A = 30\exp(-E_1/kT) + 6\exp(-E_2/kT) + 6\exp(-E_2/kT) + 6\exp(-E_3/kT) + 6\exp(-E_4/kT)$, i $B = 5\exp(-E_1/kT) + 3\exp(-E_2/kT) + 3\exp(-E_3/kT) + 3\exp(-E_4/kT) + \exp(-E_5/kT) + \exp(-E_6/kT)$.

Els paràmetres N , β i k a l'equació (1.11) tenen els seus significats habituals i els valors de E_n són:

$$E_1 = (-J_1 - J_2)/2; E_2 = (-J_1 + J_2)/2; E_3 = (-J_1 - J_2)/2; E_4 = (-J_1 + J_2)/2; E_5 = (-J_1 - J_2)/2 + (J_1^2 + J_2^2 - J_1 J_2)^{1/2}; E_6 = (-J_1 - J_2)/2 + (J_1^2 - J_2^2 - J_1 J_2)^{1/2}$$

1.2.7 Equacions per a compostos monodimensionals

Per descriure la interacció magnètica isotròpica en una cadena infinita i uniforme de spin S , s'empra el Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J \sum \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} \quad (1.12)$$

on J és la constant d'acoblament entre els dos veïns més pròxims. En aquesta equació no es tenen en compte els efectes d'anisotropia local, ni l'efecte Zeeman.

Són molts els treballs en els que s'han estudiat sistemes infinits de spin S entre $1/2$ i $5/2$, però de moment no s'han aconseguit determinar les solucions exactes per cap cas. De totes maneres, s'han portat a terme càlculs numèrics aproximats per cadenes infinities de longitud creixent. Aquests càlculs han servit de base per estimar el comportament magnètic de les cadenes infinities per extrapolació dels seus resultats.

Així, Hall⁸⁵ va aconseguir ajustar amb una funció matemàtica les dades teòriques tabulades per Bonner⁸⁶ per anells creixents de $S = 1/2$ amb interacció antiferromagnètica i va obtenir l'equació:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g}{kT} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad (1.13)$$

on $x = |J|/kT$. Els millors valors d'ajust per als diferents paràmetres són:

$$A = 0,25, B = 0,074975, C = 0,075235, D = 0,9931, E = 0,172135 \text{ i } F = 0,757825$$

En el cas que existeixin impureses mononuclears paramagnètiques, s'introdueix un terme corrector a l'equació 1.13. Si es considera que aquestes impureses mononuclears tenen un pes molecular la meitat que la del complex, la nova equació quedarà així:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g}{kT} \left[\frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} (1 - \rho) + \rho/2 \right] \quad (1.14)$$

Per descriure una interacció magnètica isotròpica J en una cadena uniforme i infinita de spin $S = 5/2$ s'utilitza el Hamiltonià de spin \hat{H} :

$$\hat{H} = -J \sum \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} \quad (1.15)$$

En aquesta expressió J és la constant d'acoblament entre els dos veïns més pròxims. No es té en compte l'efecte d'anisotropia local (axial: $\sum[(S_i^z)^2 - S(S+1)/3]$, ròmbica: $\sum[E((S_i^x)^2 - (S_i^y)^2)]$). Una expressió analítica d'una cadena infinita d'espins clàssics va ser

derivada per Fisher⁸⁷ (equació 1.16). Aquesta expressió, en la qual l'spin clàssic ha estat escalat a un spin quàntic real S és:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u} \quad (1.16)$$

amb:

$$u = \coth\left(\frac{JS(S+1)}{kT}\right) - \frac{kT}{JS(S+1)}$$

1.2.8 Càlcul de les constants d'acoblament

Per calcular les constants d'acoblament s'han utilitzat dos programes diferents. Per als casos més senzills (menys paràmetres) s'ha utilitzat el programa Origin^{®88} i per als casos més complicats (més paràmetres) s'ha utilitzat el programa CLUMAG.⁸⁹

El programa Origin^{®88} fa ajustos de mínims quadrats no lineals. En aquest programa s'introdueixen les equacions necessàries segons el compost els paràmetres a ajustar.

El programa CLUMAG⁸⁹ utilitza el formalisme del tensor operador irreduïble per fer els ajustos. Aquest programa necessita dos arxius d'entrada i un executable. En un dels arxius d'entrada es troba la distribució d'spin del compost i el nombre d'interaccions que hi trobem, a l'altre es presenten les dades experimentals de $\chi_M T$ i els valors d'inici de l'ajust.

1.2.9 Criteri d'ajust experimental

Per poder obtenir els valors de g i J s'ha d'introduir un criteri de valoració de l'ajust sobre l'equació elegida en cada cas segons l'estructura del compost. En el nostre cas s'utilitza el criteri de mínims quadrats següent:

$$R = \frac{\sum(\chi_M T)_{obs}^2 - (\chi_M T)_{calc}^2}{\sum(\chi_M T)_{obs}^2} \quad (1.17)$$

on χ_{obs} és el valor experimental de la susceptibilitat magnètica i χ_{calc} és el valor teòric trobat amb l'equació utilitzada.

Bibliografia

- [1] V. Chavane, *Gen. Ann. Chim.*, 1949, **4**, 352–364.
- [2] J. S. Kittredge, E. Roberts and D. G. Simonsen, *Biochemistry-US*, 1962, **1**, 624–628.
- [3] R. Engel, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 349–367.
- [4] J. Galezowska and E. Gumienna-Kontecka, *Coordin. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 105–124.
- [5] C. S. Demmer, N. Krogsgaard-Larsen and L. Bunch, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 7981–8006.
- [6] A. P. Combs *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 2333–2344.
- [7] R. H. van Huijsduijnen, W. H. Sauer, A. Bombrun and D. Swinnen, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 4142–4146.
- [8] Q. Dang, S. R. Kasibhatla, W. Xiao, Y. Liu, J. DaRe, F. Taplin, K. R. Reddy, G. R. Scarlato, T. Gibson, P. D. van Poelje *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2009, **53**, 441–451.
- [9] B. E. Maryanoff, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 769–787.
- [10] H. Mattes, D. Carcache, H. O. Kalkman and M. Koller, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 5367–5382.
- [11] M. N. Greco, M. J. Hawkins, E. T. Powell, H. R. Almond Jr, L. de Garavilla, J. Hall, L. K. Minor, Y. Wang, T. W. Corcoran, E. Di Cera *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 1727–1730.
- [12] P. Lassaux, M. Hamel, M. Gulea, H. Delbrück, P. S. Mercuri, L. Horsfall, D. Dehareng, M. Kupper, J.-M. Frère, K. Hoffmann *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 4862–4876.
- [13] T. S. Kumar, S.-Y. Zhou, B. V. Joshi, R. Balasubramanian, T. Yang, B. T. Liang and K. A. Jacobson, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 2562–2576.
- [14] S.-U. Kang, Z.-D. Shi, K. M. Worthy, L. K. Bindu, P. G. Dharmawardana, S. J. Choyke, D. P. Bottaro, R. J. Fisher and T. R. Burke Jr, *J. Med. Chem.*, 2005, **48**, 3945–3948.
- [15] J. B. Catterall, T. E. Cawston *et al.*, *Arthritis Res. Ther.*, 2003, **5**, 12–24.

-
- [16] M. V. Lee, E. M. Fong, F. R. Singer and R. S. Guenette, *Cancer Res.*, 2001, **61**, 2602–2608.
- [17] T. Haemers, J. Wiesner, S. V. Poecke, J. Goeman, D. Henschker, E. Beck, H. Jomaa and S. V. Calenbergh, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, **16**, 1888–1891.
- [18] J. Balzarini, A. Holy, J. Jindrich, L. Naesens, R. Snoeck, D. Schols and E. De Clercq, *Antimicrob. Agents Ch.*, 1993, **37**, 332–338.
- [19] B. L. Robbins, R. V. Srinivas, C. Kim, N. Bischofberger and A. Fridland, *Antimicrob. Agents Ch.*, 1998, **42**, 612–617.
- [20] G. Yucesan, V. Golub, C. O'Connor and J. Zubieta, *Dalton Trans.*, 2005, 2241–2251.
- [21] B. K. Tripuramallu, S. Mukherjee and S. K. Das, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 5579–5597.
- [22] P. Maniam and N. Stock, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, 2011, pp. 87–106.
- [23] K. Gopal, S. Ali and R. E. P. Winpenny, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*, Royal Society of Chemistry, 2011, pp. 364–419.
- [24] R. C. Finn, R. Haushalter and J. Zubieta, *Prog. Inorg. Chem.*, 2003, **51**, 421–602.
- [25] M. Walawalkar, H. Roesky and R. Murugavel, *Accounts Chem. Res.*, 1999, **32**, 117–126.
- [26] V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, F. Tuna, W. Wernsdorfer and R. E. Winpenny, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4747–4750.
- [27] V. Baskar, M. Shanmugam, E. Sañudo, M. Shanmugam, D. Collison, E. McInnes, Q. Wei and R. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2007, 37–39.
- [28] S. Khanra, M. Kloth, H. Mansaray, C. A. Muryn, F. Tuna, E. Sañudo, M. Helliwell, E. J. McInnes and R. E. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2007, **46**, 5568–5571.

- [29] V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, T. Senapati and A. Dey, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 2920–2928.
- [30] V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar and G. Anantharaman, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3344–3351.
- [31] V. Chandrasekhar, T. Senapati, A. Dey and E. C. Sañudo, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 1420–1428.
- [32] V. Chandrasekhar and S. Kingsley, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2000, **39**, 2320–2322.
- [33] E. Brechin, R. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P. Tasker and R. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2001, **113**, 2700–2703.
- [34] E. I. Tolis, M. Helliwell, S. Langley, J. Raftery and R. E. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2003, **115**, 3804–3808.
- [35] R. Coxall, S. Harris, D. Henderson, S. Parsons, P. Tasker and R. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2349–2356.
- [36] R. S. Cahn, C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1966, **5**, 385–415.
- [37] J. Zhu, X. Bu, P. Feng and G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11563–11564.
- [38] J. Hou and X. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 1445–1452.
- [39] S. Lodhia, A. Turner, M. Papadaki, K. Demadis and G. Hix, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1811–1822.
- [40] M. Sanselme, M. Riou-Cavellec *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 2002, **164**, 354–360.
- [41] G. Hix, A. Turner, B. Kariuki, M. Tremayne and E. MacLean, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3220–3227.
- [42] J. Liao, P. Wu and Y. Bai, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 390–392.
- [43] N. Stock, S. Frey, G. Stucky and A. Cheetham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4292–4296.

-
- [44] X. Zhang, J. Hou, W. Zhang and X. Chen, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8120–8125.
- [45] J. Li and L. Zheng, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 1739–1742.
- [46] A. Alsobrook, W. Zhan and T. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5177–5183.
- [47] K. Knope and C. Cahill, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 1177–1185.
- [48] E. V. Chubarova, C. Klöck, M. H. Dickman and U. Kortz, *J. Cluster Sci.*, 2007, **18**, 697–710.
- [49] A. N. Alsobrook, B. G. Hauser, J. T. Hupp, E. V. Alekseev, W. Depmeier and T. E. Albrecht-Schmitt, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 1385–1393.
- [50] A. N. Alsobrook, E. V. Alekseev, W. Depmeier and T. E. Albrecht-Schmitt, *Crys. Growth Des.*, 2011, **11**, 2358–2367.
- [51] A. N. Alsobrook, B. G. Hauser, J. T. Hupp, E. V. Alekseev, W. Depmeier and T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9167–9169.
- [52] K. E. Knope, D. T. de Lill, C. E. Rowland, P. M. Cantos, A. de Bettencourt-Dias and C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 201–206.
- [53] X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, H.-S. Wu and S. W. Ng, *Acta Crystallogr. E*, 2004, **60**, m941–m942.
- [54] X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, H.-S. Wu and S. W. Ng, *Acta Crystallogr. E*, 2003, **59**, m1149–m1150.
- [55] S.-M. Ying, X.-F. Li, W.-T. Chen, D.-S. Liu and J.-H. Liu, *Acta Crystallogr. E*, 2007, **63**, m555–m557.
- [56] S.-M. Ying, Y. Chen, Q.-Y. Luo, Y.-P. Xu and D.-S. Liu, *Acta Crystallogr. E*, 2008, **64**, m166–m166.
- [57] S.-M. Ying, Y. Chen, J.-Y. Lin, G.-P. Zhou and J.-H. Wu, *Acta Crystallogr. E*, 2007, **63**, m2862–m2862.

- [58] M. S. El Fallah, A. Escuer, R. Vicente, F. Badyine, X. Solans and M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7218–7226.
- [59] A. Escuer, M. S. El Fallah, R. Vicente, N. Sanz, M. Font-Bardia, X. Solans and F. A. Mautner, *Dalton Trans.*, 2004, 1867–1872.
- [60] M. S. El Fallah, F. Badyine, R. Vicente, A. Escuer, X. Solans and M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, 2006, 2934–2942.
- [61] M. S. El Fallah, R. Vicente, A. Escuer, F. Badyine, X. Solans and M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 4065–4069.
- [62] G. Papaefstathiou and S. Perlepes, *Comment. Inorg. Chem.*, 2002, **23**, 249–274.
- [63] V. Tangoulis, C. Raptopoulou, S. Paschalidou, E. Bakalbassis, S. Perlepes and A. Terzis, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1997, **36**, 1083–1085.
- [64] V. Tangoulis, C. Raptopoulou, A. Terzis, S. Paschalidou, S. Perlepes and E. Bakalbassis, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3996–4006.
- [65] A. Tsohos, S. Dionyssopoulou, C. Raptopoulou, A. Terzis, E. Bakalbassis and S. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1999, **38**, 983–985.
- [66] N. Lalioti, C. Raptopoulou, A. Terzis, A. Aliev, I. Gerothanassis, E. Manessi-Zoupa and S. Perlepes, *Angew. Chem.*, 2001, **113**, 3311–3314.
- [67] G. Papaefstathiou, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardia, X. Solans and S. Perlepes, *Chem. Commun.*, 2001, 2414–2415.
- [68] G. Papaefstathiou, S. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardia and X. Solans, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2001, **40**, 884–886.
- [69] G. Papaefstathiou, A. Escuer, M. Font-Bardía, S. Perlepes, X. Solans and R. Vicente, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2027–2032.
- [70] Z. Serna, M. Barandika, R. Cortés, M. Urriaga, G. Barberis and T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 29–34.

- [71] M. Tong, S. Zheng, J. Shi, Y. Tong, H. Lee and X. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1727–1734.
- [72] S. Jedner, H. Schwoppe, H. Nimir, A. Rompel, D. Brown and B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **340**, 181–186.
- [73] F. Mautner, M. El Fallah, S. Speed and R. Vicente, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4070–4079.
- [74] C. C. Stoumpos, R. Inglis, O. Roubeau, H. Sartzi, A. A. Kitos, C. J. Milios, G. Aromí, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, E. K. Brechin *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4388–4390.
- [75] C. Dendrinou-Samara, C. M. Zaleski, A. Evagorou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro and D. P. Kessissoglou, *Chem. Commun.*, 2003, 2668–2669.
- [76] T. Afrati, C. M. Zaleski, C. Dendrinou-Samara, G. Mezei, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro and D. P. Kessissoglou, *Dalton Trans.*, 2007, 2658–2668.
- [77] A. Chakraborty, K. Gurunatha, A. Muthulakshmi, S. Dutta, S. K. Pati and T. K. Maji, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5879–5888.
- [78] D. I. Alexandropoulos, M. J. Manos, C. Papatriantafyllopoulou, S. Mukherjee, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, G. Christou and T. C. Stamatatos, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4744–4747.
- [79] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2352–2360.
- [80] R. Wu, M. Poyraz, F. Sowrey, C. Anson, S. Wocadlo, A. Powell, U. Jayasooriya, R. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 1913–1921.
- [81] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, **19**, 5–70.
- [82] J. Van Vleck, J. van Vleck and J. van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press Oxford, UK, 1932.

-
- [83] B. Bleaney and K. Bowers, *P. Roy. Soc. Lond. A. Mat.*, 1952, **214**, 451–465.
- [84] S. Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J. Clemente-Juan, M. Liu-Gonzalez and S. Garcia-Granda, *Inorg. Chem.*, 2012, 985–1001.
- [85] J. S. Miller, *Extended linear chain compounds*, Plenum Pub Corp, 1983, vol. 3.
- [86] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev*, 1964, **135**, A640–A658.
- [87] M. E. Fisher, *Am. J. Phys.*, 1964, **32**, 343.
- [88] <http://www.OriginLab.com>.
- [89] D. Gatteschi and L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 231–240.

2 | SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ

2.1 Primers intents

trans-[Cu(C₃H₄N₂)₄(C₆H₅PO₃H)₂] (1)

A 100 ml d'una solució aquosa de 10,45 mmol de CuSO₄ · 5H₂O s'afegeixen 10 mmol d'àcid fenilfosfònic i, una vegada està tot dissolt, s'afegeixen 10,59 mmol de pirazole. Finalment s'afegeixen 15,75 mmol d'urea i es posa la mescla en un bany de silicona a 65°C durant dos dies. Es va fer aquesta prova escalfant perquè la urea descompon lentament en CO₂ i NH₃ augmentant lentament el pH del medi. Després d'unes 3 setmanes es van obtenir uns cristalls blaus amb forma de flor que es van dissoldre en aigua i després d'un parell de setmanes més es van obtenir cristalls blaus romboèdrics.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₂₄ H ₂₂ CuN ₈ O ₆ P ₂	44,76	3,44	17,40
Experimental		43,57	4,40	17,35

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3213 (br), 3102 (s);

pz: 1558 (m), 1475 (m);

PO₃: 1113 (s), 1066 (m), 1049 (m)

trans-[Cu(C₃H₃N₂Br)₂(C₄H₉PO₃H)₂] (2)

A una solució de 0,40 mmol de Cu(OH)₂ i 0,80 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic en 20 ml de MeOH se li afegeixen 2 mmol de 4-bromopirazole. Es deixa evaporar lentament i s'obtenen uns cristalls blaus rectangulars.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₁₄ H ₂₆ Br ₂ CuN ₄ O ₆ P ₂	26,62	4,15	8,87
Experimental		26,66	4,26	8,71

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3132 (br);

Brpz: 1506 (m), 1478 (m);

${}^t\text{BuPO}_3$: 2969 (m), 2868 (m), 1116 (s), 1092 (s), 1062 (m)

[Mn(terpy)(C₄H₉PO₃H)₂] · MeOH (3)

A una solució de 0,81 mmol de Mn(NO₃)₂ · 6H₂O en 25 ml de metanol se li afegeixen 0,84 mmol de terpiridina, 0,85 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic i 0,87 mmol de trietilamina. Es deixa evaporar a l'aire lentament i després d'un parell de setmanes s'obtenen cristalls grocs en forma d'agulla.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₂₄ H ₃₅ MnN ₃ O ₇ P ₂	48,49	5,94	7,07
Experimental		47,86	5,21	7,44

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3409 (br);

terpy: 1564 (m), 1476 (m), 1451 (m);

${}^t\text{BuPO}_3$: 2972 (m), 2864 (m), 1128 (s), 1090 (s)

[Co(C₆H₅PO₂H)₂(H₂O)₄] (4)

A 30 ml d'una solució aquosa de 1,73 mmol de Co(NO₃)₂ · 6H₂O se li afegeixen 1,74 mmol de 1,3-diamino-2-propanol i 1,77 mmol d'àcid fenilfosfínic. La solució de color rosa es deixa evaporar fins a sequetat, es dissol en H₂O i després d'unes setmanes s'obtenen cristalls de color rosa.

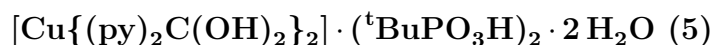
Anàlisi elemental		C (%)	H (%)
Calculat per	C ₁₂ H ₂₀ CoO ₈ P ₂	34,88	4,88
Experimental		34,63	4,94

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

CPO₃: 1142(s), 1046(s), 984(s).

2.2 Compostos de coure

2.2.1 Compostos de Cu(II) preparats a partir d'àcid *tert*-butilfosfònic i de di(2-piridil)cetona



A una solució aquosa de 2,05 mmol de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se li afegixen 2,05 mmol de di(2-piridil)cetona, 2,05 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic i 1,29 mmol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Es deixa evaporar a l'aire i després d'una setmana s'obtenen cristalls blaus hexagonals.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{CuN}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$	46,30	5,70	7,20
Experimental		46,25	5,81	7,22

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

$\text{py}_2\text{C}(\text{OH})_2$: 3553 (m), 3422 (m), 1654 (m), 1610 (m), 1475 (m);

$\text{}^t\text{BuPO}_3$: 2974 (m), 2943 (m), 2862 (m), 1168 (s), 1075 (vs), 1059 (s).



A una solució de 1,36 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en 40 ml d'etanol se li afegix 1,07 mmol de di(2-piridil)cetona, 0,98 mmol de àcid *tert*-butilfosfònic, 1,03 mmol de NaOH i 1,08 mmol de NaN_3 . Es deixa evaporar a l'aire i després d'un parell de setmanes s'obtenen cristalls blaus.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{13}\text{P}$	31,25	4,16	8,57
Experimental		29,88	3,95	8,87

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3400 (br);

$\text{py}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}$: 1652 (m), 1483 (m), 1447 (m);

$\text{}^t\text{BuPO}_3$: 2978 (m), 2884 (m), 1137 (m), 1073 (s), 1043 (m), 1022 (m), 907 (m);

NO_3 : 1384 (s)



A 10 ml d'una solució aquosa de 1,03 mmol de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se li afegeix 0,54 mmol de di(2-piridil)cetona i 1,00 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic. Es deixa assecat i posteriorment es recristal·litza amb MeOH, i per difusió lenta en éter s'obtenen cristalls de color blau adients per a la resolució de raigs X.

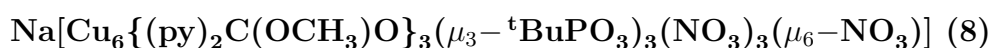
Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_{18}\text{P}_4$	37,97	4,94	4,43
Experimental		37,57	4,80	4,52

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3414 (br);

py₂C(OCH₃)O: 1605 (m), 1475 (m);

^tBuPO₃: 2969 (m), 2860 (m), 1152 (m), 1050 (s), 968 (m).



A una solució de 1,36 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en 40 ml metanol se li afegeix 1,07 mmol de di(2-piridil)cetona, 1,00 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic, 1,03 mmol de NaOH i 0,5 mmol de NaOCN. Es deixa evaporar a l'aire i després d'un parell de setmanes s'obtenen cristalls blaus.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{Cu}_6\text{N}_{10}\text{O}_{27}\text{P}_3\text{Na}$	33,85	3,55	8,23
Experimental		33,24	4,15	9,36

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

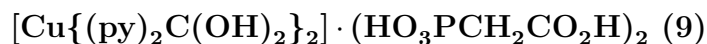
st. -OH: 3447 (br);

py₂C(OCH₃)O: 1608 (m), 1476 (m);

^tBuPO₃: 2967 (m), 2824 (m), 1108 (m), 1046 (s), 992 (m), 832 (m);

NO_3 : 1384 (vs).

2.2.2 Compostos mono- i polinuclears de Cu(II) i àcid fosfonoacètic



A 50 ml d'una dissolució aquosa de 3,08 mmol de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ s'afegeixen 3,09 mmol d'àcid fosfonoacètic en 10 ml d'aigua, 2,94 mmol de di(2-piridil)cetona en 10 ml d'aigua i 1,78 mmol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en 20 ml d'aigua. Després d'una setmana d'evaporació s'obté el compost **9** com a cristalls lilosos en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CuN}_4\text{O}_{14}\text{P}_2$	41,86	3,78	7,51
Experimental		37,27	3,70	7,33

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

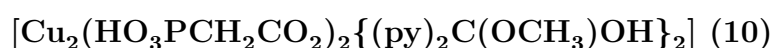
st. -OH: 3447 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm^{-1} ;

CPO₃: 1173 (m), 1143 (m), 1095 (s), 1071 (vs), 1040 (s);

grup carboxilat: 1606 (s), 1575(m), 1406 (m);

py₂C(OH)₂: 1467 (m), 1444 (m).



A 20 ml d'una dissolució de 0,39 mmol de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una mescla metanol/ H_2O (2:1) s'afegeixen 0,39 mmol de di(2-piridil)cetona i 0,36 mmol d'àcid fosfonoacètic. Es deixa evaporar a sequetat, es redissol en metanol i per difusió en éter s'obtenen cristalls blaus després d'una setmana.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_2$	40,25	3,62	6,70
Experimental		38,96	3,78	6,49

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3422 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm^{-1} ;

CPO₃: 1156 (s), 1073 (m), 1051 (m);

grup carboxilat: 1610 (s), 1577 (vs), 1409 (s);

py₂C(OCH₃)O: 1444 (m).

[Cu₂(HO₃PCH₂CO₂)₂(bpy)₂] (11)

A 20 ml d'una dissolució de 0,38 mmol de Cu(AcO)₂ · H₂O en una mescla metanol/H₂O (2:1) s'afegeixen 0,38 mmol de 2,2'-bipiridina i 0,36 mmol d'àcid fosfonoacètic. Després d'una setmana d'evaporació s'obté el compost com a cristalls blaus en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₂₄ H ₂₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₀ P ₂	40,29	3,10	7,83
Experimental		40,55	3,09	7,99

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3447 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm⁻¹;

CPO₃: 1174 (m), 1150 (s), 1120 (s), 1047 (vs), 1030 (s);

grup carboxilat: 1600 (s), 1554 (s);

bpy: 1472 (m), 1443 (m), 1380 (s).

[Cu₄(O₃PCH₂CO₂)₂(5-dmbpy)₄(H₂O)₄] · (NO₃)₂ · 2 H₂O (12)

Es dissolen 1,03 mmol de Cu(AcO)₂ · H₂O i 1,01 mmol de Cu(NO₃)₂ · 2,5H₂O en 40 ml d'una mescla metanol/H₂O (2:1) i s'afegeixen 1,00 mmol de 5-dmbpy i 1,02 mmol d'àcid fosfonoacètic. Després d'una setmana d'evaporació lenta s'obtenen cristalls blaus.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₅₂ H ₆₄ Cu ₄ N ₁₀ O ₂₂ P ₂	41,71	4,31	9,35
Experimental		41,63	4,50	9,34

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3400 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

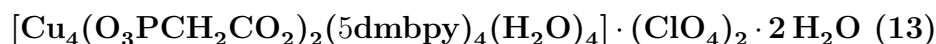
CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm⁻¹;

CPO₃: 1153 (m), 1136 (s), 1078 (m), 1047 (m), 992 (m);

grup carboxilat: 1589 (s);

5-dmbpy: 1476 (m);

NO₃: 1384 (vs).



Es dissolen 0,52 mmol de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 0,51 mmol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 40 ml d'una mescla metanol/ H_2O (2:1) i s'afegeixen 0,50 mmol de 5-dmbpy i 0,50 mmol d'àcid fosfonoacètic. Després d'una setmana d'evaporació lenta s'obtenen cristalls blaus.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{20}\text{P}_2$	39,73	4,10	7,13
Experimental		39,47	4,02	7,24

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3433 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

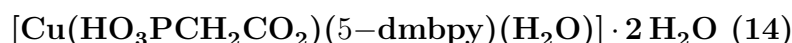
CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm^{-1} ;

CPO₃: 1134 (s), 1077 (m), 993 (m);

grup carboxilat: 1590 (vs);

5-dmbpy: 1477 (m), 1388 (s);

ClO₄: 1100 (vs), 625 (m).



A 30 ml d'una dissolució de 1,01 mmol de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una mescla metanol/ H_2O (2:1) s'afegeixen 1,01 mmol de 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy) i 1,03 mmol d'àcid fosfonoacètic. Després de 4 dies d'evaporació s'obté el compost com a cristalls blaus en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{CuN}_2\text{O}_8\text{P}$	38,23	4,81	6,37
Experimental		38,90	4,68	6,37

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3464 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm⁻¹;

CPO₃: 1111 (m), 1082 (m), 1051 (m), 1022 (m), 921 (m);

grup carboxilat: 1582 (vs);

5-dmbpy: 1478 (m), 1397 (m), 1383 (s).

[Cu(HO₃PCH₂CO₂)(terpy)] · 3 H₂O (15)

A 30 ml d'una dissolució de 0,52 mmol de Cu(AcO)₂ · H₂O en una mescla metanol/H₂O (2:1) s'afegeixen 0,51 mmol de 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) i 0,51 mmol d'àcid fosfonoacètic. Després de 10 dies d'evaporació s'obté el compost com a cristalls blaus en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₁₇ H ₂₀ CuN ₃ O ₈ P	41,76	4,12	8,60
Experimental		41,63	4,23	8,66

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3397 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm⁻¹;

CPO₃: 1125 (m), 1059 (s), 1021 (m), 916 (s);

grup carboxilat: 1583 (vs), 1499 (m), 1302 (m);

terpy: 1472 (s), 1448 (s), 1404 (m).

2.2.3 Compostos mono- i polinuclears de Cu(II) derivats de l'àcid 3-fosfonopropiònic

[Cu{(py)₂C(OH)₂}]₂ · (HO₃PCH₂CH₂CO₂H)₂ (16)

A 30 ml d'una dissolució de 1,02 mmols de CuCl₂ · 2H₂O en 30 ml MeOH/H₂O (2:1) s'afegeixen 1,03 mmol de di(2-piridil)cetona (dpk), 1,01 mmol de àcid 3-fosfonopropiònic i 2,03 mmol de Et₃N. Després d'uns dies d'evaporació s'obté el compost **16** com a cristalls lilosos en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₂₈ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₄ P ₂	43,45	4,17	7,24
Experimental		43,77	4,21	7,38

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

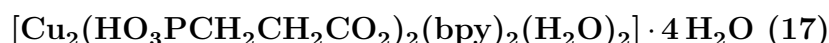
st. -OH: 2933 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm^{-1} ;

CPO₃: 1107 (vs), 1055 (vs), 913 (s);

grup carboxilat: 1726 (s), 1602 (m);

py₂C(OH)₂: 1470 (m), 1446 (m).



A 40 ml d'una dissolució de 1,08 mmol de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una mescla metanol/ H_2O (2:1) s'afegeixen 1,00 mmol de 2,2'-bipiridina i 1,00 mmol d'àcid 3-fosfonopropionic. Després de tres setmanes d'evaporació s'obté el compost **17** com a cristalls blaus en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$	40,27	3,38	7,22
Experimental		42,26	3,34	7,46

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3424 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm^{-1} ;

CPO₃: 1117 (vs), 1073 (s), 1052 (s), 1031 (m), 960 (m), 923 (m);

grup carboxilat: 1602 (vs), 1497 (m);

bpy: 1474 (m), 1446 (s), 1418 (s).



A 30 ml d'una dissolució de 0,50 mmol de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en una mescla metanol/ H_2O (2:1) s'afegeixen 0,52 mmol de neocuproïna (Me_2phen) i 0,51 mmol d'àcid 3-fosfonopropionic. Després de dues setmanes d'evaporació s'obté el compost **18** com a cristalls blaus en forma de prisma.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₁₇ H ₂₁ CuN ₂ O ₇ P	44,40	4,60	6,09
Experimental		44,23	4,64	6,02

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3375 (br), aquesta banda ens indica que hi ha ponts d'hidrogen;

CH₂: bandes febles a l'interval 3100-2900 cm⁻¹;

CPO₃: 1133 (s), 1073 (s), 900 (m), 856 (m);

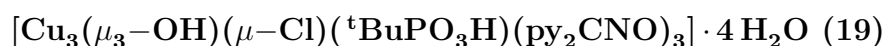
grup carboxilat: 1594 (m), 1569 (vs), 1506 (m);

Me₂phen: 1429 (s), 1404 (s).

2.2.4 Compostos trinuclears de Cu(II) derivats d'oximats i àcid *tert*-butilfosfònic

A una dissolució de 1,60 mmol de Cu(MeO)₂ en 30 ml de metanol s'afegeixen 1,60 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic, 1,60 mmol d'oxima i 0,36 mmol d'una sal (NaCl o KBr). Es deixa evaporar a sequetat, el precipitat es dissol en EtOH i es fan capes amb éter. Cal mencionar que l'adició de l'halur és fonamental perquè sense ell no s'obtenen els compostos.

A continuació es presenten els compostos obtinguts i les corresponents anàlisis elementals de C, H i N. En cada cas s'especifica la oxima i la sal utilitzades.



Oxima i sal utilitzades: di(2-piridil)cetoxima (py₂CNOH) i NaCl, respectivament.

Després d'uns mesos s'obtenen uns cristalls verds adients per a la seva resolució cristal·logràfica.

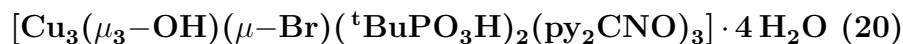
Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₃₇ H ₄₃ ClCu ₃ N ₉ O ₁₁ P	42,53	4,15	12,07
Experimental		42,45	4,14	12,04

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3423 (br);

^tBuPO₃: 2925 (m), 2854 (m), 1127 (vs), 1106 (m), 1054 (m), 898 (m);

dpko: 1598 (s), 1529 (m), 1464 (s), 1437 (m).



Oxima i sal utilitzades: di(2-piridil)cetoxima (py₂CNOH) i KBr, respectivament.

Després d'uns mesos s'obtenen uns cristalls verds adients per a la seva resolució cristal·logràfica.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₃₇ H ₄₃ BrCu ₃ N ₉ O ₁₁ P	40,72	3,97	11,55
Experimental		41,83	3,43	12,22

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3424 (br);

^tBuPO₃: 2960 (m), 2856 (m), 1127 (vs), 1105 (m), 1054 (m), 898 (m);

dpko: 1598 (m), 1529 (m), 1464 (s), 1437 (m).



Oxima i sal utilitzades: fenil(2-pidiril)cetoxima (PhpyCNOH) i KBr, respectivament.

Després de 4 mesos s'obtenen uns cristalls verds adients per a la seva resolució cristal·logràfica.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₁₇₀ H ₁₈₀ Br ₄ Cu ₁₂ N ₂₄ O ₃₈ P ₄	46,69	4,15	7,69
Experimental		45,96	4,05	8,01

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3427 (br);

^tBuPO₃: 2922 (m), 2852 (m), 1127 (s), 1121 (vs), 1106 (m), 1054 (m);

φpko: 1596 (s), 1528 (m), 1487 (m), 1463 (vs), 1441 (s).



Oxima i sal utilitzades: fenil 2-pidiril cetoxima (PhpyCNOH) i NaCl, respectivament.

Després d'uns mesos s'obtenen uns cristalls verds adients per a la seva resolució cristal·logràfica.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{73}H_{62}Cl_4Cu_6N_{12}O_{10}$	48,97	3,49	9,39
Experimental		47,56	3,37	9,34

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

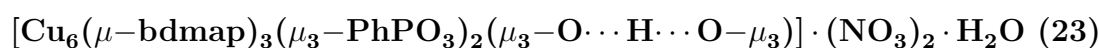
st. -OH: 3399 (br);

ϕ pko: 1596 (m), 1489 (m), 1465 (vs), 1443 (m).

2.2.5 Síntesi de compostos polinuclears de Cu(II), lligands organofosfonats i 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol:

S'ha utilitzat el lligand 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol (Hdmap) juntament amb un àcid R-fosfònic amb diferents sals de Cu(II). La síntesi realitzada, que es descriu a continuació, ha estat similar en tots els casos (hi ha dos compostos amb síntesi diferent que s'especificarà en cada cas).

A 30 ml d'una solució aquosa de 1,00 mmol d'una sal de coure(II) s'afegeixen 0,50 mmol de Hbdmap i una altra solució aquosa de 0,50 mmol d'un àcid R-fosfònic i 1,00 mmol de NaOH. Es deixa evaporar lentament a l'aire. La majoria de compostos, **23-29**, (R = fenil per **23**, **25** i **29**, R = etil per **24**, R = metil per **26**, R = *tert*-butil per **27** i **28**) són compostos hexanuclears en forma de caps: com veurem més endavant es tracta de tres subunitats $Cu_2(bdmap)^{3-}$ enllaçades per un pont $\mu_3-O \cdot \cdot H \cdot \cdot O-\mu_3$ central i dos lligands RPO_3^2 exteriors tanent la caps. Tan sols el compost **29** s'obté en forma de cadena 1D formada per subunitats pentanuclears.



Sal de Cu(II): $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$

Àcid organofosfònic: $PhPO_3H_2$

Després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{33}H_{63}Cu_6N_7O_{15}P_2$	31,94	5,12	7,90
Experimental		28,41	5,08	8,02

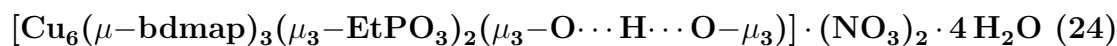
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3398 (br);

μ -**bdmap** (ν_{C-H} i δ_{CH_2}): 2896, 1471 (m);

CPO₃: 1085(s), 1060(s), 973(s);

NO₃: 1384 (s).



Sal de Cu(II): $Cu(\text{NO}_3)_2 \cdot 2, 5\text{H}_2\text{O}$

Àcid organofosfònic: EtPO_3H_2

Després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{25}H_{71}Cu_6N_7O_{19}P_2$	24,67	5,87	8,06
Experimental		20,39	5,48	8,12

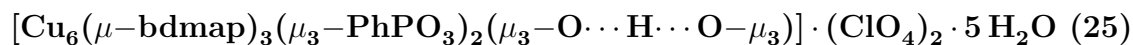
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3431 (br);

μ -**bdmap** (ν_{C-H} i δ_{CH_2}): 2978 (m), 2882 (m), 1473 (m);

CPO₃: 1055 (s), 987 (m), 969 (m), 892 (m);

NO₃: 1384 (vs).



Sal de Cu(II): $Cu(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Àcid organofosfònic: PhPO_3H_2

Després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{33}H_{72}Cl_2Cu_6N_6O_{25}P_2$	27,29	4,95	5,79
Experimental		28,33	4,24	5,84

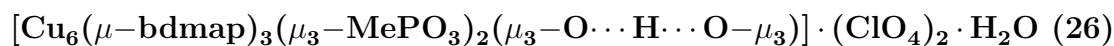
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3419 (br);

μ -**bdmap** (ν_{C-H} i δ_{CH_2}): bandes entre 3000-2800, 1471 (m);

CPO₃: 1090 (vs), 1062 (s), 970 (m), 891 (m);

ClO₄: 1121 (vs), 716 (m).



Sal de Cu(II): $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$

Àcid organofosfònic: $MePO_3H_2$

Després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{23}H_{58}Cl_2Cu_6N_6O_{19}P_2$	22,41	4,75	6,82
Experimental		20,11	5,02	6,12

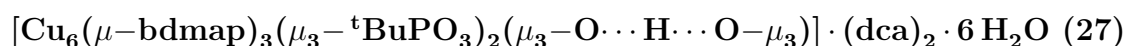
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3447 (br);

μ -**bdmap** (ν_{C-H} i δ_{CH_2}): 2922 (m), 2897 (m), 1472 (m);

CPO₃: 1091 (s), 987 (m), 892 (m);

ClO₄: 1122 (vs), 716 (m).



A 10 ml d'una solució en metanol de 1,00 mmol de $Cu(OH)_2$ i 2,00 mmol de $^t\text{BuPO}_3H_2$ s'afegeixen 0,50 mmol de 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol i 0,50 mmol de $NaN(CN)_2$. Es deixa evaporar i després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{33}H_{69}Cu_6N_{12}O_{18}P_2$	28,84	5,95	12,24
Experimental		29,89	6,13	12,57

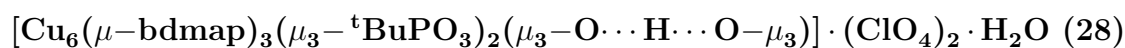
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3416 (br);

μ -**bdmap** (ν_{C-H} i δ_{CH_2}): 2970 (m), 2941 (m), 2896 (m), 1473 (m);

^tBuPO₃: 2970 (m), 2941 (m), 2896 (m), 1074 (s), 972 (s), 889 (s);

dca: 2235 (m), 2198 (vs).



Sal de Cu(II): $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$

Àcid organofosfònic: tBuPO_3H_2

Després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

A 30 ml d'una solució aquosa de 1,00 mmol de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ s'afegeixen 0,50 mmol de 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol i una altra solució aquosa de 0,50 mmol de tBuPO_3H_2 i 2,00 mmol de NaOH i finalment 1,00 mmol de LiF. Es deixa evaporar i després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{29}H_{72}Cl_2Cu_6N_6O_{19}P_2$	26,33	5,49	6,35
Experimental		25,57	5,20	6,06

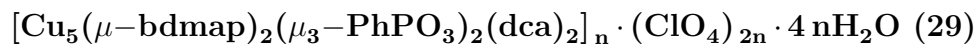
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3447 (br);

μ -**bdmap** (ν_{C-H} i δ_{CH_2}): 2943 (m), 2896 (m), 2861 (m), 1473 (m);

^tBuPO₃: 2943 (m), 2896 (m), 2861 (m), 1061 (vs), 969 (m), 891 (m);

ClO₄: 1109 (vs), 716 (m).



A 30 ml d'una solució aquosa de 1,00 mmol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'afegeixen 0,50 mmol de 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol i una altra solució aquosa de 0,50 mmol de PhPO_3H_2 i 1,00 mmol de NaOH i finalment 0,50 mmol de $\text{NaN}(\text{CN})_2$. Es deixa evaporar i després d'unes setmanes s'obtenen cristalls blaus amb forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Cu}_5\text{N}_{10}\text{O}_{26}\text{P}_2$	25,23	4,52	9,81
Experimental		25,23	4,35	9,84

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3420 (br);

$\mu\text{-bdmap}$ ($\nu_{\text{C-H}}$ i δ_{CH_2}): 2969 (m), 2861 (m), 1470 (m);

CPO_3 : 1066 (m), 989 (m);

ClO_4 : 1091 (s), 716 (m).

2.3 Compostos de manganès

2.3.1 Compostos dinuclears de Mn(II) derivats d'àcids R-fosfínics i difenilfosfat

La síntesi general consisteix en reaccionar nitrats de manganès(II) amb un dels lligands quelats juntament amb l'àcid R-fosfínic o difenilfosfat i trietilamina en relació molar 1:1:1 en 30 ml de MeOH i posteriorment deixar-ho evaporar lentament a temperatura ambient. Per cada compost s'especifica quin és el lligand quelat i l'àcid utilitzats.

[Mn(bpy)(bmp)(NO₃)]₂ (30)

Lligand quelat: 2,2'-bipiridina (bpy)

Àcid R-fosfínic: àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic (Hbmp)

En una setmana s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₄₈ H ₄₄ Mn ₂ N ₆ O ₁₄ P ₂	52,84	4,02	7,70
Experimental		52,38	4,03	7,63

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3453 (br);

bmp: 1302 (s), 1248 (m), 1170 (s), 1128 (vs), 1045 (s), 1028 (s), 1017 (m), 829 (m), 804 (m), 766 (m), 669 (m), 557 (m), 529 (m);¹

bpy: 1456 (m), 1440 (vs);

NO₃: 1384 (vs).

[Mn(phen)(bmp)(NO₃)]₂ · 4 CH₂Cl₂ (31)

Lligand quelat: 1,10-fenantrolina (phen)

Àcid R-fosfínic: àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic (Hbmp)

En aquest cas no s'obtenen monocristalls directament: el precipitat obtingut es dissol

en CH_2Cl_2 i es fan capes en hexà. Després de dues setmanes s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_2$	53,59	3,81	7,36
Experimental		54,37	3,86	7,31

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3448 (br);

bmp: 1292 (s), 1252 (m), 1177 (m), 1127 (vs), 1039 (m), 1024 (m), 846 (m), 829 (m), 804 (m), 729 (m), 670 (m), 550 (s);¹

phen: 1503 (m), 1474 (m), 1424 (m);

NO₃: 1384 (s).

[Mn(5-dmbpy)(bmp)(NO₃)₂] (32)

Lligand quelat: 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy)

Àcid R-fosfínic: àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic (Hbmp)

En aquest cas tampoc s'obtenen monocristalls directament: el precipitat obtingut es dissol en CH_2Cl_2 i en 10 dies s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_2$	53,85	4,54	7,32
Experimental		53,99	4,53	7,26

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3434 (br);

bmp: 1297 (m), 1251 (m), 1191 (m), 1127 (m), 1058 (m), 1029 (m), 830 (s), 806 (m), 732 (m), 670 (m), 550 (m);¹

5-dmbpy: 1505 (s), 1459 (m), 1436 (m);

NO₃: 1384 (s).

[Mn(5-dmbpy)(dpp)(NO₃)₂] (33)

Lligand quelat: 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy)

Àcid R-fosfínic: àcid difenilfosfínic (Hdpp)

En aquest cas tampoc s'obtenen monocristalls directament: el precipitat obtingut es dissol en CH₂Cl₂ i en dues setmanes s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₄₈ H ₄₄ Mn ₂ N ₆ O ₁₀ P ₂	55,61	4,28	8,11
Experimental		55,22	4,32	8,33

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3434 (br);

dpp: 1291 (m), 1207 (m), 1195 (m), 1133 (s), 1059 (m), 726 (m), 705 (m), 557 (s), 543 (m);¹

5-dmbpy: 1486 (m), 1437 (m);

NO₃: 1384 (vs).

[Mn(Mephen)(dpp)(NO₃)₂] (34)

Lligand quelat: 4-metil-1,10-fenantrolina (Mephen)

Àcid R-fosfínic: àcid difenilfosfínic (Hdpp)

En una setmana s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₅₀ H ₄₀ Mn ₂ N ₆ O ₁₀ P ₂	56,83	3,82	7,95
Experimental		56,30	3,83	7,81

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3427 (br);

dpp: 1305 (s), 1198 (s), 1132 (s), 1052 (s), 1031 (m), 998 (m), 858 (m), 759 (m), 725 (vs),

700 (s), 562 (vs), 539 (s);¹

Mephen: 1463 (s), 1437 (s), 1426 (s);

NO₃: 1384 (s).

[Mn(Me₂phen)(bmp)(NO₃)]₂ (35)

Lligand quelat: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Me₂phen)

Àcid R-fosfínic: àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic (Hbmp)

En una setmana s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₅₇ H ₅₅ Mn ₂ N ₆ O ₁₅ P ₂	55,34	3,82	6,86
Experimental		55,38	4,45	6,80

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3434 (br);

bmp: 1295 (m), 1251 (m), 1197 (m), 1127 (s), 1049 (m), 1030 (m), 803 (m), 549 (m);¹

Me₂phen: 1504 (m);

NO₃: 1384 (vs).

[Mn(5-dmbpy)(dff)(NO₃)]₂ (36)

Lligand quelat: 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy)

Lligand fosfonat: Difenilfosfat (Hdff)

En una setmana s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₄₈ H ₄₄ Mn ₂ N ₆ O ₁₄ P ₂	52,38	4,03	7,64
Experimental		52,38	4,02	7,73

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3417 (br);

dff: 1300 (s), 1247 (s), 1201 (s), 1171 (m), 1110 (s), 1046 (m), 1032 (m), 945 (s), 922 (s), 827 (m), 773 (m), 761 (m), 742 (m), 730 (m), 690 (m), 622 (m), 580 (m), 530 (m), 512 (m), 496 (m), 413 (m);¹

5-dmbpy: 1470 (s);

NO₃: 1384 (m).

[Mn(bpy)₄(bmp)]₂(NO₃)₂ (37)

La síntesi d'aquest complex és practicament igual que les anteriors però, a més a més, s'afegeixen 2 equivalents de H₂O₂. Igualment es deixa evaporar lentament i en una setmana s'obtenen cristalls grocs en forma de prisma aptes per a la difracció de raigs X.

Lligand quelat: 2,2'-bipiridina (bpy)

Àcid R-fosfínic: àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic (Hbmp)

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	C ₆₈ H ₆₈ Mn ₂ N ₁₀ O ₁₈ P ₂	52,38	4,62	9,43
Experimental		53,68	4,40	9,33

Bandes IR seleccionades (cm⁻¹):

st. -OH: 3420 (br);

bmp: 1294 (m), 1252 (m), 1195 (m), 1127 (vs), 1049 (m), 1013 (m), 768 (m), 803 (m), 549 (m);¹

bpy: 1503 (m), 1440 (m);

NO₃: 1384 (vs).

[Mn₂(bmp)₂ · $\frac{1}{4}$ H₂O]_n (38)

Aquesta síntesi és diferent a les anteriors en el fet que en lloc d'un lligand quelat típic s'utilitza salicilaldoxima, la qual, desprotonada, pot actuar com a lligand polidentat i bloquejar diverses posicions de coordinació de l'àtom central. En aquest cas es dissolen Mn(ClO₄)₂ · xH₂O, salicilaldoxima, Hbmp i Et₃N a parts iguals en 30 ml de MeOH i en un parell de dies s'obtenen cristalls adients per la seva resolució. Però, com es pot veure a la

fórmula del complex, la salicilaldoxima no es coordina a l'àtom central ni forma part de l'estructura.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)
Calculat per	$C_{224}H_{226}Mn_8O_{65}P_{16}$	54,99	4,66
Experimental		54,10	4,78

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

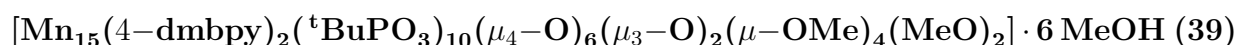
st. -OH: 3427 (br);

bmp: 1295 (m), 1256 (m), 1149 (s), 1133 (vs), 1061 (m), 1024 (m), 823 (m), 803 (m), 670 (m), 546 (s);¹

ClO₄: 1133 (vs), 725 (m).

2.3.2 Compostos pentadecanuclears de Mn(II)/Mn(III) derivats d'àcid *tert*-butilfosfònic

La síntesi general consisteix en dissoldre 0,5 mmol de $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ en 30 ml de metanol i afegir posteriorment 0,5 mmol del lligand quelat, 0,5 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic i 1 mmol de trietilamina. Es deixa uns dies evaporant i s'obtenen cristalls marrons en forma de prisma. De fet, l'esquema de reacció és similar al conjunt de reaccions anteriors, en el que s'obtenen només compostos dinuclears amb derivats d'àcids R-fosfònics o el difenilfosfat. En canvi, utilitzant l'àcid *tert*-butilfosfònic s'obtenen una família de compostos pentadecanuclears. La diferència de resultats rau en el fet del nombre de diferents modes de coordinació dels lligands R-fosfat i R-fosfinat, molt més gran en el primer cas.



Lligand quelat: 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil (4-dmbpy)

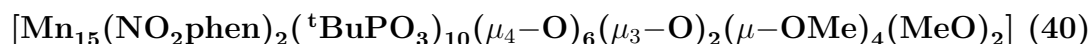
Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{76}H_{156}Mn_{15}N_4O_{50}P_{10}$	29,11	4,46	2,10
Experimental		29,83	5,09	1,83

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3415 (br);

^tBuPO₃: 2949 (m), 2923 (m), 2861 (m), 1099 (s), 1019 (m), 981 (vs), 832 (m);

4-dmbpy: 1478 (m).



Lligand quelat: 5-nitro-1,10-fenantrolina (NO_2phen)

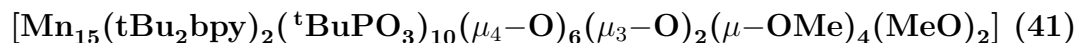
Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{68}\text{H}_{116}\text{Mn}_{15}\text{N}_6\text{O}_{48}\text{P}_{10}$	27,39	2,54	3,06
Experimental		27,97	3,97	2,88

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3417 (br);

^tBuPO₃: 2949 (m), 2924 (m), 2868 (m), 2818 (m), 1100 (vs), 1020 (s), 977 (vs), 835 (m);

NO₂phen: 1477 (m), 1458 (m), 1392 (m).



Lligand quelat: 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridil ($\text{}^t\text{Bu}_2\text{bpy}$)

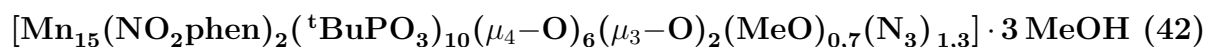
Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$\text{C}_{85}\text{H}_{150}\text{Mn}_{15}\text{N}_4\text{O}_{45}\text{P}_{10}$	33,13	4,91	1,82
Experimental		30,14	4,45	1,65

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3416 (br);

^tBuPO₃: 2969 (m), 2923 (m), 2874 (m), 1100 (vs), 1043 (s), 1021 (s), 981 (vs);

^tBu₂bpy: 1479 (m), 1459 (m).



Lligand quelat: 5-nitro-1,10-fenantrolina (NO_2phen)

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{68,7}H_{118,1}Mn_{15}N_{9,9}O_{46,7}P_{10}$	28,14	4,06	4,73
Experimental		27,33	3,85	4,35

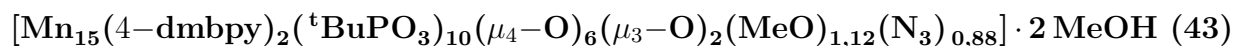
Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

st. -OH: 3415 (br);

tBuPO_3 : 2971 (m), 2924 (m), 2869 (m), 1098 (s), 1040 (m), 1016 (m), 977 (vs), 835 (m);

NO_2phen : 1541 (m), 1521 (m), 1458 (m), 1394 (m);

N_3 : 2053 (s).



Lligand quelat: 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil (4-dmbpy)

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{69,12}H_{129,36}Mn_{15}N_{6,64}O_{43,12}P_{10}$	28,84	4,53	3,23
Experimental		28,63	4,52	3,64

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

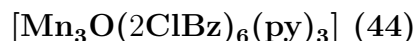
st. -OH: 3415 (br);

tBuPO_3 : 2949 (m), 2049(m), 2924 (m), 2868 (m), 1098 (s), 1016 (s), 979 (vs), 831 (m);

4-dmbpy: 1478 (m), 1458 (m), 1393 (m);

N_3 : 2054 (s).

2.3.3 Compostos polinuclears de Mn(II)/Mn(III) derivats de lligands R-benzoat



A una solució de 0,56 mmol de $[Mn_3O(2ClBz)_6(py)_3]$ i 0,56 mmol d'àcid fenilfosfònic en 10 ml de CH_2Cl_2 s'afegeixen 0,62 mmol de piridina.² Es deixa en agitació durant 2 hores i posteriorment es filtra. Després de tres setmanes s'obtenen cristalls marrons ròmbics adients per la difracció de raigs X.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{57}H_{39}Cl_6Mn_3N_3O_{13}$	51,26	2,94	3,15
Experimental		50,66	2,91	3,11

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

carboxilat: 1623 (vs), 1395 (vs);

py: 1439 (m).

$[Mn_6(O)_2(2ClBz)_8\{(PhO)_2PO_2\}_2]$ (45)

A una dissolució de 0,56 mmol de $[Mn_3O(2ClBz)_6(py)_3]$ i 0,56 mmol de difenilfosfat en 20 ml de CH_2Cl_2 s'afegeixen 0,62 mmol de trietilamina. Es deixa agitant durant 3 hores i posteriorment es filtra, es fa difusió lenta en eter i després de tres setmanes s'obtenen cristalls marrons ròmbics adients per la resolució cristal·lina.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{100}H_{72}Cl_8Mn_6N_4O_{26}P_2$	49,61	3,00	2,31
Experimental		51,1	3,8	3,0

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

carboxilat: 1617 (vs), 1391 (vs);

py: 1488 (m), 1446 (m), 1433 (m);

fosfat: 1157 (m), 1099 (m), 1051 (m), 1036 (m), 923 (m), 844 (m), 746 (m).

2.3.4 Compostos hexanuclears de Mn(III) derivats de lligands fosfinat i/o fosfonat

$[Mn_6(O)_2(piv)_8(^tBuPO_3H)_2(^tBuPO_3)_2(py)_2]$ (46)

A 30 ml d'una solució en CH_2Cl_2 del complex trinuclear $[Mn_3O(piv)_6(py)_3]$, preparat segons una síntesi ja descrita³, s'afegeix 1,00 mmol d'àcid *tert*-butilfosfònic. Després d'un més s'obtenen cristalls marrons en forma de rombe.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{66}H_{120}Mn_6N_2O_{30}P_4$	42,27	6,45	1,49
Experimental		41,43	6,45	1,46

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

carboxilat: 1599 (vs), 1361 (m);

py: 1482 (m);

^tBuPO₃: 2960 (m), 2938 (m), 2871 (m), 1136 (m), 1030 (s), 993 (m).

[Mn₆(O)₂(2FBz)₈(PhPO₂H)₂(PhPO₃)₂(py)₂] (47)

A una dissolució de 0,56 mmol de [Mn₃O(2FBz)₆(py)₃] i 0,56 mmol d'àcid fenilfosfínic en 20 ml de CH₂Cl₂ s'afegeixen 0,62 mmol de piridina. Es deixa agitant durant 3 hores i posteriorment es filtra, es fa difusió lenta en eter i després de quatre setmanes s'obtenen cristalls marrons ròmbics adients per la resolució cristal·lina.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{90}H_{64}F_8Mn_6N_2O_{26}P_4$	49,25	2,94	1,28
Experimental		48,80	2,93	1,28

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

carboxilat: 1611 (vs), 1393 (vs);

py: 1437 (m);

CPO₃: 1067 (m), 1053 (s), 1034 (s), 978 (m).

[Mn₆(O)₂(2ClBz)₈(PhPO₂H)₂(PhPO₃)₂(py)₂] (48)

A una dissolució de 0,56 mmol de [Mn₃O(2ClBz)₆(py)₃] i 0,56 mmol d'àcid fenilfosfínic en 20 ml de CH₂Cl₂ s'afegeixen 0,62 mmol de piridina. Es deixa agitant durant 3 hores i posteriorment es filtra, es fa difusió lenta en eter i després de tres setmanes s'obtenen cristalls marrons ròmbics adients per la resolució cristal·lina.

Anàlisi elemental		C (%)	H (%)	N (%)
Calculat per	$C_{90}H_{64}Cl_8Mn_6N_2O_{26}P_4$	46,46	2,77	1,20
Experimental		46,05	2,80	1,18

Bandes IR seleccionades (cm^{-1}):

carboxilat: 1611 (vs), 1394 (vs);

py: 1452 (s);

CPO₃: 1097 (m), 1072 (m), 1033 (s), 978 (s), 860 (m).

Bibliografia

- [1] J. Wu, E. Sellitto, G. Yap, J. Sheats and G. Dismukes, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5795–5797.
- [2] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2352–2360.
- [3] R. Wu, M. Poyraz, F. Sowrey, C. Anson, S. Wocadlo, A. Powell, U. Jayasooriya, R. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 1913–1921.

3 | PRIMERS INTENTS

3.1 Primers intents: compostos mononuclears

En aquest capítol es descriuen una serie de compostos mononuclears sintetitzats en diversos intents de preparar compostos polinuclears utilitzant fosfonats i fosfinats amb diversos cations metàl·lics i lligands bloquejadors com R-pirazoles i terpiridina. Aquests resultats van coincidir amb l'inici d'aquesta tesi.

3.1.1 *trans*-[Cu(C₃H₄N₂)₄(C₆H₅PO₃H)₂] (1)

La síntesi del complex **1** es va fer en una dissolució aquosa en la que es va dissoldre una sal de coure(II) juntament amb pirazole i àcid fenilfosfònic i posteriorment se li va afegir urea. Aquesta en calent descomposa lentament en CO₂ i NH₃ augmentant així progressivament el pH del medi.

Segons la base de dades estructurals de Cambridge (CCDC)¹ fins a data d'avui no existeix cap compost de coure amb pirazole i fenilfosfonat. El complex **1** seria el primer complex que existeix amb aquests dos lligands simultàniament. Però sí existeixen dos complexos polinuclears amb pirazole i *tert*-butilfosfonat.^{2,3}

Es tracta d'un complex mononuclear de coure(II) hexacoordinat on els lligands són quatre pirazoles monodentades situades en un mateix pla i dos lligands fenilhidrogenfosfonat monodentats en posició trans respecte al pla format per les quatre pirazoles (figura 3.1). Les distàncies i angles d'enllaç més rellevants es troben a la taula 3.1. Les distàncies Cu-O són de 2,366(2) Å i les de Cu-N són 2,013(2) i 2,027(2) Å.

Taula 3.1: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **1**. ('): -x,1-y,-z.

Cu1-O1	2,366(2)	Cu1-N1	2,027(2)	Cu1-N3	2,013(2)
Cu1-O1'	2,366(2)	Cu1-N1'	2,027(2)	Cu1-N3'	2,013(2)
O1-Cu1-N1	94,8(1)	O1-Cu1-N3	89,0(1)	O1-Cu1-O1'	180,0
O1-Cu1-N1'	85,2(1)	O1-Cu1-N3'	91,1(1)	N1-Cu1-N3	91,1(1)
O1'-Cu1-N1	85,2(1)	N1-Cu1-N1'	180,0	N1-Cu1-N3'	88,9(1)
O1'-Cu1-N3	91,1(1)	N1'-Cu1-N3	88,9(1)	N3-Cu1-N3'	180,0
O1'-Cu1-N1'	94,8(1)	O1'-Cu1-N3'	89,0(1)	N1'-Cu1-N3'	91,1(1)

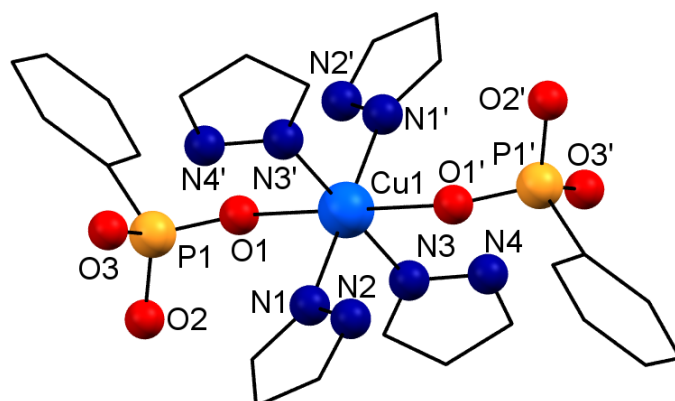


Figura 3.1: Representació estructural del complex **1**. Codi de simetria ('): $-x, 1-y, -z$.

Hi ha ponts d'hidrogen (figura 3.2) a una distància de 2,791 Å entre un nitrogen d'un lligand pirazole i l'oxigen d'un lligand fenilhidrogenfosfonat de la mateixa molècula i també entre els oxigens i hidrògens de fenilhidrogenfosfonats de molècules contigües a una distància de 2,591 Å. Es troben pocs exemples de compostos mononuclears amb fenilhidrogenfosfonat, ja que aquests lligands són més propensos a formar agregats. A la bibliografia només es troben tres exemples amb coure.⁴⁻⁶ Un d'aquests exemples, el *trans*-[Cu(py)₄(C₆H₅PO₃H)₂], és molt semblant al compost **1**: també és un compost octaèdric amb dos grups hidrogenfosfonat però en aquest cas en comptes de molècules de pirazole trobem grups piridina.⁴ Un altre exemple és pentacoordinat i només presenta a l'esfera de coordinació una molècula d'hidrogenfosfonat: les altres posicions de coordinació les completen dues molècules de fenantrolina.⁵ I l'últim exemple també és pentacoordinat amb un únic lligand fenilhidrogenfosfonat, dues molècules d'aigua i un lligand Me₂phen.⁶

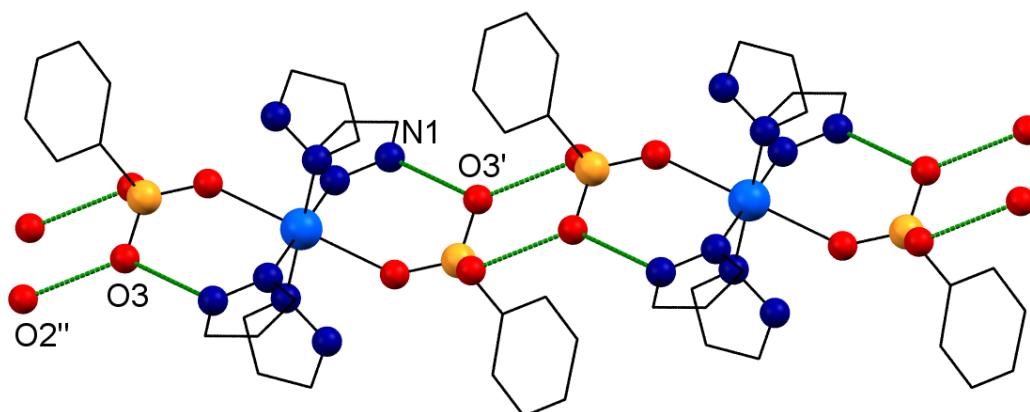


Figura 3.2: Ponts d'hidrogen que forma el complex **1**. Les línies contínues verdes indiquen els ponts d'hidrogen. Codi de simetria: ('): $-x, 1-y, -z$; ("): $1-x, 1-y, -z$.

Taula 3.2: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **1**.

D-H ··· A	Codi de simetria de A	D ··· A (Å)
N4-Ha ··· O3	$[-x, 1-y, -z]$	2,791(3)
O3-Hb ··· O2	$[1-x, 1-y, -z]$	2,591(2)
D = Donador, A = Aceptor		

3.1.2 *trans*-[Cu(C₃H₃N₂Br)₂(C₄H₉PO₃H)₂] (**2**)

Segons la CCDC¹ fins a data d'avui no existeix cap compost de coure amb 4-bromopirazole i R-fosfonats. El complex **2** seria el primer complex que existeix amb aquests dos lligands simultàniament.

Es tracta d'un complex mononuclear plano-quadrat de coure(II) format per dos lligands pirazole i dos lligands *tert*-butilhidrogenfosfonat en configuració *trans* (figura 3.3). Les distàncies i angles d'enllaç més rellevants del complex **2** es troben a la taula 3.3. El grup pirazole està enllaçat al coure a una distància Cu-N de 1,999(2) Å i el *tert*-butilhidrogenfosfonat a una distància Cu-O de 1,912(2) Å.

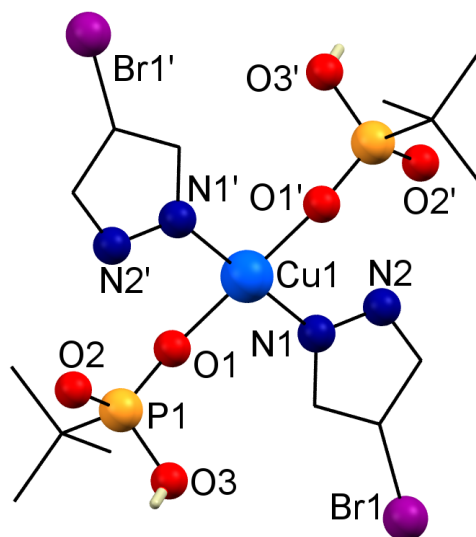


Figura 3.3: Representació estructural del complex **2**. Codi de simetria ('): 2-x,1-y,2-z.

Taula 3.3: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **2**. ('): 2-x,1-y,2-z.

Cu1-O1	1,912(2)	Cu1-N1	2,000(2)
Cu1-O1'	1,912(2)	Cu1-N1'	2,000(2)
O1-Cu1-N1	88,0(1)	O1-Cu1-O1'	180,0
O1-Cu1-N1'	92,0(1)	O1'-Cu1-N1	92,0(1)
N1-Cu1-N1'	180,0	O1'-Cu1-N1'	88,0(1)

Es troben interaccions de pont d'hidrogen (taula 3.4) entre molècules de *tert*-butilhidrogenfosfonat de diferents molècules a distància O...H-O de 1,879 Å, en canvi no es troben interaccions amb els bromurs (figura 3.4). La distància més curta Cu...Br és de 3,261 Å.

Taula 3.4: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **2**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
N2-H90...O4	[2-x,1-y,2-z]	2,711(3)	175
O3-H91...O4	[2-x,1-y,1-z]	2,575(3)	173

D = Donador, A = Acceptor

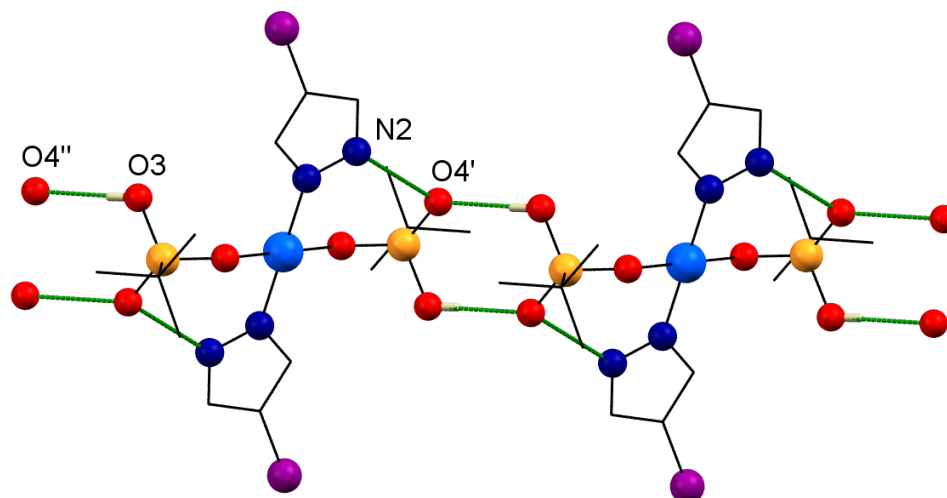


Figura 3.4: Ponts d'hidrogen que forma el complex **2**. Codi de simetria: ('): 2-x,1-y,2-z; ("): 2-x,1-y,1-z.

3.1.3 $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2] \cdot \text{MeOH}$ (**3**)

Segons la CCDC¹ fins a data d'avui no existeix cap compost de manganès amb terpiridina i R-fosfonats. El complex **3** seria el primer complex que existeix amb aquests dos lligands simultàniament.

El compost **3** és un complex neutre de fórmula $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2]$ en el qual l'àtom de manganès és pentacoordinat. La pentacoordinació s'aconsegueix mitjançant un lligand terpiridina quelant a través dels seus tres àtoms de nitrogen donadors i dos *tert*-butilhidrogenfosfonats monocoordinats terminals. L'esquema dels àtoms numerats es troba a la figura 3.5 i els paràmetres d'enllaç més rellevants es recullen a la taula 3.5. Les distàncies d'enllaç Mn-N i els angles N1-Mn-N2 i N2-Mn-N3 són típics per a complexes de $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})$. La distància Mn-N2 (2,235(3) Å) és més curta que les distàncies Mn-N1 o Mn-N3 (2,279(3) i 2,272(3) Å respectivament). La magnitud de l'angle N1-Mn-N3 (143,6(1)°) es veu reduïda respecte al valor teòric de 180° per a una bipiràmide trigonal degut a la rigidesa del lligand terpy. Els angles entre els àtoms del pla equatorial són N2-Mn-O1 116,3(1)°; O1-Mn-O4 110,6(1)° i O4-Mn-N2 133,2(1)°. Les distàncies Mn-O1 i Mn-O4 són 2,014(3) i 1,988(3) Å respectivament. Tenint en compte el paràmetre d'Addison⁷ calculat per a **3**, $\tau = 0,17$, la coordinació al voltant del centre de manganès es descriu millor

com una piràmide de base quadrada distorsionada ($\tau = 0$ per a piràmide de base quadrada, $\tau = 1$ per bipiràmide trigonal). El pla basal, per tant, està format pels àtoms O1, O4, O5 i N2, mentre que l'àtom N1 es troba a la posició axial. L'impediment estèric entre els grup *tert*-butil de dos lligands fosfonat probablement impedeix a aquests d'enllaçar-se als centres de manganès en un mode bidentat. Això provoca la pentacoordinació poc habitual de l'ió Mn(II) en **3**.

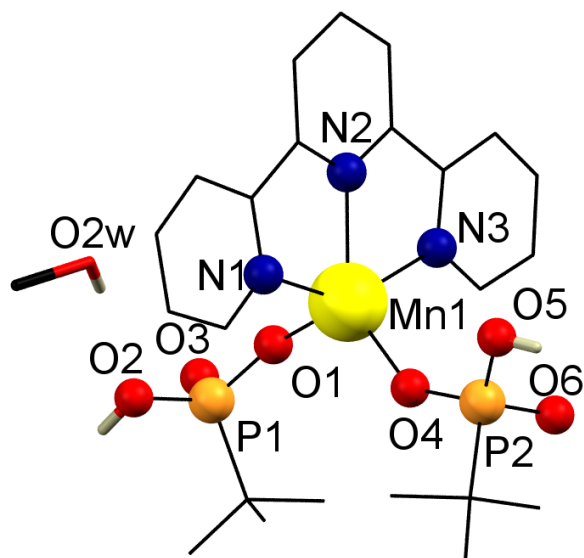


Figura 3.5: Representació estructural del complex **3**.

Taula 3.5: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **3**.

Mn1-O1	2,014(3)	Mn1-O4	1,988(3)	Mn1-N1	2,280(3)
Mn1-N2	2,235(3)	Mn1-N3	2,273(3)	O1-Mn1-O4	110,6(1)
O1-Mn1-N1	100,5(1)	O1-Mn1-N2	116,3(1)	O1-Mn1-N3	98,3(1)
O4-Mn1-N1	100,6(1)	O4-Mn1-N2	133,2(1)	O4-Mn1-N3	101,6(1)
N1-Mn1-N2	72,0(1)	N1-Mn1-N3	143,5(1)	N2-Mn1-N3	71,7(1)

Es troben interaccions de pont d'hidrogen entre molècules de *tert*-butilhidrogenfosfonat de diferents molècules a distàncies O...H-O de 1,941 Å i 1,797 Å, i amb molècules de dissolvent a 2,103 Å (figura 3.6).

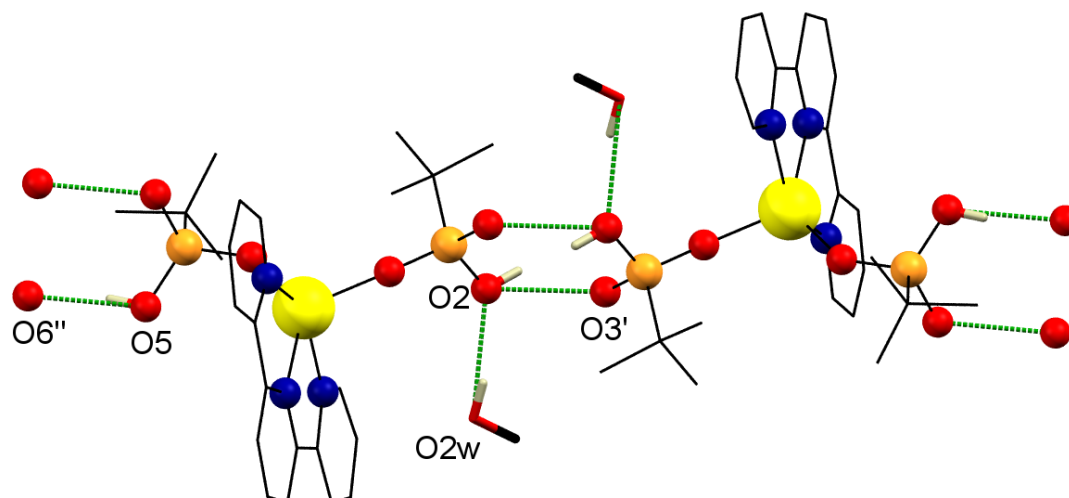


Figura 3.6: Ponts d'hidrogen que forma el complex **3**. Codi de simetria: ('): 2-x,1-y,1-z; ("): 1-x,2-y,-z.

Taula 3.6: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **3**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O2-H2a...O3	[2-x,1-y,1-z]	2,577(4)	134
O2w-H20...O2		2,818(5)	146
O5-H5...O6	[1-x,2-y,-z]	2,555(4)	153

D = Donador, A = Acceptor

3.1.4 [Co(C₆H₅PO₂H)₂(H₂O)₄] (4)

Segons la CCDC¹, fins a data d'avui no existeix cap compost molecular de cobalt amb lligand R-fosfinat. Els compostos publicats són dos compostos cadena.^{8,9} El complex **4** seria, doncs, el primer complex molecular de cobalt amb lligand R-fosfinat.

El compost **4** es mostra a la figura 3.7 i les distàncies i angles d'enllaç més rellevants es presenten a la taula 3.7. Es tracta d'un compost mononuclear de cobalt(II) octaèdric distorsionat on l'esfera de coordinació del cobalt la formen oxigens de dos lligands de fenilfosfinat diferents i quatre molècules d'aigua, dues de les quals es troben en la posició axial.

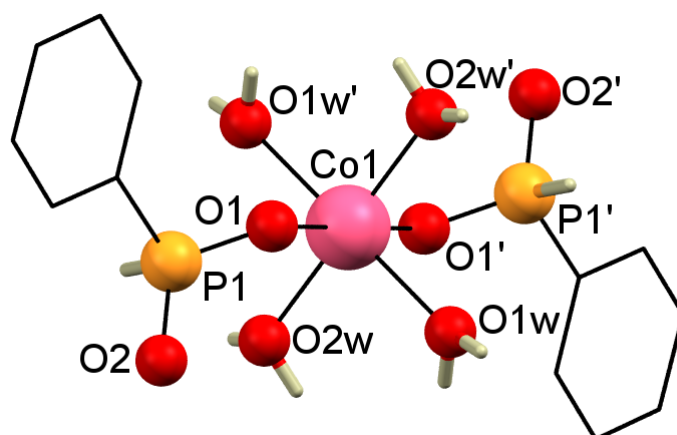


Figura 3.7: Representació estructural del complex **4**. Codi de simetria ('): $-x, 2-y, -z$.

Taula 3.7: Distàncies (Å) i angles ($^{\circ}$) d'enllaç per a **4**. ('): $-x, 2-y, -z$.

Co1-O1	2,062(2)	Co1-O1w	2,175(3)	Co1-O2w	2,074(3)
Co1-O1'	2,062(2)	Co1-O1'w	2,175(3)	Co1-O2w'	2,074(3)
O1-Co1-O1w	93,7(1)	O1-Co1-O2w	88,6(1)	O1-Co1-O1'	180,0
O1-Co1-O1w'	86,3(1)	O1-Co1-O2w'	91,4(1)	O1w-Co1-O2w	87,6(1)
O1'-Co1-O1w	86,3(1)	O1w-Co1-O1w'	180,0	O1w-Co1-O2w'	92,4(1)
O1'-Co1-O2w	91,4(1)	O1w'-Co1-O2w	92,4(1)	O2w-Co1-O2w'	180,0
O1'-Co1-O1w'	93,7(1)	O1'-Co1-O2w'	88,6(1)	O1w'-Co1-O2w'	87,6(1)

Aquesta estructura presenta ponts d'hidrogen que formen una xarxa tridimensional. A la taula 3.8 es troben les distàncies i angles d'enllaç dels ponts d'hidrogen formats al complex **4**, i a la figura 3.8 es representa la xarxa tridimensional formada.

Taula 3.8: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **4**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A($^{\circ}$)
O1w-H1wa...O2	$[-x, 1/2+y, 1/2-z]$	2,896(4)	163
O1w-H1w...O2	$[-x, -1/2+y, 1/2-z]$	2,924(4)	168
O2w-H2wa...O2	$[-x, 1/2+y, 1/2-z]$	2,737(4)	168
O2w-H2w...O1	$[x, 1+y, z]$	2,679(4)	174

D = Donador, A = Acceptor

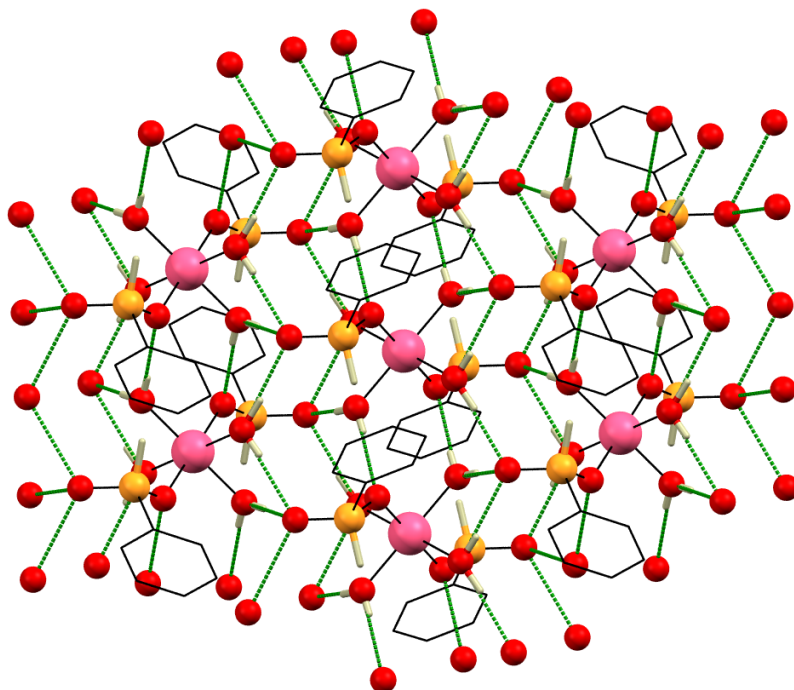


Figura 3.8: Ponts d'hidrogen que forma el complex 4.

Bibliografia

- [1] <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
- [2] V. Chandrasekhar, L. Nagarajan, S. Hossain, K. Gopal, S. Ghosh and S. Verma, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5605–5616.
- [3] V. Chandrasekhar and L. Nagarajan, *Dalton Trans.*, 2009, 6712–6714.
- [4] M. McCann, E. Murphy, C. Cardin and M. Convery, *Polyhedron*, 1992, **11**, 3101–3107.
- [5] R. Clarke, K. Lathan, C. Rix, M. Hobday and J. White, *Cryst. Eng. Comm.*, 2004, **6**, 42–50.
- [6] K. Latham, K. White, K. Szpakolski, C. Rix and J. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 1872–1886.
- [7] A. Addison, T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- [8] M.-J. Liu, D.-K. Cao, B. Liu, Y.-Z. Li, J. Huang and L.-M. Zheng, *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**, 4699–4705.
- [9] P. Betz, A. Bino, J.-L. Du, L. S.-M. Lo and R. C. Thompson, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **170**, 45–51.

4 | COMPOSTOS DE COURE

4.1 Compostos de Cu(II) preparats a partir d'àcid *tert*-butilfosfònic i de di(2-piridil)cetona

S'ha de resaltar que els compostos que es presenten a continuació, **5-8**, són el resultat d'un treball de síntesi sobre els possibles productes polinuclears moleculars formats a partir de sals de coure(II), lligands aniònics derivats de l'àcid *tert*-butilfosfònic i di(2-piridil)cetona (dpk). Segons la bibliografia, només hi ha publicat un producte relacionat fins a la data, el compost mononuclear de coure(II) $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2] \cdot (\text{PhPO}_3\text{H})_2 \cdot (\text{PhPO}_3\text{H}_2)$ on $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ és la forma gem-diol de la di(2-piridil)cetona.¹ Aquest compost es pot preparar per dos mètodes de síntesi diferents: **1**) en metanol, partint de $[\text{Cu}\{\text{py}_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, amb di(2-piridil)cetona (dpk) addicional, i afegint àcid fenilfosfònic o **2**) en etanol, partint de clorur de coure(I) i afegint di(2-piridil)cetona (dpk) i àcid fenilfosfònic. En ambdós casos no s'afegeix medi bàsic. La nostra idea era introduir un medi bàsic a la reacció per tal de generar els derivats mono o dianiònics del gem-diol o el monoanió de la forma hemiacetal de la di(2-piridil)cetona, que actuaríen així de lligand auxiliar per restringir la formació d'estructures esteses, tenint en compte que els àcids R-fosfònics són relativament forts amb un $\text{pK}_a \sim 1-2$.¹ El dissolvent és un altre paràmetre a tenir en compte: en aigua s'afavoreix el derivat gem-diol de la di(2-piridil)cetona (dpk) i, és clar, en alcohols la forma hemiacetal.

4.1.1 $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2] \cdot ({}^t\text{BuPO}_3\text{H})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Estudi estructural

L'esquema de la numeració dels àtoms està dibuixat a la figura 4.1 i els paràmetres d'enllaç més rellevants es troben a la taula 4.1. L'estructura del compost **5** consisteix en el catió centrosimètric aïllat $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2]^{2+}$, anions aïllats de ${}^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ i molècules d'aigua. Cadascun dels dos lligands $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ està enllaçat a l'àtom de coure pels dos àtoms de nitrogen piridílics $[\text{Cu}1-\text{N}1 = 2,023(2) \text{ \AA}$, $\text{Cu}1-\text{N}2 = 2,005(2) \text{ \AA}]$ i un àtom d'oxigen hidroxílic $[\text{Cu}1-\text{O}1 = 2,370(1) \text{ \AA}]$ per a formar una geometria trans-coordinada octaèdrica axialment elongada al voltant de l'àtom de Cu1 central.

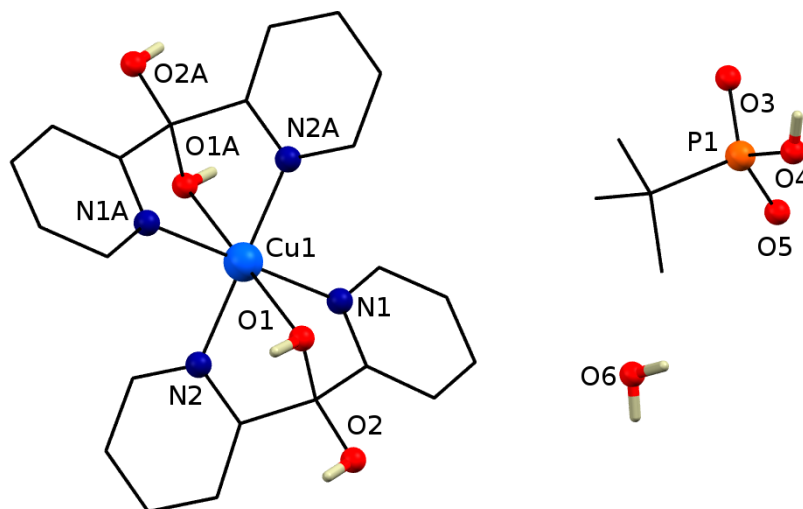


Figura 4.1: Dibuix de **5** mostrant l'esquema de numeració atòmica. Codi de simetria: A: 2-x,-y,-z.

Taula 4.1: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **5**.

Cu1-O1	2,370(1)	Cu1-N2	2,005(2)
Cu1-N1	2,023(2)	P1-O4	1,579(2)
P1-O2	1,510(1)	P1-O5	1,517(1)
P1-C12	1,822(2)	O1-C6	1,417(2)
O1-Cu1-N2	76,8(1)	C1-Cu-N1	74,4(1)
O1-Cu1-O1A	180,0(1)	N2-Cu1-N1	85,4(1)
N2-Cu1-N2A	180,0(1)	N1-Cu1-N1A	180,0(1)

Els ponts d'hidrogen del tipus O–H···O generen un sistema 2D supramolecular al llarg de [0 1 0] i [1 0 1] (taula 4.2, figura 4.2).

Taula 4.2: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **5**.

D–H···A	Codi de simetria de A	D···A(Å)	D–H···A(°)
O6–H90···O4	[1/2-x,1/2+y,1/2-z]	2,895(2)	176
O6–H91···O3	[x,1+y,z]	2,800(2)	170
O4–H92···O5	[1/2-x,-1/2+y,1/2-z]	2,540(2)	176
O1–H93···O3	[1+x,y,z]	2,597(2)	178
O2–H94···O5	[1+x,y,z]	2,663(2)	179

^aD = Donador, A = Acceptor

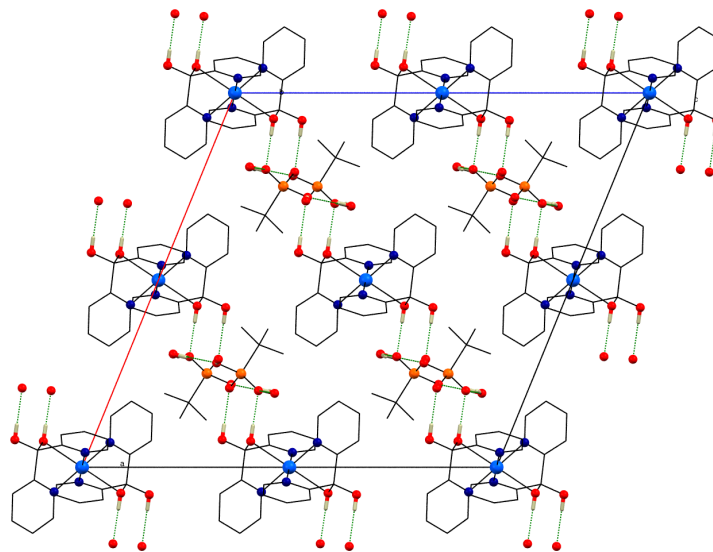


Figura 4.2: Els punts d'hidrogen que forma el complex **5**.

4.1.2 $[\text{Cu}_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}\}(\mu\text{-}^t\text{BuPO}_3\text{H})(\mu\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Estudi estructural

L'esquema de la numeració dels àtoms està dibuixat a la figura 4.3 i els paràmetres d'enllaç més rellevants es troben a la taula 4.3.

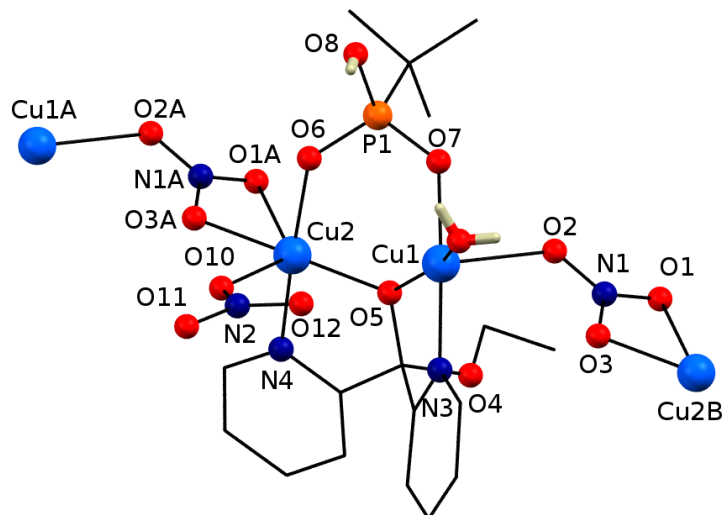


Figura 4.3: Vista perspectiva de la subunitat dinuclear de **6** mostrant l'esquema de numeració. Codis de simetria: (A) $x+1,y,z$; (B) $x-1,y,z$.

La unitat asimètrica de **6** conté dos centres de coure(II), que estan enllaçats per dos ponts O,O'-^tBuPO₃H⁻ i dos lligands pont N,N',O-(py)₂C(OCH₂CH₃)O⁻ (modes de coordinació [2.110] i [2.2011] segons la notació de Harris, respectivament).^{2,3} Un grup O,O'-nitrat pont [2.110] connecta les subunitats dinuclears per a formar un sistema polimèric 1D. A més d'un grup nitrat terminal enllaçat a Cu2 i un lligand aigua enllaçat a Cu1 hi ha una molécula d'aigua de cristal·lització.

Taula 4.3: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **6**.

Cu1-O7	1,911(2)	Cu1-O5	1,955(2)	O7-Cu1-N3	95,15(9)
Cu1-N3	1,975(3)	Cu1-O9	1,982(2)	O6-Cu2-O5	96,47(9)
Cu1-O2	2,348(3)	Cu2-O6	1,929(2)	O7-Cu1-N3	177,2(1)
Cu2-O5	1,942(2)	Cu2-N4	1,972(3)	O6-Cu2-N4	172,1(1)
Cu2-O3	1,985(2)	Cu2-O10	2,356(2)	O5-Cu1-N3	82,1(1)
O5-Cu2-N4	82,8(1)	O7-Cu1-O9	89,5(1)	O6-Cu2-O3	85,5(1)
O5-Cu1-O9	160,0(1)	O5-Cu2-O3	175,9(1)	N3-Cu1-O9	92,8(1)
N4Cu2-O3	94,7(1)	O7-Cu1-O2	80,4(1)	O6-Cu2-O10	92,2(1)
O5-Cu1-O2	94,3(1)	O5-Cu2-O10	105,6(1)	O2-Cu1-N3	100,5(1)
O10-Cu2-N4	95,6(1)	O2-Cu1-O9	105,7(1)	O10-Cu2-O3	77,9(1)
Cu1-O5-Cu2	119,8(1)				

Els dos centres de coure presenten un cromòfor CuO₄N pentacoordinat amb una geometria de piràmide de base quadrada (pbq) distorsionada (valors de τ : 0,285 i 0,063 per Cu1 i Cu2, respectivament. $\tau = 0$ per geometria pbq ideal i $\tau = 1$ per geometria bipiramide trigonal ideal).⁴ Les posicions basals del poliedre amb centre Cu1 estan ocupades per N3 i O5 de l'aniò bis(2-piridil)etoxietanolat, i O9 del lligand aigua [les distàncies d'enllaç Cu1-N/O es troben a l'interval entre 1,911(2) i 1,982(2) Å]. La posició apical l'ocupa O2 del grup nitrat pont [Cu1-O2 = 2,348(3) Å]. Les posicions basals del poliedre de Cu2 estan ocupades per N4 i O5 de l'aniò hemiacetal derivat, O6 del lligand pont *tert*-butilhidrogenfosfonat i O3A [A: 1+x,y,z] del grup nitrat pont [les distàncies d'enllaç Cu2-N/O es troben a l'interval entre 1,929(2) i 1,972(2) Å]. La posició apical l'ocupa O10 del grup nitrat terminal [Cu2-O10 = 2,356(2) Å]. Els centres de coure estan desplaçats 0,141 i 0,078 Å (per a Cu1 i Cu2, respectivament) dels seus plans basals CuO₃N. El pla basal CuO₃N forma un angle diedre de 54,2°. L'àtom O5 del lligand pont bis(2-piridil)etoxietanolat actua de pont comú, amb angle d'enllaç Cu-O-Cu de 119,8(1)°. El grup O,O'-nitrat pont enllaça les subunitats

dinuclears per formar cadenes de poliedres al llarg de l'eix *a* de la cel·la unitat triclínic (figura 4.4).

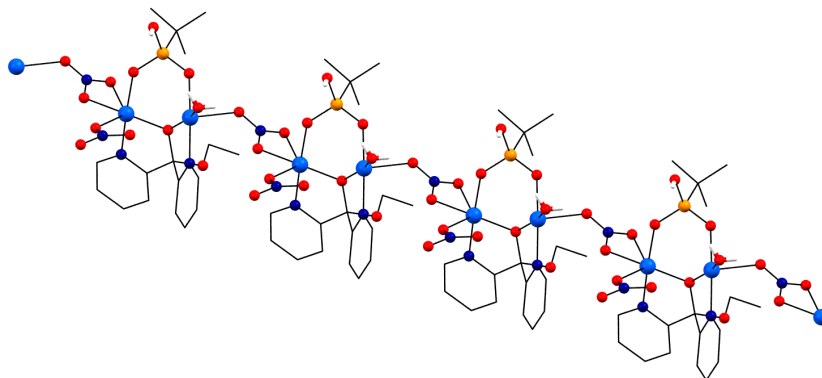


Figura 4.4: Vista de la secció polimèrica de la cadena de **6** orientada al llarg de l'eix *a* de la cel·la unitat.

Les distàncies intracadena $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ i $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2B}$ [B: 1-x,y,z] són de 3,372(1) i 5,133(1) Å, respectivament. La separació intercadena $\text{Cu}\cdots\text{Cu}'$ més curta és de 7,037(2) Å. Els ponts d'hidrogen intra i inter-cadena del tipus $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ formen un sistema supramolecular 1D al llarg de l'eix *a* (figura 4.5, taula 4.4).

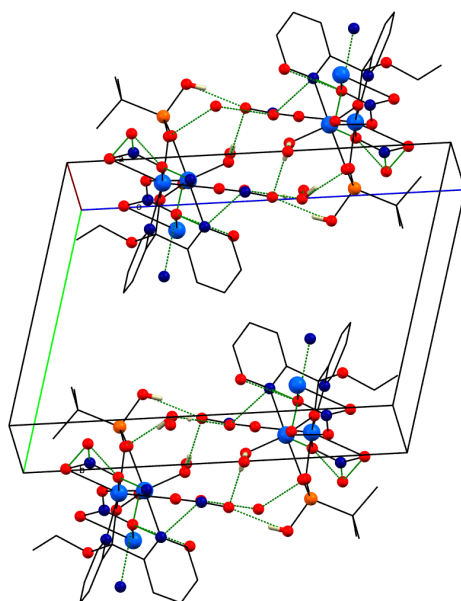


Figura 4.5: Els ponts d'hidrogen que forma el complex **6**.

Taula 4.4: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **6**.

D–H···A	Codi de simetria de A	D···A(Å)	D–H···A(°)
O9–H90···O13		2,612(4)	178
O9–H91···O11	[x,1+y,z]	2,840(4)	162
O13–H92···O12	[2-x,-y,1-z]	2,916(4)	169
O13–H93···O6	[1-x,-y,1-z]	2,800(4)	163
O8–H94···O11	[2-x,-y,1-z]	2,649(4)	165

^aD = Donador, A = Acceptor

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient pel complex **6** és de $0,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per unitat dinuclear (figura 4.6). Aquest valor és lleugerament inferior de l'esperat per a dos spins $S = 1/2$ desacoblats ($0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). $\chi_M T$ decreix ràpidament en refredar, arribant a un plateau diamagnètic per sota d'aproximadament de 25 K indicant un acoblament antiferromagnètic fort.

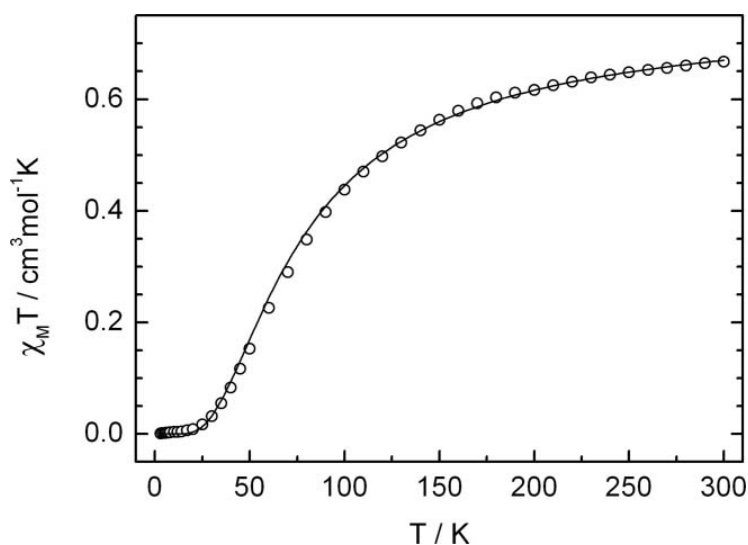


Figura 4.6: Gràfic $\chi_M T$ vs. T del complex **6** a l'interval de temperatures 2-300 K. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

Com es mostra a la figura 4.3, l'estructura de **6** pot ser descrita com a unitats dinuclears de coure(II) enllaçades a través dels lligands pont $[2.110] \text{ } ^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ i $[2.2011] (\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{O}^-$. Aquestes unitats dinuclears es connecten més enllà per nitrats

pont [2.110], per donar un compost monodimensional. El sistema pot ser tractat com una cadena alternada d'àtoms de coure(II). En aquest cas, hi ha dues constants d'acoblament diferents a considerar al llarg de la cadena, J_1 i J_2 , que corresponen als ponts [2.110]-^tBuPO₃H⁻/[2.2011]-(py)₂C(OCH₂CH₃)O⁻ i [2.110]-nitrat, respectivament. Tenint en compte que la posició apical en el poliedre pbq distorsionat de Cu1 està ocupada per O2 del pont nitrat amb una distància Cu1–O2 de 2,348(3) Å (veure descripció de l'estructura de **6** i figures 4.3 i 4.4), el valor de J_2 hauria de ser feble. Com una aproximació de les constants d'acoblament J , un ajust basat en les interaccions de la figura 4.7 es va realitzar per mitjà del programa informàtic CLUMAG⁵ utilitzant el següent Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J_1 (\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_7\hat{S}_8 + \hat{S}_9\hat{S}_{10} + \hat{S}_{11}\hat{S}_{12}) \\ -J_2 (\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_6\hat{S}_7 + \hat{S}_8\hat{S}_9 + \hat{S}_{10}\hat{S}_{11} + \hat{S}_{11}\hat{S}_1)$$

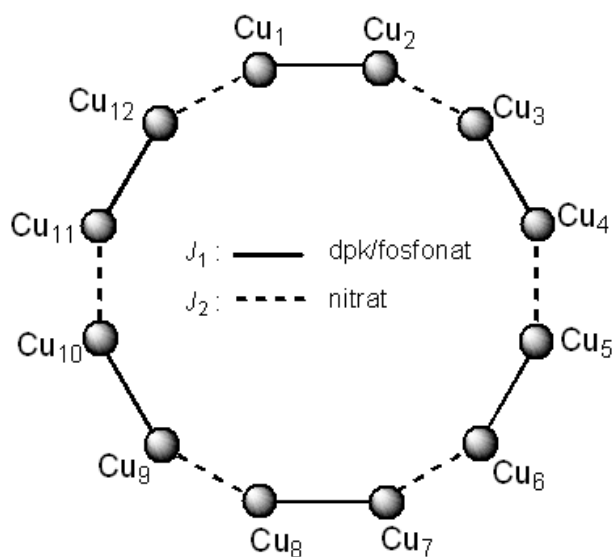


Figura 4.7: Aproximació dodecanuclear per ajustar la cadena alterna **6**.

Els millors paràmetres d'ajust van ser $J_1 = -98,02 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -10,7 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2,05$. Tenint en compte el valor relativament baix de J_2 , podem considerar que l'acoblament magnètic de **6** està dominat principalment per l'interacció més forta J_1 , que redueix el sistema a unitats dinuclears magnèticament aïllades dins del compost. Per provar aquesta

possibilitat, les dades magnètiques experimentals s'ajusten una segona vegada amb l'expressió de Bleaney-Bowers⁶ (equació 1.7 de la pàgina 15).

En aquest cas considerem que al compost **6** l'acoblament antiferromagnètic fort es propaga a través del pont doble $[2.110]\text{-}^t\text{BuPO}_3^-/[2.2011]\text{-(py)}_2\text{C(OCH}_2\text{CH}_3\text{)O}^-$. Tenint això en compte, els millors paràmetres d'ajust són $J = -94,0 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,02$ i $R = 1,25 \cdot 10^{-6}$.

4.1.3 $[\text{Cu}_4\{(\text{py})_2\text{C(OCH}_3\text{)O}\}_2(^t\text{BuPO}_3\text{H})_2(^t\text{BuPO}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **7** juntament amb la numeració dels àtoms es troba a la figura 4.8. Els paràmetres d'enllaç rellevants es troben a la taula 4.5.

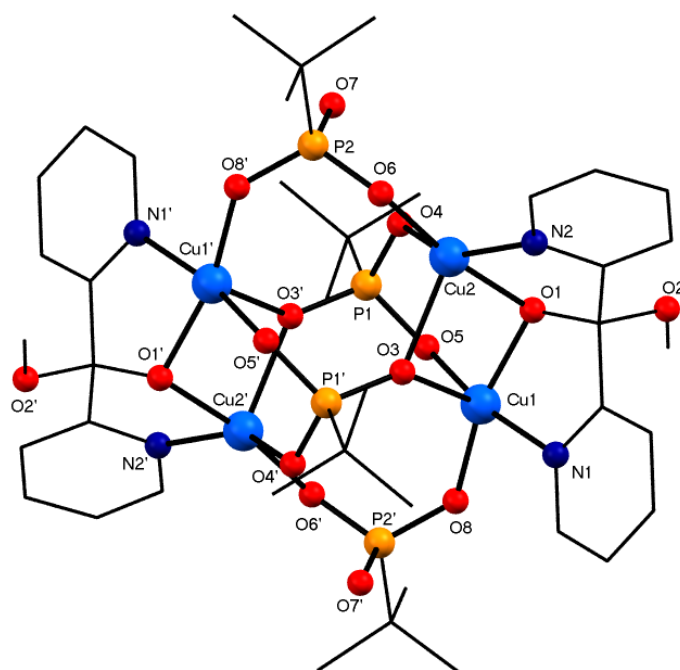


Figura 4.8: Vista perspectiva de **7** mostrant la numeració dels àtoms. Codi de simetria: (') $-x,-y,2-z$. S'han omès els àtoms d'hidrogen.

El complex centrosimètric $[\text{Cu}_4\{(\text{py})_2\text{C(OCH}_3\text{)O}\}_2(^t\text{BuPO}_3\text{H}_{0,5})_4]$ cristal·litza amb dues molècules d'aigua de xarxa per unitat tetranuclear. Els dos centres de coure de cada unitat asimètrica presenten un cromòfor CuO_4N pentacoordinat amb una simetria pbq

Taula 4.5: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **7**.

Cu1-O5	1,915(3)	Cu1-O8	1,938(4)	O5-Cu1-O1	91,7(2)
Cu1-N1	1,981(4)	Cu1-O1	1,980(3)	O6-Cu2-O3	104,8(2)
Cu1-O3	2,313(4)	Cu2-O6	1,930(4)	O8-Cu1-O1	165,0(2)
Cu2-O1	1,970(3)	Cu2-N2	2,020(4)	O6-Cu2-O1	170,7(2)
Cu2-O4	2,008(3)	Cu2-O3	2,160(3)	N1-Cu1-O1	82,2(2)
O5-Cu1-O8	91,3(2)	O6-Cu2-O4	92,3(2)	O1-Cu2-O4	91,4(2)
O5-Cu1-N1	168,3(2)	O6-Cu2-N2	148,4(2)	O5-Cu1-O3	97,3(1)
O8-Cu1-N1	92,2(2)	O1-Cu2-N2	81,5(2)	O6-Cu2-N2	90,9(2)
O8-Cu1-O3	115,1(2)	O3-Cu2-O1	83,1(1)	O6-Cu1-O1	170,7(2)
O3-Cu1-N1	91,3(2)	O3-Cu2-N2	110,1(2)	O3-Cu2-O4	99,4(1)
Cu1-O1-Cu2	102,6(2)	Cu1-O3-Cu2	87,0(1)		

distorsionada (valors de τ : 0,055 i 0,371 per Cu1 i Cu2, respectivament).⁴ Les posicions basals de Cu1 estan ocupades per N1 i O1 del lligand bis(2-piridil)etoximetanolat, O5 i O8 de dos grups *tert*-butilfosfonat [les distàncies d'enllaç Cu1–N/O es troben a l'interval 1,915(3) i 1,981(4) Å]. La posició apical l'ocupa O3 de l'aníó ^tBuPO₃²⁻ [Cu1–O3 = 2,313(4) Å]. Les posicions basals del poliedre de Cu2 estan ocupades per N2 i O1 del lligand bis(2-piridil)etoximetanolat, O4 i O6 de dos grups *tert*-butilfosfonat [les distàncies d'enllaç Cu2–N/O es troben a l'interval 1,930(4) i 2,020(4) Å]. La posició apical la ocupa O3 del grup (^tBuPO₃)²⁻ [Cu2–O3 = 2,160(3) Å]. Els centres de coure estan desplaçats 0,170 i 0,265 Å per Cu1 i Cu2, respectivament, dels seus plans basals CuO₃N. Els plans basals CuO₃N formen un angle diedre de 59,5°. Com a conseqüència del centre d'inversió, els centres de coure de la unitat Cu₄ són coplanars, amb distàncies Cu1...Cu2 i Cu1...Cu2' [': -x,-y,2-z] de 3,082(1) i 4,161(1) Å, respectivament. O1 i O3 fan de pont entre els dos centres de coure, amb angles d'enllaç de 102,6(2) i 87,0(1)°, respectivament. Els dos lligands *tert*-butilfosfonat es comporten de maneres diferents. L'aníó ^tBuPO₃²⁻ s'enllaça a 4 centres de coure amb mode de coordinació [4.211]: via O3' a Cu1' i Cu2', via O4 a Cu2 i via O5 a Cu1. L'aníó protonat ^tBuPO₃H⁻ actua amb mode de coordinació [2.110] i està coordinat a Cu2 per O6 i a Cu1' per O8'. El lligand (py)₂C(OCH₃)O⁻ actua com a bis-quelant amb mode de coordinació [2.2011] per unir els centres de Cu1 i Cu2. Els dos darrers lligands actuen com a ponts perifèrics per formar els vèrtex del rectangle Cu₄, mentre que els anions [4.211] ^tBuPO₃²⁻ estan situats a sobre i a sota del pla dels 4 centres de coure. Es formen ponts d'hidrogen del tipus O–H...O amb O7 i O9 com a donadors

i O4 o O5 com a acceptors, respectivament (taula 4.6).

Taula 4.6: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **7**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O7-H7...O4		2,549(6)	158
O9-H92...O5		2,836(6)	161

^aD = Donador, A = Acceptor

Estudi magnètic

El producte $\chi_M T$ vs. T a l'interval 2-300 K de **7** està representat a la figura 4.9. A temperatura ambient, el valor de $\chi_M T$ és de $1,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, semblant al valor esperat per a quatre spins $S = 1/2$ desacoblats (amb $g = 2,08$).

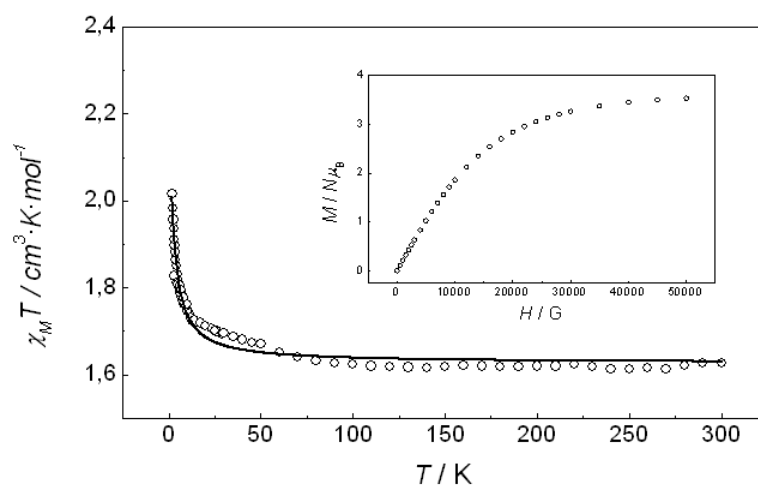


Figura 4.9: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **7**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

El valor de $\chi_M T$ augmenta lleugerament quan disminueix la temperatura i assoleix el valor màxim de $2,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2K, indicant acoblament ferromagnètic.

L'estructura de **7** consisteix en quatre ions de coure(II) enllaçats a través d'un anió ${}^t\text{BuPO}_3^{2-}$ en el mode de coordinació [4.211], un anió ${}^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ en mode de coordinació [2.110] i un lligand $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCCH}_3)\text{O}^-$ bisquelant en mode de coordinació [2.2011] donant un compost tetranuclear (veure discussió de l'estructura i la figura 4.8). Tenint en compte

la geometria del compost, per tal d'ajustar les dades magnètiques experimentals es va utilitzar l'equació 1.11 de la pàgina 18.

Els millors paràmetres d'ajust trobats són: $J_1 = 2,3 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0,16 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,08$ i $R = 1,6 \cdot 10^{-4}$. La dependència amb el camp de la magnetització (0-5 T) mesurada a 2 K (inset figura 4.9) suggereix que la magnetització tendeix a 3,5 electrons, que és inferior al valor esperat per als quatre ions de Cu(II) acobalts ferromagnèticament ($S = 1/2$ i $g = 2,05$) degut possiblement a la presència de la interacció antiferromagnètica, J_2 . El valor de J_1 positiu és degut a que l'angle promig Cu-O-Cu és inferior a 97° .⁷⁻⁹

4.1.4 $\text{Na}[\text{Cu}_6\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_3(\mu_3\text{-}^t\text{BuPO}_3)_3(\text{NO}_3)_3(\mu_6\text{-NO}_3)]$ (8)

Estudi estructural

El complex **8** cristal·litza en el grup espacial $\text{P}\bar{1}$ amb quatre contraions Na^+ i dues unitats discretes anióniques $[\text{Cu}_6\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_3(\mu_3\text{-}^t\text{BuPO}_3)_3(\text{NO}_3)_3(\mu_6\text{-NO}_3)]^-$.

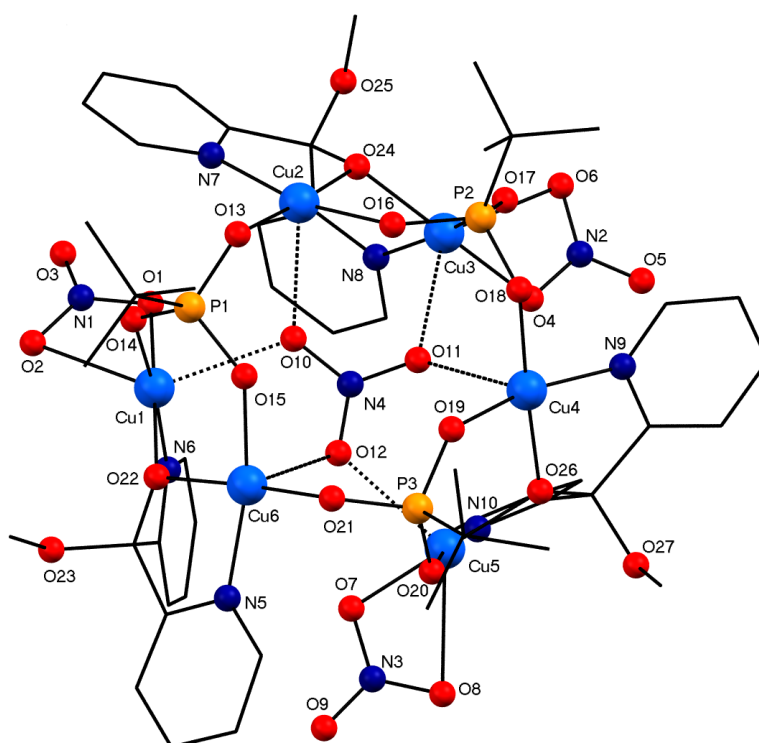


Figura 4.10: Vista perspectiva de **8** mostrant la numeració dels àtoms. Els àtoms de Na i H s'han omès.

Com que les dues unitats cristal·logràficament independents tenen geometria semblant, la descripció es restringirà a la unitat discreta amb el centres de coure Cu1-Cu6, com es mostra a la figura 4.10. A la taula 4.7 s'hi troba una relació de distàncies i angles d'enllaç.

Taula 4.7: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **8**.

Cu1-O14	1,912(4)	Cu2-O13	1,926(3)	O14-Cu1-O22	90,8(2)
Cu1-N6	1,959(5)	Cu2-O16	1,931(3)	O13-Cu2-O16	89,7(1)
Cu1-O22	1,956(3)	Cu2-O24	1,940(4)	O14-Cu1-N6	171,6(2)
Cu1-O1	1,986(4)	Cu2-N7	1,972(4)	O13-Cu2-N7	94,2(2)
Cu3-O17	1,893(3)	Cu4-O18	1,927(4)	O22-Cu1-N6	81,8(2)
Cu3-N8	1,959(4)	Cu4-O26	1,936(4)	O16-Cu2-N7	166,8(2)
Cu3-O24	1,959(4)	Cu4-O19	1,936(4)	O14-Cu1-O1	93,7(2)
Cu3-O4	2,004(4)	Cu4-N9	1,985(5)	O24-Cu2-N7	82,8(14)
Cu5-O20	1,931(3)	Cu6-O21	1,910(3)	O22-Cu1-O1	175,2(2)
Cu5-N10	1,987(4)	Cu6-O22	1,932(3)	O13-Cu2-O24	170,7(2)
Cu5-O26	1,956(4)	Cu6-O15	1,934(4)	O1-Cu1-N6	93,5(2)
Cu5-O7	1,984(4)	Cu6-N5	1,989(4)	O16-Cu2-O24	92,9(2)
Cu1...Cu6	3,299(1)	Cu1...Cu2	4,160(1)	Cu2...Cu3	3,279(1)
Cu4...Cu5	3,302(1)	Cu5...Cu6	4,117(1)	Cu3...Cu4	4,043(1)
O17-Cu3-O24	92,5(2)	O18-Cu4-O19	89,2(2)	O17-Cu3-N8	174,3(2)
O24-Cu3-N8	82,4(2)	O19-Cu4-N9	165,2(2)	O18-Cu4-N9	95,3(2)
O17-Cu3-O4	91,9(2)	O26-Cu4-N9	82,5(2)	O26-Cu5-O7	175,6(2)
O24-Cu3-O4	174,4(1)	O18-Cu4-O26	177,0(2)	O21-Cu6-O15	89,1(1)
O4-Cu3-N8	93,0(2)	O26-Cu4-O19	92,5(2)	O7-Cu5-N10	93,9(2)
O20-Cu5-O26	90,7(2)	O21-Cu6-O22	175,7(2)	O22-Cu6-O15	92,7(1)
O20-Cu5-N10	170,3(2)	O21-Cu6-N5	94,8(2)	Cu1-O22-Cu6	116,1(2)
O26-Cu5-N10	81,8(2)	O15-Cu6-N5	166,7(2)	Cu2-O24-Cu3	114,5(2)
O20-Cu5-O7	93,4(2)	O22-Cu6-N5	82,5(2)	Cu4-O26-Cu5	116,1(2)

El clúster consisteix en un anell de sis centres de Cu(II) amb una disposició no plana en forma de cadira, amb distàncies intra-anell Cu...Cu en l'interval 3,279(1)-4,160(1) Å i angles intra-anell que varien entre 86,4 i 101,2°. Els 6 centres de coure són pentacoordinats, mostrant geometries pbq distorsionades per als seus cromòfors CuO₄N [valors de τ : 0,001-0,197]. Les posicions basals de Cu1, Cu3 i Cu5 estan ocupades per un N-piridil i un O pont del lligand bis(2-piridil)etoximetanolat, un O de l'anió *tert*-butilfosfonat i un O del lligand terminal nitrat, mentre que als plans basals CuO₃N de Cu2, Cu4 i Cu6, l'O del grup nitrat terminal es substitueix per un O d'un segon anió *tert*-butilfosfonat. Les distàncies d'enllaç basals Cu-N/O varien entre 1,910(3) i 2,003(4) Å. La màxima desviació dels centres de coure del seu pla basal CuO₃N és de 0,110 Å.

Les posicions apicals dels sis poliedres de coordinació estan ocupats per tres àtoms d'oxigen d'una molècula μ_6 -nitrat central, actuant així amb mode de coordinació [6.222] amb distàncies d'enllaç "semi"coordinants entre 2,454 i 2,576 Å. El mode de coordinació [6.222] de l'ió nitrat és poc comú. Quan es va publicar aquesta estructura¹⁰ només es va trobar en un altre complex que tingués el nitrat amb aquest mode de coordinació: un clúster de Co(II) amb distàncies Co–O(μ_6 -nitrat) en l'interval 2,11-2,275 Å.¹¹ Posteriorment s'han publicat dos compostos més amb lligand μ_6 -nitrat: un complex de Cu-Dy¹² i un complex de Ni.¹³

Els tres anions $(py)_2C(OCH_3)O^-$ actuen amb mode de coordinació [2.2011] amb angles d'enllaç Cu1–O22–Cu6, Cu2–O24–Cu3 i Cu4–O26–Cu5 de 116,1(2), 114,5(2) i 116,1(2)°, respectivament, i una distància mitjana Cu···Cu de 3,293 Å. Els tres anions *tert*-butilfosfonat estan enllaçats amb mode de coordinació [3.111]: el primer enllaça Cu1, Cu2 i Cu6, el segon conecta Cu2, Cu3 i Cu4, mentre que el tercer està coordinat a Cu4, Cu5 i Cu6.

Estudi magnètic

El compost **8** mostra un valor de $\chi_M T$ de 2,27 cm³·K·mol⁻¹ a 250 K per a la unitat hexanuclear (figura 4.11), proper al valor esperat per a sis ions $S = 1/2$ desacoblats amb $g = 2,0$ (2,25 cm³·K·mol⁻¹). En refredar, $\chi_M T$ disminueix fins a un valor de 0,37 cm³·K·mol⁻¹ a 2 K.

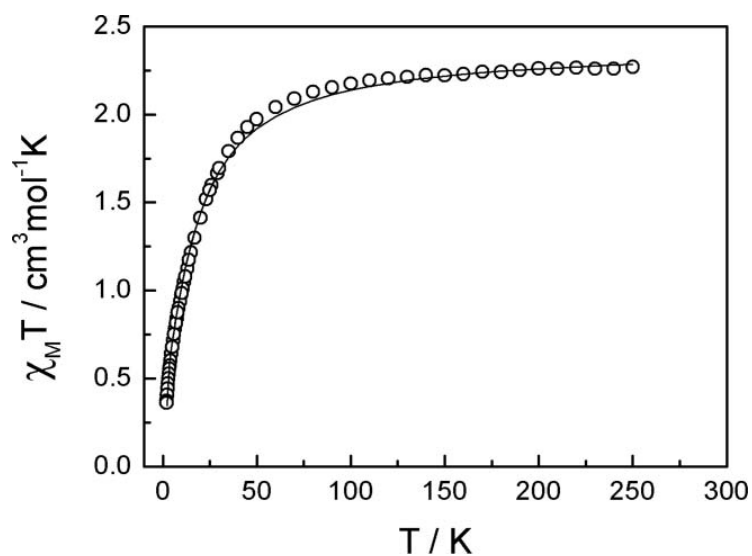


Figura 4.11: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **8**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

Tenint en compte la disposició hexagonal distorsionada dels àtoms de Cu(II) al compost (figura 4.10) i les posicions axials de coordinació dels poliedres pbq dels àtoms de coure ocupades pels tres oxígens del grup central μ_6 -nitrato amb distàncies d'enllaç llargues Cu–O (variant de 2,454 a 2,576 Å), el camí de bescanvi a través dels ponts \cdots O–N–O \cdots pot ser negligit. Així podem contar nou camins de bescanvi al compost **8** que es poden agrupar en tres grups diferents J_1 , J_2 i J_3 , com s'indica a la figura 4.12 on J_1 correspon al doble pont oxo del conjunt derivat de la dpk/anió fosfonat (ex.: Cu2 \cdots Cu3), J_2 correspon a un anió fosfonat (ex.: Cu2 \cdots Cu1 via O13–P1–O14) i J_3 correspon a un altre anió fosfonat (ex.: Cu2 \cdots Cu6 via O13–P1–O15).

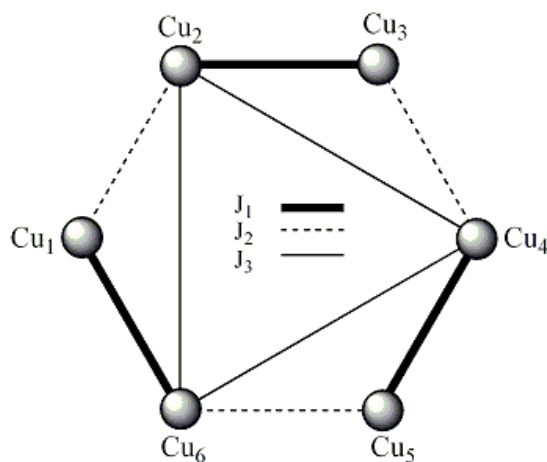


Figura 4.12: Diferents paràmetres d'acoblament de **8**.

Com a conseqüència, l'ajust amb l'esquema indicat es va realitzar per mitjà del programa informàtic CLUMAG⁵ utilitzant el següent Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J_1 (\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_6\hat{S}_1) - J_2 (\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_5\hat{S}_6) - J_3 (\hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_6 + \hat{S}_4\hat{S}_6)$$

on la numeració dels spins segueix la numeració dels àtoms de coure de la figura 4.10. El millor ajust s'obté amb els paràmetres $J_1 = -8,50 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -10,23 \text{ cm}^{-1}$ i $J_3 = -12,07 \text{ cm}^{-1}$ amb $g = 2,06$.

4.2 Compostos mono- i polinuclears de Cu(II) i àcid fosfonoacètic

La utilització d'una varietat de lligands bloquejadors o quelants juntament amb l'àcid fosfonoacètic ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) permet formar complexos moleculars que contenen les tres possibles formes aniòniques de l'àcid. La forma monoaniònica ($\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}^-$) la trobem al complex **9**, la dianiònica ($\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{2-}$) la trobem als complexos dinuclears **10** i **11** i als mononuclears **14** i **15** i la forma trianiònica ($\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{3-}$) la trobem als complexos tetranuclears **12** i **13**. Cal mencionar que en la forma monoaniònica es desprotona primer la part del fosfonat del lligand abans que el carboxilat, ja que segons la bibliografia¹⁴ el grup fosfònic és més àcid ($\text{p}K_a < 2$) que el grup carboxilat ($\text{p}K_a$ de 2,85).

Els complexos **9** i **10**, que deriven tots dos de la di(2-piridil)cetona (dpk), es sintetitzen amb una relació molar coure:àcid de 1:1 però l'estequiometria final del compost és diferent (1:2 per a **9** i 1:1 per a **10**); la principal diferència en la síntesi dels dos compostos és el dissolvent: en el primer s'utilitza aigua i en el segon una mescla metanol/aigua. Això provoca la formació del derivat gem-diol de la di(2-piridil)cetona en **9** (que tendeix a formar compostos mononuclears)^{2,15,16} i el derivat hemiacetal a **10**. A la resta de compostos l'estequeometria inicial de la reacció és la mateixa que la del compost format.

4.2.1 $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2] \cdot (\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (**9**)

Estudi estructural

L'esquema de la numeració atòmica es troba a la figura 4.13 i els paràmetres d'enllaç rellevants a la taula 4.8. L'estructura del compost **9** consisteix en un complex catiònic centrosimètric aïllat $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2]^{2+}$ i anions $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}^-$ aïllats (figura 4.13). Cadascun dels dos lligands $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ està enllaçat a l'àtom de coure pels dos àtoms de nitrogen piridílics [$\text{Cu1}-\text{N1} = 2,008(4)$ Å, $\text{Cu1}-\text{N2} = 1,987(3)$ Å] i un àtom d'oxigen hidroxílic [$\text{Cu1}-\text{O1} = 2,446(3)$ Å] per formar una geometria octaèdrica axialment elongada al voltant del centre de Cu1.

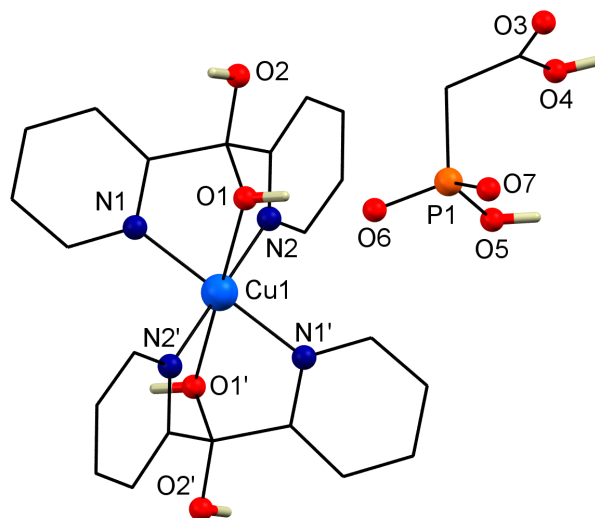


Figura 4.13: Estructura i numeració atòmica del complex **9**. Codi de simetria ('): 1-x,1-y,-z.

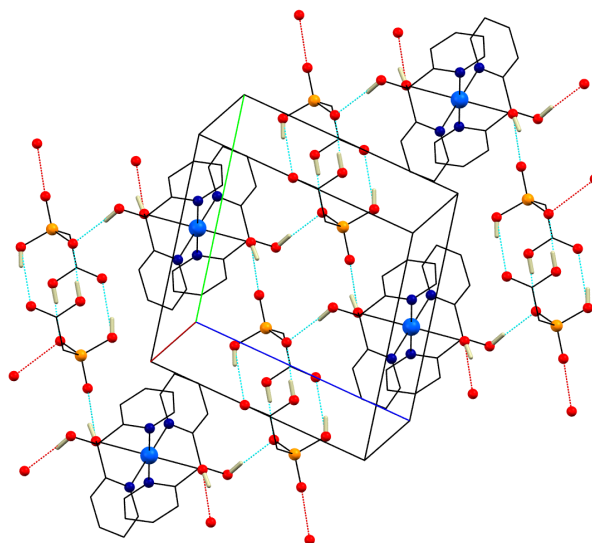
Taula 4.8: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **9**.

Cu1-O1	2,446(3)	Cu1-N2	1,987(3)
Cu1-N1	2,008(4)	P1-O5	1,586(4)
P1-O6	1,489(4)	P1-O7	1,515(4)
N1-Cu1-N1'	92,0(2)	O1-Cu1-N1'	107,7(1)
O1-Cu1-N2'	104,0(1)		
Operació de simetria ('): 1-x,1-y,-z			

Els ponts d'hidrogen del tipus O–H···O involucrant l'hidroxil no coordinat dels lligands $(py)_2C(OH)_2$ i les entitats carboxilat i fosfonat generen un sistema supramolecular 2D extès al llarg dels eixos *b* i *c* de la cel·la unitat triclínic (taula 4.9, figura 4.14).

Taula 4.9: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **9**.

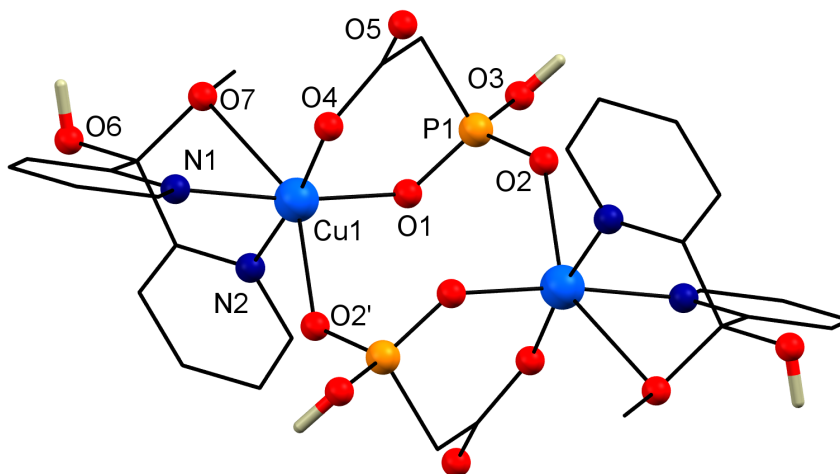
D–H···A	Codi de simetria de A	D···A(Å)	D–H···A(°)
O1–H31···O6		2,559(6)	164(3)
O5–H35···O3	[1-x,-y,1-z]	2,723(6)	163(4)
O4–H34···O7	[1-x,-y,1-z]	2,558(6)	176(3)
O2–H32···O7	[1-x,1-y,1-z]	2,670(5)	163(3)
^a D = Donador, A = Aceptor			

Figura 4.14: Els punts d'hidrogen del complex **9**.

4.2.2 $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}\}_2]$ (**10**)

Estudi estructural

L'esquema de numeració de **10** es troba a la figura 4.15 i els paràmetres d'enllaç es recullen a la taula 4.10.

Figura 4.15: Estructura i numeració atòmica del compost **10**.

Taula 4.10: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **10**.

Cu1-O1	1,961(1)	Cu1-O4	1,962(1)	Cu1-N2	2,019(1)
Cu1-N1	2,024(1)	Cu1-O2'	2,271(1)	Cu1-O7	2,694(2)
O1-Cu1-O4	95,9(1)	N2-Cu1-N1	88,7(1)	O1-Cu1-N2	89,0(1)
O1-Cu1-O2'	98,9(1)	O4-Cu1-N2	173,3(1)	O4-Cu1-O2'	95,8(1)
O1-Cu1-N1	169,3(1)	N2-Cu1-O2'	88,0(1)	O4-Cu1-N1	85,7(1)
N1-Cu1-O2'	91,5(1)				

Codi de simetria: ('): 1/2-x,1/2-y,1-z

En el complex dinuclear centrosimètric, dos anions hidrogenfosfonoacetat(2-) actuen com a lligands tridentats. Els fragments hidrogenfosfonat actuen ells mateixos com a lligands pont a través de O1-P1-O2, [Cu1-O1 = 1,961(1), Cu1-O2' = 2,271(1) Å; (: 1/2-x, 1/2-y, 1-z)]. Els àtoms O4 del grup funcional carboxilat també s'enllacen als àtoms de coure [Cu1-O4 = 1,962(1) Å]. El lligand bis(2-piridil)etoximetanolat ((py)₂C(OCH₃)OH) s'enllaça al coure(II) a través de dos àtoms de nitrogen [Cu1-N1 = 2,024(1), Cu1-N2 = 2,019(1) Å] i a través d'un àtom d'oxigen amb un enllaç semicoordinant de 2,694(2) Å per formar una geometria 4+1+1 distorsionada al voltant del metall central. Aquest mode de coordinació tridentat del derivat cetoenòlic del lligand di-2-piridilcetona no és molt comú i només s'ha publicat en un nombre limitat de compostos.¹⁷⁻²⁴ La distància intradímer Cu1...Cu1' és de 4,613(5) Å, mentre que la separació interdímer més curta és de 7,429(1) Å. Els ponts d'hidrogen del tipus O-H...O involucrant l'hidroxil no coordinat dels lligands (py)₂C(OCH₃)OH i les entitats àcid carboxílic i àcid fosfònic generen una xarxa supramolecular 3D (taula 4.11, figura 4.16).

Taula 4.11: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **10**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O3-H3...O2	[1-x,y,3/2-z]	2,647(2)	171(3)
O6-H6...O5	[x,1-y,-1/2+z]	2,590(2)	168(3)

^aD = Donador, A = Acceptor

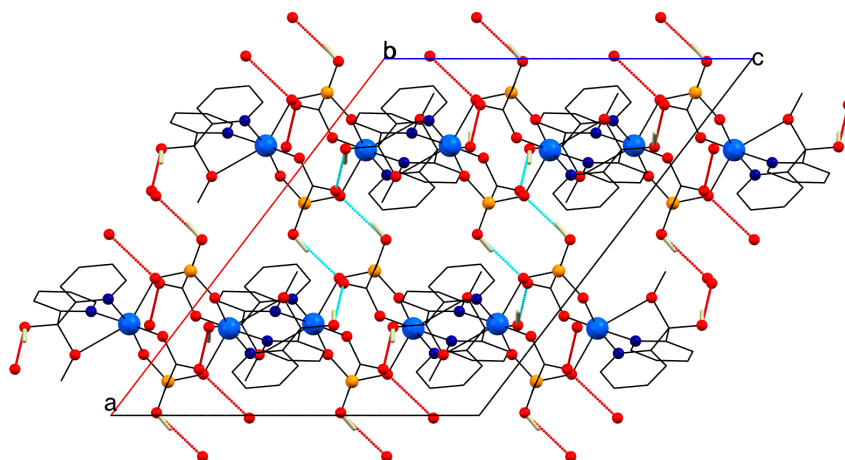


Figura 4.16: Diagrama d'empaquetament de **10**, els ponts d'hidrogen es mostren amb línies discontinúes.

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **10** és de $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.17). Aquest valor és superior a l'esperat per dos spins $S = 1/2$ desacoblats ($0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$).

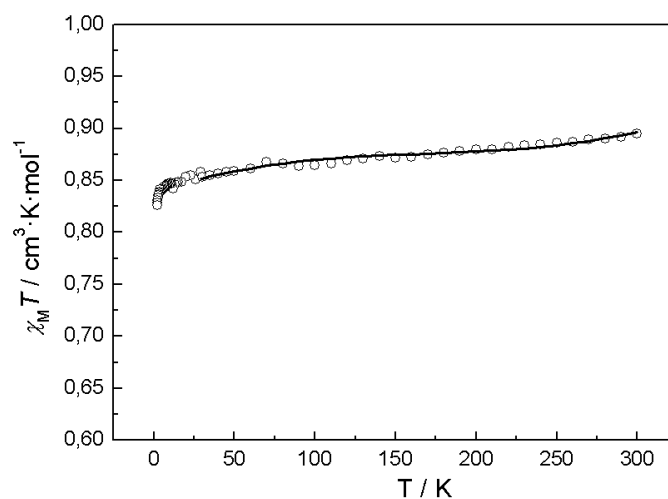


Figura 4.17: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **10**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

$\chi_M T$ roman pràcticament constant al llarg del rang de temperatures estudiat, fins

arribar a un valor de $\chi_M T$ de $0,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K indicant un acoblament antiferromagnètic molt feble. Les dades magnètiques experimentals es van ajustar amb l'expressió de Bleaney-Bowers (equació 1.7 de la pàgina 15).

Els millors paràmetres d'ajust són $J = -0,19 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,13$ i $R = 1,5 \cdot 10^{-6}$. L'acoblament magnètic tan feble s'entén tenint en compte que els electrons no aparellats de cada ió Cu(II) estan principalment localitzats al pla equatorial, l'orbital magnètic $d_{x^2-y^2}$. Els àtoms coordinants del lligand pont, O2, ocupen les posicions apicals del poliedre de coordinació dels àtoms de coure [Cu1-O2 = $2,271 \text{ \AA}$] evitant el solapament entre els orbitals $d_{x^2-y^2}$ a través del lligand pont. Així, l'acoblament a través del pont O-P-O dóna valors de $|J|$ baixos.^{25,26}

4.2.3 $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2]$ (11)

Estudi estructural

L'estructura molecular de **11** es mostra a la figura 4.18 i els paràmetres geomètrics seleccionats a la taula 4.12.

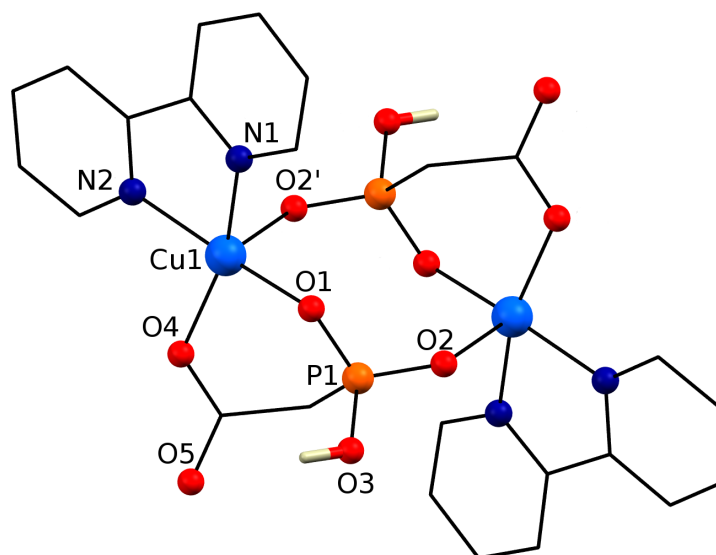


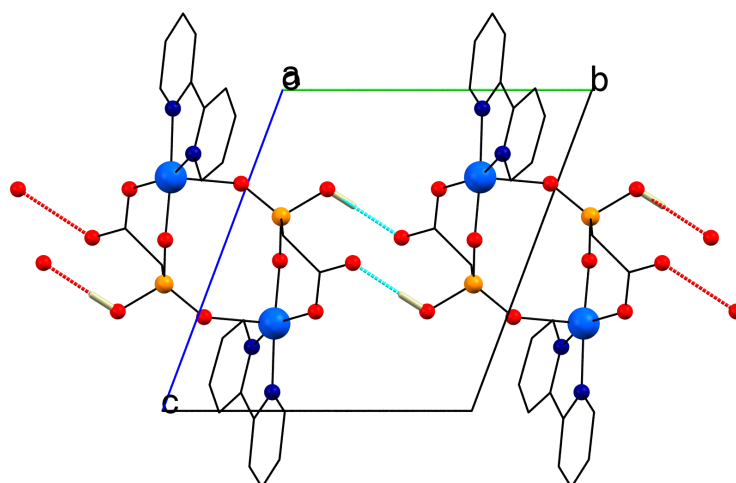
Figura 4.18: Estructura i numeració atòmica del compost **11**.

Taula 4.12: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **11**.

Cu1-O1	1,935(3)	Cu1-O4	1,968(3)	Cu1-N1	2,012(4)
Cu1-N2	2,005(3)	Cu1-O2'	2,206(3)	O1-Cu1-O4	94,1(1)
O1-Cu1-N1	91,0(2)	O1-Cu1-N2	169,5(2)	O1-Cu1-O2'	98,3(1)
O4-Cu1-N1	160,3(1)	O4-Cu1-N2	92,1(2)	O2'-Cu1-O4	102,6(1)
N1-Cu1-N2	80,4(2)	O2'-Cu1-N1	95,4(1)	O2'-Cu1-N2	88,7(1)

Codi de simetria: ('): 2-x,2-y,1-z

En el complex dinuclear centrosimètric $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2]$ els centres de coure presenten un cromòfor CuO_3N_2 pentacoordinat amb geometria pbq distorsionada (amb un valor de τ : 0,152).⁴ Les posicions basals les ocupen N1 i N2 del lligand quelant bpy, O1 i O4 del lligand $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{2-}$ [Cu-N/O entre 1,935(3) i 2,012(4) Å]. L'àtom O2 del lligand fosfonoacetat ocupa la posició axial [Cu1-O2 = 2,206(3) Å]. Conseqüentment els punts tridentats $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2$ s'enllacen al centres de coure via O1-P1-O2 i O4 del grup funcional carboxilat, a l'igual que a **10**. La distància intradímer Cu1...Cu1' (': 2-x,2-y,1-z) és de 5,199(3) Å, mentre que la separació interdímer més curta és de 5,778(2) Å. Els punts d'hidrogen entre el grup hidroxil restant del fosfonat i l'oxigen no coordinat del grup carboxilat d'un lligand veí, O3-H3...O5[2-x,-y,1-z], formen un sistema 1D supramolecular al llarg de l'eix *b* de la cel·la unitat (taula 4.13, figura 4.19).

Figura 4.19: Diagrama d'empaquetament de **11**. Els punts d'hidrogen es mostren amb línies discontinúes.

Taula 4.13: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **11**.

D–H···A	Codi de simetria de A	D···A(Å)	D–H···A(°)
O3–H3···O5	[2-x,1-y,1-z]	2,546(4)	171(7)

^aD = Donador, A = Acceptor

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **11** és de $0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.20). Aquest valor és superior a l'esperat per dos spins $S = 1/2$ desacoblats ($0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). $\chi_M T$ roman pràcticament constant al llarg del rang de temperatures estudiat fins arribar a un valor de $\chi_M T$ de $0,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2K, indicant que l'acoblament és antiferromagnètic molt feble. Les dades magnètiques experimentals es van ajustar amb l'expressió de Bleaney-Bowers (equació 1.7 de la pàgina 15).

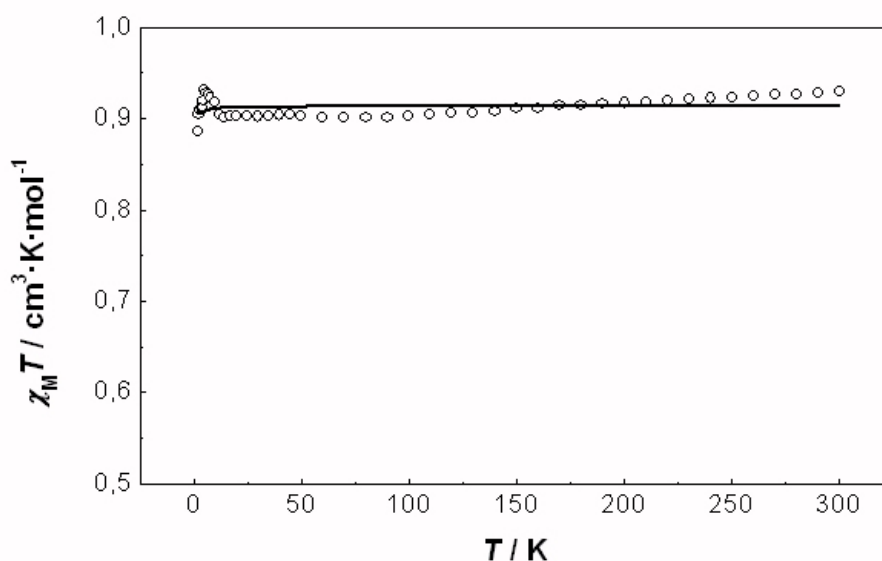


Figura 4.20: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **11**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

Els millors paràmetres d'ajust són $J = -0,17 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,22$ i $R = 1,4 \cdot 10^{-5}$. A l'igual que al compost anterior, l'acoblament magnètic tan feble s'entén tenint en compte que els electrons no aparellats de cada ió Cu(II) estan principalment localitzats al pla

equatorial, l'orbital magnètic $d_{x^2-y^2}$. Els àtoms coordinants del lligand pont, O2, ocupen les posicions apicals del poliedre de coordinació dels àtoms de coure [Cu1-O2 = 2,206 Å] evitant el solapament entre els orbitals $d_{x^2-y^2}$ a través del lligand pont. Tal com ja hem dit anteriorment, l'acoblament a través del pont O-P-O dóna valors de $|J|$ baixos.^{25,26}

4.2.4 [Cu₄(O₃PCH₂CO₂)₂(5-dmbpy)₄(H₂O)₄] · (NO₃)₂ · 2 H₂O (12)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **12** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 4.21. Els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 4.14.

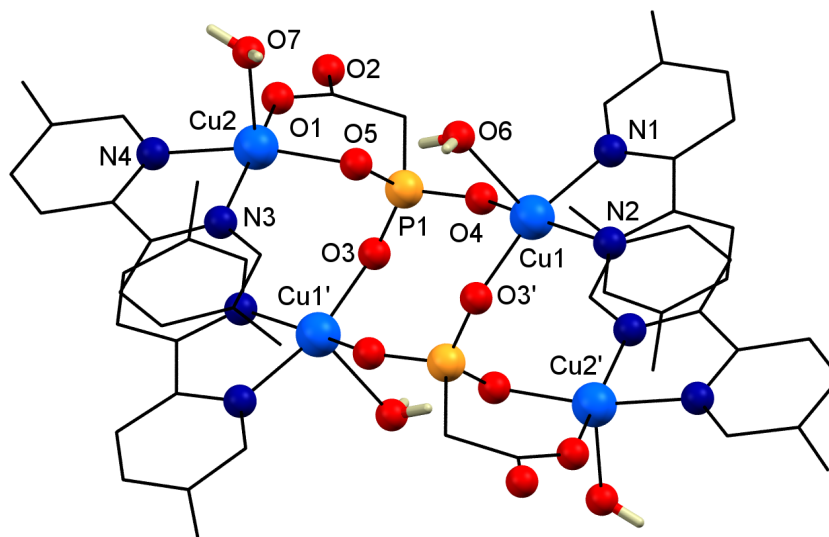


Figura 4.21: Estructura i numeració atòmica del compost **12**.

Taula 4.14: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **12**.

Cu1-N1	2,011(2)	Cu1-N2	2,019(2)	Cu1-O3'	1,924(2)
Cu1-O4	1,925(2)	Cu1-O6	2,304(2)	Cu2-O1	1,942(2)
Cu2-O5	1,949(2)	Cu2-N3	2,005(2)	Cu2-N4	2,018(2)
Cu2-O7	2,185(2)	O3'-Cu1-N1	165,8(1)	O4-Cu1-N2	162,7(1)
Cu1-O4-P1	137,6(1)	Cu1'-O3-P1	132,1(1)	N4-Cu2-O5	166,8(1)
N3-Cu2-O1	160,6(1)	Cu2-O5-P1	115,3(1)	Cu2-O1-C25	134,8(2)

Codi de simetria: (') : -x,1-y,-z

Es tracta d'un compost catiònic tetranuclear de coure(II) centrosimètric de fórmula

$[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, contraions desordenats de NO_3^- i dues molècules d'aigua a la xarxa. Cadascun dels coures de la unitat asimètrica és pentacoordinat per dos àtoms de nitrogen d'un lligand quelant 5-dmbpy, dos àtoms d'oxigen diferents d'un lligand $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{3-}$ en posicions basals [Cu-N/O entre 1,924(2) i 2,019(2) Å] i un oxigen d'una molècula d'aigua en posició axial [Cu1-O6 = 2,304(2), Cu2-O7 = 2,185(2) Å]. El poliedre de coordinació del cromòfor CuN_2O_3 es pot descriure com una pbq distorsionada (valor de τ de 0,052 per Cu1 i 0,104 per Cu2).⁴ Els anions $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{3-}$ actuen com lligands pont tetradentats i s'enllacen a tres àtoms diferents de coure: Cu1 via O4, Cu1' (: -x,1-y,-z) via O3, Cu2 via O5 i també via O1 del carboxilat. Les distàncies metall-metall dins la subunitat tetranuclear són: Cu1-Cu2' = 3,771(1), Cu1-Cu1' = 5,074(1), Cu1-Cu2 = 5,493(1), Cu2-Cu2' = 7,940(1) Å (: -x,1-y,-z), mentre que la separació més curta amb subunitats Cu_4 veïnes és de 5,357(1) Å. Els ponts d'hidrogen del tipus O-H...O involucrant el lligand aigua terminal, l'ió nitrat i la unitat fosfonat generen un sistema supramolecular 2D al llarg de [0 0 1] i [1 1 0] de la cel·la triclínica (figura 4.22, taula 4.15).

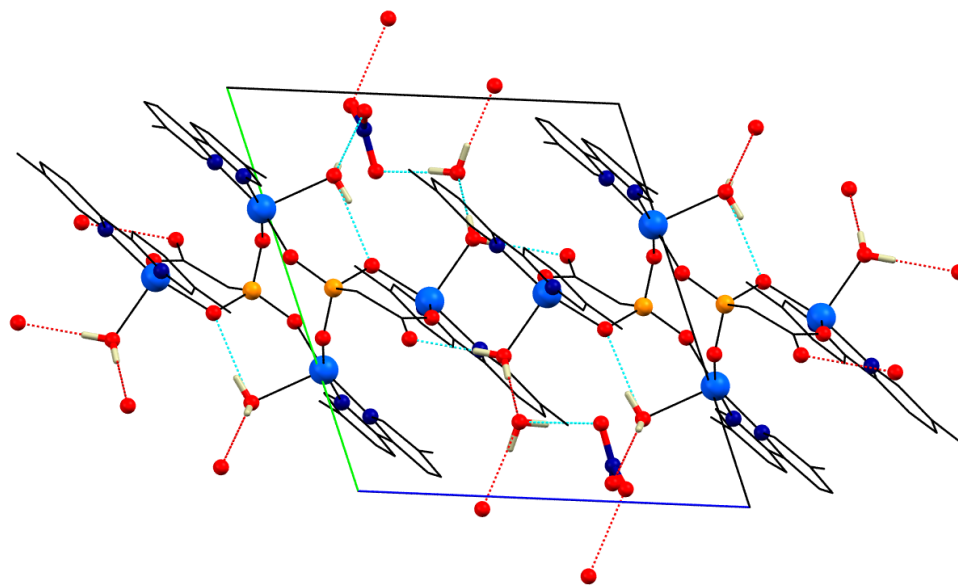


Figura 4.22: Diagrama d'empaquetament de **12**, els ponts d'hidrogen es mostren amb línies discontinúes.

Taula 4.15: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **12**.

D–H···A	Codi de simetria de A	D···A(Å)	D–H···A(°)
O6–H31···O5		2,827(3)	165(4)
O6–H32···O11		2,837(6)	149(3)
O6–H32···O12		2,978(6)	152(4)
O7–H33···O2	[-x,1-y,1-z]	2,749(3)	177(4)
O7–H34···O8		2,749(4)	177(3)
O8–H35···O9	[1-x,2-y,1-z]	2,712(10)	165(5)
O8–H35···O14	[1-x,2-y,1-z]	2,975(10)	164(3)
O8–H36···O10		2,892(6)	162(4)
O8–H36···O11		3,223(5)	139(3)
O8–H36···O13		2,814(8)	151(3)

^aD = Donador, A = Acceptor

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **12** és de $1,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.23). Aquest valor és superior a l'esperat per quatre spins $S = 1/2$ desacoblats ($1,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i decreix clarament a partir d'aproximadament 25 K indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $0,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Basant-nos en l'estructura, es troben tres vies de bescanvi (figura 4.24). J_1 és la constant d'acoblament entre Cu1 i Cu3 a través del doble pont fosfonat amb distància Cu1···Cu1' de $5,074 \text{ Å}$. J_2 és la constant d'acoblament entre Cu1 i Cu2 amb distància Cu1···Cu2 llarga ($5,493 \text{ Å}$), mentre que J_3 és la constant d'acoblament entre Cu1 i Cu4 amb distància Cu1···Cu2 curta ($3,771 \text{ Å}$). Com a conseqüència, es realitza l'ajust amb l'esquema indicat amb el programa *CLUMAG*⁵ utilitzant el següent Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J_1 (\hat{S}_1 \hat{S}_3) - J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \hat{S}_4) - J_3 (\hat{S}_1 \hat{S}_4 + \hat{S}_3 \hat{S}_2) \quad (4.1)$$

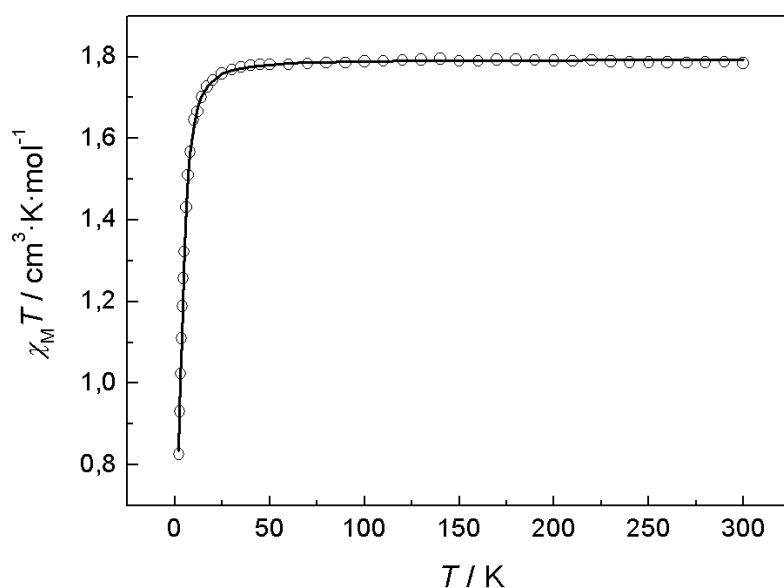


Figura 4.23: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **12**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

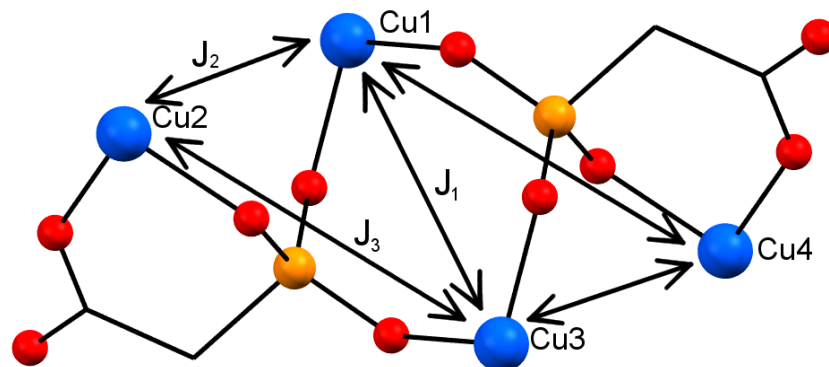


Figura 4.24: Esquema d'ajust de **12** i **13**.

Els millors paràmetres d'ajust són $J_1 = -6,63 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 3,49 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -6,23 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,19$ i $R = 8,1 \cdot 10^{-6}$.

La constant antiferromagnètica més gran (J_1) trobada es pot entendre tenint en compte que els àtoms de coordinació del lligand pont, O3 i O4, ocupen posicions basals del poliedre de coordinació dels àtoms de coure [Cu1-O3: $1,924 \text{ \AA}$ i Cu1-O4: $1,925 \text{ \AA}$] i, també, per l'existència del doble pont fosfonat O-P-O, figura 4.24. El valor positiu trobat per J_2 té

com a precedent un altre compost amb fosfonat pont amb configuració *sin-anti*.²⁷

4.2.5 $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**)

Estudi estructural

Una vista en perspectiva de **13** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 4.25 i els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 4.16.

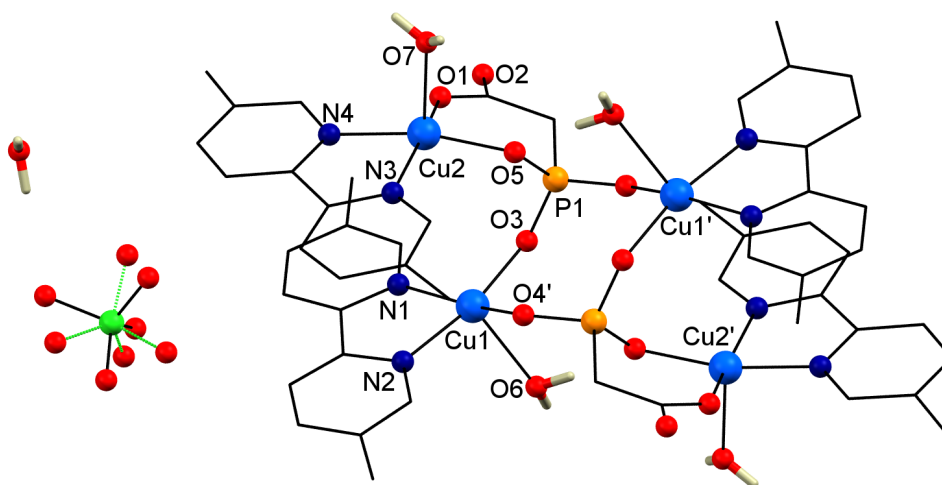


Figura 4.25: Estructura i numeració atòmica del compost **13**.

Taula 4.16: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **13**.

Cu1-O3	1,938(3)	Cu1-O4	1,943(3)	Cu1-N2	2,014(3)
Cu1-N1	2,023(3)	Cu1-O6	2,296(3)	Cu2-O1	1,946(3)
Cu2-O5	1,947(3)	Cu2-N4	2,007(3)	Cu2-N3	2,013(3)
Cu2-O7	2,186(3)	O3-Cu1-N2	169,2(1)	O4-Cu1-N1	160,5(1)
Cu1-O3-P1	129,5(2)	Cu1-O4-P1'	138,1(2)	N4-Cu2-O5	167,6(1)
N3-Cu2-O1	161,0(1)	Cu2-O5-P1	117,6(2)	Cu2-O1-C25	135,8(2)

Codi de simetria: ('): 2-x,1-y,-z

Es tracta d'un compost catiònic tetranuclear de coure(II) centrosimètric de fórmula $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, contraions desordenats de ClO_4^- i dues molècules d'aigua a la xarxa. Cadascun dels coures de la unitat asimètrica és pentacoordinat per dos àtoms de nitrogen d'un lligand quelant 5-dmbpy, dos àtoms d'oxigen diferents d'un

ligand $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{3-}$ en posicions basals [Cu-N/O entre 1,938(3) i 2,023(3) Å] i un oxigen d'un lligand aigua en posició axial [Cu1-O6 = 2,296(3), Cu2-O7 = 2,186(3) Å]. El poliedre de coordinació del cromòfor CuN_2O_3 es pot descriure com una pbq distorsionada (valor de τ de 0,145 per Cu1 i 0,109 per Cu2).⁴ Els anions $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{3-}$ actuen com lligands pont tetradentats i s'enllacen a tres àtoms diferents de coure: Cu1 via O3, Cu1' (: 2-x,1-y,-z) via O4', Cu2 via O5 i via O1 del carboxilat. Les distàncies metall-metall dins la subunitat tetranuclear són: Cu1-Cu2 = 3,749(1), Cu1-Cu1' = 5,120(1), Cu1-Cu2' = 5,512(1), Cu2-Cu2' = 7,916(1) Å (: 2-x,1-y,-z), mentre que la separació més curta amb subunitats Cu_4 veïnes és de 5,397(1) Å. Els ponts d'hidrogen del tipus O-H...O involucrant el lligand aigua terminal, l'ió nitrat i la unitat fosfonat generen un sistema supramolecular 1D al llarg de l'eix *c* de la cel·la triclinica (figura 4.26, taula 4.17).

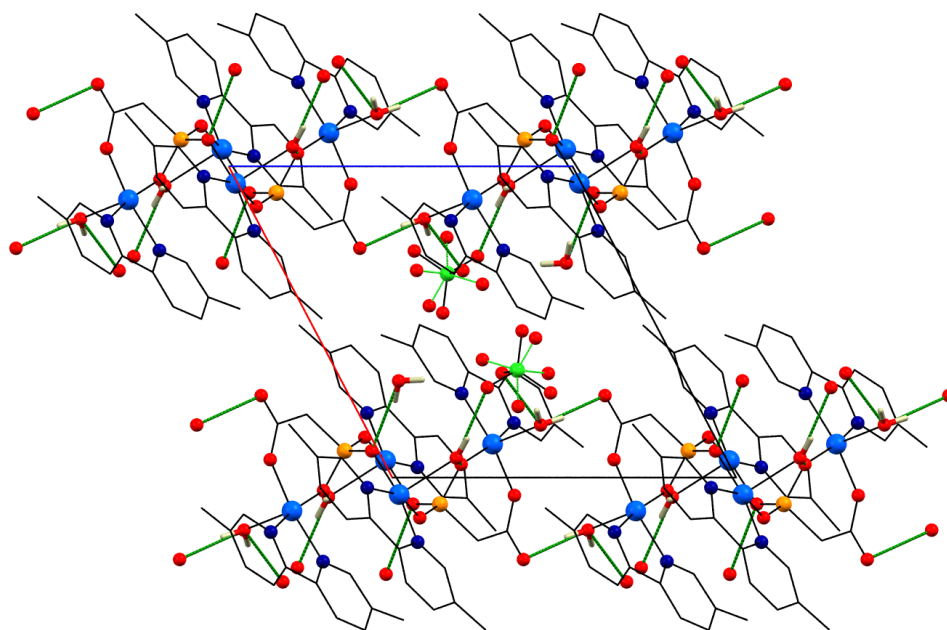


Figura 4.26: Diagrama d'empaquetament de **13**. Els ponts d'hidrogen es mostren amb línies discontinúes.

Taula 4.17: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **13**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O6-H61...O5	[2-x,1-y,-z]	2,789(5)	165(6)
O6-H62...O12	[1+x,y,-1+z]	2,881(7)	173(4)
O7-H71...O1	[2-x,1-y,1-z]	3,170(5)	130(4)
O7-H71...O2	[2-x,1-y,1-z]	2,730(5)	170(5)
O7-H72...O11	[1-x,1-y,1-z]	2,911(8)	155(4)
O8-H81...O3	[-1+x,y,1+z]	3,000(6)	166(5)
O8-H82...O12		3,055(7)	169(7)

^aD = Donador, A = Acceptor

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **13** és de $1,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.27). Aquest valor és superior a l'esperat per quatre spins $S = 1/2$ desacoblats ($1,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i decreix clarament a partir d'aproximadament 25 K indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A l'igual que amb el complex **12**, es troben tres vies de bescanvi (figura 4.24). J_1 és la constant d'acoblament entre Cu1 i Cu3 a través del doble pont fosfonat amb distància Cu1...Cu1' de 5,120 Å. J_2 és la constant d'acoblament entre Cu1 i Cu2 amb distància Cu1...Cu2 llarga (5,512 Å), mentre que J_3 és la constant d'acoblament entre Cu1 i Cu4 amb distància Cu1...Cu2 curta (3,749 Å). Com a conseqüència, es realitza l'ajust de les dades magnètiques amb l'esquema indicat amb el programa *CLUMAG*⁵ utilitzant el mateix Hamiltonià que amb el compost anterior (equació 4.1).

Per ajustar les dades magnètiques es segueix el mateix esquema i procediment que per a **12**. Els millors paràmetres d'ajust són $J_1 = -14,41 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2,80 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -1,99 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,18$ i $R = 2,3 \cdot 10^{-5}$.

Els valors de J trobats són similars que els trobats per el complex anterior (**12**).

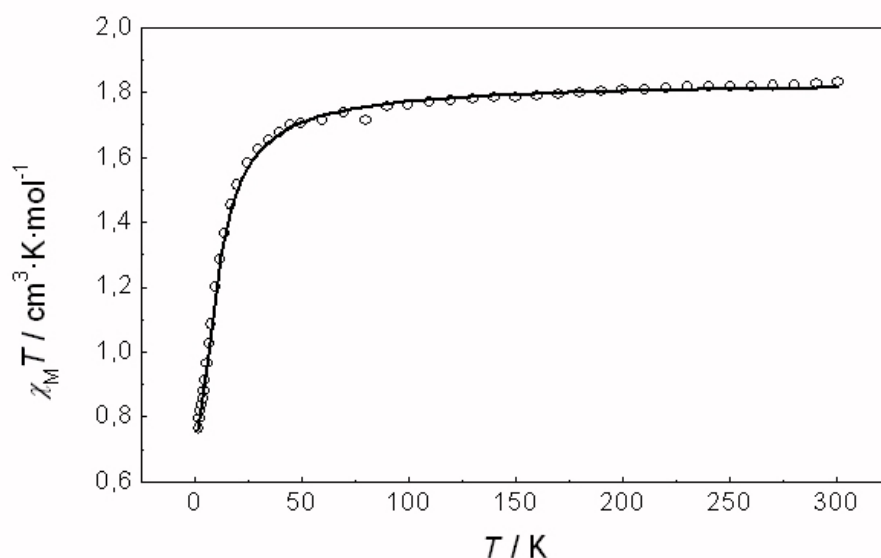
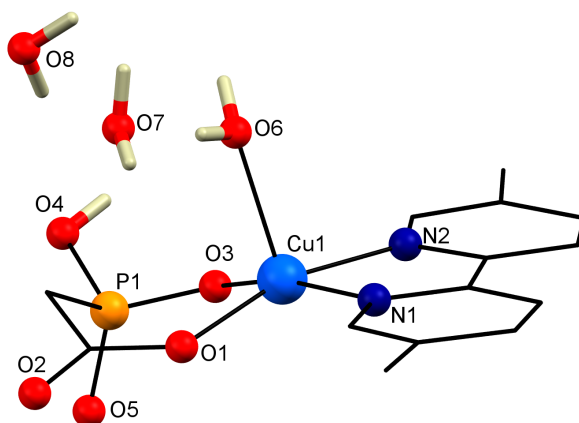


Figura 4.27: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **13**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

4.2.6 $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)(5\text{-dmbpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**14**)

Estudi estructural

L'estructura molecular de **14** es mostra a la figura 4.28 i els paràmetres geomètrics seleccionats es troben a la taula 4.18. En el complex neutre monomèric **14**, que cristal·litza amb dues molècules d'aigua a la xarxa, el centre de coure presenta un cromòfor CuO_3N pentacoordinat amb una geometria de pbq perfecta ($\tau = 0,005$)⁴. Les posicions basals les ocupen N1 i N2 del lligand quelant 5-dmbpy, O1 i O3 de $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{2-}$ [Cu-N/O de 1,934(2) a 2,005(3) Å] i la posició axial l'ocupa O6 del lligand aigua [Cu1-O6 = 2,247(2) Å]. Els ponts d'hidrogen del tipus O–H · · · O involucrant el lligand aigua terminal, la molècula d'aigua de xarxa i les dues unitats fosfonat i carboxilat generen un sistema supramolecular 2D al llarg dels eixos a i b de la cel·la monocínica (figura 4.29, taula 4.19).

Figura 4.28: Estructura i numeració atòmica del compost **14**.Taula 4.18: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **14**.

Cu1-O3	1,934(2)	Cu1-O1	1,947(2)	Cu1-N2	1,995(3)
Cu1-N1	2,005(3)	Cu1-O6	2,247(2)	O3-Cu1-O1	94,81(9)
O3-Cu1-N2	90,9(1)	O1-Cu1-N2	164,0(1)	O3-Cu1-N1	164,3(1)
O1-Cu1-N1	89,8(1)	N2-Cu1-N1	81,0(1)	O3-Cu1-O6	100,7(1)
O1-Cu1-O6	93,6(1)	N2-Cu1-O6	100,0(1)	N1-Cu1-O6	94,0(1)

Taula 4.19: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **14**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O4-H20...O5	[3/2-x,1/2+y,1/2-z]	2,593(4)	167(4)
O6-H21...O7		2,717(4)	174(2)
O6-H22...O5	[x,1+y,z]	2,899(4)	173(3)
O7-H23...O2	[5/2-x,1/2+y,1/2-z]	2,827(4)	169(4)
O7-H24...O2	[x,1+y,z]	2,826(4)	172(4)
O8-H25...O5	[x,1+y,z]	2,873(5)	155(7)
O8-H26...O4		3,280(6)	167(4)

^aD = Donador, A = Aceptor

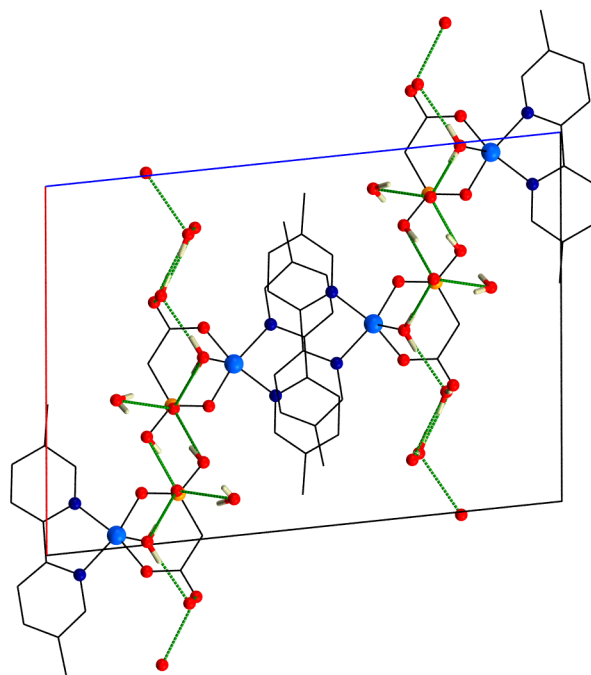
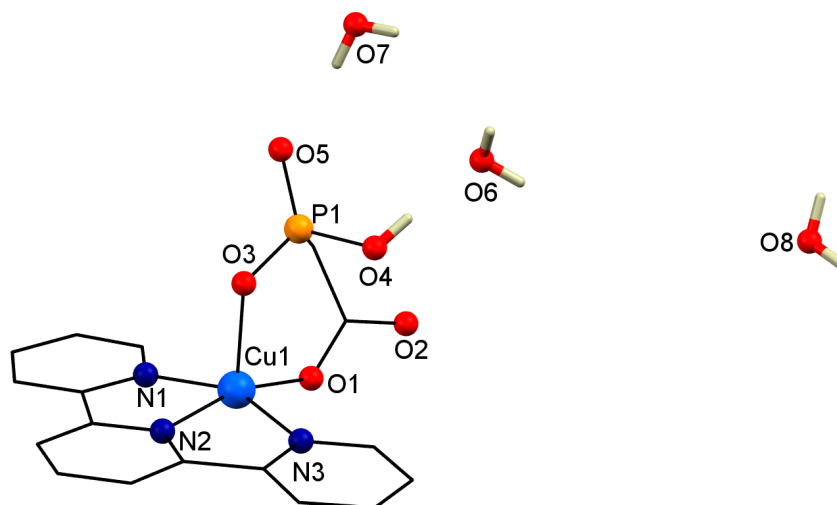


Figura 4.29: Diagrama d'empaquetament de **14**, els ponts d'hidrogen es mostren amb línies discontinúes.

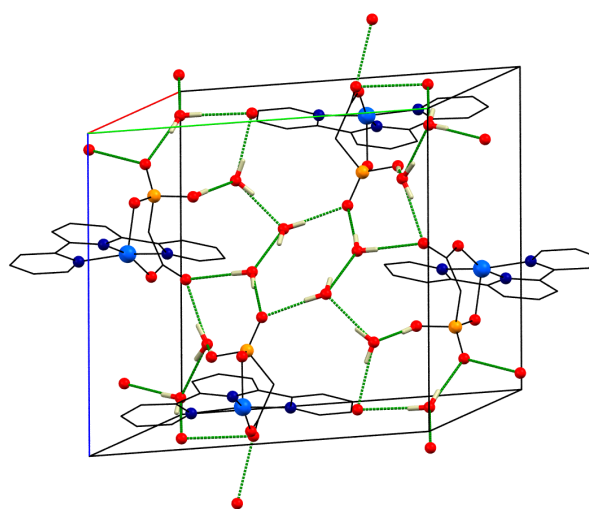
4.2.7 $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)(\text{terpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**15**)

Estudi estructural

L'estructura molecular de **15** es mostra a la figura 4.30 i els paràmetres geomètrics seleccionats es troben a la taula 4.20. En el complex neutre monomèric **15**, que cristal·litza amb tres molècules d'aigua de xarxa, el centre de coure presenta un cromòfor CuO_3N pentacoordinat amb una geometria pbq distorsionada ($\tau = 0,116$)⁴. Les posicions basals les ocupen N1, N2 i N3 del lligand bloquejador terpy, i l'oxigen O1 de $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{2-}$ [Cu-N/O de 1,9253(13) a 2,046(2) Å] i la posició axial l'ocupa O3 del lligand $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2^{2-}$ [Cu1-O3 = 2,1378(13) Å]. Els ponts d'hidrogen del tipus O–H···O generen un sistema supramolecular tridimensional (figura 4.31, taula 4.21).

Figura 4.30: Estructura i numeració atòmica del compost **15**.Taula 4.20: Distàncies (Å) i angles ($^{\circ}$) d'enllaç per a **15**.

Cu1-O1	1,925(1)	Cu1-N2	1,941(2)	Cu1-N1	2,043(2)
Cu1-N3	2,046(2)	Cu1-O3	2,138(1)	O1 Cu1 N2	162,8(1)
O1-Cu1-N1	99,8(1)	N2-Cu1-N1	79,8(1)	O1-Cu1-N3	96,3(1)
N2-Cu1-N3	79,5(1)	N1-Cu1-N3	155,9(1)	O1-Cu1-O3	98,3(1)
N2-Cu1-O3	98,7(1)	N1-Cu1-O3	99,5(1)	N3-Cu1-O3	95,8(1)

Figura 4.31: Diagrama d'empaquetament de **15**. Els ponts d'hidrogen es mostren amb línies discontinües.

Taula 4.21: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **15**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O4-H20...O6		2,572(2)	176(2)
O6-H21...O8	[1-x,-1/2+y,1/2-z]	2,683(2)	168(2)
O6-H22...O2	[x,1/2-y,-1/2+z]	2,729(2)	169(2)
O7-H23...O5		2,734(3)	172(3)
O7-H24...O2	[x,1/2-y,-1/2+z]	2,924(2)	178(4)
O8-H25...O5	[x,1+y,z]	2,698(2)	175(3)
O8-H26...O7	[1-x,1-y,-z]	2,723(3)	159(3)

^aD = Donador, A = Acceptor

4.3 Compostos mono- i polinuclears de Cu(II) derivats de l'àcid 3-fosfonopropiònic

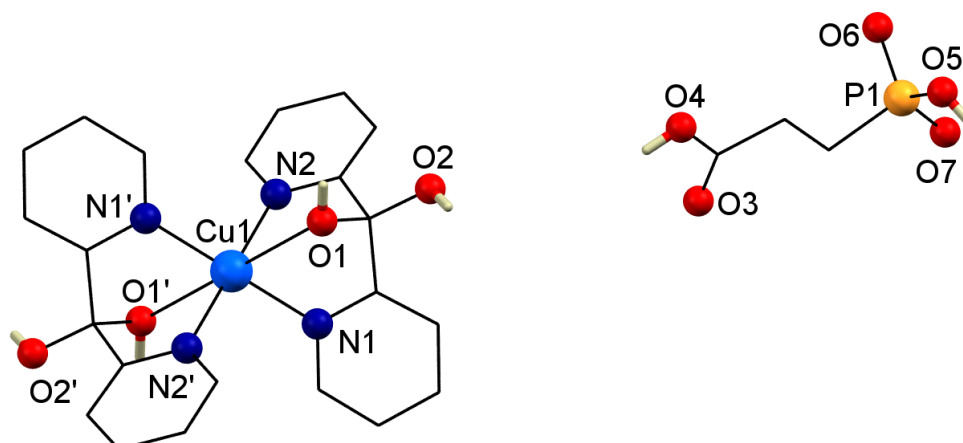
L'ús de diferents lligands bloquejadors o quelants juntament amb l'àcid 3-fosfonopropiònic ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), permet formar complexos de diferent nuclearitat. Quan s'utilitza la di(2-piridil)cetona (dpk) com a lligand bloquejador es forma el complex mononuclear $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2] \cdot (\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (**16**). Com es va explicar a la secció 4.2, la formació del derivat gem-diol del lligand di(2-piridil)cetona dóna lloc al complex mononuclear $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2]^{2+}$. Quan s'utilitza la 2,2'-bipiridina (bpy) es forma el complex dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{bpy})_2]$ (**17**) i quan s'utilitza la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Me_2phen) s'obté el compost $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{Me}_2\text{phen})_2]_n$ (**18**), monodimensional.

Al lligand 3-fosfonopropiònic, al igual que l'àcid fosfonoacètic, es desprotona primer el grup fosfonat del lligand abans que el grup carboxilat. Com ja s'ha comentat anteriorment, segons la bibliografia¹⁴ el grup fosfònic és més àcid que el grup carboxílic.

4.3.1 $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2] \cdot (\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (**16**)

Estudi estructural

L'esquema de la numeració atòmica es troba a la figura 4.32 i els paràmetres d'enllaç rellevants a la taula 4.22. L'estructura del compost **16** consisteix en un complex catiònic centrosimètric aïllat $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2]^{2+}$ i dos anions $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}^-$ aïllats (figura 4.32). Cadascun dels dos lligands $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ està enllaçat pels dos àtoms de nitrogen piridínics [$\text{Cu1-N1} = 2,010 \text{ \AA}$, $\text{Cu1-N2} = 2,000 \text{ \AA}$] i un àtom d'oxigen hidroxílic [$\text{Cu1-O1} = 2,588 \text{ \AA}$] per a formar una geometria octaèdrica axialment elongada al voltant del centre de Cu1. Els ponts d'hidrogen del tipus $\text{O-H} \cdots \text{O}$ generen un sistema supramolecular 3D (taula 4.23, figura 4.33).

Figura 4.32: Estructura i numeració atòmica del complex **16**.Taula 4.22: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **16**.

Cu1-O1	2,588(1)	Cu1-N1	2,010(2)	Cu1-N2	2,000(2)
Cu1-O1'	2,588(1)	Cu1-N2'	2,000(2)	O1-Cu1-N1	73,2(1)
O1-Cu1-N2	70,9(1)	O1-Cu1-O1'	180,0	O1-Cu1-N1'	106,8(1)
O1-Cu1-N2'	109,1(1)	N1-Cu1-N2	88,5(1)	O1'-Cu1-N1	106,8(1)
N1-Cu1-N1'	180,0	N1-Cu1-N2'	91,5(1)	O1'-Cu1-N2	109,1(1)
N1'-Cu1-N2	91,5(1)	N2-Cu1-N2'	180,0	O1'-Cu1-N1'	73,2(1)
O1'-Cu1-N2'	70,9(1)	N1'-Cu1-N2'	88,5(1)		

codi de simetria ('): 2-x,-y,-z

Taula 4.23: Sistema de ponts d'hidrogen del complex **16**.

D-H...A	Codi de simetria de A	D...A(Å)	D-H...A(°)
O1-H31...O6	[1-x,1-y,-z]	2,6718(17)	171(2)
O2-H32...O6	[1/2+x,-1/2+y,z]	2,6323(17)	163(2)
O4-H34...O7	[x,1-y,-1/2+z]	2,6216(18)	173(3)
O5-H35...O7	[-x,y,1/2-z]	2,6310(17)	176,9(18)

^aD = Donador, A = Acceptor

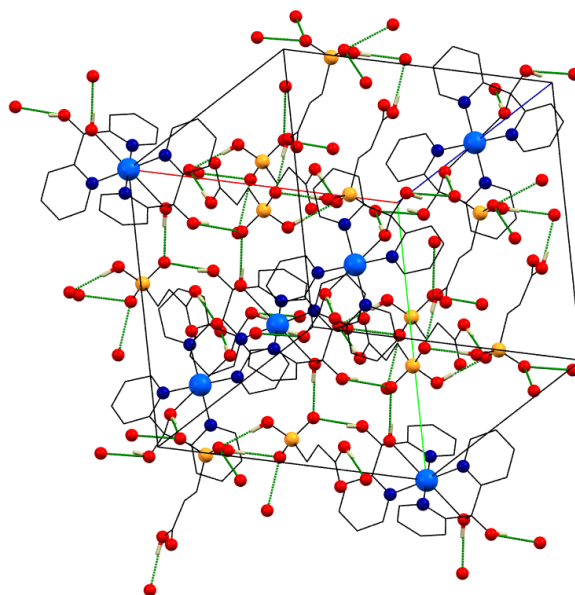


Figura 4.33: Estructura i numeració atòmica del complex **16**.

4.3.2 $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**17**)

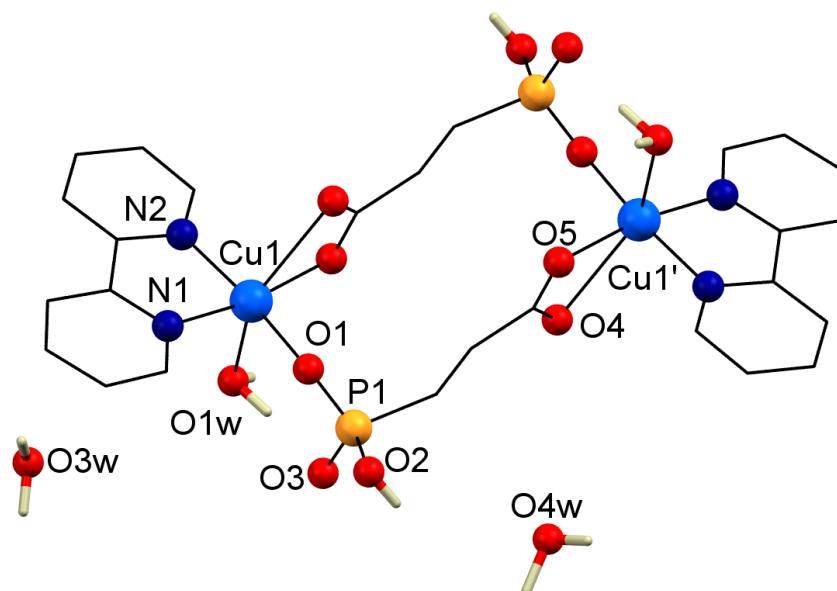
Estudi estructural

El complex **17** és un complex dinuclear centrosimètric de coure (figura 4.34). Les posicions basals les ocupen N1 i N2 del lligand auxiliar 2,2'-bipiridina, O1 i O5 dels grups hidrogenfosfonat i carboxilat del lligand $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^{2-}$ [Cu-N/O entre 1,972 i 2,045 Å] (taula 4.24) i les posicions axials estan ocupades per O4 del grup carboxilat del lligand $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^{2-}$ (amb un enllaç de semicoordinació de 2,682 Å) i O1w d'una molècula d'aigua (a 2,401 Å) formant una geometria 4+1+1 distorsionada al voltant dels àtoms de coure. Les molècules s'uneixen a través de ponts d'hidrogen (taula 4.25) per formar una estructura tridimensional (figura 4.35).

Taula 4.24: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **17**.

Cu1-O1	1,972(2)	Cu1-O5'	2,004(2)	Cu1-N2	2,026(3)
Cu1-N1	2,047(3)	Cu1-O1w	2,401(3)	Cu1-O4'	2,684(4)
O1-Cu1-O1w	90,1(1)	O1-Cu1-N1	90,7(1)	O1-Cu1-N2	171,8(1)
O1w-Cu1-N2	91,3(1)	O1w-Cu1-O4'	145,1(1)	O1w-Cu1-O5'	90,9(1)
N1-Cu1-N2	81,2(1)	O4'-Cu1-N1	115,9(1)	O5'-Cu1-N1	168,9(1)
O4'-Cu1-N2	94,0(1)	O5'-Cu1-N2	93,8(1)	O4'-Cu1-O5'	54,3(1)
O1-Cu1-O4'	88,7(1)	O1-Cu1-O5'	94,1(1)	O1w-Cu1-N1	99,1(1)

Codi de simetria: (') : -x,1-y,1-z

Figura 4.34: Estructura i numeració atòmica del compost **17**.

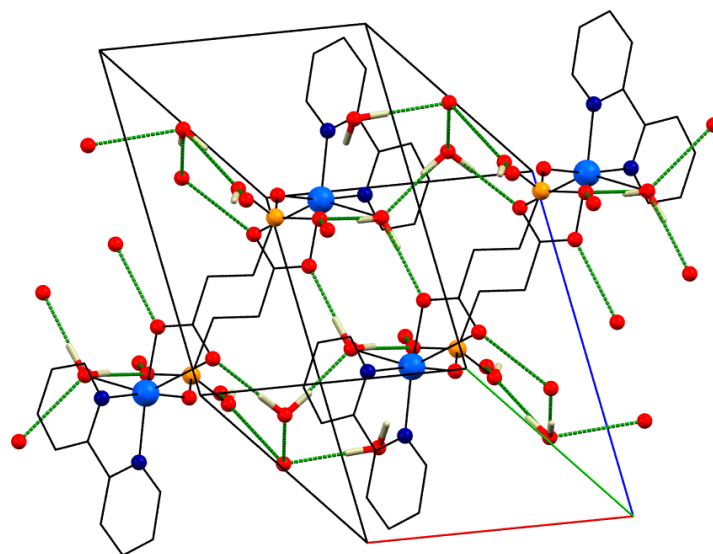


Figura 4.35: Diagrama d'empaquetament de **17**. Els punts d'hidrogen es mostren amb línies discontinües.

Taula 4.25: Sistema de punts d'hidrogen del complex **17**.

D–H···A	Codi de simetria de A	D···A(Å)	D–H···A(°)
O2–H2A···O3	[1-x,-y,1-z]	2,610(4)	147,00
O1w–H90···O3		2,784(4)	175(4)
O1w–H91···O5	[1+x,y,z]	2,817(4)	166(3)
O2w–H92···O4	[1+x,y,-1+z]	2,837(6)	172(5)
O2w–H93···O1w	[2-x,1-y,-z]	2,845(5)	173(3)
O3w–H94···O2	[1-x,-y,-z]	3,024(6)	167(4)
O3w–H95···O2w	[x,-1+y,z]	2,827(7)	171(6)
O4w–H96···O3w	[-1+x,y,1+z]	2,915(8)	178(11)
O4w–H97···O3	[1-x,-y,1-z]	3,128(7)	118(6)

^aD = Donador, A = Aceptor

Estudi magnètic

Encara que formalment es tracti d'un complex dinuclear, degut a que el camí de bescanvi magnètic a través del lligand $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^{2-}$ implica dos enllaços senzills C-C, no es va realitzar el seu estudi magnètic.

4.3.3 $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{Me}_2\text{phen})_2]_n$ (**18**)

Estudi estructural

La unitat asimètrica de **18** consisteix en un àtom de coure(II) central, el lligand auxiliar Me_2phen i un grup $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^{2-}$ (figura 4.36). El lligand 3-fosfonopropionat es troba en la seva forma dianiònica, encara que a l'estructura no s'ha pogut localitzar l'àtom d'hidrogen degut a desordre. El grup fosfonat enllaça dos àtoms de coure a través de O3 i O3' ($':x,-1/2-y,z$) a 2,004 Å i el grup carboxilat enllaça un tercer àtom de coure a través de O1 a 1,946 Å. Així, cada àtom de coure està enllaçat a tres àtoms d'oxigen de tres lligands 3-fosfonopropionat diferents (dos de grups fosfonats i un d'un grup carboxilat) i dos àtoms de nitrogen del lligand auxiliar Me_2phen adoptant una geometria pbq amb una τ de 0,08. Les distàncies Cu-O són 1,946 i 2,004 Å, mentre que les distàncies Cu-N són de 2,010 i 2,238 Å. La resta de distàncies es troben resumides a la taula 4.26.

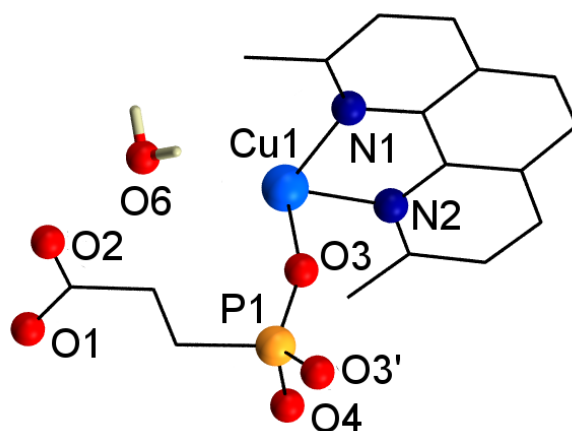


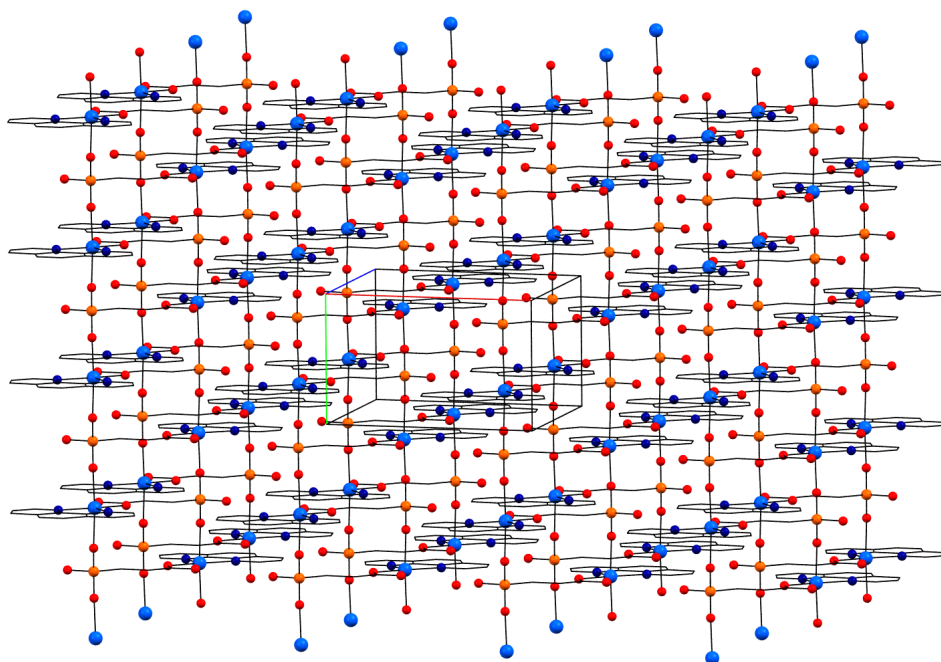
Figura 4.36: Unitat asimètrica i numeració atòmica del compost **18**. Codi de simetria $':x,-1/2-y,z$.

Taula 4.26: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **18**.

Cu1-O1	1,946(5)	Cu1-O2	2,906(5)	Cu1-O3	2,004(3)
Cu1-N1	2,238(5)	Cu1-N2	2,010(5)	Cu1-O3'	2,004(3)
O1-Cu1-O2	50,2(2)	O1-Cu1-O3	91,8(1)	O1-Cu1-N1	109,2(2)
O1-Cu1-N2	171,6(2)	O1-Cu1-O3'	91,8(1)	O2-Cu1-O3	90,8(1)
O2-Cu1-N1	159,4(2)	O2-Cu1-N2	121,4(2)	O2-Cu1-O3'	90,8(1)
O3-Cu1-N1	89,9(1)	O3-Cu1-N2	88,1(1)	O3-Cu1-O3'	176,2(2)
N1-Cu1-N2	79,2(2)	O3'-Cu1-N1	89,9(1)	O3'-Cu1-N2	88,1(1)

Codi de simetria: ('): $x, -1/2 - y, z$

Cada centre de coure té un triple pont a través de tres àtoms d'oxigen per formar una estructura 1D en forma d'escala al llarg de l'eix c (figures 4.37 i 4.38). Els anells del lligand Me₂phen es troben a una distància centroide-centroide de 6,523 Å (figura 4.38). Com que no s'ha pogut trobar l'hidrogen de l'oxigen O4 no es descriuran els ponts d'hidrogen de la molècula.

Figura 4.37: Diagrama d'empaquetament de **18**.

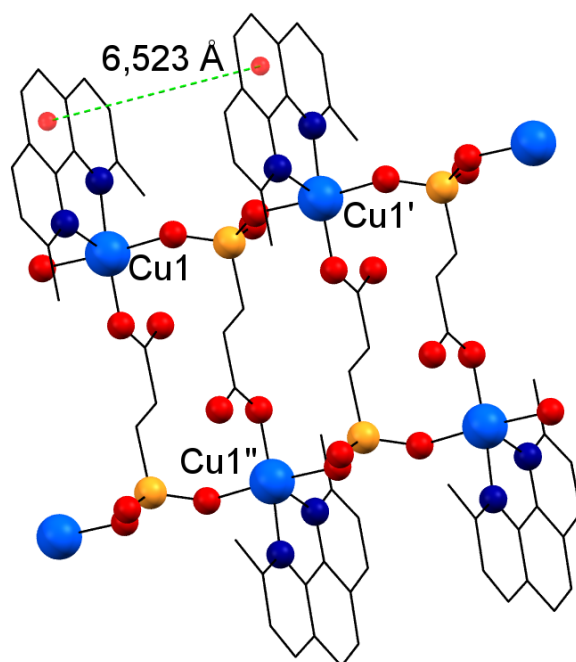


Figura 4.38: Visió de la cadena del complex **18** i distància centroide-centroide.

Estudi magnètic

Els valors de susceptibilitat magnètica molar per la temperatura ($\chi_M T$) en front de la temperatura, així com l'ajust teòric, es presenten a la figura 4.39. El valor de $\chi_M T$ per unitat mononuclear és de $0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a temperatura ambient. Aquest valor va disminuint progressivament en baixar la temperatura fins a arribar a un valor pràcticament nul al voltant de 5 K. Aquesta disminució indica un acoblament antiferromagnètic moderat.

Per tal d'ajustar les dades experimentals del compost **18**, aquest es considera com un complex monodimensional amb una sola J entre Cu1-Cu1' (veure la figura 4.38) a través de la unitat O-P-O del lligand 3-fosfonopropionat, ja que l'acoblament entre Cu1-Cu1'' es dona a través d'enllaços simples C-C. Així les dades es podrien ajustar utilitzant l'equació derivada del Hamiltonià (equació 1.12 de la pàgina 19):

$$\hat{H} = -J \sum \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}$$

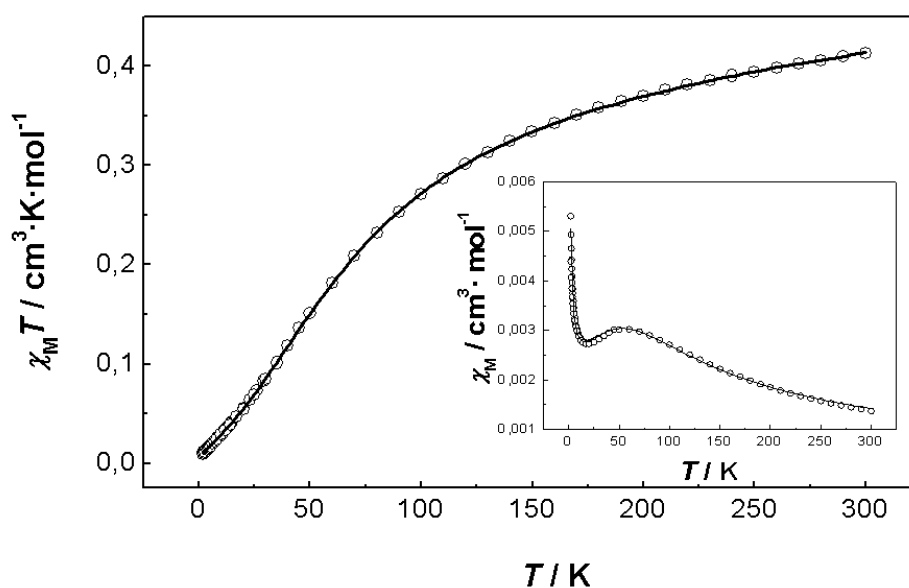


Figura 4.39: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **18**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text). Inset: gràfic χ_M vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **18**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

Com es pot observar al gràfic de χ_M vs. T (inset figura 4.39) el compost presenta impureses paramagnètiques, així l'equació que utilitzarem serà l'equació 1.14.

Els millors paràmetres d'ajust són $J = -30 \text{ cm}^{-1}$, $\rho = 7,47 \cdot 10^{-3}$, $g = 2,05$ i $R = 5,29 \cdot 10^{-6}$.

4.4 Compostos trinuclears de Cu(II) derivats d'oximats i àcid *tert*-butilfosfònic

Per reacció entre hidròxid de coure(II), oximats, àcid *tert*-butilfosfònic i halurs en medi bàsic s'han obtingut quatre compostos trinuclears de coure (**19-22**) on tots ells contenen el fragment $\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{oximat})_3\}^{2+}$ amb paràmetres d'enllaç semblants.

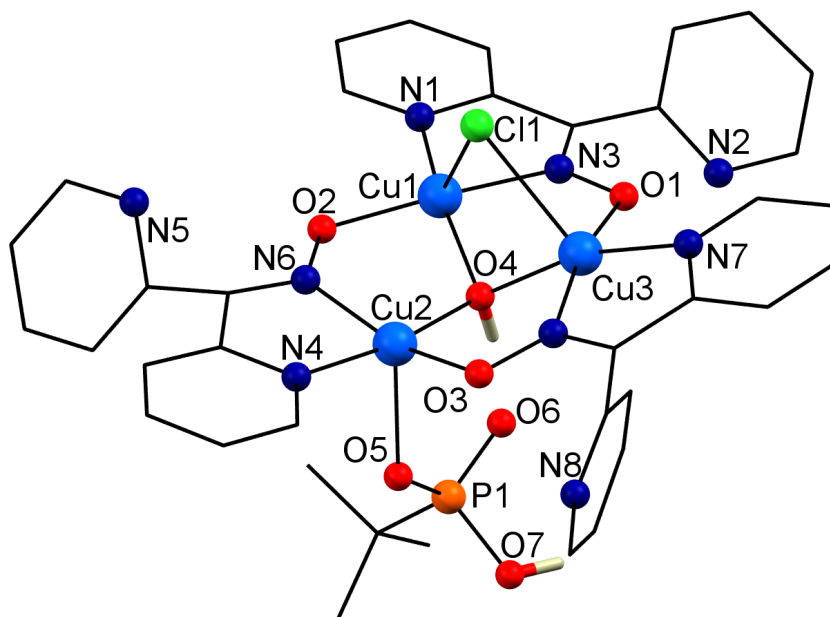
En tres dels compostos (**19-21**) hi ha un lligand ${}^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ coordinat en posició axial a un dels àtoms coures i un lligand Cl^- o Br^- pont entre els altres dos àtoms de coure. En canvi, en el quart complex (**22**) no es coordina el lligand hidrogenfosfonat ni el lligand Cl^- es troba en forma de pont sinó que s'en coordinen dos lligands Cl^- terminals.

Cal destacar que si no s'afegeixen halurs a la dissolució no cristal·litzen compostos amb oximat/*tert*-butilfosfonat. Inicialment es van intentar preparar els compostos sense l'addició d'halurs, però a causa de petites impureses de clorurs en els reactius de partida es va obtenir **19**. La resta de compostos no van cristal·litzar fins que es van afegir clorurs/bromurs al medi de reacció.

4.4.1 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Cl})({}^t\text{BuPO}_3\text{H})(\text{py}_2\text{CNO})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**19**)

Estudi estructural

L'estructura de **19** consisteix en un triangle de coures(II) amb tres lligands oximat (py_2CNO , di(2-piridil)cetoximat) de fórmula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Cl})({}^t\text{BuPO}_3\text{H})(\text{py}_2\text{CNO})_3]$ (figura 4.40) i quatre molècules d'aigua de cristal·lització. Els paràmetres geomètrics seleccionats es troben a la taula 4.27. Aquest complex és un triangle escalè amb distàncies de 3,229 Å ($\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$), 3,042 Å ($\text{Cu1}\cdots\text{Cu3}$) i 3,240 Å ($\text{Cu2}\cdots\text{Cu3}$).

Figura 4.40: Vista perspectiva de **19** amb la numeració dels àtoms.Taula 4.27: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **19**.

Cu1-O2	1,922(4)	Cu1-O4	1,946(3)	Cu1-N3	1,963(4)
Cu1-N1	1,966(4)	Cu1-Cl1	2,69(2)	Cu2-O4	1,931(3)
Cu2-O3	1,944(3)	Cu2-N4	1,959(4)	Cu2-N6	1,982(4)
Cu2-O5	2,293(3)	Cu3-O1	1,943(3)	Cu3-O4	1,947(3)
Cu3-N7	1,973(4)	Cu3-N9	1,975(4)	Cu3-Cl1	2,61(1)
Cu1...Cu2	3,23(1)	Cu1...Cu3	3,042(1)	Cu2...Cu3	3,24(1)
O2-Cu1-O4	93,5(2)	O2-Cu1-N3	170,0(2)	O4-Cu1-N3	88,8(2)
O2-Cu1-N1	93,6(2)	O4-Cu1-N1	159,0(2)	N3-Cu1-N1	81,0(2)
O2-Cu1-Cl1	105,1(3)	O4-Cu1-Cl1	79,7(3)	N3-Cu1-Cl1	84,9(3)
N1-Cu1-Cl1	117,3(3)	O4-Cu2-O3	92,7(1)	O4-Cu2-N4	170,6(2)
O3-Cu2-N4	94,7(2)	O4-Cu2-N6	89,6(2)	O3-Cu2-N6	160,6(2)
N4-Cu2-N6	81,4(2)	O4-Cu2-O5	94,1(1)	O3-Cu2-O5	93,9(1)
N4-Cu2-O5	91,2(1)	N6-Cu2-O5	105,1(2)	O1-Cu3-O4	92,5(1)
O1-Cu3-N7	95,1(2)	O4-Cu3-N7	164,2(2)	O1-Cu3-N9	166,9(2)
O4-Cu3-N9	88,1(1)	N7-Cu3-N9	81,3(2)	O1-Cu3-Cl1	91,0(3)
O4-Cu3-Cl1	81,7(3)	N7-Cu3-Cl1	112,0(3)	N9-Cu3-Cl1	102,1(3)

La geometria de cada ió coure(II) es descriu millor com a pbq distorsionada (valors de τ : 0,183 per a Cu1, 0,166 per a Cu2 i 0,046 per a Cu3) amb dos ions de coure (Cu1 i Cu3) amb coordinació NNOOCl i el tercer ió de coure (Cu2) amb un entorn de coordinació NNOOO. L'esquelet trimèric es forma amb els àtoms de nitrogen oximat d'un lligand

py₂CNO i l'àtom d'oxigen oximat d'un lligand py₂CNO adjacent. El grup μ₃-OH completa la tetracoordinació de piràmide de base quadrada dels tres àtoms metàl·lics amb distàncies d'enllaç CuX-O4 de 1,946(3), 1,931(3) i 1,947(3) Å per a X = 1, 2 i 3, respectivament. Un ió μ-Cl ocupa la posició apical de la piràmide de base quadrada de dos ions Cu(II) amb distàncies d'enllaç Cu1-Cl1 = 2,691(15) i Cu3-Cl1 = 2,614(12) Å. La cinquena posició de coordinació de l'ió Cu2 l'ocupa un oxigen del lligand ^tBuPO₃H⁻, amb distància d'enllaç Cu2-O5 = 2,293(3) Å.

Els ponts oximat, Cu-O-N-Cu', formen una superfície gairebé plana sobre el pla del triangle. Els angles de torsió són: -17,8° (Cu1-O2-N6-Cu2), -3,0° (Cu2-O3-N9-Cu3) i -4,8° (Cu3-O1-N3-Cu1). L'àtom O4 del lligand hidroxò es troba 0,644 Å per sobre del pla format pels tres àtoms de coure.

Existeix un fort pont d'hidrogen intramolecular entre l'oxigen del grup hidroxò com a donador i l'oxigen del fosfonat com a acceptor. Les distàncies són O6...O4 2,558 Å, H104...O6 1,814 Å i l'angle O4-H104...O6 170,03°. Les interaccions intermoleculars del compost **19** són interessants. L'empaquetament del cristall (figura 4.41) es pot descriure com parells d'unitats trinuclears unides per ponts d'hidrogen entre fosfonats de diferents molècules. Aquests ponts formen dímers de trímers, que no estan connectats més enllà.

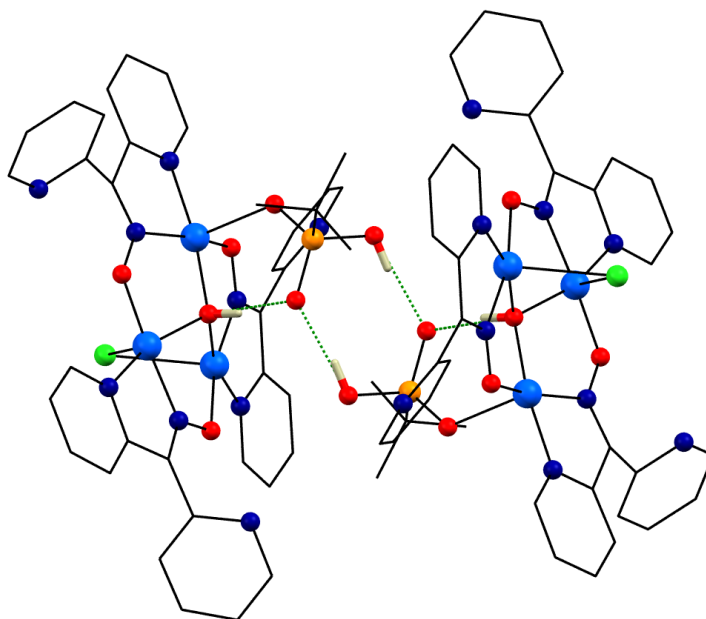


Figura 4.41: Els ponts d'hidrogen de **19**.

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **19** és de $0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.42). Aquest valor és clarament inferior a l'esperat per a tres spins $S = 1/2$ aïllats ($1,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ amb $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ decreix contínuament fins arribar a un valor de $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K, indicant així un acoblament antiferromagnètic.

Per tal d'ajustar les dades magnètiques experimentals, primerament, es va utilitzar el Hamiltonià isotròpic de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDvV): $\hat{H} = -2J_{12}(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3) - 2J_{13}\hat{S}_2\hat{S}_3$. Els millors paràmetres d'ajust són: $J = -364 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,63 \text{ K}$, $g = 2,07$ i $R = 8,47 \cdot 10^{-4}$. Com que aquest no té en compte les interaccions antisimètriques i per això no és capaç d'ajustar correctament les dades experimentals, com podem observar a la figura 4.42

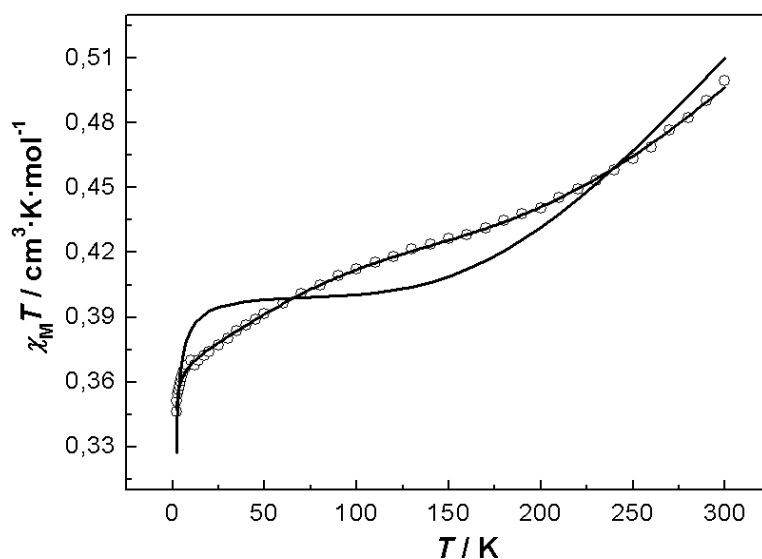


Figura 4.42: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **19**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

Posteriorment, en publicar-se l'article de Lloret et. al²⁸, es va utilitzar l'equació 1.9 definida a la introducció (pàgina 17) per a compostos trinuclears amb $S = 1/2$. Però, degut a que aquest complex presenta interaccions intertrinuclears (figura 4.41), s'ha d'introduir un paràmetre de tipus Weiss (θ) substituint T per $T-\theta$ a l'equació 1.9. Els millors paràmetres d'ajust són $J_1 = -448 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2,39$, $g_{\parallel} = 2,05$, $\delta = 206 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 175 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,12$

K i $R = 6,80 \cdot 10^{-6}$.

4.4.2 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Br})(^t\text{BuPO}_3\text{H})_2(\text{py}_2\text{CNO})_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**20**)

Estudi estructural

Aquesta estructura és molt semblant a l'anterior, la diferència és que en **20** el lligand pont entre Cu1-Cu3 és un ió Br^- en comptes d'un ió Cl^- . Un esquema de l'estructura juntament amb la numeració atòmica es troba la figura 4.43 i els paràmetres geomètrics seleccionats a la taula 4.28. Aquest complex és un triangle isòsceles amb distàncies de 3,233 Å (Cu1...Cu2), 3,043 Å (Cu1...Cu3) i 3,233 Å (Cu2...Cu3).

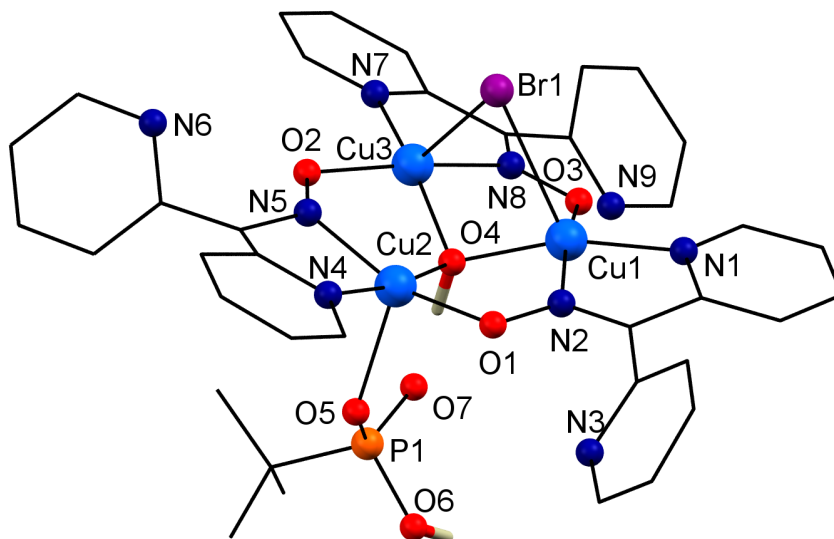


Figura 4.43: Vista perspectiva de **20** amb la numeració dels àtoms.

La geometria de cada ió de coure(II) es descriu millor com a pbq distorsionada (valors de τ : 0,050 per a Cu1, 0,167 per a Cu2 i 0,182 per a Cu3) amb dos ions de coure (Cu1 i Cu3) amb coordinació NNOOBr i el tercer, Cu2, amb un entorn de coordinació NNO-OO. L'esquelet trimèric es forma amb els àtoms de nitrogen oximat d'un lligand py_2CNO i l'àtom d'oxigen oximat d'un lligand py_2CNO adjacent. El grup $\mu_3\text{-OH}$ completa la tetracoordinació de piràmide de base quadrada dels tres àtoms metàl·lics amb distàncies d'enllaç CuX-O4 de 1,941(4), 1,927(4) i 1,943(4) Å per a X = 1, 2 i 3, respectivament. Un ió $\mu\text{-Br}$ 'encapsa' el costat oposat del pla Cu_3 , ocupant la posició apical de la piràmide de

base quadrada dels dos ions Cu(II) amb distàncies d'enllaç Cu-Br de Cu1-Br1 = 2,856(2) i Cu3-Br1 = 2,741(1) Å. La cinquena posició de coordinació del tercer ió de coure l'ocupa un oxigen del lligand ${}^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$, amb distància d'enllaç Cu2-O5 = 2,279(6) Å.

Taula 4.28: Distàncies (Å) i angles ($^\circ$) d'enllaç per a **20**.

Cu1-O3	1,936(4)	Cu1-O4	1,941(4)	Cu1-N2	1,971(5)
Cu1-N1	1,974(5)	Cu1-Br1	2,856(2)	Cu3-Br1	2,741(1)
Cu2-O4	1,927(4)	Cu2-O1	1,943(5)	Cu2-O4	1,952(6)
Cu2-N5	1,970(7)	Cu2-O5	2,279(6)	Cu3-O2	1,924(6)
Cu3-O4	1,943(4)	Cu3-N8	1,965(6)	Cu3-N7	1,973(6)
Cu1...Cu2	3,232(2)	Cu1-Cu3	3,043(1)	Cu2...Cu3	3,233(2)
O3-Cu1-O4	92,4(2)	O3-Cu1-N2	166,8(3)	O4-Cu1-N2	88,3(2)
O3-Cu1-N1	94,9(2)	O4-Cu1-N1	163,7(2)	N2-Cu1-N1	81,3(2)
O3-Cu1-Br1	92,9(2)	O4-Cu1-Br1	79,2(2)	N2-Cu1-Br1	100,3(2)
N1-Cu1-Br1	114,9(2)	O4-Cu2-O1	93,2(2)	O4-Cu2-N4	170,7(3)
O1-Cu2-N4	94,3(2)	O4-Cu2-N5	89,4(2)	O1-Cu2-N5	159,9(3)
N4-Cu2-N5	81,6(3)	O4-Cu2-O5	93,9(2)	O1-Cu2-O5	94,5(2)
N4-Cu2-O5	91,0(2)	N5-Cu2-O5	105,1(3)	O2-Cu3-O4	93,3(2)
O2-Cu3-N8	169,5(3)	O4-Cu3-N8	88,7(2)	O2-Cu3-N7	93,7(3)
O4-Cu3-N7	158,6(2)	N8-Cu3-N7	81,0(3)		

Els ponts oximat, Cu-O-N-Cu', formen una superfície gairebé plana sobre el pla del triangle. Els angles de torsió són: $-5,1^\circ$ (Cu1-O3-N8-Cu3), $-1,2^\circ$ (Cu2-O1-N2-Cu1) i $-19,1^\circ$ (Cu3-O2-N5-Cu2). L'àtom O4 es troba 0,627 Å per sobre del pla format pels tres àtoms de coure.

Hi ha un fort pont d'hidrogen intramolecular entre l'oxigen del grup hidroxò com a donador i l'oxigen del fosfonat com a acceptor. Els paràmetres d'enllaç són O(7)⋯O(4) 2,548 Å, H(104)⋯O(7) 1,628 Å, O(4)-H(104)⋯O(7) $176,67^\circ$. Les interaccions intermoleculars del compost **20** són interessants. L'empaquetament del cristall (figura 4.44) es pot descriure com parells d'unitats trinuclears unides per ponts d'hidrogen entre els fosfonats de diferents molècules. Aquests ponts formen dímers de trímers, que no estan connectats més enllà.

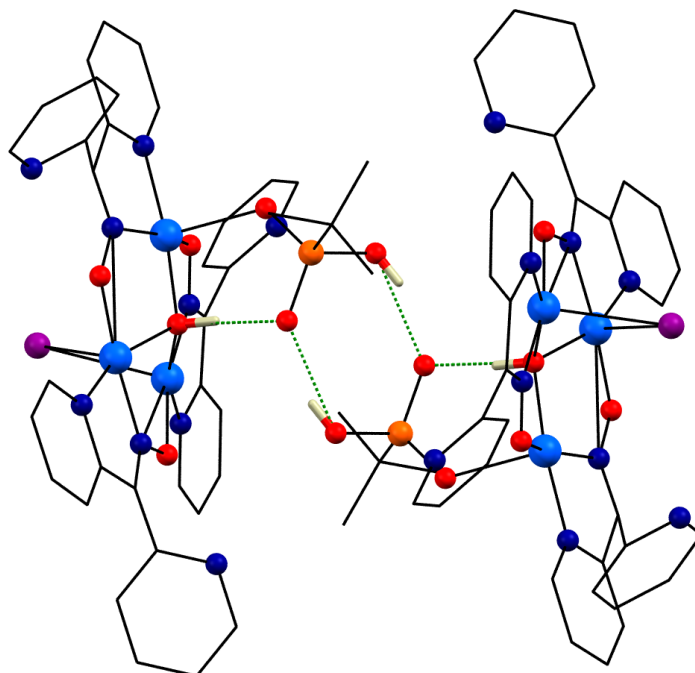


Figura 4.44: Els ponts d'hidrogen de **20**.

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **20** és de $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.45). Aquest valor és clarament inferior a l'esperat per a tres spins $S = 1/2$ aïllats ($\approx 1,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ amb $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ decreix contínuament fins arribar a un valor de $0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K, indicant així un acoblament antiferromagnètic. Basant-nos en l'estructura, les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació definida a la introducció per a compostos trinuclears amb $S = 1/2$, però degut a que aquest complex presenta interaccions intertrinuclears (figura 4.44) s'introdueix un paràmetre de tipus Weiss (θ) i es substitueix T per $T - \theta$ a l'equació 1.9.

Els millors paràmetres d'ajust són $J = -451 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2,36$, $g_{\parallel} = 2,04$, $\delta = 202 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 156 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,14 \text{ K}$ i $R = 5,90 \cdot 10^{-6}$.

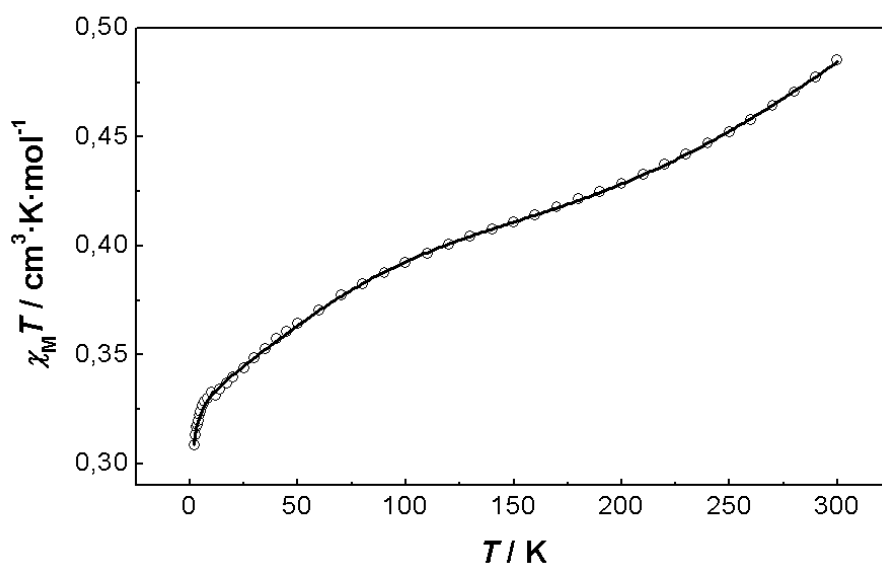


Figura 4.45: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **20**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

4.4.3 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Br})(^t\text{BuPO}_3\text{H})_2(\text{PhpyCNO})_3(\text{MeOH})] \cdot 1,5\text{MeOH}$ (**21**)

Estudi estructural

L'estructura del complex **21** és una mica diferent a les anteriors. En aquest cas l'oximat que forma l'esquelet del triangle de coures és PhpyCNO (fenil(2-piridil)cetoximat) i, a diferència de les estructures anteriors, s'hi troba un lligand MeOH coordinat a l'àtom de Cu1. Un esquema de l'estructura juntament amb la numeració atòmica es troba a la figura 4.46. Els paràmetres geomètrics seleccionats es troben a la taula 4.29. Aquest complex també és un triangle escalè amb distàncies de 3,189 Å (Cu1...Cu2), 3,218 Å (Cu1...Cu3) i 3,104 Å (Cu2...Cu3).

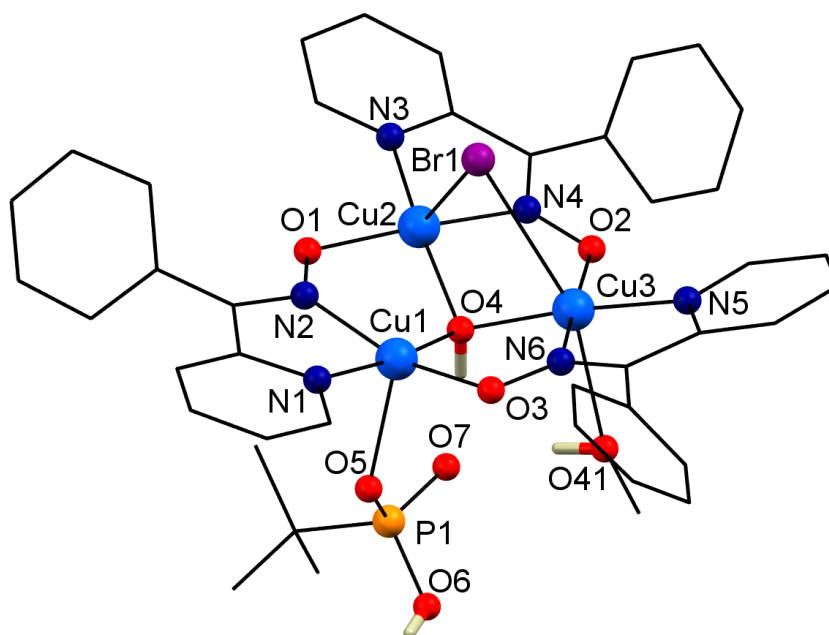


Figura 4.46: Vista perspectiva de **21** amb la numeració dels àtoms.

Taula 4.29: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **21**.

Cu1-O4	1,945(3)	Cu1-O3	1,962(4)	Cu1-N2	1,968(4)
Cu1-N1	1,974(4)	Cu1-O5	2,316(4)	Cu2-O1	1,936(4)
Cu2-O4	1,966(3)	Cu2-N4	1,984(4)	Cu2-N3	1,989(4)
Cu2-Br1	2,726(1)	Cu3-O4	1,929(3)	Cu3-O2	1,944(4)
Cu3-N5	1,969(4)	Cu3-N6	1,971(4)	Cu3-Br1	3,123(1)
Cu1...Cu2	3,189(8)	Cu1...Cu3	3,218(8)	Cu2...Cu3	3,104(8)
O4-Cu1-O3	95,0(1)	O4-Cu1-N2	89,4(2)	O3-Cu1-N2	160,9(2)
O4-Cu1-N1	170,9(2)	O3-Cu1-N1	93,9(2)	N2-Cu1-N1	81,5(2)
O4-Cu1-O5	93,2(1)	O3-Cu1-O5	96,2(2)	N2-Cu1-O5	102,1(2)
N1-Cu1-O5	87,9(2)	O1-Cu2-O4	93,0(1)	O1-Cu2-N4	169,6(2)
O4-Cu2-N4	88,6(2)	O1-Cu2-N3	95,3(2)	O4-Cu2-N3	163,0(2)
N4-Cu2-N3	80,6(2)	O1-Cu2-Br1	101,5(1)	O4-Cu2-Br1	84,5(1)
N4-Cu2-Br1	89,2(1)	N3-Cu2-Br1	108,2(1)	O4-Cu3-O2	92,7(2)
O4-Cu3-N5	172,6(2)	O2-Cu3-N5	94,4(2)	O4-Cu3-N6	91,5(2)
O2-Cu3-N6	174,0(2)	N5-Cu3-N6	81,7(2)	O1-Cu2-Br1	101,5(1)
O4-Cu2-Br1	84,5(1)	O2-Cu3-Br1	88,7(1)	O4-Cu3-Br1	74,6(1)
Cu3-O4-Cu1	112,3(2)	Cu3-O4-Cu2	105,7(2)	Cu1-O4-Cu2	109,3(2)

La geometria de Cu1 i Cu2 es descriu millor com a piràmide de base quadrada distorsionada (valors de τ : 0,167 per a Cu1 i 0,105 per a Cu2) un amb un entorn de coordinació NNOOBr i l'altre Cu(II). Cu1 posseeix un entorn de coordinació NNOOO i Cu2 posseeix un entorn de coordinació NNOOBr. El tercer coure (Cu3) és hexacoordinat, amb entorn NNOOBr. L'esquelet trimèric es forma amb els àtoms de nitrogen oximat d'un lligand PhpyCNO i l'àtom d'oxigen oximat d'un lligand PhpyCNO adjacent. Al centre del triangle trobem un grup μ_3 -OH amb distàncies d'enllaç CuX-O4 de 1,945(3), 1,966(3) i 1,929(3) Å per a X = 1, 2 i 3, respectivament. Un ió μ -Br 'encapsa' el costat oposat del pla Cu₃, ocupant la posició apical dels dos ions Cu(II) amb distàncies d'enllaç Cu2-Br1 = 2,726(1) i Cu3-Br1 = 3,123(1) Å. La cinquena posició de coordinació de l'àtom Cu1 l'ocupa un oxigen del lligand ^tBuPO₃H⁻, amb distància d'enllaç Cu1-O5 = 2,316(4) Å. La sisena posició de l'ió coure (Cu3) l'ocupa un oxigen d'un lligand metanol amb distància d'enllaç Cu3-O41 = 2,532(2) Å.

Els ponts oximat, Cu-O-N-Cu', formen una superfície gairebé plana sobre el pla del triangle, amb angles de torsió de -10,2° (Cu1-O3-N6-Cu3), -18,4° (Cu2-O1-N2-Cu1) i -10,0° (Cu3-O2-N4-Cu2). L'àtom d'oxigen O4 es troba 0,660 Å per sobre del pla determinat pels àtoms de coure(II).

Hi ha dos forts ponts d'hidrogen intramoleculars, un d'ells entre l'oxigen del grup hidroxil com a donador i l'oxigen del fosfonat com a acceptor i l'altre entre l'oxigen del grup metoxo com a donador i l'oxigen de grup fosfonat com a acceptor. Els paràmetres d'enllaç són O7...O4 2,655 Å, H3W...O7 1,826 Å, O4-H3W...O7 172,0° per al primer i O7...O41 2,746 Å, H41...O7 1,927 Å, O41-H41...O7 168,6° per al segon. Les interaccions intermoleculars del compost **21** són interessants: l'empaquetament del cristall (figura 4.47) es pot descriure com parells d'unitats trinuclears unides per ponts d'hidrogen entre els fosfonats de diferents molècules. Aquests ponts formen dímers de trímers, que no estan connectats més enllà.

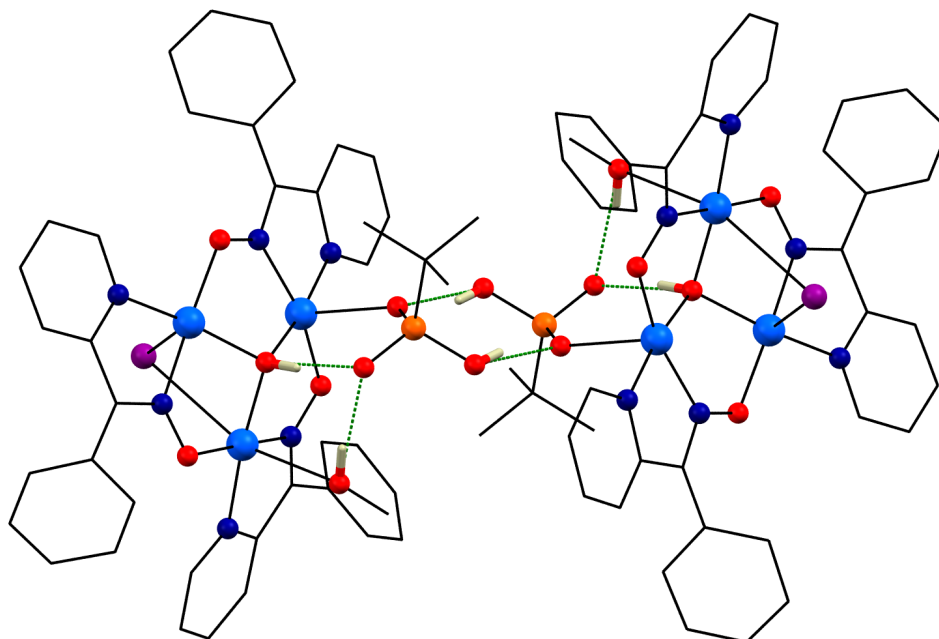


Figura 4.47: Els ponts d'hidrogen de **21**.

Estudi magnètic

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient del compost **21** és de $0,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.48). Aquest valor és clarament inferior a l'esperat per a tres spins $S = 1/2$ aïllats ($\approx 1,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ amb $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ decreix contínuament fins arribar a un valor de $0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K, indicant així un acoblament antiferromagnètic. Basant-nos en l'estructura, les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació definida a la introducció per a compostos trinuclears amb $S = 1/2$, però degut a que aquest complex presenta interaccions intertrinuclears (figura 4.47) s'introdueix un paràmetre de tipus Weiss (θ) i es substitueix T per T- θ a l'equació 1.9.

Els millors paràmetres d'ajust són $J = -421 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2,49$, $g_{\parallel} = 2,13$, $\delta = 206 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 176 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,16 \text{ K}$ i $R = 9,37 \cdot 10^{-6}$.

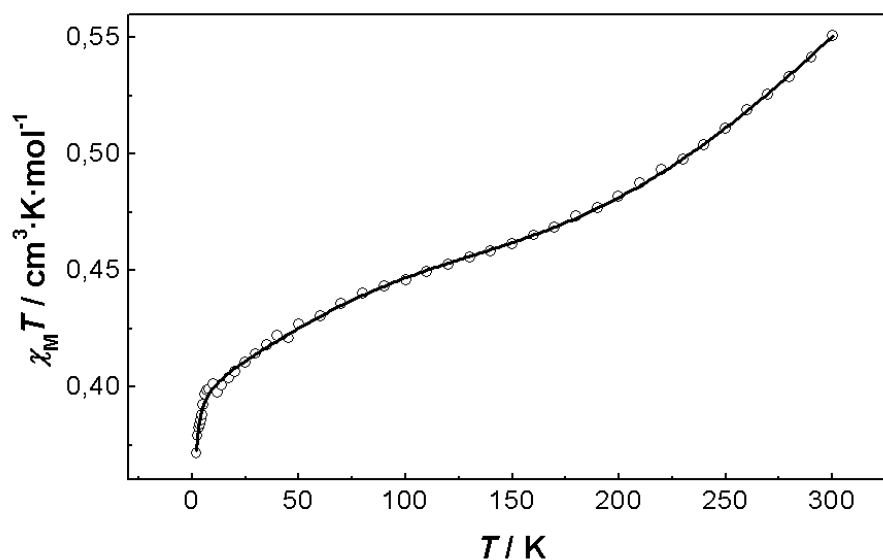


Figura 4.48: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **21**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

4.4.4 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\text{Cl}_2(\text{PhpyCNO})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$ (**22**)

Estudi estructural

L'estructura del complex **22** és diferent a les anteriors: en aquest cas el fosfonat no entra a l'estructura i els dos anions clorur actuen de lligands terminals i no de pont com en els altres casos. L'estructura de **22** consisteix en un triangle de coures(II) amb lligand oximat (PhpyCNO, fenil(2-piridil)cetoximat) de fórmula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})\text{Cl}_2(\text{PhpyCNO})_3]$ (figura 4.49) amb aigua i metanol de cristal·lització. Els paràmetres geomètrics seleccionats s'hi troben a la taula 4.30. El complex **22** també és un triangle escalè amb distàncies de 3,206 Å (Cu1...Cu2), 3,189 Å (Cu1...Cu3) i 3,106 Å (Cu2...Cu3).

La geometria de Cu1 i Cu3 es descriu millor com a piràmide de base quadrada distorsionada (valors de τ : 0,007 i 0,225, respectivament) amb coordinació NNOOCl i Cu2 és planoquadrat amb coordinació NNOO. L'esquelet trimèric es forma amb els àtoms de nitrogen oximat d'un lligand PhpyCNO i l'àtom d'oxigen oximat d'un lligand PhpyCNO adjacent, mentre que un grup $\mu_3\text{-OH}$ completa la tetracoordinació amb distàncies d'enllaç CuX-O1 de 1,986, 1,943 i 1,995 Å per a X = 1, 2 i 3, respectivament. Dos ions

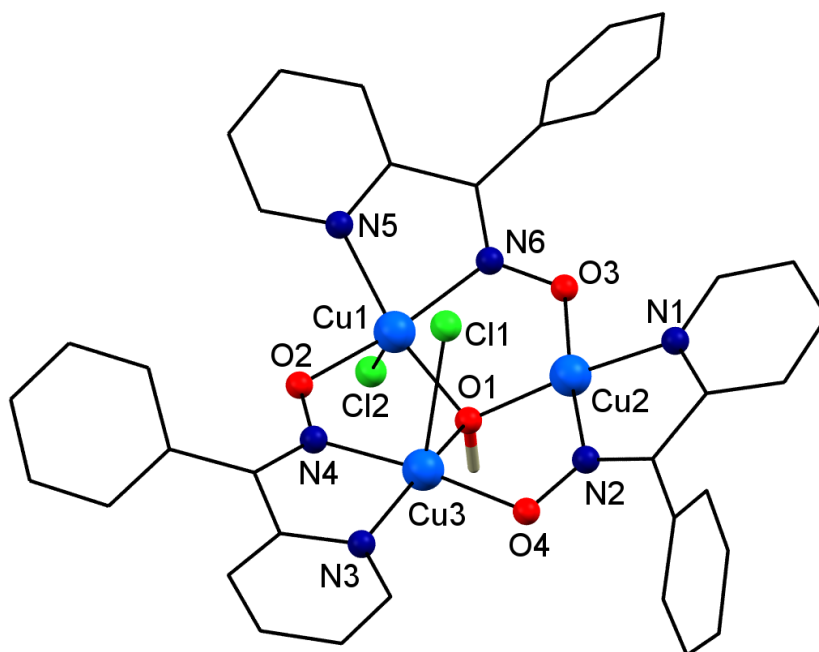


Figura 4.49: Vista perspectiva de **22** amb la numeració dels àtoms.

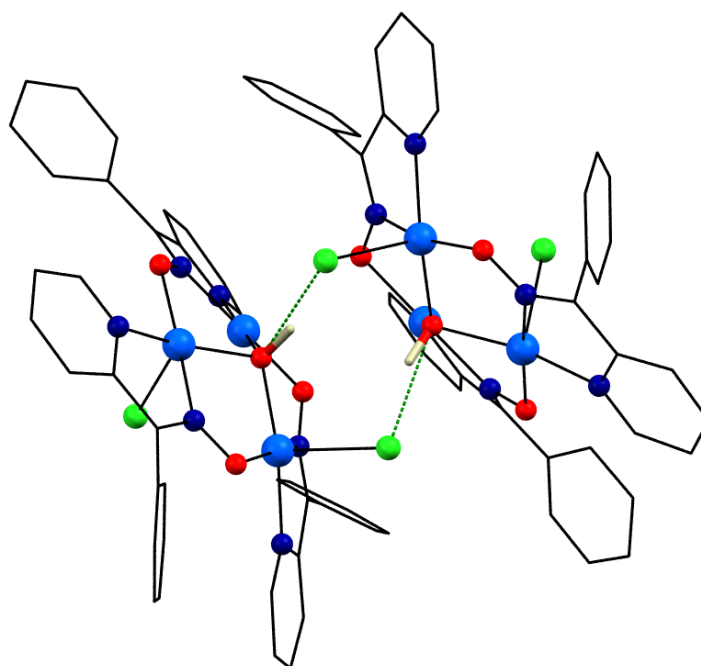
clorur completen la pentacoordinació dels Cu1 i Cu3 amb distàncies de 2,506 i 2,601 Å, respectivament.

Els ponts oximat, Cu-O-N-Cu', formen una superfície més o menys plana sobre el pla del triangle, amb angles de torsió de $-3,8^\circ$ (Cu1-O2-N4-Cu3), $-32,8^\circ$ (Cu2-O3-N6-Cu1) i $-17,6^\circ$ (Cu3-O4-N2-Cu2). L'àtom d'oxigen O4 s'hi troba 0,660 Å per sobre del pla determinat pels àtoms de coure(II).

Hi ha un pont d'hidrogen intramolecular entre l'oxigen del grup hidroxu com a donador i un dels clorurs, Cl1. Els paràmetres d'enllaç són O1...Cl1 3,043 Å, H1O...Cl1 2,093 Å, Cl1-H1O...O1 $162,37^\circ$. Les interaccions intermoleculars del compost **22** són interessants. L'empaquetament del cristall (figura 4.50) es pot descriure com parells d'unitats trinuclears unides per ponts d'hidrogen. Aquests ponts formen dímers de trímers, que no estan connectats més enllà.

Taula 4.30: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **22**.

Cu1-O2	1,922(4)	Cu1-O4	1,946(3)	Cu1-N3	1,963(4)
Cu1-N1	1,966(4)	Cu1-Cl1	2,691(15)	Cu2-O4	1,931(3)
Cu2-O3	1,944(3)	Cu2-N4	1,959(4)	Cu2-N6	1,982(4)
Cu2-O5	2,293(3)	Cu3-O1	1,943(3)	Cu3-O4	1,947(3)
Cu3-N7	1,973(4)	Cu3-N9	1,975(4)	Cu3-Cl1	2,614(12)
Cu1...Cu2	3,229(8)	Cu1...Cu3	3,0420(8)	Cu2...Cu3	3,240(8)
O2-Cu1-O4	93,5(2)	O2-Cu1-N3	170,0(2)	O4-Cu1-N3	88,8(2)
O2-Cu1-N1	93,6(2)	O4-Cu1-N1	159,0(2)	N3-Cu1-N1	81,0(2)
O2-Cu1-Cl1	105,1(3)	O4-Cu1-Cl1	79,7(3)	N3-Cu1-Cl1	84,9(3)
N1-Cu1-Cl1	117,3(3)	O4-Cu2-O3	92,7(1)	O4-Cu2-N4	170,6(2)
O3-Cu2-N4	94,7(2)	O4-Cu2-N6	89,6(2)	O3-Cu2-N6	160,6(2)
N4-Cu2-N6	81,4(2)	O4-Cu2-O5	94,1(1)	O3-Cu2-O5	93,9(1)
N4-Cu2-O5	91,2(1)	N6-Cu2-O5	105,1(2)	O1-Cu3-O4	92,6(1)
O1-Cu3-N7	95,1(2)	O4-Cu3-N7	164,2(2)	O1-Cu3-N9	166,9(2)
O4-Cu3-N9	88,1(1)	N7-Cu3-N9	81,3(2)	O1-Cu3-Cl1	91,0(3)
O4-Cu3-Cl1	81,7(3)	N7-Cu3-Cl1	112,0(3)	N9-Cu3-Cl1	102,1(3)

Figura 4.50: Els ponts d'hidrogen de **22**.

Estudi magnètic

El valor de χ_{MT} a temperatura ambient del compost **22** és de $0,53 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (figura 4.51). Aquest valor és clarament inferior a l'esperat per a tres spins $S = 1/2$ aïllats

($\approx 1,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ amb $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ decreix contínuament fins arribar a un valor de $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K, indicant així un acoblament antiferromagnètic. Basant-nos en l'estructura, les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació definida a la introducció per a compostos trinuclears amb $S = 1/2$ però degut a que aquest complex presenta interaccions intertrinuclears (figura 4.50) s'introdueix un paràmetre de tipus Weiss (θ) i es substitueix T per T- θ a l'equació 1.9.

Els millors paràmetres d'ajust són $J = -385 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\perp} = 2,27$, $g_{\parallel} = 2,10$, $\delta = 115 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 81 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,34 \text{ K}$ i $R = 3,29 \cdot 10^{-5}$.

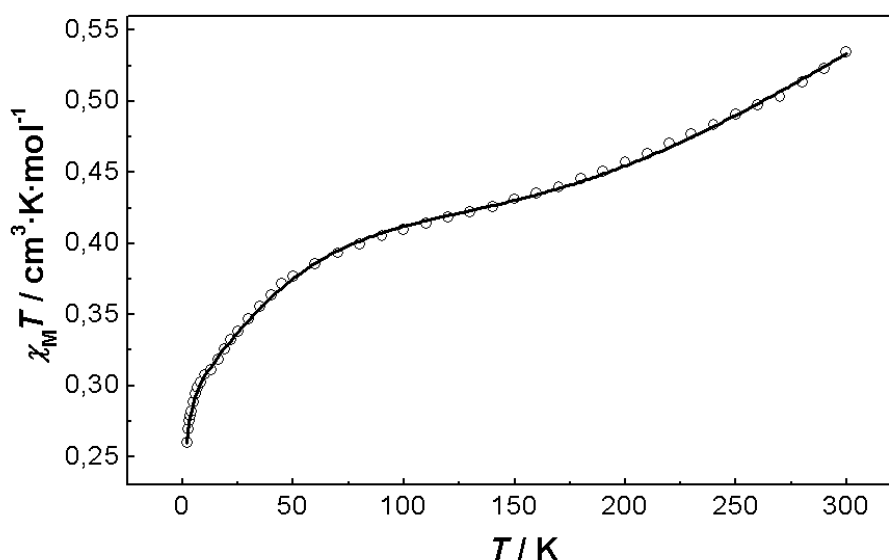


Figura 4.51: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **22**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

Correlació magnètica

La interacció magnètica entre dos ions coure(II) dels triangles presentats en aquesta memòria es dona a través del doble pont O,N-(oximat)/O-(hidroxo). Com sabem per la bibliografia, en el rang de distàncies i angles que presenten els lligands oximat i hidroxo als compostos estudiats, els ponts Cu-N-O-Cu i Cu-O(H)-Cu donen lloc a interaccions antiferromagnètiques.²⁹ Com que els angles Cu-O-N (pont oximat) dels quatre compostos són molt semblants ($111,3$ - $112,9^\circ$) el paràmetre que probablement modularà la magnitud

de la interacció magnètica serà l'angle Cu-O-Cu.

Els angles d'enllaç Cu-O-Cu juntament amb els paràmetres de bescanvi magnètic dels complexos **19-22** es recullen a la taula 4.31. A la figura 4.52 es presenta un esquema d'aquests paràmetres. L'angle β es defineix com la mitjana aritmètica dels dos angles més semblants que s'hi troben al triangle mentre que γ es refereix al tercer angle. L'angle α_{av} es defineix com $(2\beta + \gamma)/3$. Finalment, els valors dels paràmetres de bescanvi són: $J = J_{12} = J_{23}$, $j = J_{13}$, i $J_{av} = (2J + j)/3$.

Taula 4.31: Dades magneto-estructurals per a **19-22**.

Complex	$-J$	$\beta(^{\circ})$	$-j$	$\gamma(^{\circ})$	$-J_{av}$	$\alpha_{av}(^{\circ})$
19	517	113,0	311	102,8	448	109,6
20	518	113,4	316	103,2	451	110,0
21	490	110,8	284	105,7	421	109,1
22	309	105,3	424	109,4	385	106,7

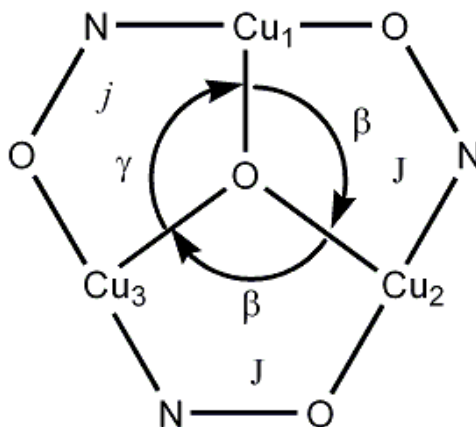


Figura 4.52: Sistema d'interaccions.

Els paràmetres J_{av} , J i j depenen dels angles α_{av} , β i γ , respectivament: com més gran és l'angle, més gran és el valor de $|J|$. Així, donat que $\beta > \gamma$, llavors $|J| > |j|$, excepte en el cas del compost **22** pel qual $\gamma > \beta$ i $|j| > |J|$. El gràfic de l'angle Cu-O-Cu *vs.* la constant d'acoblament es mostra a la figura 4.53. El millor ajust lineal (on J es dona en cm^{-1}) és $J = -22,83\theta + 2064$ ($R^2 = 0,9027$), on θ es refereix a β , γ o α_{av} de la taula 4.31.

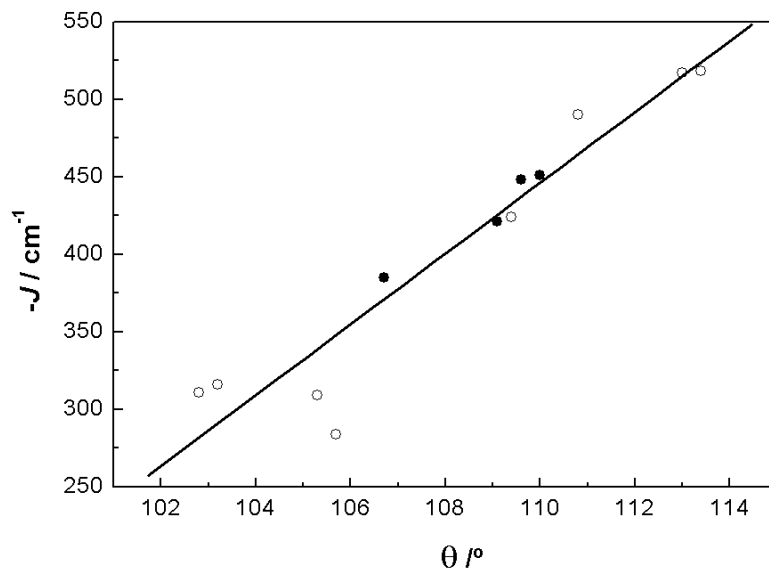


Figura 4.53: Correlació lineal entre l'angle Cu-OH-Cu i la constant d'acoblament de bes-canvi. Els punts blancs són les J o j de la taula 4.31, i $J_{av} = (2J + j)/3$ correspon als punts negres.

4.5 Compostos polinuclears de Cu(II), lligands organofosfonats i 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol

A partir de la mescla de diferents sals de Cu(II), lligands organofosfonats i 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol en medi bàsic s'han obtingut 7 compostos. 6 d'ells són hexanuclears de fórmula $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-RPO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\mu_3)] \cdot (\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on R = Ph i X = NO_3 per a **(23)**, R = Et i X = NO_3 per a **(24)**, R = Ph i X = ClO_4 per a **(25)**, R = Me i X = ClO_4 per a **(26)**, R = tBu i X = dca per a **(27)** i R = tBu i X = ClO_4 per a **(28)**. El seté és un compost 1D de fórmula $[\text{Cu}_5(\text{bdmap})_2(\text{PhPO}_3)_2(\text{dca})_2]_n \cdot (\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ **(29)**.

En aquest capítol es descriuran tres dels compostos hexanuclears **(23)**, **(25)** i **(27)** (s'han escollit aquests ja que representen un exemple per cada tipus de contraió: nitrat, perclorat i dicianamida) i el compost cadena **(29)**. Es descriu l'estudi magnètic de tots els compostos **(23-29)** i els càlculs DFT per estudiar la posició de l'ió H^+ i l'acoblament de bescanvi de dos dels compostos hexanuclears, **(25)** i **(27)**.

4.5.1 $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-PhPO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\mu_3)] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(23)**

Estudi estructural

A la figura 4.54 es mostra l'estructura del complex **23** i, per a més claretat, a la figura 4.55 es presenta l'esquelet de l'estructura juntament amb la numeració dels àtoms seleccionats. Els paràmetres d'enllaç rellevants es presenten a la taula 4.32. **23** és un compost hexanuclear tipus gàvia que es pot considerar com format per tres unitats $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{3+}$ (esquema 1.6 de la pàgina 7) que es mantenen unides a través de dos lligands pont $\mu_3\text{-PhPO}_3^{2-}$ [3.111] (esquema 1.2 de la pàgina 4). Cada lligand $\mu_3\text{-PhPO}_3^{2-}$ actua com a pont entre tres àtoms de coure de cadascuna de les unitats dinuclears $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{3+}$, tancant la gàvia. Al centre de la gàvia es situa una unitat $[\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\mu_3]^{3-}$. Cada lligand O^{2-} de la unitat $[\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\mu_3]^{3-}$ actua també com a pont entre tres àtoms de coure de cadascuna de les unitats dinuclears $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{3+}$, formant entitats triangulars $[\mu_3\text{-O}-\text{Cu}_3]^{4-}$.

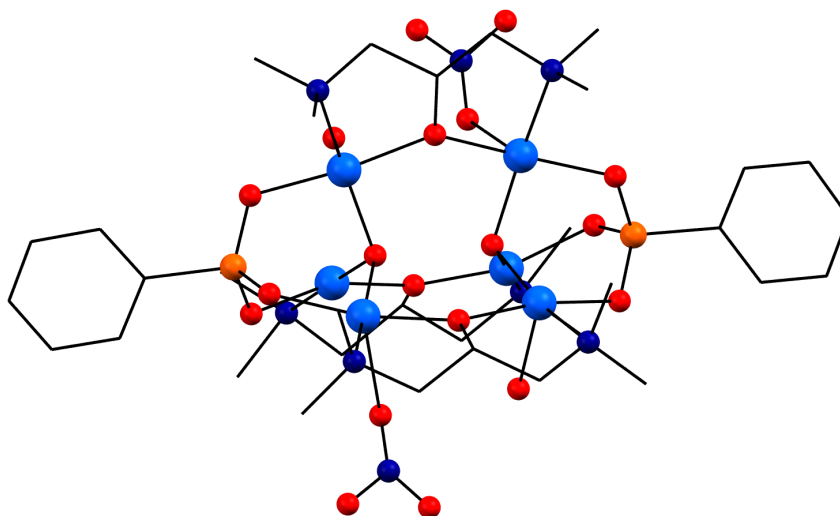


Figura 4.54: Representació estructural del complex **23**. Tots els àtoms d'hidrogen i les molècules d'aigua s'han omès per claretat.

Taula 4.32: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **23**.

Cu1-O4	1,939(2)	Cu1-O5	1,946(2)	Cu1-O1	1,950(4)
Cu1-N2	2,035(3)	Cu1-O11	2,043(4)	Cu2-O6	1,922(1)
Cu2-O4	1,927(2)	Cu2-O2	1,962(4)	Cu2-N3	2,023(3)
Cu2-O12	2,023(5)	Cu3-O4	1,941(2)	Cu3-O5	1,962(2)
Cu3-O3	1,999(4)	Cu3-N1	2,028(3)	Cu3-O13	2,056(4)
Cu3-O43	2,311(6)	O4-Cu1-O5	92,4(1)	O4-Cu1-O1	94,1(1)
O5-Cu1-O1	159,6(2)	O4-Cu1-N2	167,3(1)	O5-Cu1-N2	84,8(1)
O1-Cu1-N2	84,7(2)	O4-Cu1-O11	90,1(1)	O5-Cu1-O11	168,9(1)
N2-Cu1-O11	95,0(2)	O6-Cu2-O4	93,8(1)	O6-Cu2-O2	160,0(1)
O4-Cu2-O2	93,7(1)	O6-Cu2-N3	86,4(1)	O4-Cu2-N3	179,2(1)
O2-Cu2-N3	85,9(1)	O6-Cu2-O12	160,4(2)	O4-Cu2-O12	92,9(2)
N3-Cu2-O12	87,2(2)	O4-Cu3-O5	92,8(1)	O4-Cu3-O3	90,1(1)
O5-Cu3-O3	170,3(1)	O4-Cu3-N1	165,2(1)	O5-Cu3-N1	84,8(1)
O3-Cu3-N1	94,7(1)	O4-Cu3-O13	95,0(1)	O5-Cu3-O13	155,9(2)
N1-Cu3-O13	81,8(1)	O4-Cu3-O43	87,1(2)	O5-Cu3-O43	93,7(2)
O3-Cu3-O43	77,3(2)	N1-Cu3-O43	107,6(2)	O13-Cu3-O43	109,4(2)

L'esquelet de la gàvia del compost **23** es troba a la figura 4.55. La distància entre els àtoms centrals d'oxigen μ_3 -O és de 2,403 Å.

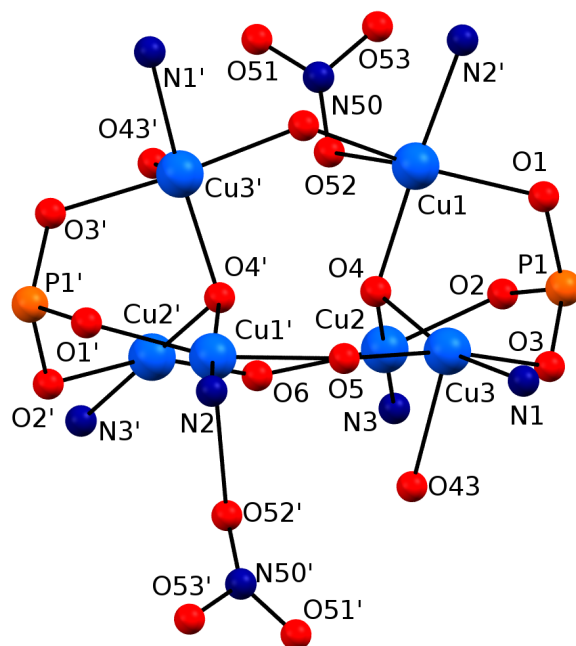


Figura 4.55: Representació estructural amb numeració dels àtoms del core de **23**. Codi de simetria ('): 1-x,-y,z.

Aquesta distància és comparable a distàncies a l'interval 2,428-2,517 Å trobades en compostos hexanuclears de coure(II) en forma de gàvia amb el motiu $[\text{Cu}_3-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\text{Cu}_3]$ format a partir de lligands oximat.³⁰⁻³⁵

Una evidència addicional de l'existència del protó pont és el fet de que hi ha dos lligands nitrat en cada unitat asimètrica i per tal d'arribar a l'equilibri de càrregues cal que la càrrega de la unitat hexanuclear sigui de +2. Cadascun dels anions nitrat actua com a lligand monodentat ocupant la posició axial del coure en el poliedre planoquadrat distorsionat de cada àtom de coure. La distància Cu1-O52(nitrat) és de 2,747 Å. L'estructura també presenta una molécula d'aigua coordinada a Cu3 en posició axial, amb distància Cu3-O43 de 2,311 Å. Les distàncies Cu \cdots Cu dins la unitat dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{3+}$ es troben a l'interval 3,576-3,612 Å. Les distàncies Cu \cdots Cu a la unitat triangular $[\mu_3-\text{O}-\text{Cu}_3]^{4-}$ es troben a l'interval 3,075-3,253 Å per als dos triangles Cu1-Cu2-Cu3. El paràmetre d'Addison³⁶, τ , pels poliedres al voltant de Cu1 i Cu3 és de: 0,129(0,026) i 0,086(0,24), respectivament. Per Cu2 la coordinació pot ser descrita com a planoquadrada distorsionada. Les distàncies Cu-O són a l'interval 1,922-2,747 Å, i les distàncies Cu-N entre 2,023-2,029

Å. Al compost **23** hi ha 2 tipus d'angles Cu–O–Cu diferents: els que involucren el lligand oxo μ_3 -bdmap es troben dins l'interval 104,84-114,59° i els del lligand μ_3 -O²⁻ entre 135,05-136,95°. Tenint en compte els plans de mínims quadrats de cada triangle Cu₃, els àtoms d'oxigen pont μ_3 -O (O4 i O4') es troben a 0,598 Å d'aquest pla per tal d'estar més a prop. Les unitats Cu₃O estan eclipsades, com s'observa a la figura 4.56.

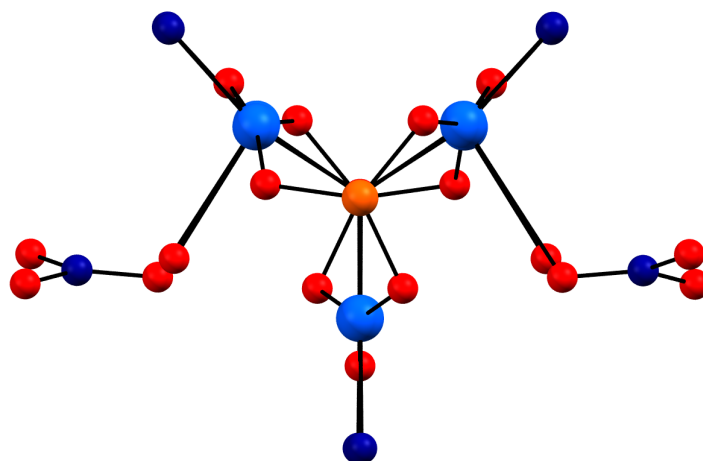


Figura 4.56: Vista al llarg de l'eix format pels àtoms P1, O1, O2 i P2 de **23**.

4.5.2 [Cu₆(μ -bdmap)₃(μ_3 -PhPO₃)₂(μ_3 -O \cdots H \cdots O- μ_3)] · (ClO₄)₂ · 5 H₂O (**25**)

Estudi estructural

A la figura 4.57 es mostra l'estructura del complex **25** i, per a més claretat, a la figura 4.58 es presenta l'esquelet de l'estructura juntament amb la numeració dels àtoms seleccionats. Els paràmetres d'enllaç rellevants es troben a la taula 4.33. **25** és un compost hexanuclear tipus gàvia que es pot considerar com format per tres unitats [Cu₂(bdmap)]³⁺ (esquema 1.6 de la pàgina 7) que es mantenen unides a través de dos lligands pont μ_3 -PhPO₃²⁻ [3.111] (esquema 1.2 de la pàgina 4). Cada lligand μ_3 -PhPO₃²⁻ actua com a pont entre tres àtoms de coure de cadascuna de les unitats dinuclears [Cu₂(bdmap)]³⁺, tancant la gàvia. Al centre de la gàvia es situa una unitat [μ_3 -O \cdots H \cdots O- μ_3]³⁻. Cada lligand O²⁻ de la unitat [μ_3 -O \cdots H \cdots O- μ_3]³⁻ actua també com a pont entre tres àtoms de coure de cadascuna de les unitats dinuclears [Cu₂(bdmap)]³⁺, formant entitats triangulars [μ_3 -O-Cu₃]⁴⁻.

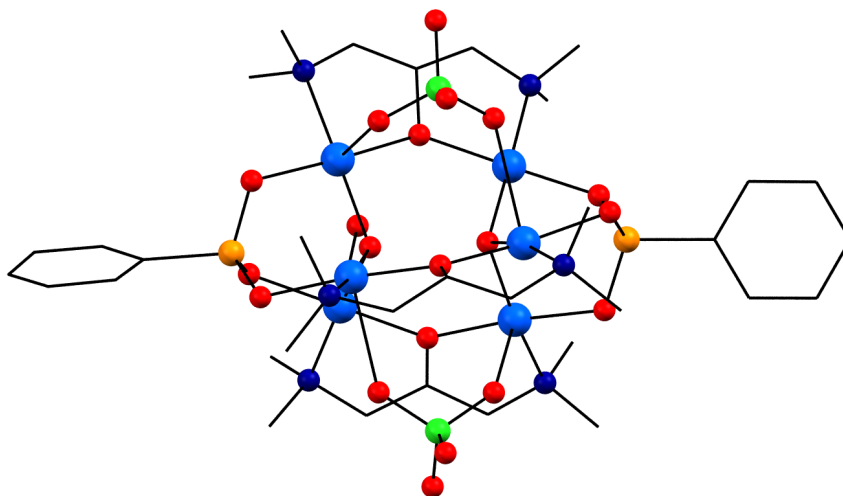


Figura 4.57: Representació estructural del complex **25**. Tots els àtoms d'hidrogen i les molècules d'aigua s'han omès per claretat.

Taula 4.33: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **25**.

Cu1–O3	1,939(3)	Cu5–O8	1,973(3)	Cu1–O1	1,946(3)
Cu5–N5	2,034(4)	Cu1–O6	1,951(3)	Cu5–O17	2,604(6)
Cu1–N1	2,029(3)	Cu6–O5	1,941(3)	Cu1–O12	2,557(5)
Cu6–O2	1,952(3)	Cu2–O2	1,932(3)	Cu6–O11	1,963(3)
Cu2–O3	1,950(3)	Cu6–N6	2,029(4)	Cu2–O9	1,981(4)
Cu6–O13	2,486(5)	Cu2–N2	2,041(4)	Cu6–O6W	2,490(6)
Cu3–O1	1,927(3)	O1–O2	2,408(7)	Cu3–O7	1,946(3)
Cu3–O4	1,947(3)	Cu3–N3	2,003(4)	Cu4–O2	1,941(3)
Cu4–O4	1,971(3)	Cu4–O10	1,975(3)	Cu4–N4	2,025(4)
Cu4–O17	2,548(5)	Cu5–O1	1,934(3)	Cu5–O5	1,945(3)
Cu3–O1–Cu1	108,0(1)	Cu5–O1–Cu1	111,0(1)	Cu3–O1–Cu5	114,9(1)
Cu2–O2–Cu4	111,2(1)	Cu2–O2–Cu6	113,6(1)	Cu4–O2–Cu6	112,0(1)
Cu1–O3–Cu2	135,3(2)	Cu3–O4–Cu4	135,7(2)	Cu6–O5–Cu5	136,1(2)

L'esquelet de la gàvia del compost **25** es troba a la figura 4.58. La distància entre els àtoms centrals d'oxigen μ_3 -O és de 2,408 Å. Aquesta distància és comparable a les distàncies a l'interval 2,428-2,517 Å trobades en compostos hexanuclears de coure(II) en forma de gàvia amb el motiu $[\text{Cu}_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-Cu}_3]$ i formats a partir de lligands oximat.³⁰⁻³⁵

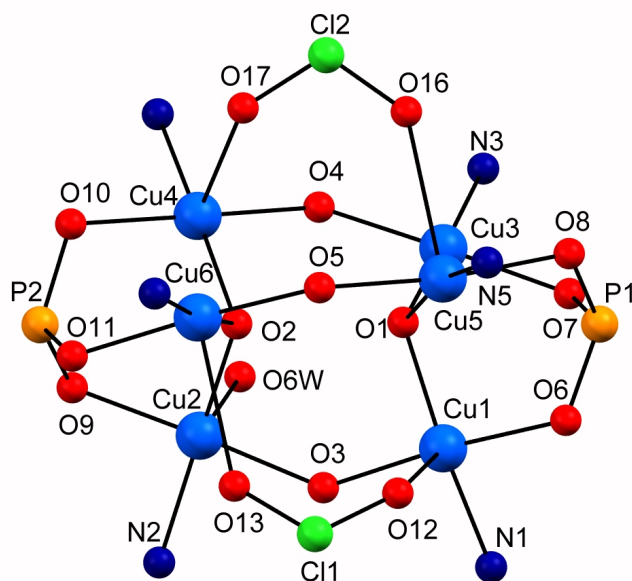


Figura 4.58: Representació estructural amb numeració dels àtoms del core de **25**.

Una evidència addicional de l'existència del protó és el fet de que hi ha dos lligands perclorat en cada unitat asimètrica i, per tal d'arribar a l'equilibri de càrregues, cal que la càrrega de la unitat hexanuclear sigui +2. Cadascun dels anions perclorat actua com a lligand pont entre dos àtoms de coure ocupant la posició axial en el poliedre planoquadrat distorsionat de cada àtom de coure. Les distàncies Cu–O(perclorat) són de 2,557, 2,548, 2,604 i 2,486 Å per Cu1–O12, Cu4–O17, Cu5–O16 i Cu6–O13 respectivament. L'estructura també presenta una molècula d'aigua coordinada a Cu2 en posició axial. La distància Cu2–O6W és de 2,490 Å. Les distàncies Cu···Cu dins la unitat dinuclear [Cu₂(bdmap)]³⁺ es troben a l'interval 3,596-3,629 Å. Les distàncies Cu···Cu a la unitat triangular [μ₃-O-Cu₃]⁴⁻ es troben a l'interval 3,133-3,255 Å per al triangle format per Cu1–Cu3–Cu5 i a l'interval 3,195-3,250 Å per al triangle format per Cu2–Cu4–Cu6. El paràmetre d'Addison³⁶, τ, per als poliedres al voltant de Cu1, Cu2, Cu4, Cu5 i Cu6 és de 0,176, 0,056, 0,049, 0,084 i 0,018, respectivament. Per Cu3 la coordinació pot ser descrita com a planoquadrada distorsionada. Les distàncies Cu–O són a l'interval 1,922(1)-2,311(6) Å, i les distàncies Cu–N entre 2,02-2,03 Å. Al compost **25** hi ha 5 angles Cu–O–Cu diferents dins l'interval 104,8-114,6° pel lligand oxo μ₃-bdmap i entre 135,0-136,9° per μ₃-O²⁻. Tenint en compte els plans de mínims quadrats de cada triangle Cu₃, els àtoms d'oxigen

pont μ_3 -O (O1 i O2) es troben a distàncies de 0,581 i 0,554 Å d'aquests plans per tal d'estar més a prop. Aquests dos plans són quasi paral·lels, intersectant a $0,60^\circ$. Les unitats Cu_3O no estan eclipsades sinó que estan una mica alternades com es pot veure a la figura 4.59. Les distàncies i angles per l'anió fenilfosfonat estan en concordança amb la bibliografia.

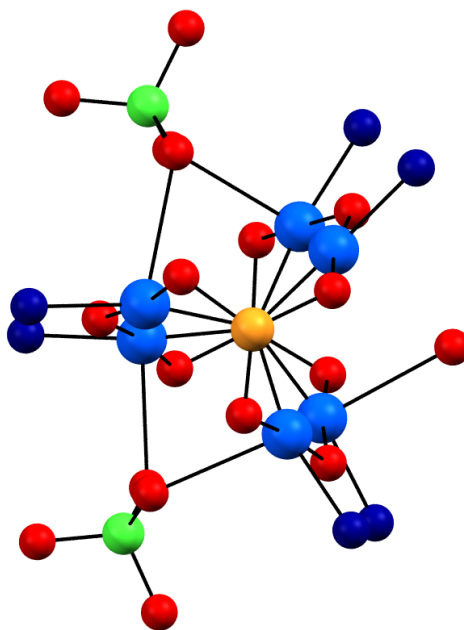


Figura 4.59: Vista al llarg de l'eix format pels àtoms P1, O1, O2 i P2 de **25**.

4.5.3 $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-}^t\text{BuPO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\mu_3)] \cdot (\text{dca})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (**27**)

Estudi estructural

A la figura 4.60 es mostra l'estructura del complex **27** i, per més claretat, a la figura 4.61 es presenta l'esquelet de l'estructura juntament amb la numeració dels àtoms seleccionats. Les distàncies i angles d'enllaç es resumeixen a la taula 4.34.

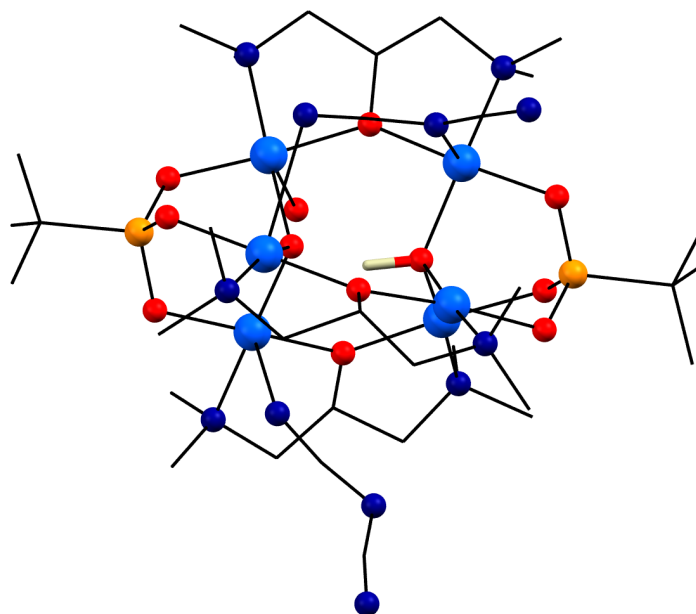


Figura 4.60: Representació estructural del complex **27**. Els àtoms d'hidrogen i les molècules d'aigua s'han omès per claretat.

27 és un compost hexanuclear en forma de gàvia amb similituts estructurals a **25**. La distància entre els oxígens centrals μ_3 -O és de 2,417 Å, més curta però comparable a les distàncies O...O a l'interval 2,428-2,517 Å trobats en gàvies hexanuclears de coure(II) amb el motiu $[\text{Cu}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OCu}_3]$ formades per lligands oximat.³⁰⁻³⁵

Taula 4.34: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **27**.

Cu1-O3	1,932(6)	Cu5-O10	1,953(6)	Cu1-O9	1,936(6)
Cu5-N4	2,02(1)	Cu1-O1	1,950(5)	Cu5-N10	2,42(1)
Cu1-N1	2,05(1)	Cu6-O2	1,929(6)	Cu1-N7	2,45(2)
Cu6-O11	1,941(6)	Cu2-O5	1,919(7)	Cu6-O8	1,94(1)
Cu2-O1	1,938(5)	Cu6-N6	2,02(1)	Cu2-O10	1,961(6)
O1-O2	2,417(5)	Cu2-N3	2,04(1)	O1-H2	1,46(3)
Cu3-O11	1,944(6)	O2-H2	1,00(2)	Cu3-O1	1,946(5)
Cu3-O4	1,963(6)	Cu3-N5	2,07(1)	Cu4-O9	1,942(6)
Cu4-O2	1,948(6)	Cu4-O6	1,98(1)	Cu4-N2	2,058(11)
Cu5-O7	1,95(1)	Cu5-O2	1,953(6)	Cu2-O1-Cu3	115,4(2)
Cu2-O1-Cu1	115,8(2)	Cu3-O1-Cu1	105,8(2)	Cu6-O2-Cu4	112,4(3)
Cu6-O2-Cu5	110,8(3)	Cu4-O2-Cu5	112,0(3)	Cu1-O9-Cu4	137,1(3)
Cu5-O10-Cu2	136,0(3)	Cu6-O11-Cu3	136,9(3)		

Una evidència addicional de l'existència d'aquest protó és el fet que hi ha dos lligands

dicianamida per unitat asimètrica i que per tant, la càrrega de la unitat hexanuclear ha de ser 2+. L'esquelet gàvia del compost **27** es mostra a la figura 4.61.

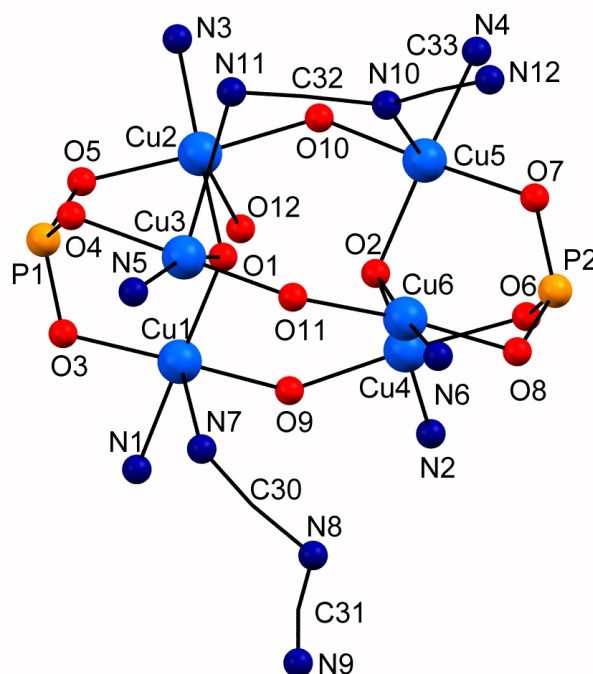


Figura 4.61: Representació estructural amb numeració dels àtoms del core de **27**.

Un dels anions dicianamida actua com a lligand pont entre dos àtoms de coure utilitzant un mode de coordinació poc habitual $\mu_{1,3}$ ocupant posicions axials del poliedre pla quadrat distorsionat de l'àtom Cu1. Les distàncies Cu–N(dca) són 2,450, 2,726 i 2,415 Å per Cu1–N7, Cu3–N11 i Cu5–N10 respectivament. L'estructura també presenta una molècula d'aigua coordinada en la posició axial de Cu2. La distància Cu2–O12 és 2,609 Å. Les distàncies Cu···Cu en les unitats dinuclears $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{3+}$ són a l'interval 3,610-3,630 Å. Les distàncies Cu···Cu en les unitats trinuclears $[\mu_3\text{OCu}_3]^{4-}$ són a l'interval 3,196-3,233 Å per al triangle format per Cu1–Cu2–Cu3 i a l'interval 3,107-3,294 Å per al triangle format per Cu4–Cu5–Cu6. El paràmetre d'Addison,³⁶ τ , per als poliedres pbq distorsionada de Cu1, Cu2, Cu3 i Cu5 és 0,112, 0,003, 0,186 i 0,132, respectivament. Per Cu4 i Cu6 la coordinació es pot descriure com a planoquadrada distorsionada. Les distàncies Cu–O són a l'interval 1,922-2,311 Å, i les distàncies Cu–N a l'interval 2,023-2,035 Å. Al complex **27** hi ha cinc angles Cu–O–Cu diferents a l'interval 104,8(1)-114,6(1)° pels oxo μ -bdmap

i a l'interval $135,1\text{-}136,9^\circ$ per $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Tenint en compte els plans quadrats mínims per cada triangle Cu_3 , els àtoms $\mu_3\text{-O}$ pont, O1 i O2, es troben desplaçats $0,548$ i $0,572$ Å per estar més pròxims. Aquests dos plans són quasi paral·lels, intersectant a $1,1^\circ$. Les unitats Cu_3O no estan eclipsades sino que estan alternades, figura 4.62.

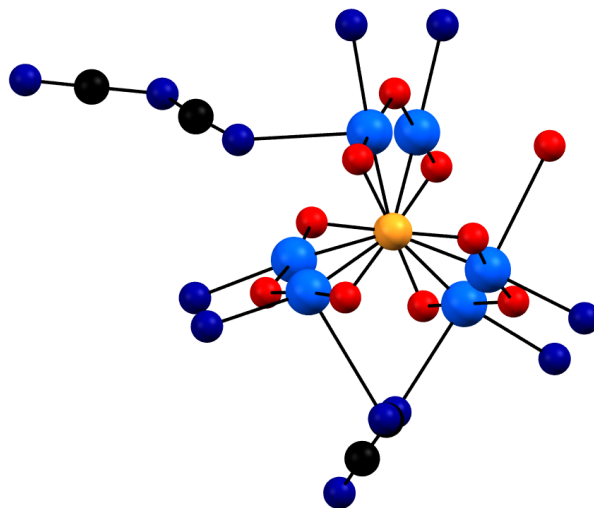


Figura 4.62: Vista al llarg de l'eix format pels àtoms P1, O1, O2 i P2 de **27**.

4.5.4 Estudi magnètic dels compostos hexanuclears

S'ha mesurat la susceptibilitat magnètica a temperatura variable dels compostos **23-28** a l'interval entre $2\text{-}300$ K amb un camp aplicat de 1 T . El valor de $\chi_M T$ per a cadascun dels compostos és de $1,107$ (**23**), $0,977$ (**24**), $0,925$ (**25**) $1,040$ (**26**), $1,140$ (**27**) i $1,368$ (**28**) $\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 300 K per unitat hexanuclear, un valor significativament menor a l'esperat per sis ions $S = 1/2$ desacoblats amb $g = 2,0$ ($2,25 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$). En refredar les mostres, $\chi_M T$ disminueix ràpidament arribant a un plateau diamagnètic per sota de ~ 80 K (**23**) i (**27**) i ~ 100 K (**24**), (**25**), (**26**) i (**28**), indicant un acoblament antiferromagnètic molt fort. A la figura 4.63 es representa $\chi_M T$ *vs.* T pels compostos **23-28**.

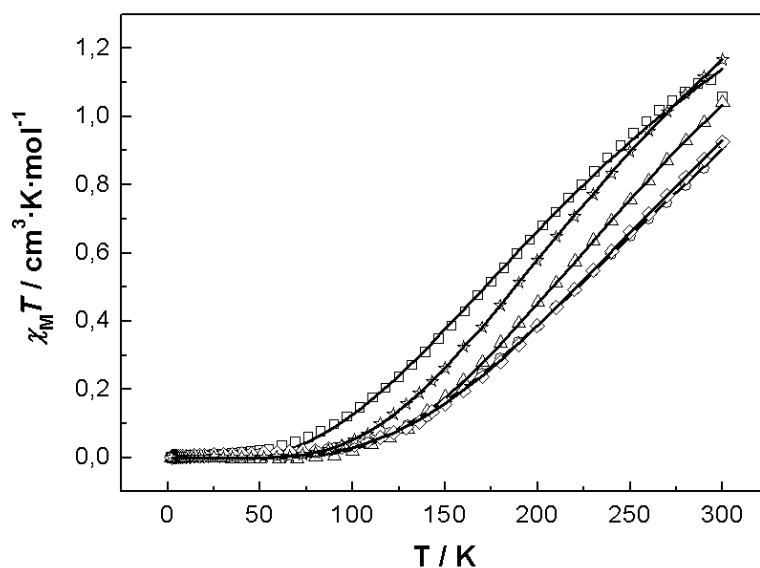


Figura 4.63: Gràfics de $\chi_M T$ vs. T de **23-28**. La línia contínua representa el millor l'ajust teòric (veure text).

Tenint en compte la topologia estructural semblant de tots els compostos, podem contar 15 camins de bescanvi, agrupats en tres paràmetres de bescanvi diferents, J_1 , J_2 i J_3 (figura 4.64), corresponents a: **1**) tres interaccions a través d'un doble pont bdmmap i pont d'hidrogen (per exemple entre Cu3...Cu6), **2**) sis interaccions a través de doble pont $\mu_3\text{-O}$ i el fragment O-P-O de l'anió fosfonat (per exemple Cu1...Cu3) i **3**) sis interaccions intramoleculares a través de ponts d'hidrogen (O-H...O) (per exemple Cu1...Cu6) respectivament. Els possibles camins de bescanvi a través dels anions perclorat, nitrat o dicianamida no s'han tingut en compte degut a les distàncies llargues Cu-O(NO₃), Cu-O(ClO₄) o Cu-N(dca), entre 2,747 i 2,415 Å.

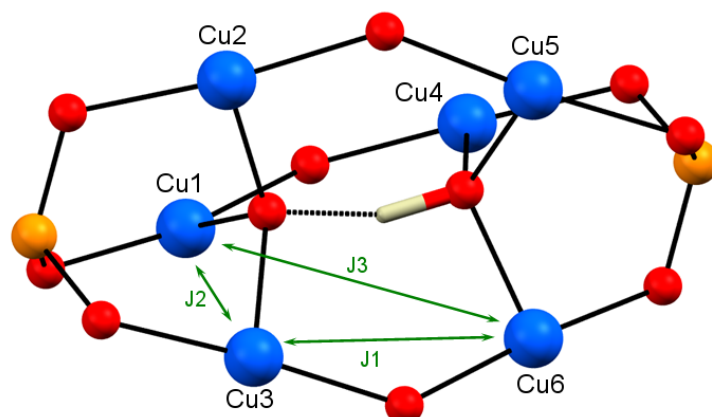


Figura 4.64: Diagrama esquemàtic representant les tres interaccions de bescanvi en els complexos hexanuclears. Per millor claretat, només s'han dibuixat una de les interaccions de cada tipus.

Com a conseqüència, es va realitzar un ajust amb l'esquema indicat utilitzant el programa CLUMAG⁵ i basant-nos en l'Hamiltonià:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -J_1 (\hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_3\hat{S}_6) - J_2 (\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_6) \\ & - J_3 (\hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_6 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_5) \end{aligned} \quad (4.2)$$

on la numeració dels spins segueix la numeració dels àtoms de coure de la figura 4.64. Els millors ajustos es troben a la taula 4.35. Com es pot veure, la resposta magnètica d'aquests compostos està dominada per l'acoblament antiferromagnètic fort a través del pont alcòxid (O_{bdmap}). Aquest comportament pot relacionar-se amb els paràmetres estructurals, sobretot amb els angles grans Cu– O_{bdmap} –Cu, 135,7 i 137,1°. És ben sabut que el comportament magnètic dels complexos de coure divalent amb ponts hidròxid^{7,37–39} o alcòxid^{40,41} és fortament dependent de l'angle pont Cu–O–Cu. També pot ser influenciat, però en menor mesura, per les distàncies Cu– O_{pont} , la separació Cu···Cu, la geometria al voltant del centre coure(II), i la geometria al voltant de l'àtom d'oxigen pont. Hatfield i Hodgson⁷ han trobat una correlació lineal per pont hidròxid entre la constant d'acoblament i l'angle Cu–O–Cu (θ): l'acoblament antiferromagnètic es troba en compostos amb θ major de 97,6°, mentre que l'acoblament ferromagnètic apareix a valors menors de θ . Una relació lineal aparentment semblant per al cas dels alcòxids mostra que per angles al voltant

de $95,6^\circ$ la integral de bescanvi s'aproxima a zero, el punt d'“ortogonalitat accidental”.⁷ Els valors de J_1 trobats per als 6 compostos hexanuclears són raonables si es consideren compostos semblants publicats a la bibliografia.⁸ Els valors de J_2 amb signe positiu que indiquen interaccions ferromagnètiques entre els Cu principalment a través de $\mu_3\text{-O}$ també són acceptables considerant que els angles Cu–O–Cu varien entre $110,6$ i $114,6^\circ$. D'altra banda el valor de J_3 es pot comparar a l'aparent situació semblant observada en un article recentment publicat a través de ponts d'hidrogen en el complex en forma de gàvia hexanuclear tricatiònic de coure(II), $[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\mu_3)(\text{dioxima})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_3$, essent aquest $4,5\text{ cm}^{-1}$.³⁵

Taula 4.35: Millors paràmetres d'ajust (energies en cm^{-1}) per als compostos **23-28**.

Complex	J_1	J_2	J_3	g
23	-427,4	+40,8	+5,8	2,16
24	-425,8	+129,3	-10,1	2,01
25	-422	+25,8	-4,1	2,17
26	-452,6	+151,8	+2,4	2,09
27	-338,4	+36,5	-7,3	2,17
28	-400,9	+121,2	+11,4	2,15

4.5.5 Estudi teòric utilitzant mètodes DFT per a **25** i **27**:

En col·laboració amb el grup d'Estructura Electrònica del departament, s'han utilitzat mètodes teòrics basats en la teoria del funcional de la densitat, DFT, per calcular la posició de l'ió H^+ i l'acoblament de bescanvi en dos d'aquests sistemes Cu_6 , **25** i **27**. Per al complex **25**, l'àtom d'hidrogen central no es detecta per difracció de raigs X i s'assumeix que està situat de manera colineal i equidistant als dos àtoms d'oxigen. En el cas del complex **27**, l'estructura de raigs X sembla indicar que l'àtom d'hidrogen no és colineal en la unitat $[\mu_3\text{-O}-\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}]^{3-}$ i que està més aprop d'un dels àtoms d'oxigen. Tot i així, els càlculs DFT indiquen que l'àtom d'hidrogen colineal i equidistant als dos àtoms d'oxigen és més estable que l'anterior en aproximadament $8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Referent a les constants d'acoblament, es van realitzar els càlculs per als 15 valors

de J presents a l'estructura i es va calcular la mitjana dels valors per comparar amb les dades experimentals utilitzant la notació present a la figura 4.64. Els diferents valors de J calculats es troben a la taula 4.36. Les dades teòriques i experimentals concorden en que les interaccions del tipus J_1 a través de lligands μ_2 -OR i $O \cdots H \cdots O$ pont són fortament antiferromagnètiques, degut al gran angle Cu-O-Cu del lligand pont μ_2 -OR. Les anàlisis dels valors de J calculats amb l'angle Cu-O-Cu correlaciona els angles més grans amb les interaccions més fortes per a cada complex. Els acoblaments tipus J_2 a través de lligands μ_3 -O₃PR i μ_3 -OH pont són moderadament ferromagnètics i hi ha una excel·lent concordança entre els valors de J teòrics i experimentals. A primera vista, els resultats indiquen que hi ha una correlació aproximada entre l'angle Cu-O-Cu (a través de lligands pont μ_3 -OH) i la força de l'acoblament ferromagnètic, tal i com s'esperava a angles menors la interacció és més forta amb excepcions de les interaccions ferromagnètiques més febles J_{46} i J_{45} per als complexos **25** i **27**, respectivament. Una anàlisi geomètrica més detallada dels camins de bescanvi per a les dues interaccions revela que als dos casos hi ha distàncies Cu-O relativament llargues juntament amb un valor de l'angle Cu-O-Cu elevat. Així, els dos paràmetres geomètrics (distàncies Cu-O i angles Cu-O-Cu amb lligands pont μ_3 -OH) semblen un factor clau que controla el valor de l'acoblament magnètic. En aquest cas, la naturalesa ferromagnètica de les interaccions pot ser deguda als angles relativament petits Cu-O-Cu causats per la major topicitat dels lligands en comparació amb els complexos dinuclears equivalents amb lligands pont μ_2 -O₂PR₂ i μ_2 -OH que són antiferromagnètics.⁴² Per a l'últim tipus d'interaccions J_3 a través del lligand pont $O \cdots H \cdots O$, hi ha dos conjunts d'interaccions: aquells amb un angle de torsió Cu-O \cdots O-Cu pròxim a 100° donen acoblaments ferromagnètics, mentre que aquells amb angles pròxims a 140° són lleugerament antiferromagnètics o feblement ferromagnètics. S'ha d'esmentar la comparació dels resultats per a les diferents posicions de l'hidrogen central en el complex **27**, el cas en que l'àtom d'hidrogen és colineal i equidistant als dos àtoms d'oxigen donen com a resultat interaccions d'acoblament més fortes tant ferro- com antiferromagnètiques que el mateix complex amb l'àtom d'hidrogen majoritàriament coordinat a un dels àtoms d'oxigen.

Taula 4.36: Valors de J calculats (en cm^{-1}) per als complexos **25** i **27**. Per a **27** s'han considerat dos posicions diferents de l'àtom central d'hidrogen; els primers valors de J corresponen a l'estructura resolta per raigs X i els segons, entre parèntesi, a l'hidrogen colineal i equidistant als dos àtoms d'oxigen igual que a **25**. Per a cada sistema, estan indicats els 15 valors de J i la mitjana dels valors (figura 4.64) utilitzant només tres valors de J diferents (J_1 - J_3). Alguns paràmetres estructurals, tals com distàncies Cu...Cu (en Å) i angles Cu-O-Cu (en °) i els valors de J experimentals estan donats per comparació.

	ligand pont	Cu-O-Cu		Cu...Cu		J		(2)
		1	2	1	2	1	2	
J_{14}	(μ_2 -OR) (O·H·O)	135,7	137,1	3,590	3,610	-304,0	-449,9	(-400,7)
J_{25}	(μ_2 -OR) (O·H·O)	135,6	136,1	3,625	3,630	-269,2	-310,0	(-294,3)
J_{36}	(μ_2 -OR) (O·H·O)	136,4	136,9	3,599	3,614	-325,4	-312,1	(-307,6)
J_{12}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	108,9	115,8	3,142	3,294	30,2	34,1	(22,5)
J_{13}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	110,6	105,8	3,189	3,107	28,6	55,3	(34,4)
J_{23}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	114,6	115,4	3,249	3,283	24,0	39,8	(31,4)
J_{45}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111,3	111,9	3,192	3,233	30,3	1,7	(5,3)
J_{46}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	113,9	112,4	3,252	3,221	0,04	35,1	(27,8)
J_{56}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111,3	110,8	3,209	3,196	29,0	46,7	(60,5)
J_{15}	(O·H·O)	139,1	147,5	4,959	5,026	1,8	1,2	(-2,0)
J_{16}	(O·H·O)	102,0	93,3	4,558	4,445	5,1	8,9	(10,9)
J_{24}	(O·H·O)	96,9	96,3	4,493	4,494	7,9	11,4	(20,6)
J_{26}	(O·H·O)	141,2	142,8	4,971	4,997	-4,5	-3,9	(-11,9)
J_{34}	(O·H·O)	138,9	139,8	4,970	4,974	-1,6	-1,4	(-1,2)
J_{35}	(O·H·O)	101,9	100,3	4,586	4,558	2,0	4,2	(0,8)
J_1	(μ_2 -OR) (O·H·O)	135,9	136,7	3,605	3,618	-299,5	-357,3	(-333,9)
J_2	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111,8	112,0	3,206	3,222	23,7	35,5	(30,3)
J_3	(O·H·O)	120,5	120,0	4,752	4,749	1,8	3,4	(2,9)
valors experimentals								
J_1	(μ_2 -OR) (O·H·O)	135,9	136,7	3,605	3,618	-427,5	-375,8	
J_2	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111,8	112,0	3,206	3,222	27,5	32,4	
J_3	(O·H·O)	120,5	120,0	4,752	4,749	-2,6	-4,3	

Detalls computacionals: El Hamiltonià de spin general per a un complex polinuclear, si no es consideren els paràmetres de desdoblament a camp nul, s'indica a l'equació 4.3:

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (4.3)$$

on S_i i S_j són els centres paramagnètics. Els valors de J_{ij} són les constants d'acoblament per als diferents camins de bescanvi entre tots els centres paramagnètics de la molècula. La no inclusió dels termes spin-òrbita en els càlculs fa que les energies calculades siguin

lliures de contribucions de desdoblament de camp nul que solen ser bastant petites per a aquests tipus de complexos de Cu(II). Ens hem fixat només en el càlcul dels valors de les constants d'acoblament. Una descripció més detallada del procediment per obtenir les constants d'acoblament es pot trobar en publicacions anteriors.⁴³⁻⁴⁵ Bàsicament, s'han de calcular com a mínim l'energia de $n+1$ distribucions de spin si tenim un sistema amb n constants d'acoblament diferents. És necessari un procediment d'ajust per obtenir els valors de J .^{46,47} Per obtenir totes les interaccions del primer veí als complexos de Cu_6 , els 15 valors de J , es consideren 18 distribucions de spin; la distribució de spin alt $S = 3$, sis distribucions $S = 2$ per a l'spin flip dels següents àtoms (veure figura 4.64) {Cu1}, {Cu2}, {Cu3}, {Cu4}, {Cu5}, {Cu6}, deu distribucions $S = 1$ per als spin flip de {Cu1, Cu2}, {Cu1, Cu3}, {Cu1, Cu4}, {Cu1, Cu5}, {Cu2, Cu3}, {Cu2, Cu5}, {Cu3, Cu4}, {Cu3, Cu5}, {Cu4, Cu5}, {Cu5, Cu6}, i finalment, una distribució de spin $S = 0$ {Cu4, Cu5, Cu6}. Es van realitzar càlculs amb funció B3LYP⁴⁸ amb codi Gaussian09⁴⁹ i una funció 'guess' generada amb codi Jaguar 7.5.^{50,51} Es va utilitzar la triple- ζ all electron Gaussian basis proposada per *Shaefer et al.* per a tots els àtoms.⁵²

4.5.6 $[\text{Cu}_5(\mu\text{-bdmap})_2(\mu_3\text{-PhPO}_3)_2(\text{dca})_2]_n \cdot (\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**29**)

Estudi estructural

Les distàncies i angles d'enllaç escollits es troben a la taula 4.37. La unitat asimètrica amb la numeració atòmica es troba a la figura 4.65. L'estructura del compost **29** consisteix en dues cadenes $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-bdmap})(\mu_{1,5}\text{-dca})(\mu_3\text{-PhPO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (figura 4.66) unides entre sí per àtoms de coure(II).

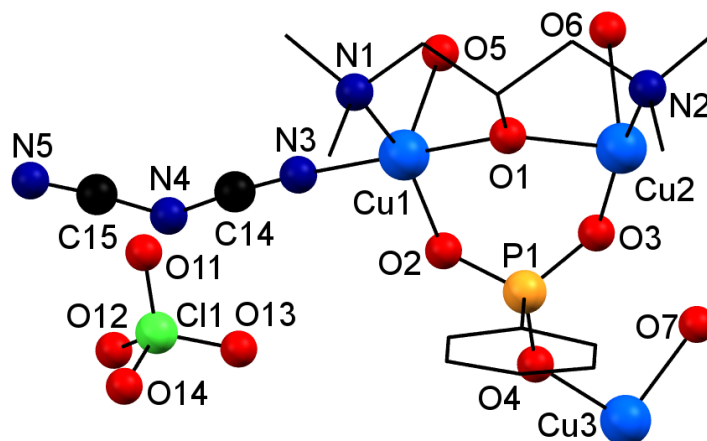


Figura 4.65: Unitat asimètrica i numeració atòmica del complex **29**.

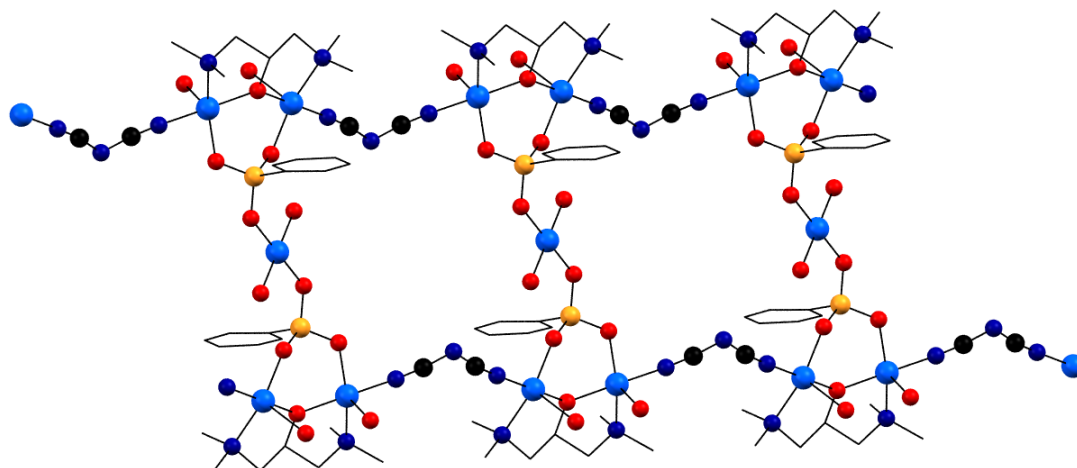


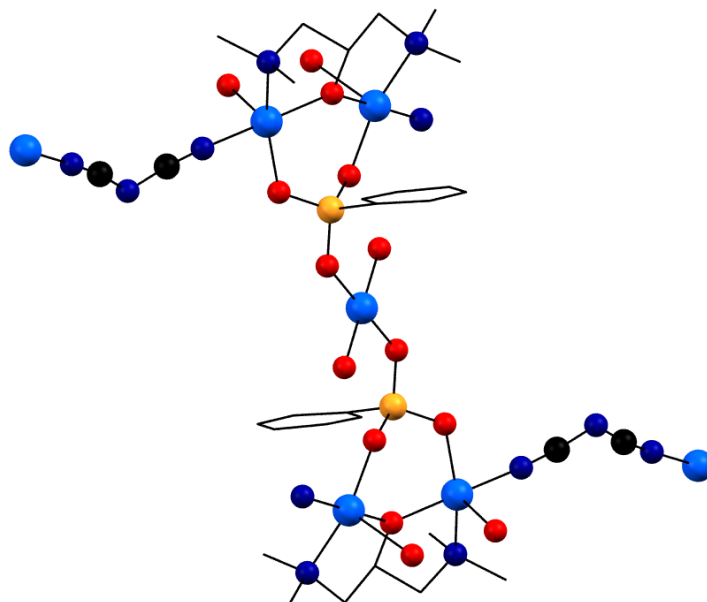
Figura 4.66: Cadena de subunitats pentanuclears de coure del complex **29**.

Taula 4.37: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **29**.

Cu1-N3	1,953(4)	Cu1-O1	1,968(3)	Cu1-O2	1,993(3)
Cu1-N1	2,030(4)	Cu1-O5	2,306(3)	Cu2-O1	1,944(3)
Cu2-O3	1,952(3)	Cu2-N5a	1,980(5)	Cu2-N2	2,040(4)
Cu2-O6	2,422(3)	Cu3-O4b	1,901(3)	Cu3-O4	1,901(3)
Cu3-O7b	1,974(3)	Cu3-O7	1,974(3)	N5-Cu2c	1,980(5)
N3-Cu1-O1	176,9(2)	N3-Cu1-O2	86,6(2)	O1-Cu1-O2	95,0(1)
N3-Cu1-N1	92,8(2)	O1-Cu1-N1	84,7(2)	O2-Cu1-N1	158,1(2)
N3-Cu1-O5	94,9(2)	O1-Cu1-O5	87,4(1)	O2-Cu1-O5	99,5(1)
N1-Cu1-O5	102,4(2)	O1-Cu2-O3	92,4(1)	O1-Cu2-N5a	177,2(2)
O3-Cu2-N5a	87,7(2)	O1-Cu2-N2	86,4(1)	O3-Cu2-N2	163,0(1)
N5a-Cu2-N2	92,7(2)	O1-Cu2-O6	88,4(1)	O3-Cu2-O6	99,3(1)
N5a-Cu2-O6	94,3(2)	N2-Cu3-O6	97,7(1)	O4b-Cu3-O4	108,0(1)
O4b-Cu3-O7b	92,5(1)	O4-Cu3-O7b	87,5(1)	O4b-Cu3-O7	87,5(1)
O4-Cu3-O7	92,5(1)	O7b-Cu1-O7	180,0		

Codi de simetria: (a): x-1,y-1,z; (b): -x+1,-y,-z+1; (c): x+1,y+1,z

Una altra forma d'explicar estructuralment el compost **29** és a partir d'unitats pentanuclears (figura 4.67), on els coures de l'entitat $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-bdmap})_2]^{2+}$ s'uneixen mitjançant ponts $\mu_{1,5}\text{-dca}$. Els anions perclorat no actuen com a lligands en aquest cas, si no que es troben a l'estructura com a contraanions.

Figura 4.67: Subunitat pentanuclear de coure del complex **29**.

En el complex les distàncies Cu · · · Cu veïnes més pròximes són 3,606, 8,107, 5,326 i 6,195 Å corresponents als ponts bdmmap/PhPO₃²⁻, μ_{1,5}-dca i PhPO₃²⁻, respectivament. En cada unitat dinuclear els àtoms de coure (II) estan units per un àtom d'oxigen del lligand μ-bdmmap i un lligand PhPO₃²⁻ pont, el fosfonat en mode de coordinació [3.111].³ La coordinació al voltant dels centres de Cu1 i Cu2 és de piràmide de base quadrada distorsionada (amb paràmetres d'Addison³⁶ τ = 0,31 per a Cu1 i τ = 0,24 per a Cu2) i plano quadrada per Cu3. El pla equatorial al voltant de Cu1 el formen N1 i O1 del lligand bdmmap, O2 del lligand PhPO₃²⁻ i N3 del lligand pont dicianamida. Les distàncies d'enllaç Cu1-N1, Cu1-O1, Cu1-O2 i Cu1-N3 són 2,030(4), 1,968(3), 1,993(3) i 1,953(4) Å, respectivament. La posició axial de Cu1 l'ocupa l'àtom O5 d'una molècula d'aigua a una distància de 2,306(3) Å. El pla equatorial al voltant de Cu2 el formen N2 i O1 del lligand bdmmap, O3 del lligand PhPO₃²⁻ i N5 del lligand pont dicianamida. Les distàncies d'enllaç Cu2-N2, Cu2-O1, Cu2-O3 i Cu2-N5 són 2,040(4), 1,944(3), 1,952(3) i 1,980(5) Å, respectivament. La posició axial de Cu2 l'ocupa l'àtom O6 d'una molècula d'aigua a una distància de 2,422(3) Å. L'angle Cu1-O1-Cu2 és de 134,38(14)°. El pla al voltant de Cu3 el formen O4 i O4b del lligand PhPO₃²⁻ i O7 i O7b d'un lligand H₂O a distàncies de 1,901(3) i 1,974(3) Å, respectivament.

Estudi magnètic

A la figura 4.68 es presenta el gràfic corresponent a la susceptibilitat magnètica molar per la temperatura en front de la temperatura del compost **29**. Aquest complex mostra un valor de χ_MT de 1,08 cm³·K·mol⁻¹ a 300 K per unitat pentanuclear, molt inferior al valor esperat per a cinc ions S = 1/2 desacobllats amb g = 2,0 (1,86 cm³·K·mol⁻¹). En refredar la mostra, χ_MT disminueix fins a un valor de 0,42 cm³·K·mol⁻¹ a 2 K (valor esperat per a un ió de coure aïllat amb g = 2,12).

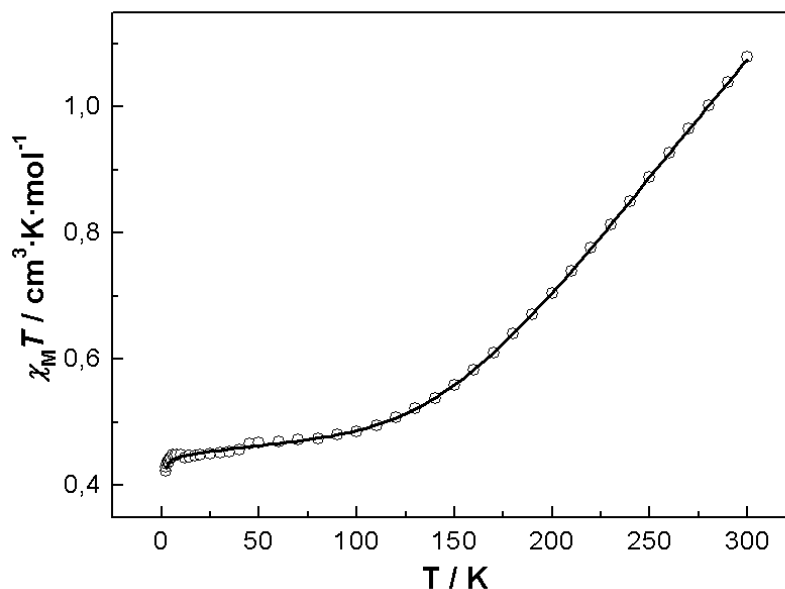


Figura 4.68: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristalina de **29**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

Com podem veure a la figura 4.67 l'estructura del complex cadena **29** està format per unitats pentanuclears. Si a més tenim en compte que l'acoblament a través del lligand dicianamida és dos ordres de magnitud inferior⁵³ a l'acoblament a través del doble pont bdmmap/PhPO₃ podem considerar el primer com interaccions interdimèriques i subdividir la unitat pentanuclear en dues unitats dinuclears més una mononuclear. L'equació utilitzada per ajustar és la següent:

$$\chi_M T = 2 \left(\frac{Ng^2\beta^2 T}{k(T-\theta)} \frac{2\exp(J/kT)}{1+3\exp(J/kT)} \right) + \left(\frac{Ng^2\beta^2 T}{4k(T-\theta)} \right) \quad (4.4)$$

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -493 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0,097 \text{ K}$ i $g = 2,19$.

Aquest valor tan elevat de J es considera normal ja que està associat a l'elevat angle d'enllaç Cu-O-Cu de 134°. El comportament antiferromagnètic es manifesta amb angles superiors a 97° aproximadament mentre que el comportament ferromagnètic es dona per valors inferiors.⁷⁻⁹

Bibliografia

- [1] K. Latham, K. White, K. Szpakolski, C. Rix and J. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 1872–1886.
- [2] T. Stamatatos, C. Efthymiou, C. Stoumpos and S. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 3361–3391.
- [3] R. Coxall, S. Harris, D. Henderson, S. Parsons, P. Tasker and R. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2349–2356.
- [4] A. Addison, T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- [5] D. Gatteschi and L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 231–240.
- [6] B. Bleaney and K. Bowers, *P. Roy. Soc. Lond. A. Mat.*, 1952, **214**, 451–465.
- [7] V. Crawford, H. Richardson, J. Wasson, D. Hodgson and W. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2107–2110.
- [8] M. S. El Fallah, A. Escuer, R. Vicente, F. Badyine, X. Solans and M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7218–7226.
- [9] A. Escuer, M. S. El Fallah, R. Vicente, N. Sanz, M. Font-Bardia, X. Solans and F. A. Mautner, *Dalton Trans.*, 2004, 1867–1872.
- [10] F. Mautner, M. El Fallah, S. Speed and R. Vicente, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4070–4079.
- [11] M. Zeng, M. Yao, H. Liang, W. Zhang and X. Chen, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2007, **46**, 1832–1835.
- [12] V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, F. Tuna, W. Wernsdorfer and R. E. Winpenny, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4747–4750.
- [13] Y.-L. Zhou, M.-H. Zeng, X.-C. Liu, H. Liang and M. Kurmoo, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 14084–14093.
- [14] V. Videnova-Adrabińska, *J. Mat. Chem.*, 2002, **12**, 2931–2935.

- [15] G. S. Papaefstathiou and S. P. Perlepes, *Comment. Inorg. Chem.*, 2002, **23**, 249–274.
- [16] A. J. Tasiopoulos and S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, 2008, 5537–5555.
- [17] C. Hemmert, M. Renz, H. Gornitzka, S. Soulet and B. Meunier, *Chem-Eur. J.*, 1999, **5**, 1766–1774.
- [18] E. Katsoulakou, N. Lalioti, C. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zoupa and S. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 719–723.
- [19] S. Domínguez, J. Torres, J. González-Platas, M. Hummert, H. Schumann and C. Kremer, *J. Coord. Chem.*, 2009, **62**, 108–119.
- [20] M. Esmhosseini, N. Safari and V. Amani, *Acta Crystallogr. E.*, 2010, **66**, m1434–m1435.
- [21] C. Tsiamis, A. Hatzidimitriou and L. Tzavellas, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2903–2909.
- [22] V. Tangoulis, C. Raptopoulou, S. Paschalidou, A. Tsohos, E. Bakalbassis, A. Terzis and S. Perlepes, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5270–5277.
- [23] Z. Serna, R. Cortés, M. Urtiaga, M. Barandika, L. Lezama, M. Arriortua and T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **2001**, 865–872.
- [24] C. Kavounis, C. Tsiamis, C. Cardin and Y. Zubavichus, *Polyhedron*, 1996, **15**, 385–390.
- [25] H. Yao, J. Wang, Y. Ma, O. Waldmann, W. Du, Y. Song, Y. Li, L. Zheng, S. Decurtins and X. Xin, *Chem. Commun.*, 2006, 1745–1747.
- [26] M. Wang, C. Ma, X.-Y. Li, C. Chen and Q. Liu, *J. Mol. Struct.*, 2009, **920**, 242–247.
- [27] B. Żurowska, A. Brzuszkiewicz and J. Ochocki, *Polyhedron*, 2008, **27**, 1721–1728.
- [28] S. Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J. Clemente-Juan, M. Liu-Gonzalez and S. Garcia-Granda, *Inorg. Chem.*, 2012, 985–1001.

- [29] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Tsipis and D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7545–7555.
- [30] N. Curtis, O. Gladkikh, S. Heath and K. Morgan, *Aust. J. Chem.*, 2000, **53**, 577–582.
- [31] P. Chakrabarti, V. Puranik, J. Naskar, S. Hati and D. Datta, *Indian J. Chem. A.*, 2000, **39**, 571–578.
- [32] S. Ferrer, E. Aznar, F. Lloret, A. Castiñeiras, M. Liu-González and J. Borrás, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 372–374.
- [33] M. Wenzel, R. Forgan, A. Faure, K. Mason, P. Tasker, S. Piligkos, E. Brechin and P. Plieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 4613–4617.
- [34] D. Maity, P. Mukherjee, A. Ghosh, M. Drew, C. Diaz and G. Mukhopadhyay, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 807–813.
- [35] S. Karmakar, O. Das, S. Ghosh, E. Zangrando, M. Johann, E. Rentschler, T. Weyhermüller, S. Khanra and T. Paine, *Dalton Trans.*, 2010, 10920–10927.
- [36] A. Addison, T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
- [37] D. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.*, 1975, **19**, 173.
- [38] A. Asokan, B. Varghese and P. Manoharan, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4393–4399.
- [39] M. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucrece-Abaul and J. Martin-Frere, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1675–1681.
- [40] M. Handa, N. Koga and S. Kida, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 3853–3857.
- [41] M. Kodera, N. Terasako, T. Kita, Y. Tachi, K. Kano, M. Yamazaki, M. Koikawa and T. Tokii, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3861–3868.
- [42] F. Fry, L. Spiccia, P. Jensen, B. Moubaraki, K. Murray and E. Tiekink, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5594–5603.

-
- [43] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez and J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1297–1303.
- [44] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano and V. Polo, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 164110.
- [45] E. Ruiz, J. Cano and S. Alvarez, *Chem-Eur. J.*, 2005, **11**, 4767–4771.
- [46] E. Ruiz, *Struct. Bond.*, 2004, 71–102.
- [47] E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 982–989.
- [48] A. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- [49] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson *et al.*, *Wallingford CT*, 2009.
- [50] G. Vacek, J. Perry and J. Langlois, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **310**, 189–194.
- [51] L. Schrödinger, *New York, NY*, 2008.
- [52] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829.
- [53] F. Badyine, *Ph.D. thesis*, Universitat de Barcelona, 2012.

5 | COMPOSTOS DE MANGANÈS

5.1 Compostos dinuclears de Mn(II) derivats d'àcids R-fosfínics i difenilfosfat

En aquest capítol es presenten nou compostos, dels quals vuit són dinuclears i un d'ells una cadena 1D, derivats d'àcids R-fosfínics o difenilfosfat amb diferents lligands quelats. A partir de la mescla de nitrat de manganès, diferents lligands quelats i àcids R-fosfínics o difenilfosfat en medi bàsic s'han obtingut nou compostos, set (**30-36**) d'ells són dinuclears de fórmula $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{NO}_3)(\text{L2})]_2$ on L1 = bis(4-metoxifenil)fosfinat (bmp) i L2 = 2,2'-bipiridina (bpy) a **30**; L1 = bis(4-metoxifenil)fosfinat (bmp) i L2 = 1,10-fenantrolina (phen) a **31**; L1 = bis(4-metoxifenil)fosfinat (bmp) i L2 = 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy) a **32**; L1 = difenilfosfinat (dpp) i L2 = 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy) a **33**; L1 = difenilfosfinat (dpp) i L2 = 4-metil-1,10-fenantrolina (Mephen) a **34**; L1 = bis(4-metoxifenil)fosfinat (bmp) i L2 = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Me₂phen) a **35**; L1 = difenilfosfat (dff) i L2 = 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridil (5-dmbpy) a **36**. El vuité és un altre compost dinuclear però en el que el manganès s'enllaça a dos lligands quelats en comptes de un, $[\text{Mn}(\text{bmp})(\text{bpy})_2]_2(\text{NO}_3)_2$ (**37**), i l'últim compost és una cadena de fórmula $[\text{Mn}_2(\text{bmp})_2]_n \cdot \frac{1}{4}n\text{H}_2\text{O}$ (**38**).

El complex **37** es sintetitza igual que els altres dinuclears, però l'addició d'unes gotes de peròxid d'hidrogen provoca canvis a l'estructura final: es coordinen dos lligands bpy a cada àtom de manganès en comptes d'un com en els altres casos. El complex **38** es sintetitza de manera completament diferent a la resta: en aquest cas es fa reaccionar $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amb salicilaldoxima, àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic i trietilamina, sense que la salicilaldoxima formi part del compost final.

En aquest capítol es descriuran les estructures dels compostos obtinguts i el seu estudi magnètic.

5.1.1 $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$ (**30**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **30** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.1. Els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.1.

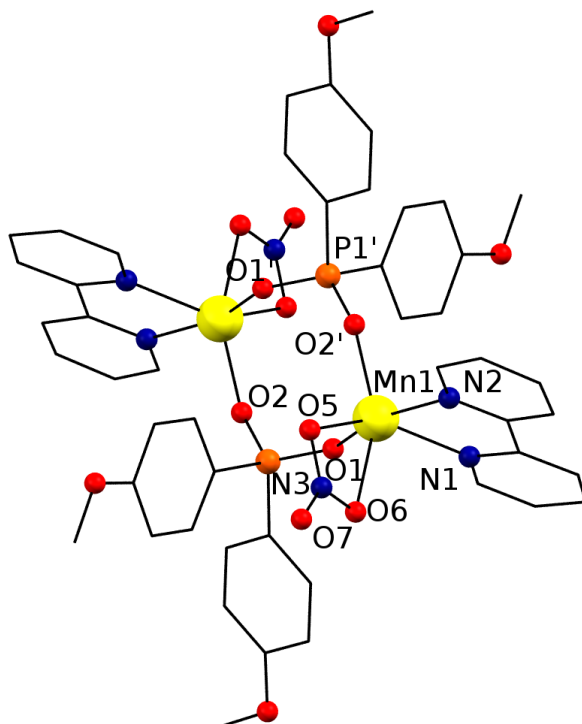


Figura 5.1: Vista perspectiva de **30** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.1: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **30**.

Mn1-N1	2,273(2)	Mn1-N2	2,270(2)	O1-Mn1-N1	90,1(1)
Mn1-O1	2,087(2)	Mn1-O2'	2,058(2)	N2-Mn1-O5	83,7(1)
Mn1-O5	2,309(2)	Mn1-O6	2,284(2)	N2-Mn1-N1	72,0(1)
P1-O1	1,515(2)	P1-O2	1,510(2)	N1-Mn1-O5	138,5(1)
Mn1...Mn1'	5,207(1)	P1...P1'	4,337(1)	O2-Mn1-O6	147,2(1)
Mn1...P1	3,389(1)	Mn1...P1'	3,326(1)	O6-Mn1-O5	55,8(1)
O2'-Mn1-O1	97,9(1)	N2-Mn1-O6	88,9(1)	O1-Mn1-O6	91,5(1)
O2'-Mn1-N2	91,3(1)	N1-Mn1-O6	89,8(1)	O1-P1-O2	116,0(1)
O1-Mn1-N2	162,1(1)	O2-Mn1-O5	91,6(1)	Mn1-O1-P1	139,5(1)
O2'-Mn1-N1	121,3(1)	O1-Mn1-O5	111,3(1)	Mn1'-O2-P1	143,5(1)
Mn1-O5-N3	93,1(2)	Mn1-O6-N3	94,0(2)	Mn1...P1...Mn1'	100,4(1)
C4-O3-C7	117,1(2)	C11-O4-C14	117,0(2)		

Codi de simetria: ('): -x,-y,2-z

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex neutre dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador bpy, dos àtoms d'oxigen

de diferents anions pont bmp i dos àtoms d'oxigen del grup nitrat quelant. El cromòfor MnN_2O_4 té una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment al petit angle O5-Mn1-O6 de $55,8(1)^\circ$ imposat pel lligand nitrat quelant. Les distàncies d'enllaç més curtes són les $\text{Mn-O}(\text{bmp})$ (Mn1-O1 : $2,087(2)$ i $\text{Mn1-O2}'$: $2,058(2)$ Å), mentre que les més llargues corresponen a $\text{Mn-O}(\text{nitrat})$ (Mn1-O5 : $2,309(2)$ i Mn1-O6 : $2,284(2)$ Å). Les distàncies d'enllaç $\text{Mn-N}(\text{bpy})$ són $2,273(2)$ i $2,270(2)$ Å, per a N1 i N2 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfinat substituït, actuant així com a ponts $\mu\text{-O,O}'$, per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn-O-P-O}'-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.2, figura 5.2).

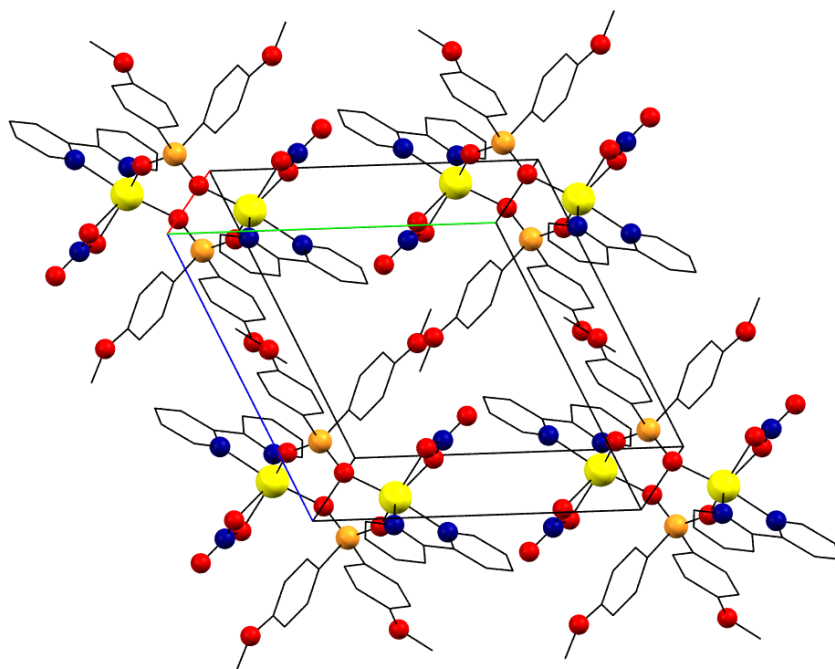


Figura 5.2: Empaquetament de **30**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.2: Interaccions anell-anell per a **30**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(2)	[1-x,-y,2-z]	3,9783(19)	4,45

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C15-C19; anell(2): N2,C20-C24

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **30**. El comportament magnètic del compost es representa a la figura 5.3 en forma de $\chi_M T$ *vs.* T. A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de 8,88 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25$ K indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $6,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

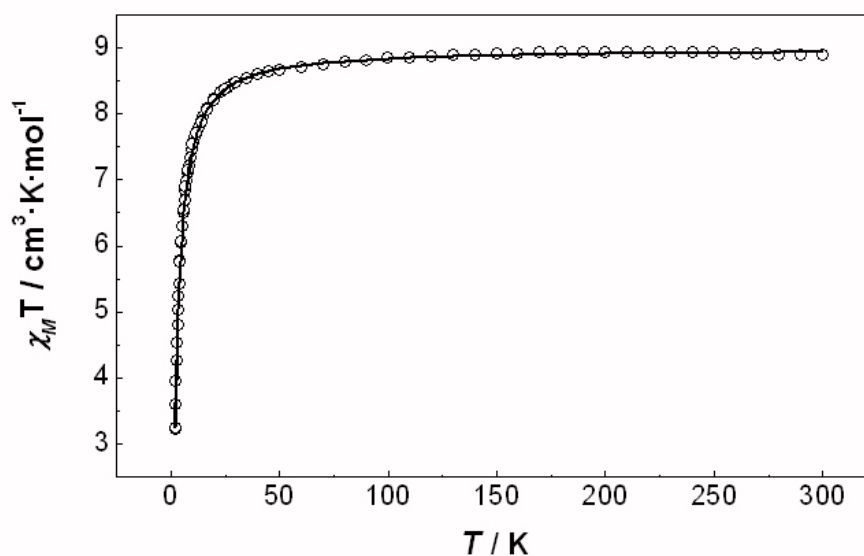


Figura 5.3: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristalina de **30**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M *vs.* T per a **30** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear

de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -0,41 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,03$ i $R = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5.1.2 $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$ (**31**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **31** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.4, i els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.3.

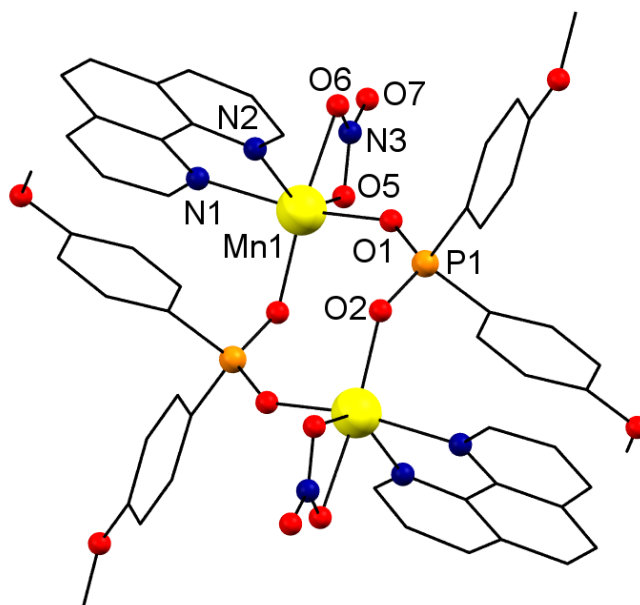


Figura 5.4: Vista perspectiva de **31** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.3: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **31**.

Mn1-N1	2,238(1)	Mn1-N2	2,270(1)	O1-Mn1-N1	117,9(1)
Mn1-O1	2,079(1)	Mn1-O2'	2,063(1)	N2-Mn1-O5	89,9(1)
Mn1-O5	2,266(1)	Mn1-O6	2,369(1)	N2-Mn1-N1	73,8(1)
P1-O1	1,516(1)	P1-O2	1,512(1)	N1-Mn1-O5	139,9(1)
Mn1···Mn1'	5,013(1)	P1···P1'	4,467(2)	O2'-Mn1-O6	91,4(1)
Mn1···P1	3,326(1)	Mn1···P1'	3,389(1)	O6-Mn1-O5	55,3(1)
O2'-Mn1-O1	96,9(1)	N2-Mn1-O6	84,6(1)	O1-Mn1-O6	154,02(4)
O2'-Mn1-N2	165,4(1)	N1-Mn1-O6	86,3(1)	O1-P1-O2	117,0(1)
O1-Mn1-N2	92,7(1)	O2'-Mn1-O5	99,4(1)	Mn1-O1-P1	134,8(1)
O2'-Mn1-N1	92,0(1)	O1-Mn1-O5	98,9(1)	Mn1'-O2-P1	142,3(1)
Mn1-O5-N3	96,0(1)	Mn1-O6-N3	91,9(1)	C16-O3-C19	117,4(1)
Mn1···P1···Mn1'	96,58(2)	C23-O4-C26	117,5(2)		

Codi de simetria: ('): -x,-y,2-z

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex neutre dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$ i a més quatre molècules de CH_2Cl_2 de xarxa. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador phen, dos àtoms d'oxigen de diferents anions pont bmp i dos àtoms d'oxigen del grup nitrat quelant. El cromòfor MnN_2O_4 té una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment al petit angle O5-Mn1-O6 de $55,3(1)^\circ$ imposat pel lligand nitrat quelant. Les distàncies d'enllaç més curtes són les Mn-O(bmp) (Mn1-O1: 2,079(1) i Mn1-O2': 2,063(1) Å), mentre que les més llargues corresponen a Mn-O(nitrat) (Mn1-O5: 2,266(1) i Mn1-O6: 2,369(1) Å). Les distàncies d'enllaç Mn-N(phen) són 2,238(1) i 2,270(1) Å, per a N1 i N2 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfinat substituït, actuant així com a ponts $\mu\text{-O,O'}$, per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}'-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.4, figura 5.5).

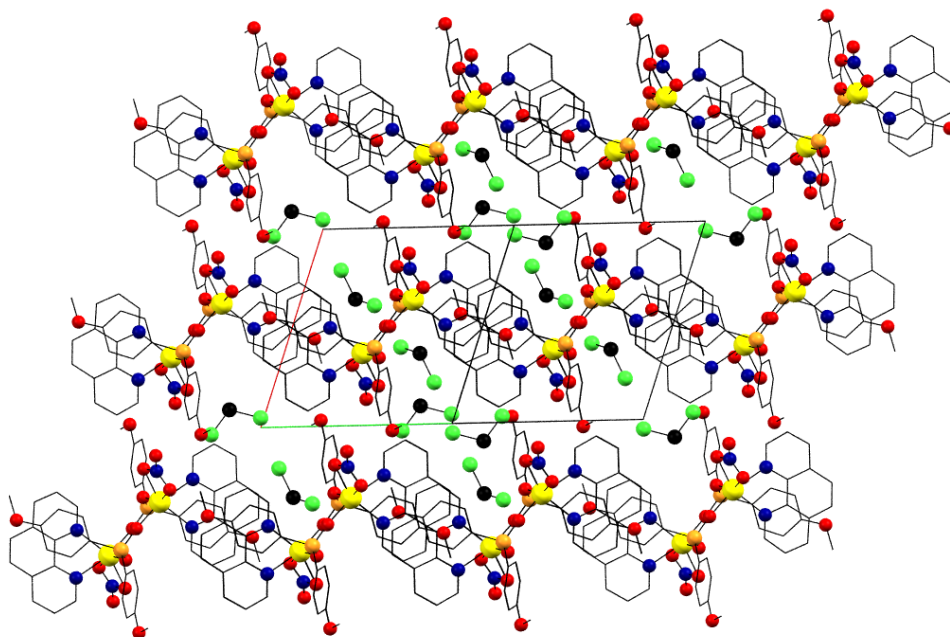


Figura 5.5: Empaquetament de **31**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.4: Interaccions anell-anell per a **31**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(1)	[1-x,1-y,1-z]	3,777(1)	0,00
Cg(1)...Cg(3)	[1-x,1-y,1-z]	3,664(1)	1,36
Cg(1)...Cg(4)		3,808(1)	1,17
Cg(2)...Cg(4)		3,998(2)	2,72
Cg(3)...Cg(4)		3,600(1)	0,90

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C1-C4,C12; anell(2): N2,C7-C11; anell(3):C4-C7,C11,C12; anell(4): C20-C25

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina del compost **31**. El comportament magnètic del compost es representa a la figura 5.6 en forma de $\chi_M T$ vs. T. A 300 K (tenint en compte el pes molecular per a $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$), el producte $\chi_M T$ és de $11,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és clarament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman

quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25$ K indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $8,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

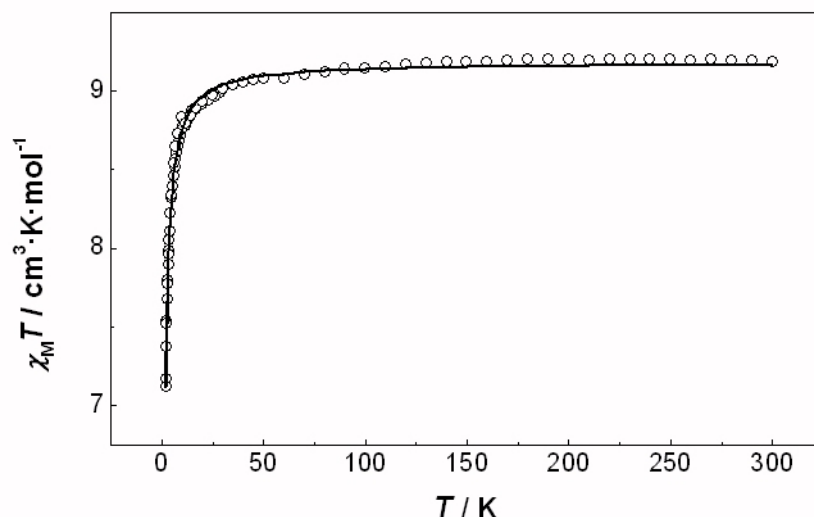


Figura 5.6: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristal·lina de **31**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M vs T per a **31** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dóna els següents paràmetres: $J = -0,11 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2,28$. Un valor de $g = 2,28$ és excessivament elevat per a un compost de Mn(II). Tenint en compte el pes molecular per la unitat dinuclear sense molècules de dissolvent, $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$, l'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dóna els següents paràmetres: $J = -0,11 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,01$ i $R = 2,49 \cdot 10^{-5}$. El valor de $g = 2,01$ es troba a l'interval esperat per a compostos de Mn(II). La fórmula $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$ també està en concordança amb les dades d'anàlisi elemental.

5.1.3 $[\text{Mn}(5\text{-dmbpy})(\text{bmp})(\text{NO}_3)_2]$ (**32**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva del compost **32** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.7, i els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.5.

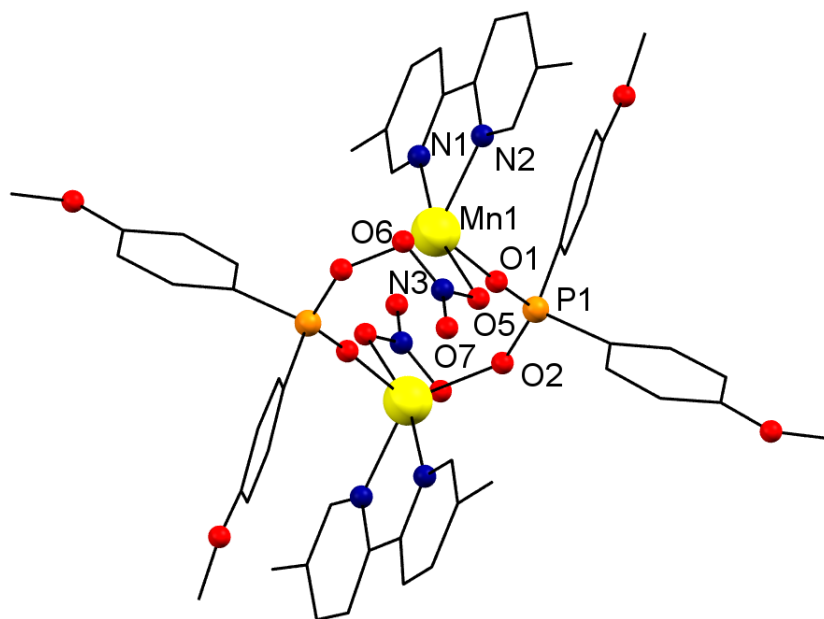


Figura 5.7: Vista perspectiva de **32** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.5: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **32**.

Mn1-N1	2,245(2)	Mn1-N2	2,255(2)	O1-Mn1-N1	87,9(1)
Mn1-O1	2,047(2)	Mn1-O2'	2,058(2)	N2-Mn1-O5	99,0(1)
Mn1-O5	2,195(2)	Mn1-O6	2,621(2)	N2-Mn1-N1	72,3(1)
P1-O1	1,500(2)	P1-O2	1,512(2)	N1-Mn1-O5	165,6(1)
Mn1...Mn1'	4,857(1)	P1...P1'	4,828(1)	O2'-Mn1-O6	79,2(1)
Mn1...P1	3,533(1)	Mn1...P1'	3,312(1)	O6-Mn1-O5	52,4(1)
O2'-Mn1-O1	108,9(1)	N2-Mn1-O6	83,1(1)	O1-Mn1-O6	136,8(1)
O2'-Mn1-N2	136,4(1)	N1-Mn1-O6	134,9(1)	O1-P1-O2	116,6(1)
O1-Mn1-N2	111,2(1)	O2'-Mn1-O5	100,9(1)	Mn1-O1-P1	169,5(1)
O2'-Mn1-N1	93,2(1)	O1-Mn1-O5	84,6(1)	Mn1'-O2-P1	135,7(1)
Mn1-O5-N3	104,5(1)	Mn1-O6-N3	84,8(1)	C4-O3-C7	117,0(2)
Mn1...P1...Mn1'	90,35(2)	C11-O4-C14	115,5(2)		

Codi de simetria: ('): -x,-y,2-z

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex neutre dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(5\text{-dmbpy})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador 5-dmbpy, dos àtoms d'oxigen de diferents anions pont bmp i dos àtoms d'oxigen del grup nitrat quelant. El cromòfor MnN_2O_4 té una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment al petit angle O5-Mn-O6 de $52,4(1)^\circ$ imposat pel lligand nitrat quelant. Les distàncies d'enllaç més curtes són les Mn–O(bmp) (Mn1-O1: 2,047(2) i Mn1-O2': 2,058(2) Å), mentre que les més llargues corresponen a Mn–O(nitrat) (Mn1-O5: 2,195(2) i Mn1-O6: 2,621(2) Å). Les distàncies d'enllaç Mn–N(5-dmbpy) són 2,245(2) i 2,255(2) Å, per a N1 i N2 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfinat substituït, actuant així com a ponts $\mu\text{-O},\text{O}'$, per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}'-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.6, figura 5.8).

Taula 5.6: Interaccions anell-anell per a **32**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(2)	[1-x,-y,1-z]	3,973(2)	9,63
Cg(1)...Cg(3)		4,117(2)	26,55
Cg(2)...Cg(2)	[1-x,-y,1-z]	4,427(1)	0,00

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C15-C19; anell(2): N2,C20-C24;

anell(3): C8-C13

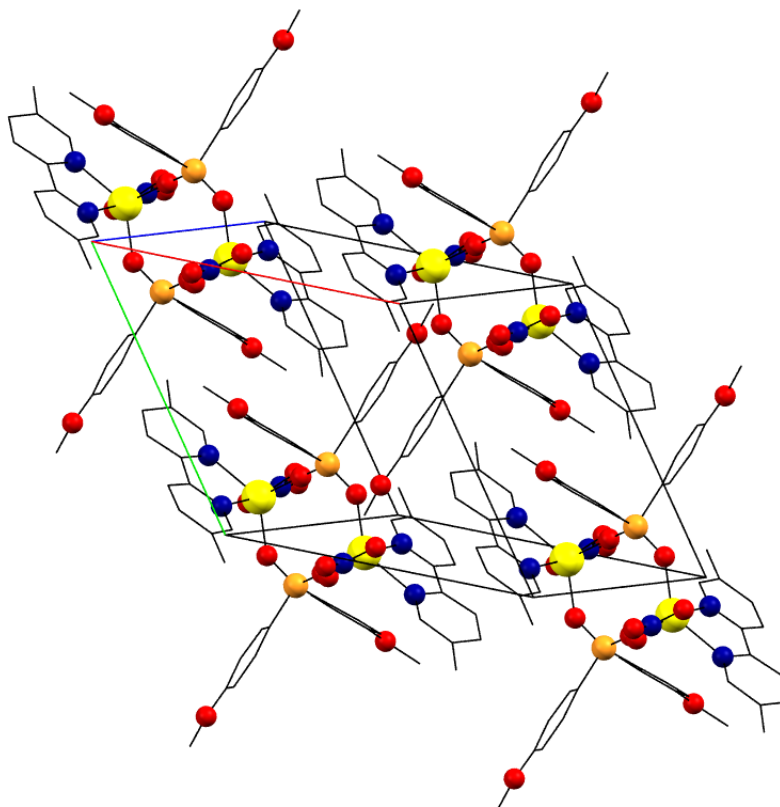


Figura 5.8: Empaquetament de **32**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **32**. El comportament magnètic del compost es representa a la figura 5.9 en forma de $\chi_M T$ vs. T. A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de 8,93 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25 \text{ K}$ indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $2,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

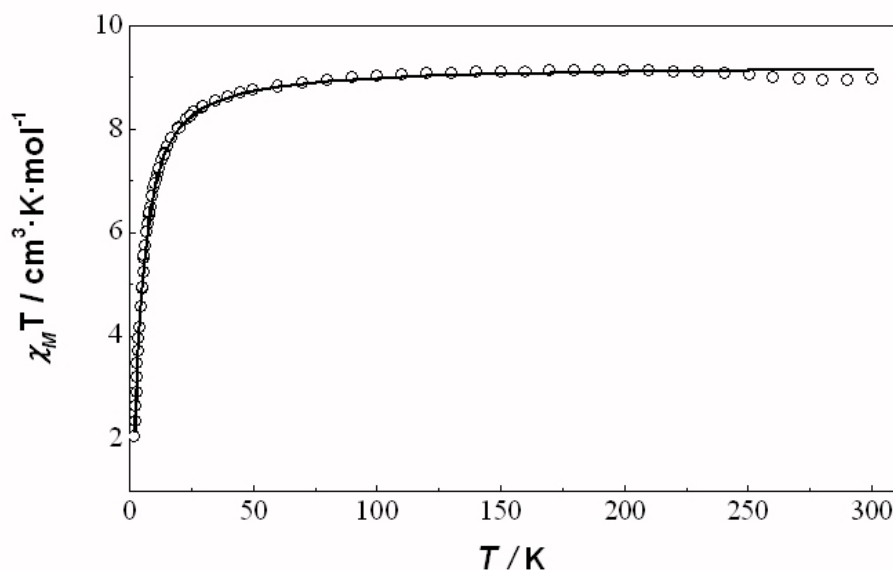


Figura 5.9: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra sòlida de **32**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M vs. T per a **32** augmenta en refredar i presenta un màxim a 3,2 K. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -0,63 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,05$ i $R = 9,84 \cdot 10^{-5}$.

5.1.4 $[\text{Mn}(5\text{-dmbpy})(\text{dpp})(\text{NO}_3)]_2$ (**33**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **33** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.10. Els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.7. L'estructura cristal·lina consisteix en dos complexos neutres dimèrics centrosimètrics, de fórmula $[\text{Mn}(5\text{-dmbpy})(\text{dpp})(\text{NO}_3)]_2$. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador 5-dmbpy, dos àtoms d'oxigen de diferents anions pont dpp i dos àtoms d'oxigen de grups nitrat quelants.

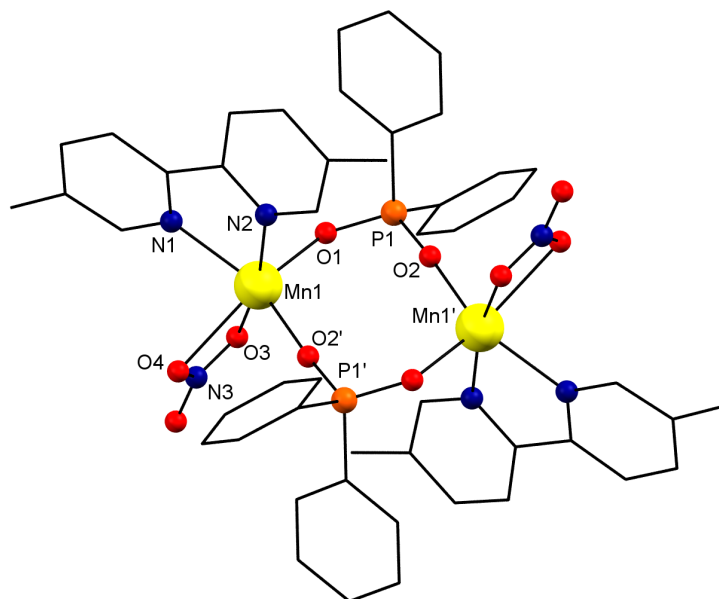


Figura 5.10: Vista perspectiva de **33** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.7: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **33**.

Mn1-N1	2,217(4)	Mn1-N2	2,275(4)	Mn1-O1	2,033(4)
Mn1-O2'	2,077(4)	Mn1-O3	2,255(4)	Mn1-O4	2,433(4)
P1-O1	1,497(4)	P1-O2'	1,504(4)	Mn1...Mn1'	4,777(4)
P1...P1'	4,785(4)	Mn1...P1	3,517(4)	Mn1...P1'	3,241(4)
O1-Mn1-O2'	107,0(2)	O4-Mn1-N2	167,2(1)	O2'-Mn1-N2	92,1(1)
N1-Mn1-O4	95,5(2)	O1-Mn1-N2	93,1(2)	O2'-Mn1-O3	139,6(1)
O2'-Mn1-N1	102,4(2)	O1-Mn1-O3	82,9(1)	O1-Mn1-N1	147,8 (2)
N2-Mn1-O3	127,1(1)	N1-Mn1-N2	72,9(2)	N1-Mn1-O3	83,2(1)
O2'-Mn1-O4	84,9(1)	O4-Mn1-O3	54,7(1)	O1-Mn1-O4	99,7(1)
O1-P1-O2	116,8(2)	P1-O1-Mn1	168,9(2)	P1-O2-Mn1'	129,0(2)
Mn1-O3-N3	168,9(2)	Mn1-O4-N3	98,2(3)	Mn1...P1...Mn1'	89,90(3)
Mn2-N4	2,258(4)	Mn2-N5	2,268(4)	Mn2-O6	2,062(3)
Mn2-O7''	2,074(4)	Mn2-O8	2,356(4)	Mn2-O9	2,268(4)
P2-O6	1,504(4)	P2-O7''	1,497(4)	Mn2...Mn2'	5,194(4)
P2...P2'	4,693(4)	Mn2...P2	3,529(4)	Mn2...P2'	3,472(4)
O7''-Mn2-O6	101,1(1)	N5-Mn2-O9	92,5(2)	O7''-Mn2-N5	88,1(2)
O7''-Mn2-O9	94,7(1)	O6-Mn2-N5	161,5(2)	O7''-Mn2-O8	150,1(1)
O7''-Mn2-N4	115,8(2)	O6-Mn2-O8	87,3(1)	O6-Mn2-N4	89,2 (1)
N5-Mn2-O8	92,6(1)	N5-Mn2-N4	72,3(2)	N4-Mn2-O8	92,8(1)
O7''-Mn2-O9	94,7(1)	O9-Mn2-O8	55,4(1)	O6-Mn2-O9	102,6(1)
O6-P2-O7	118,2(2)	P2-O6-Mn2	163,3(2)	P2-O7-Mn2'	152,5(2)
Mn2-O8-N6	91,5(3)	Mn2-O9-N6	96,0(3)	Mn2...P2...Mn2'	95,80(3)

Codi de simetria: ('): 2-x,1-y,-z; ("): 1-x,-y,1-z

El cromòfor MnN_2O_4 presenta una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment als petits angles $54,7(1)^\circ$ i $55,4(1)^\circ$ imposats pel lligand nitrat quelant, O3-Mn1-O4 i O8-Mn2-O9 respectivament. Les distàncies d'enllaç més curtes són les Mn–O(dpp) (Mn1-O1: 2,087(2), Mn1-O2': 2,058(2), Mn2-O6: 2,062(3) i Mn2-O7'': 2,074(4) Å), mentre que les més llargues corresponen a Mn–O(nitrat) (Mn1-O3: 2,255(4), Mn1-O4: 2,433(4), Mn2-O8: 2,356(4) i Mn2-O9: 2,268(4) Å). Les distàncies d'enllaç Mn–N(5-dmbpy) són 2,217(4), 2,275(4), 2,258(4) i 2,268(4) Å, per a N1, N2, N4 i N5 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfinat substituït, actuant així com a ponts $\mu\text{-O,O'}$, per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn-O-P-O'}-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.8, figura 5.11).

Taula 5.8: Interaccions anell-anell per a **33**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(5)		3,738(3)	3,81
Cg(2)...Cg(3)	[2-x,1-y,-z]	3,601(3)	6,17
Cg(2)...Cg(4)		4,019(3)	5,03
Cg(2)...Cg(5)		4,280(3)	8,13

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C15-C19; anell(2): N2,C7-C12; anell(3): C14-C19; anell(4): N4,C28,C32,C37,C40,C41; anell(5): N5,C26,C30,C35,C36,C43

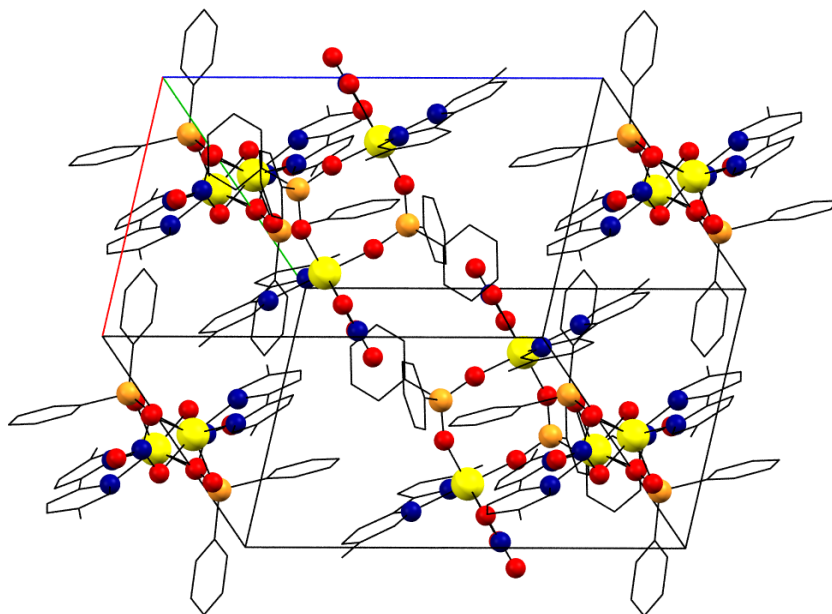


Figura 5.11: Empaquetament de **33**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **33**. El comportament magnètic del compost es representa a la figura 5.12 en forma de $\chi_M T$ *vs.* T. A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de $9,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i només disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25 \text{ K}$ indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $3,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

El corresponent gràfic χ_M *vs.* T per a **33** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals dona els següents paràmetres: $J = -0,43 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,03$ i $R = 5,67 \cdot 10^{-5}$.

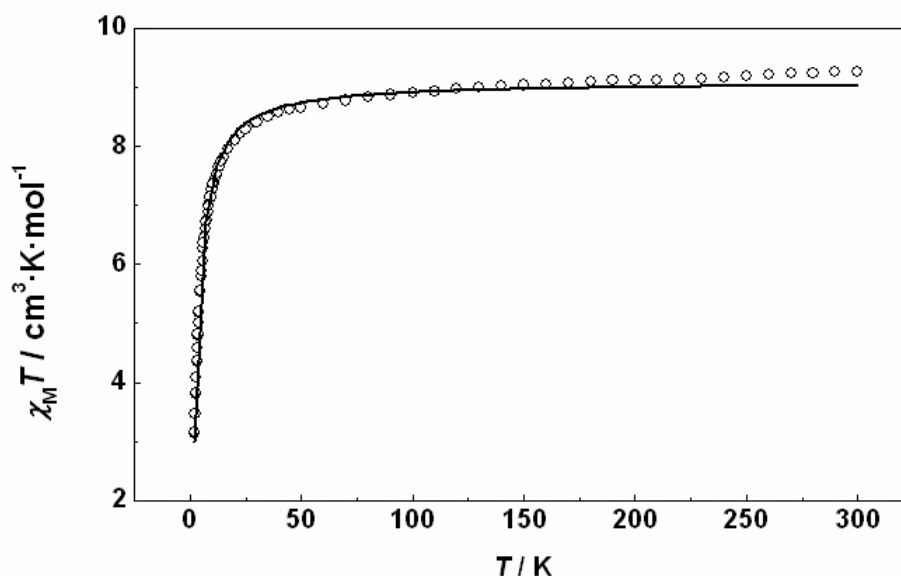


Figura 5.12: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristal·lina de **33**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

5.1.5 [Mn(Mephen)(dpp)(NO₃)₂] (34)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **34** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.13. Els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.9.

Taula 5.9: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **34**.

Mn1-N1	2,244(2)	Mn1-N2	2,247(2)	Mn1-O1	2,052(2)
Mn1-O2'	2,087(2)	Mn1-O3	2,206(2)	Mn1-O4	2,530(2)
P1-O1	1,508(2)	P1-O2'	1,499(2)	Mn1...Mn1'	4,855(2)
P1...P1'	4,672(2)	Mn1...P1	3,521(2)	Mn1...P1'	3,210(2)
O1-Mn1-O2'	101,4(1)	O4-Mn1-N2	85,8(1)	O2'-Mn1-N2	96,4(1)
N1-Mn1-O4	106,5(1)	O1-Mn1-N2	161,5(1)	O2'-Mn1-O3	95,8(1)
O2'-Mn1-N1	103,3(1)	O1-Mn1-O3	93,3(1)	O1-Mn1-N1	97,2(1)
N2-Mn1-O3	89,8(1)	N1-Mn1-N2	73,8(1)	N1-Mn1-O3	156,0(1)
O2'-Mn1-O4	149,5(1)	O4-Mn1-O3	53,8(1)	O1-Mn1-O4	81,3(1)
O1-P1-O2	117,8(1)	P1-O1-Mn1	162,7(1)	P1-O2-Mn1'	126,3(1)
Mn1-O3-N3	101,1(1)	Mn1-O4-N3	86,1(1)	Mn1...P1...Mn1'	92,2(1)

Codi de simetria: ('): 1-x,-y,1-z

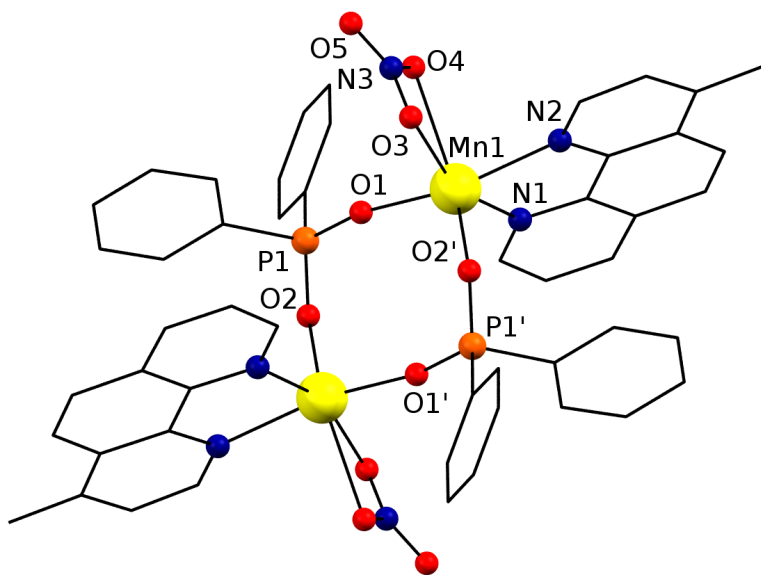


Figura 5.13: Vista perspectiva de **34** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex neutre dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(\text{dpp})(\text{Mephen})(\text{NO}_3)]_2$. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador Mephen, dos àtoms d'oxigen de diferents anions pont dpp i dos àtoms d'oxigen del grup nitrat quelant. El cromòfor MnN_2O_4 té una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment al petit angle O3-Mn-O4 de $53,8(1)^\circ$ imposat pel lligand nitrat quelant. Les distàncies d'enllaç més curtes són les $\text{Mn-O}(\text{dpp})$ (Mn1-O1 : $2,052(2)$ i $\text{Mn1-O2}'$: $2,087(2)$ Å), mentre que les més llargues corresponen a $\text{Mn-O}(\text{nitrat})$ (Mn1-O3 : $2,206(2)$ i Mn1-O4 : $2,530(3)$ Å). Les distàncies d'enllaç $\text{Mn-N}(\text{Mephen})$ són $2,244(2)$ i $2,247(2)$ Å, per a N1 i N2 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfínic substituït, actuant així com a ponts $\mu\text{-O,O}'$, per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn-O-P-O}'-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.10, figura 5.14).

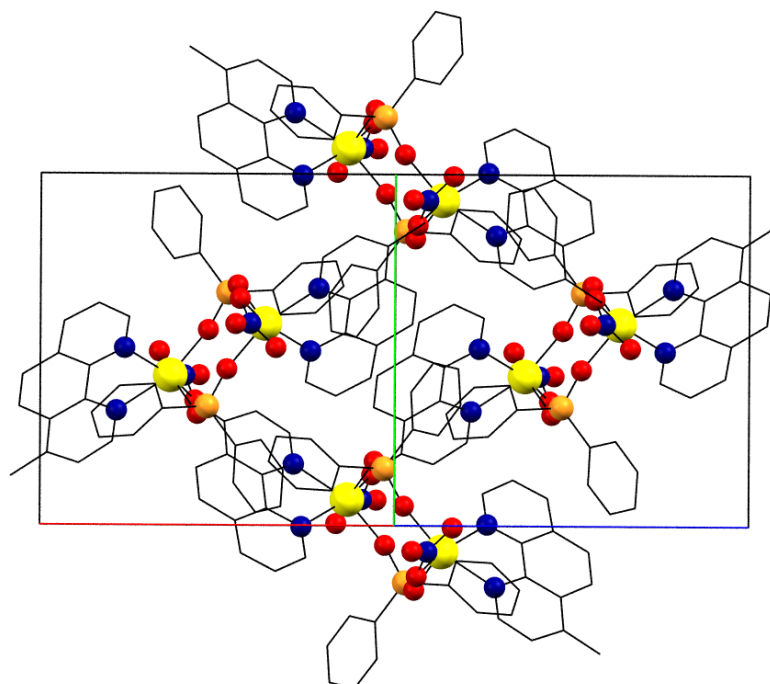


Figura 5.14: Empaquetament de **34**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.10: Interaccions anell-anell per a **34**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(2)	[-x,-y,1-z]	3,965(2)	1,21
Cg(1)...Cg(3)	[1-x,-y,1-z]	3,655(2)	8,15
Cg(2)...Cg(2)	[-x,-y,1-z]	3,575(2)	0,00
Cg(2)...Cg(3)	[1-x,-y,1-z]	4,089(2)	8,80

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C1-C4,C11; anell(2): C4-C7,C11,C12;
anell(3): C20-C25

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **34**. El comportament magnètic del complex es representa a la figura 5.15 en forma de $\chi_M T$ vs. T. A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de 8,95 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25 \text{ K}$ indicant un

acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $7,92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

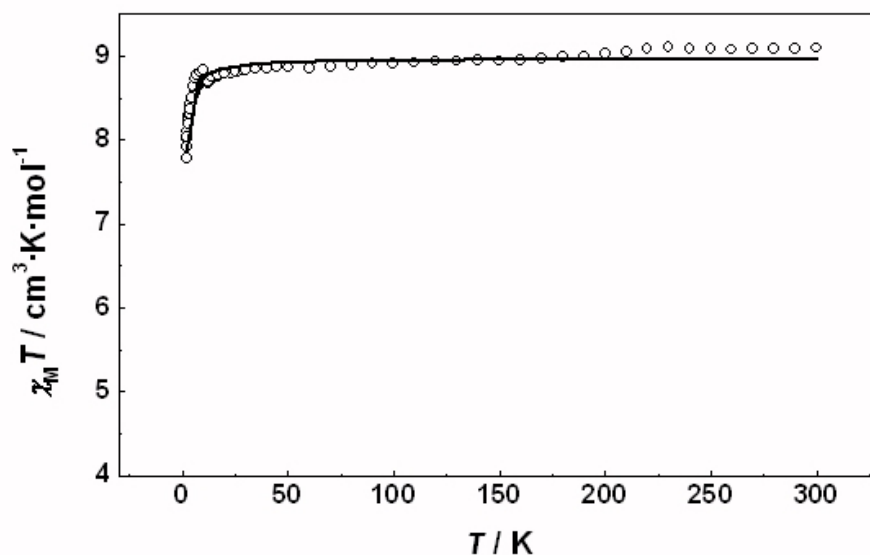


Figura 5.15: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristal·lina de **34**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M *vs.* T per a **34** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -0,05 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,02$ i $R = 1,17 \cdot 10^{-4}$.

5.1.6 $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$ (**35**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **35** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.16, i els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.11.

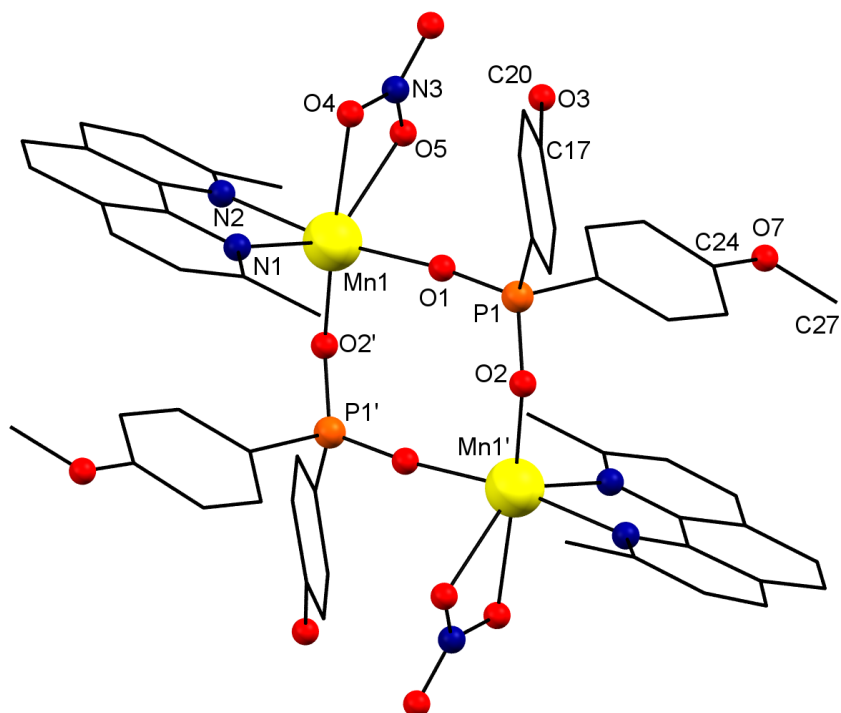


Figura 5.16: Vista perspectiva de **35** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.11: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **35**.

Mn1-N1	2,265(2)	Mn1-N2	2,255(2)	O1-Mn1-N1	107,8(1)
Mn1-O1	2,089(2)	Mn1-O2'	2,042(2)	N2-Mn1-O5	87,6(1)
Mn1-O5	2,389(2)	Mn1-O4	2,361(2)	N2-Mn1-N1	74,9(1)
P1-O1	1,518(2)	P1-O2	1,502(2)	N1-Mn1-O5	132,5(1)
Mn1...Mn1'	5,186(2)	P1...P1'	4,441(2)	O2'-Mn1-O4	86,2(1)
Mn1...P1	3,287(2)	Mn1...P1'	3,537(2)	O4-Mn1-O5	53,9(1)
O2'-Mn1-O1	94,7(1)	N2-Mn1-O4	87,4(1)	O1-Mn1-O4	170,0(1)
O2'-Mn1-N2	170,4(1)	N1-Mn1-O4	81,1(1)	O1-P1-O2	118,2(1)
O1-Mn1-N2	90,4(1)	O2'-Mn1-O5	82,7(1)	Mn1-O1-P1	130,7(1)
O2'-Mn1-N1	111,2(1)	O1-Mn1-O5	116,2(1)	Mn1'-O2-P1	172,7(1)
Mn1-O5-N3	92,9(2)	Mn1-O4-N3	94,7(2)	C24-O7-C27	116,9(3)
Mn1...P1...Mn1'	98,87(2)	C17-O3-C20	117,3(2)		

Codi de simetria: ('): -x,-y,1-z

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex neutre dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{phen})(\text{bmp})(\text{NO}_3)]_2$. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador neocuproïna, dos àtoms

d'oxigen de diferents anions pont bmp i dos àtoms d'oxigen del grup nitrat quelant. El cromòfor MnN_2O_4 té una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment al petit angle O4-Mn-O5 de $53,9(1)^\circ$ imposat pel lligand nitrat quelant. Les distàncies d'enllaç més curtes són les Mn–O(bmp) (Mn1-O1: 2,089(2) i Mn1-O2': 2,042(2) Å), mentre que les més llargues corresponen a Mn–O(nitrat) (Mn1-O4: 2,361(2) i Mn1-O5: 2,389(2) Å). Les distàncies d'enllaç Mn–N(neocuproïna) són 2,265(2) i 2,255(2) Å, per a N1 i N2 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfinat substituït, actuant així com a ponts $\mu\text{-O,O}'$, per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn-O-P-O}']_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.12, figura 5.17).

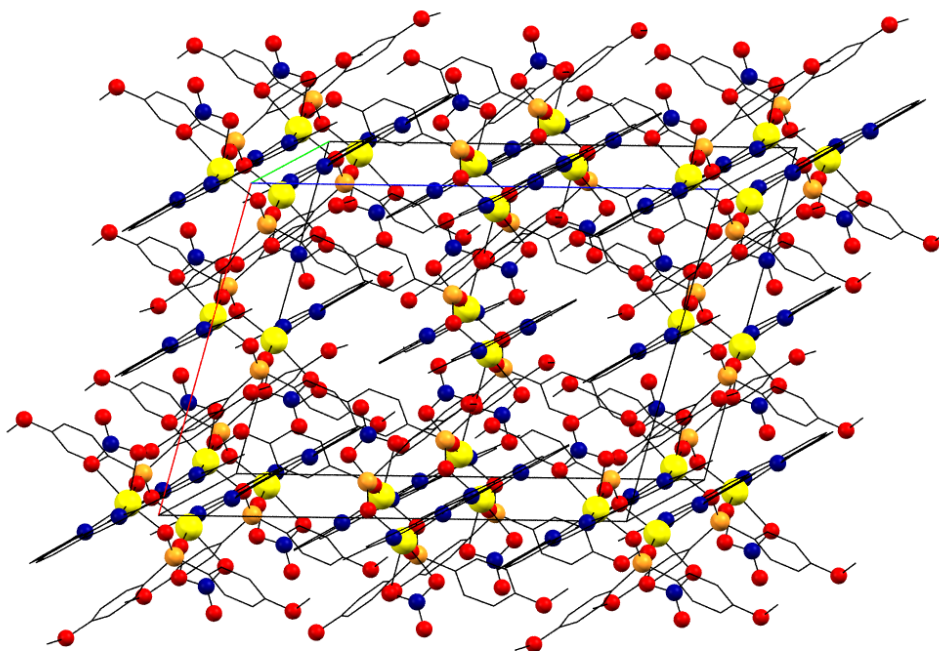


Figura 5.17: Empaquetament de **35**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.12: Interaccions anell-anell per a **35**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(1)	[-x,y,1/2-z]	3,5087(16)	3,28
Cg(1)...Cg(4)		3,8151(17)	13,36
Cg(2)...Cg(4)	[1/2-x,1/2-y,1-z]	4,1746(17)	17,29
Cg(3)...Cg(4)	[1/2-x,1/2-y,1-z]	4,3314(17)	15,18

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C8-C12; anell(2): N2,C1-C5; anell(3):

C4-C9; anell(4): C21-C26

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **35**. El comportament magnètic del compost es representa a la figura 5.18 en forma de $\chi_M T$ vs. T. A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de 8,90 cm³·K·mol⁻¹. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins S = 2,5 desacoblats (8,750 cm³·K·mol⁻¹, g = 2,0). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament T = 25 K indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de 7,04 cm³·K·mol⁻¹.

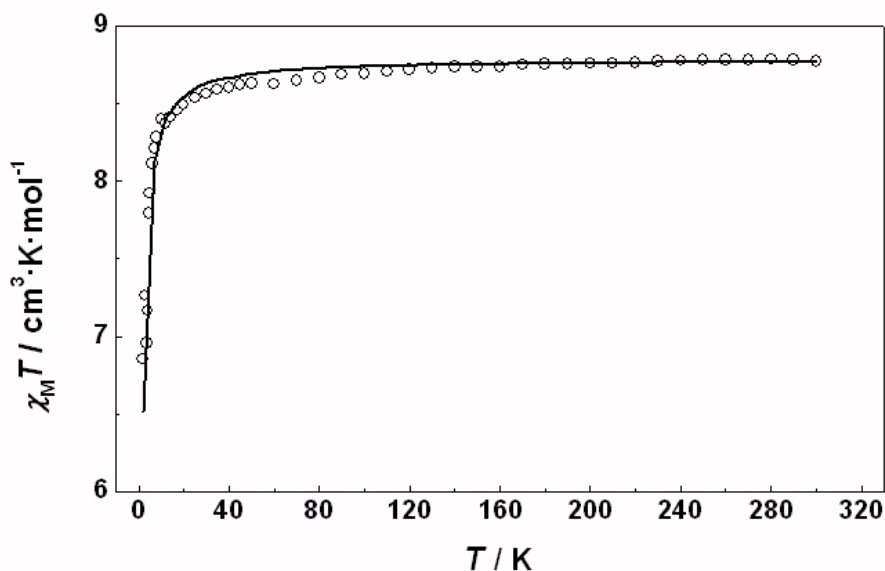


Figura 5.18: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra sòlida de **35**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M vs. T per a **35** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust de mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -0,11 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,02$ i $R = 2,22 \cdot 10^{-4}$.

5.1.7 $[\text{Mn}(5\text{-dmbpy})(\text{dff})(\text{NO}_3)]_2$ (**36**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **36** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.19. Els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.13.

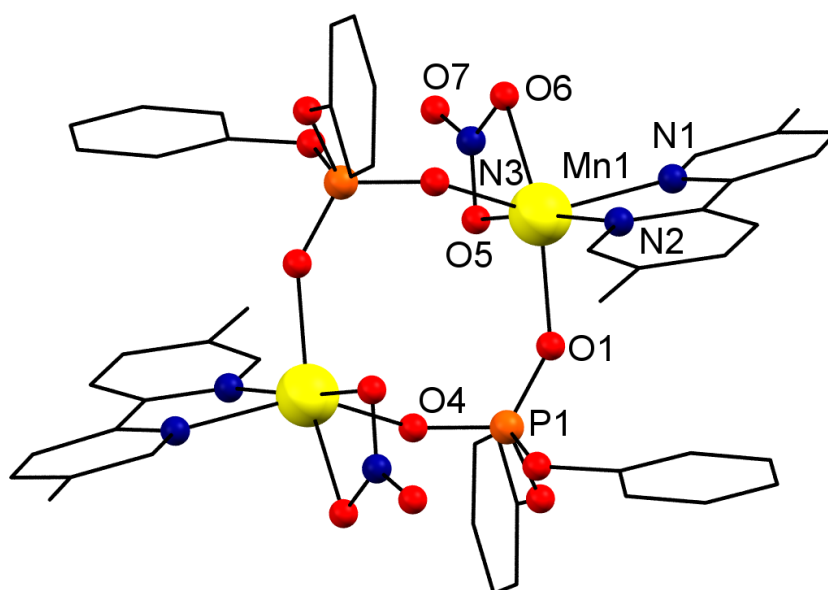


Figura 5.19: Vista perspectiva de **36** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex neutre dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(5\text{-dmbpy})(\text{dff})(\text{NO}_3)]_2$. Cada centre de Mn(II) és hexacoordinat: els àtoms coordinadors són dos àtoms de nitrogen d'un lligand bloquejador 5-dmbpy, dos àtoms d'oxigen de diferents anions pont dff i dos àtoms d'oxigen de grup nitrats quelant. El

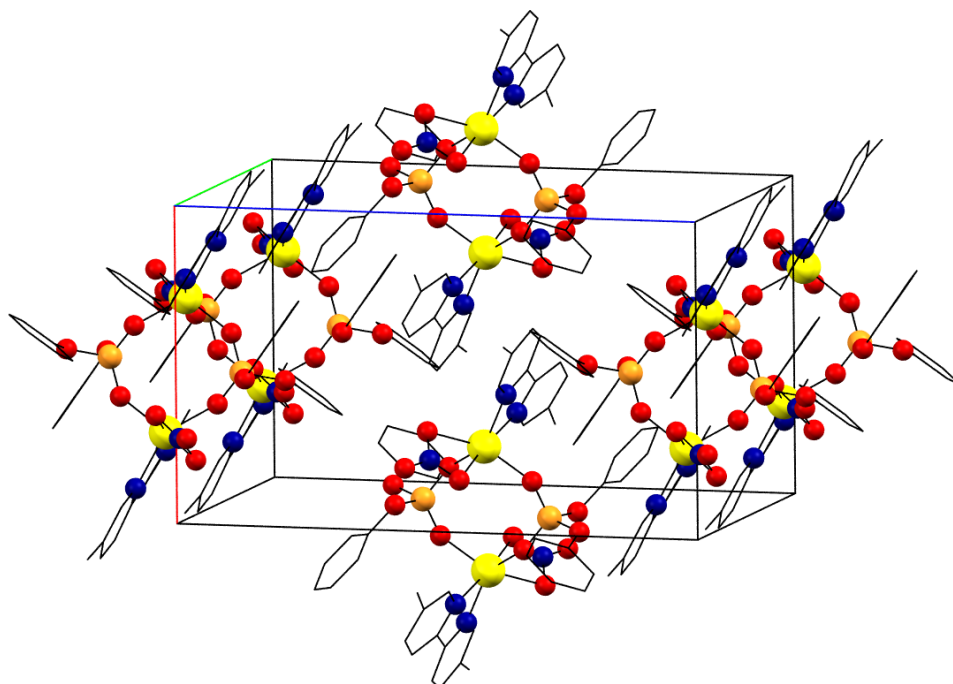
cromòfor MnN_2O_4 té una geometria cis-octaèdrica distorsionada degut fonamentalment als petits angles O5-Mn-O6 de $54,4(1)^\circ$ imposat pel lligand nitrat quelant.

Taula 5.13: Distàncies (Å) i angles ($^\circ$) d'enllaç per a **36**.

Mn-N1	2,228(2)	Mn-N2	2,245(2)	O4'-Mn-N1	145,6(1)
Mn-O1	2,083(2)	Mn-O4'	2,076(2)	O1-Mn-N1	99,1(1)
Mn-O5	2,280(2)	Mn-O6	2,352(2)	O4'-Mn-N2	89,8(1)
P-O1	1,481(2)	P-O2	1,587(2)	P1-O3	1,590(2)
P-O4	1,477(2)	O4'-Mn-O1	110,2(1)	Mn...Mn'	4,819(2)
P...P'	4,756(2)	O1-Mn-N2	87,8(1)	Mn...P	3,393(2)
Mn...P'	3,378(2)	N1-Mn-N2	73,2(1)	N1-Mn-O5	101,2(1)
O4'-Mn-O5	98,4(0)	O1-Mn-O5	86,3(1)	N2-Mn-O5	171,1(1)
O4'-Mn-O6	85,6(1)	O1-Mn-O6	139,9(1)	N1-Mn-O6	83,2(1)
N2-Mn-O6	130,1(1)	O5-Mn-O6	54,7(1)	O4-P-O1	118,3(1)
O4-P-O2	106,6(1)	O1-P-O2	111,7(1)	O4-P-O3	109,5(1)
O1-P-O3	109,3(1)	Mn1...P1...Mn1'	90,8(1)	O2-P-O3	99,8(1)
P-O1-Mn	143,8(1)	P-O4'-Mn	143,4(1)		

Codi de simetria: ('): 1-x,-y,-z

Les distàncies d'enllaç més curtes són les Mn-O(dff) (Mn1-O1: 2,083(2) i Mn1-O4': 2,076(2) Å), mentre que les més llargues corresponen a Mn-O(nitrat) (Mn1-O5: 2,280(3) i Mn1-O6: 2,351(2) Å). Les distàncies d'enllaç Mn-N(5-dmbpy) són 2,228(2) i 2,245(2) Å, per a N1 i N2 respectivament. Aplicant la simetria d'inversió, els dos centres de Mn(II) estan connectats per dos àtoms d'oxigen d'un lligand fosfinat substituït, actuant així com a ponts μ -O,O', per formar unitats dimèriques. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}'-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.14, figura 5.20).

Figura 5.20: Empaquetament de **36**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.Taula 5.14: Interaccions anell-anell per a **36**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(2)	[-x,-y,-z]	3,783(2)	8,76
Cg(1)...Cg(3)	[1/2-x,1/2-y,1/2-z]	3,994(2)	16,26
Cg(2)...Cg(3)		3,801(2)	3,66

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C1-C5; anell(2): N2,C6-C10; anell(3): C13-C18

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **36**. El comportament magnètic del compost es representa a la figura 5.21 en forma de $\chi_M T$ vs. T. A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de 8,84 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar la mostra, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25$ K indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $2,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

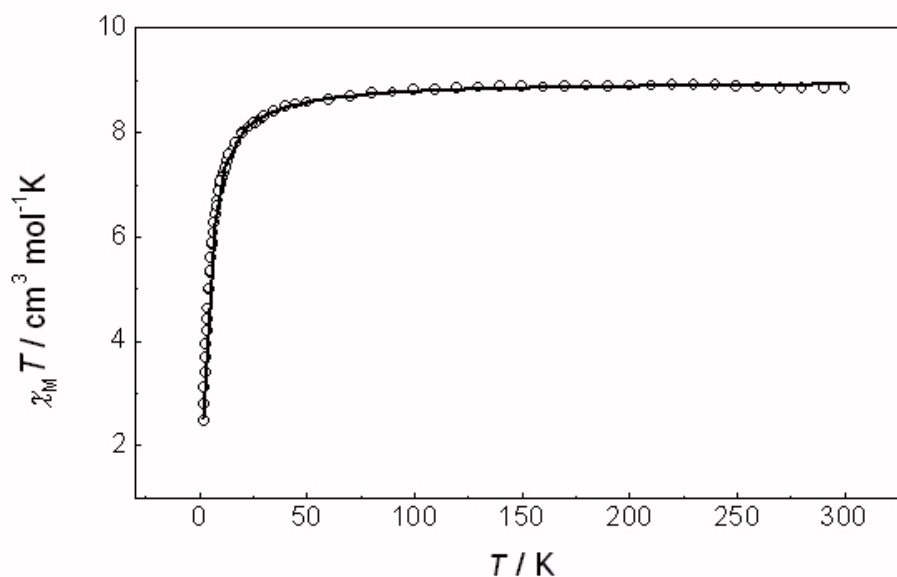


Figura 5.21: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristal·lina de **36**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M vs. T per a **36** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -0,53 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,03$ i $R = 1,02 \cdot 10^{-5}$.

5.1.8 $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{bmp})]_2(\text{NO}_3)_2$ (**37**)

Estudi estructural

Una vista perspectiva de **37** juntament amb l'esquema de numeració atòmica es troba a la figura 5.22, i els paràmetres d'enllaç rellevants estan resumits a la taula 5.15.

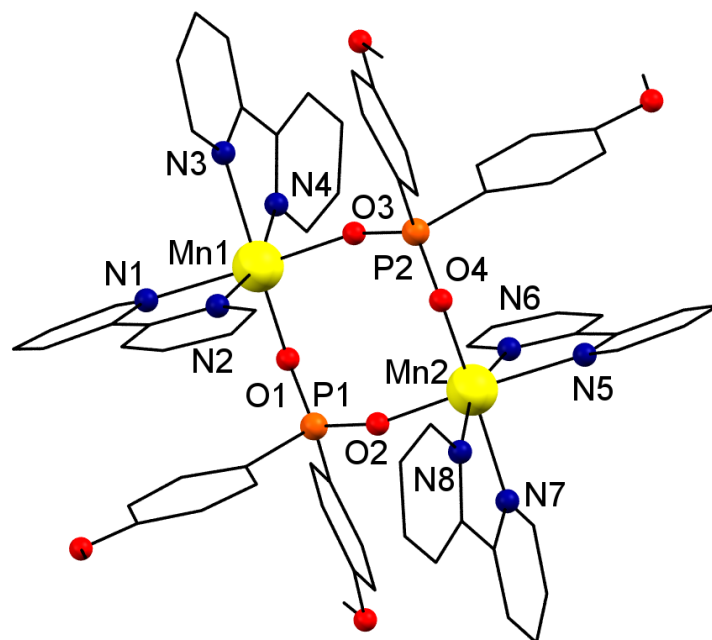


Figura 5.22: Vista perspectiva de **37** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen i els contraïcions nitrats per a major claredat.

Taula 5.15: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **37**.

Mn1-O3	2,054(8)	Mn1-O2	2,094(8)	Mn1-N4	2,291(9)
Mn1-N1	2,294(9)	Mn1-N3	2,302(9)	Mn1-N2	2,304(9)
Mn2-O1	2,088(8)	Mn2-O4	2,106(8)	Mn2-N8	2,277(10)
Mn2-N6	2,302(10)	Mn2-N7	2,304(10)	Mn2-N5	2,326(10)
O3-Mn1-O2	99,2(3)	O3-Mn1-N4	166,1(3)	O2-Mn1-N4	89,5(3)
O3-Mn1-N1	84,8(3)	O2-Mn1-N1	160,9(3)	N4-Mn1-N1	90,6(3)
O3-Mn1-N3	96,1(3)	O2-Mn1-N3	103,5(3)	N4-Mn1-N3	71,2(3)
N1-Mn1-N3	94,6(3)	O3-Mn1-N2	90,6(3)	O2-Mn1-N2	89,7(3)
N4-Mn1-N2	100,4(3)	N1-Mn1-N2	71,6(3)	N3-Mn1-N2	164,0(3)
O1-Mn2-O4	99,5(3)	O1-Mn2-N8	167,5(3)	O4-Mn2-N8	87,8(3)
O1-Mn2-N6	88,9(3)	O4-Mn2-N6	91,5(3)	N8-Mn2-N6	101,1(3)
O1-Mn2-N7	96,4(3)	O4-Mn2-N7	101,8(3)	N8-Mn2-N7	71,9(3)
N6-Mn2-N7	164,5(3)	O1-Mn2-N5	85,1(3)	O4-Mn2-N5	162,5(3)
N8-Mn2-N5	91,0(3)	N6-Mn2-N5	71,6(3)	N7-Mn2-N5	94,4(3)

L'estructura cristal·lina consisteix en un complex aniònic dimèric centrosimètric, de fórmula $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{bmp})]_2^{2-}$. En aquest cas cada àtom de manganès està enllaçat a quatre àtoms de nitrogen (dos de cada lligand bpy) i dos àtoms d'oxigen (un de cada lligand bmp diferent). Les distàncies Mn1-N són: 2,29(1), 2,304(9), 2,302(9) i 2,29(1) per a N1, N2, N3

i N4 respectivament. Les distàncies Mn1-O(bmp) són 2,094(8) i 2,053(7) per a O2 i O3 respectivament. Les distàncies Mn2-N són: 2,33(1), 2,301(9), 2,305(9) i 2,28(1) per a N5, N6, N7 i N8 respectivament. Les distàncies Mn2-O(bmp) són 2,087(8) i 2,107(8) per a O1 i O4 respectivament. El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}']_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. L'empaquetament de les unitats dimèriques s'estabilitza per interaccions anell-anell entre anells aromàtics de dímers adjacents (taula 5.16, figura 5.23).

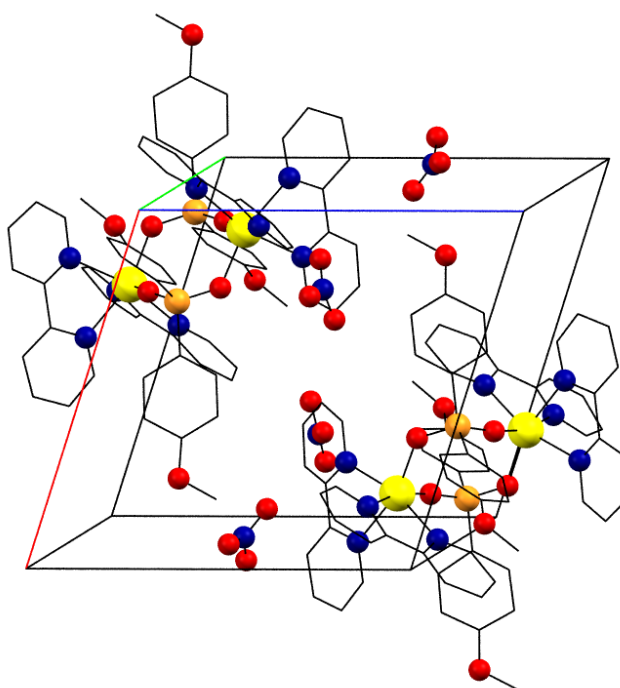


Figura 5.23: Empaquetament de **37**. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

Taula 5.16: Interaccions anell-anell per a **37**.

Cg(A)...Cg(B) ^a	Simetria Cg(B)	Cg(A)...Cg(B) (Å)	Angle dihedre (°)
Cg(1)...Cg(3)	$[x,y,1+z]$	3,880(8)	4,6(6)
Cg(2)...Cg(5)		3,942(8)	11,1(7)
Cg(4)...Cg(6)		3,734(8)	3,5(6)

^a centre de gravetat de l'anell. Anell(1): N1,C1-C4,C11; anell(2): C4-C7,C11,C12;

anell(3): C20-C25

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica per la temperatura a temperatura variable (2-300 K) es mesuren sobre una mostra policristalina de **37** (figura 5.24). A 300 K, el producte $\chi_M T$ és de $8,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per a dos spins $S = 2,5$ desacoblats ($8,750 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar, el valor de $\chi_M T$ roman quasi constant i disminueix clarament a partir d'aproximadament $T = 25 \text{ K}$ indicant un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $6,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

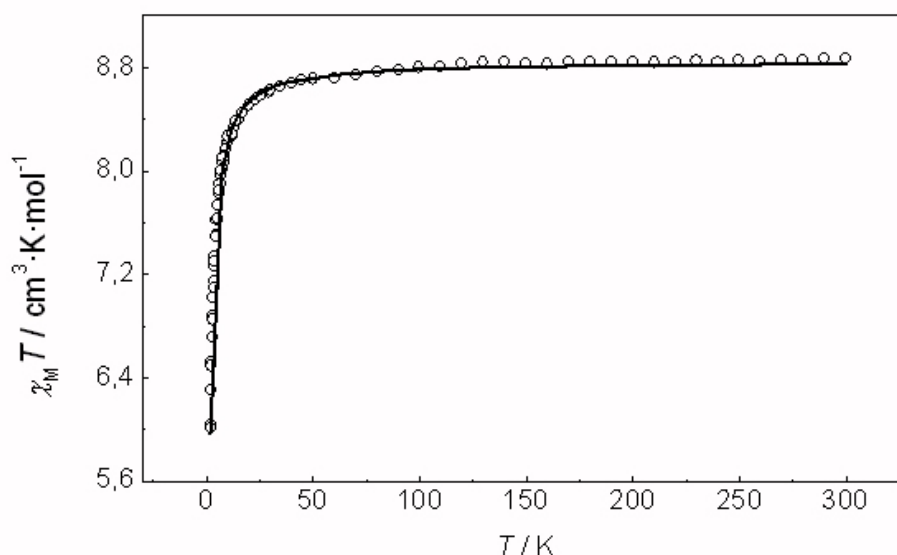


Figura 5.24: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristalina de **37**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

El corresponent gràfic χ_M vs. T per a **37** augmenta en refredar sense presentar cap màxim a l'interval de temperatures estudiat. Ja que es tracta d'un complex dinuclear de manganès les dades magnètiques experimentals s'ajusten utilitzant l'equació 1.8 de la pàgina 16.

L'ajust dels mínims quadrats de totes les dades experimentals ens dona els següents paràmetres: $J = -0,16 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,01$ i $R = 4,83 \cdot 10^{-6}$.

5.1.9 $[\text{Mn}_2(\text{bmp})_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}]_n$ (**38**)

Estudi estructural

L'estructura del complex **38** consta d'un sistema 1D polimèric, format per subunitats $[\text{Mn}_2(\text{bmp})_2]$, orientades al llarg de l'eix x de la cel·la unitat triclínic i molècules d'aigua de xarxa (ràtio molar: $\text{Mn}/\text{H}_2\text{O} = 8/1$). Un vista perspectiva parcialment numerada d'una secció de la cadena polimèrica de $[\text{Mn}_2(\text{bmp})_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}]_n$ es mostra a la figura 5.25 i els paràmetres d'enllaç rellevants es troben a la taula 5.17.

Taula 5.17: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **38**.

Mn1-O1	2,017(2)	Mn1-O7	2,014(2)	Mn1-O12	2,032(2)
Mn1-O15'	2,023(2)	Mn2-O6	2,007(2)	Mn2-O10	2,025(2)
Mn2-O13	2,021(2)	Mn2-O16''	2,025(2)	P1-O1	1,509(2)
P1-O15	1,552(2)	P2-O6	1,551(2)	P2-O7	1,510(2)
P3-O10	1,510(2)	P3-O16	1,514(2)	P4-O12	1,513(2)
P4-O13	1,512(2)	O1-Mn1-O15'	114,6(1)	O12-Mn1-O15'	104,1(1)
Mn2...Mn2''	4,796(2)	O6-Mn2-O16''	102,0(1)	O13-Mn2-O16''	114,1(1)
P1...P1'	4,991(2)	O1-Mn1-O7	113,5(1)	O1-Mn1-O12	102,5(1)
Mn1...Mn2	4,667(2)	O7-Mn1-O12	114,9(1)	O7-Mn1-O15'	107,0(1)
Mn1...Mn1'	4,462(2)	O6-Mn2-O10	116,8(1)	O6-Mn2-O13	109,1(1)
P2...P4	4,430(2)	O10-Mn2-O13	102,7(1)	O10-Mn2-O16''	112,5(1)
P3...P3''	4,863(2)	O1-P1-O15	116,3(1)	O6-P2-O7	116,6(1)
O10-P3-O16	116,0(1)	O12-P4-O13	117,6(1)	Mn1-O1-P1	140,0(1)
Mn1-O15'-P1'	145,1(1)	Mn1-O7-P2	149,3(1)	Mn1-O12-P4	130,9(1)
Mn1...P4...Mn2	90,2(1)	Mn2-O10-P3	156,3(1)	Mn2-O16''-P3''	144,0(1)
Mn1...P2...Mn2	86,7(1)	Mn2-O13-P4	143,1(1)	Mn2-O6-P2	149,5(1)
Mn1...P1...Mn1'	83,6(1)	Mn1-O15'-P1'	145,1(1)		

Codi de simetria: ('): 1-x,2-y,1-z; (''): -x,1-y,-z

Cada centre de Mn(II) està tetraèdricament coordinat per quatre àtoms d'oxigen de dos anions bmp diferents, actuant així com a ponts $\mu\text{-O},\text{O}'$ [Mn-O: de 2,0068(15) fins 2,0318(15) Å; O-Mn-O: de 102,02(6) fins 116,78(7)°] per formar les cadenes polimèriques del poliedre.

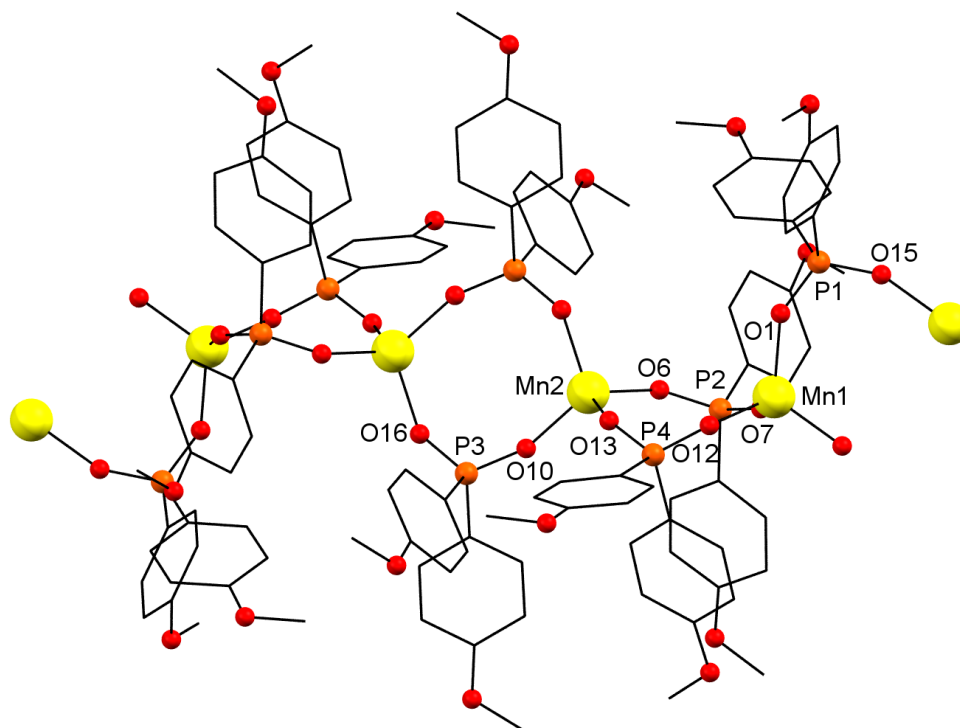


Figura 5.25: Vista perspectiva de **38** amb la numeració dels àtoms. S'han omès els àtoms d'hidrogen per a major claredat.

El core de les cadenes $[\text{Mn}_2(\text{bmp})_2]_n$ consisteix en tres diferents anells corrugats de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}']_2$ amb centres de Mn(II) comuns. Dos d'ells són centrosimètrics amb configuració de cadira, el tercer és acèntric amb conformació de barca distorsionada. Els seus paràmetres geomètrics intraanell es troben resumits a la taula 5.18.

Estudi magnètic

El compost 1D **38** presenta un comportament magnètic diferent als anteriors compostos: a 300 K el producte $\chi_M T$ és de $4,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ figura 5.26. Aquest valor és lleugerament superior a l'esperat per un spin $S = 2,5$ desacoblat ($4,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$). En refredar, els valor de $\chi_M T$ romanen aproximadament constants i disminueixen clarament a aproximadament $T < 25 \text{ K}$ indicant un acoblament antiferromagnètic. El corresponent gràfic χ_M vs. T per a **38** augmenta en refredar i exhibeix un màxim a 4,5 K, indicatiu d'un acoblament antiferromagnètic. El valor de $\chi_M T$ a 2 K és de $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Basant-nos en l'estructura d'aquest compost, les dades magnètiques experimentals s'ajusten amb l'equació de Fisher (equació 1.16 de la pàgina 20). Els millors paràmetres d'ajust són: $J = -0,80 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,01$ i $R = 2,63 \cdot 10^{-5}$. S'ha publicat un compost 1D estructuralment similar, $[\text{Mn}_2(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2]_n$ on HPh_2PO_2 és àcid difenilfosfínic amb un valor de J de $-0,17 \text{ cm}^{-1}$.¹

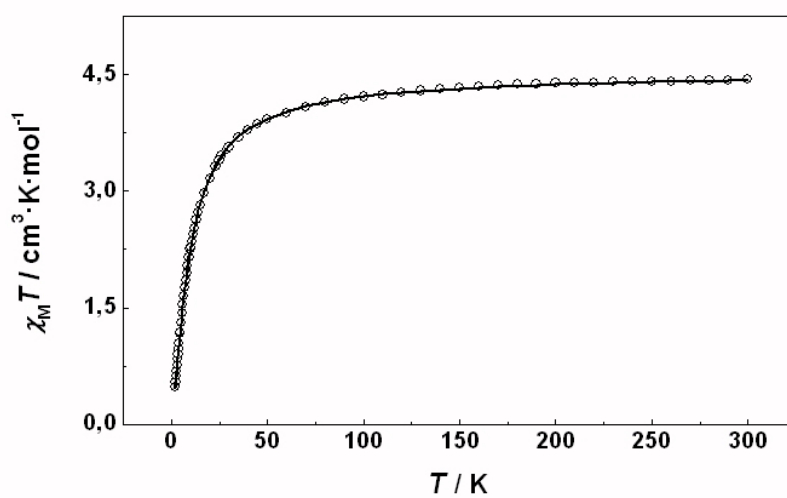


Figura 5.26: Gràfic de $\chi_M T$ en funció de la temperatura d'una mostra policristal·lina de **38**. La línia contínua representa el millor ajust (veure text).

5.1.10 Conformació dels anells $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_4$

El core de cada unitat dimèrica consisteix en un anell corrugat de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}'-]_2$ amb paràmetres geomètrics intra-anell resumits a la taula 5.18. Aquests anells es poden classificar en 21 conformacions diferents que a la vegada s'agrupen en quatre: *cadira-barca* (BC i TBC), *corona* (TCC, CR, CC), *barca* (BB, TB i B) i *cadira* (C, TC).²

Les preferències conformacionals de l'estat sòlid en el core $[\text{M}(\mu-\text{OPO})]_2$ en complexos de metalls de transició amb doble pont fosfonat i lligands relacionats (fosfats, fosfonats i fosfinats) s'han estudiat extensament tenint en compte que les preferències conformacionals juguen un paper important, entre altres, en les propietats magnètiques i biològiques dels complexos.^{3,4}

Les conformacions dels anells $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_4$ per als compostos presentats en aquest capítol es van establir utilitzant el mètode de classificació amb el software RingConf i amb $\sigma = 10^\circ$.³ Les conformacions més probable trobades per a cada anell de vuit membres $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_4$ van ser C_1 per als compostos **30** i **35**, TC_1 per als compostos **31**, **32** i **36**, C_2 per al compost **33** i TC_3 per als compostos **34** i **37**. Els complexos **30-35** mostren una conformació que pertany a la família *cadira* al igual que el 64% dels compostos en que el core $[\text{M}(\mu\text{-OPO})]_2$ no té restriccions imposades per sistemes policíclics o ponts interns.² Al complex **38** s'observen dos conformacions, BC_1 i C_1 . La conformació (*cadira-barca*) és molt menys coneguda en aquests sistemes.² A la figura 5.27 es mostren les conformacions de l'anell $[\text{Mn}(\mu\text{-OPO})]_2$ trobades pels complexos **30-38**.

Les constants d'acoblament es poden correlacionar en primera aproximació amb la planaritat a les unitats dimèriques de l'anell de vuit membres de seqüència $[\text{Mn}-\text{O}-\text{P}-\text{O}'-]_2$: les desviacions dels àtoms de manganès dels diferents plans són 0,117, 0,268, 0,034, 0,098, 0,289, 0,220, 0,147 i 0,319 per a **30**, **31**, **32**, **33**, **34**, **35**, **36** i **37** respectivament i els valors de $|J|$ són 0,41, 0,11, 0,63, 0,43, 0,06, 0,12, 0,53 i 0,16 cm^{-1} , respectivament. El valor més petit de desviació del plà (0,034 per a **32**) presenta el valor de $|J|$ més gran (0,63 cm^{-1}), mentre que el valor més gran de desviació del plà (0,289 per a **34**) presenta el valor de $|J|$ més petit (0,06 cm^{-1}).

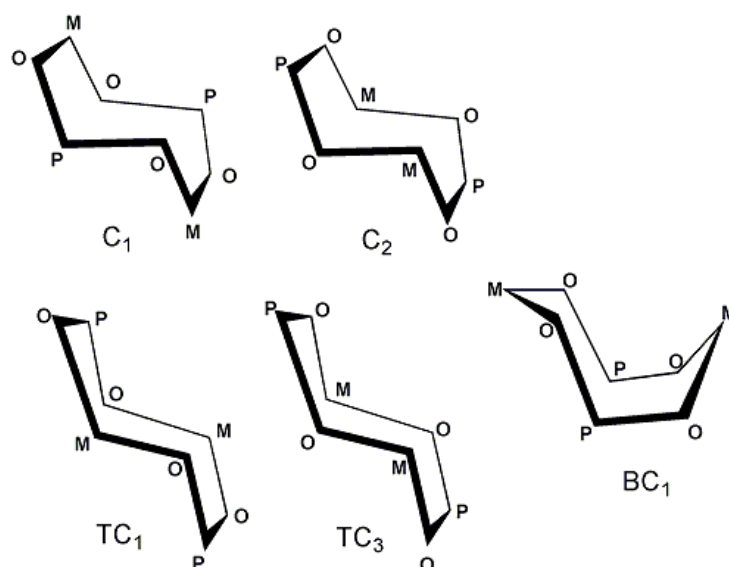


Figura 5.27: Conformacions de l'anell $[\text{M}(\mu\text{-OPO})]_2$ trobades pels complexos **30-38**.

5.2 Compostos pentadecanuclears de Mn^{II}/Mn^{III} amb àcid tert-butilfosfònic

En aquest capítol es presenten 5 compostos pentadecanuclears de Mn^{II}/Mn^{III} derivats del lligand *tert*-butilfosfònic (^tBuPO₃H₂) i diversos lligands quelats (4-dmbpy: 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil, NO₂phen: 5-nitro-1,10-fenantrolina i ^tBu₂bpy: 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-dipiridil).

5.2.1 [Mn₁₅(4-dmbpy)₂(^tBuPO₃)₁₀(μ₄-O)₆(μ₃-O)₂(μ-OMe)₄(MeO)₂] 6 MeOH (39)

Estudi estructural

La determinació estructural de difracció de raigs X sobre monocristall mostra que el compost **39** consisteix en clústers neutres centrosimètrics aïllats i molècules de dissolvent de xarxa. L'estructura del complex **39** es presenta a les figures 5.28-5.30 i els paràmetres d'enllaç rellevants es recullen a la taula 5.19. El clúster neutre de fórmula [Mn₁₅(μ₄-O)₆(μ₃-O)₂(μ-MeO)₄(MeO)₂(^tBuPO₃)₁₀(4-dmbpy)₂] és una gàvia esfèrica centrosimètrica pentadecamèrica. Conté un àtom de Mn(II) central, Mn1, envoltat per sis lligands pont μ₄-oxo (O1, O2 i O3). L'unitat central MnO₆ forma un octaedre distorsionat. O1 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn4 i Mn6; O2 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn3 i Mn5 i O3 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn3, Mn4 i Mn7. Les distàncies d'enllaç Mn1 μ₄-oxo són 2,196(3), 2,143(3) i 2,432(3) Å per a Mn1-O1, Mn1-O2 i Mn1-O3 respectivament. Els angles relacionats són OX-Mn1-OX' = 180°, X = 1, 2, 3 i (') = -x,2-y,1-z; O1-Mn1-O3 = 72,6(1)°, O1-Mn1-O2 = 78,9(1)°, O2-Mn1-O3 = 105,3(1)°. Les distàncies Mn1-MnX en el core central MnO₆ són 3,065(1), 3,155(1), 3,220(1), 3,665(1), 3,742(1) i 4,317(1) Å per Mn1-Mn2, Mn1-Mn3, Mn1-Mn4, Mn1-Mn6, Mn1-Mn5 i Mn1-Mn7 respectivament. Les distàncies Mn1-MnX més curtes corresponen als àtoms MnX (Mn2, Mn3 i Mn4) enllaçats per dos lligands pont μ₄-O. Els àtoms Mn8 no estan directament enllaçats a l'àtom central Mn1: estan enllaçats als àtoms Mn5 i Mn6 a través de lligands pont μ₃-O. A la figura 5.30 es mostren els ponts μ₄-oxo i μ₃-oxo.

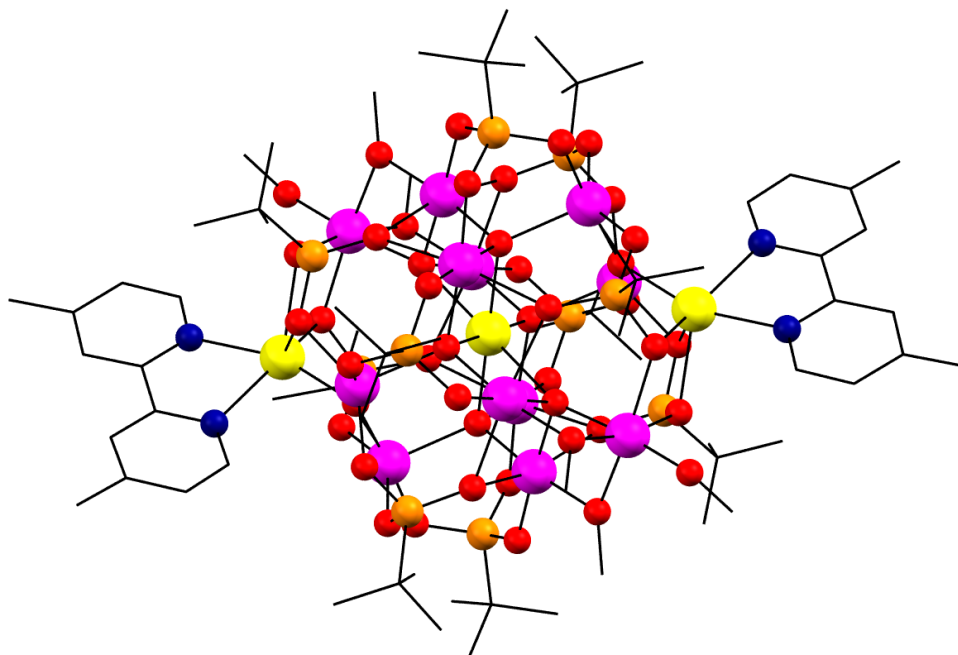


Figura 5.28: Estructura del complex **39**. Codi de colors: Mn(II) = groc, Mn(III) = rosa, P = taronja, O = vermell, C = negre, N = blau. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per a major claretat.

Els lligands que es troben a l'esfera externa són dos lligands 4-dmbpy coordinats als àtoms Mn8, quatre lligands pont μ -CH₃O que enllacen les parelles Mn3-Mn7 i Mn4-Mn7 amb angles Mn3-O20-Mn7 i Mn4-O21-Mn7 de 87,6 i 95,8° respectivament, dos lligands pont [6.222] fosfonat que enllacen les parelles Mn2-Mn4, Mn5-Mn8 i Mn7-Mn8; dos lligands pont [5.221] fosfonat que enllacen les parelles Mn2-Mn3, Mn7-Mn8 i també Mn6; dos lligands pont [4.211] fosfonat que enllacen la parella Mn3-Mn4 i també a Mn5 i a Mn6; i quatre lligands pont [3.111] fosfonat que enllacen: un parell a Mn2, Mn4 i Mn6 i l'altre a Mn2, Mn3 i Mn5. L'esfera externa del clúster es completa per dos lligands monodentats metoxi enllaçats als àtoms Mn7.

Taula 5.19: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **39**.

Mn1-O1	2,196(3)	Mn1-O2	2,143(3)	Mn1-O3	2,433(3)
Mn2-O1	1,943(3)	Mn2-O2	1,973(3)	Mn2-O7	2,278(3)
Mn2-O9	1,907(3)	Mn2-O15	2,238(3)	Mn2-O18	1,911(3)
Mn3-O2	1,929(3)	Mn3-O11	2,280(3)	Mn3-O15	2,267(3)

Mn3-O17	1,922(3)	Mn3-O20	1,904(3)	Mn3-O3'	1,941(3)
Mn4-O1	1,920(3)	Mn4-O3	1,947(3)	Mn4-O7	2,291(3)
Mn4-O8	1,915(3)	Mn4-O21	1,890(3)	Mn4-O11'	2,276(3)
Mn5-O2	2,130(3)	Mn5-O4	1,861(3)	Mn5-O6	1,945(3)
Mn5-O12	1,908(3)	Mn5-O19	1,900(3)	Mn6-O1	2,162(3)
Mn6-O10	1,899(3)	Mn6-O14	1,937(3)	Mn6-O4'	1,855(3)
Mn6-O13'	1,898(3)	Mn7-O16	2,149(3)	Mn7-O20	1,986(3)
Mn7-O22	1,860(3)	Mn7-O3'	1,948(3)	Mn7-O5'	2,038(3)
Mn7-O21'	2,087(3)	Mn8-O4	2,120(3)	Mn8-O5	2,334(3)
Mn8-O6	2,455(3)	Mn8-N1	2,241(5)	Mn8-N2	2,319(5)
Mn8-O14'	2,590(3)	Mn8-O16'	2,234(3)	O1-Mn1-O2	78,9(1)
O1-Mn1-O3	72,6(1)	O1-Mn1-O1'	180,0	O1-Mn1-O2'	101,1(1)
O1-Mn1-O3'	107,4(1)	O2-Mn1-O3	105,3(1)	O1'-Mn1-O2	101,1(1)
O2-Mn1-O2'	180,0	O2-Mn1-O3'	74,7(1)	O1'-Mn1-O3	107,4(1)
O2'-Mn1-O3	74,7(1)	O3-Mn1-O3'	180,0	O1'-Mn1-O2'	78,9(1)
O1'-Mn1-O3'	72,6(1)	O2'-Mn1-O3'	105,3(1)	O1-Mn2-O2	89,6(1)
O1-Mn2-O7	81,4(1)	O1-Mn2-O9	91,7(1)	O1-Mn2-O15	87,2(1)
O1-Mn2-O18	175,6(1)	O2-Mn2-O7	86,5(1)	O2-Mn2-O9	175,2(1)
O2-Mn2-O15	80,7(1)	O2-Mn2-O18	91,8(1)	O7-Mn2-O9	89,1(1)
O7-Mn2-O15	162,9(1)	O7-Mn2-O18	102,9(1)	O9-Mn2-O15	104,0(1)
O9-Mn2-O18	87,3(1)	O15-Mn2-O18	88,9(1)	O2-Mn3-O11	96,7(1)
O2-Mn3-O15	80,9(1)	O2-Mn3-O17	90,5(1)	O2-Mn3-O20	170,9(1)
O2-Mn3-O3'	92,1(1)	O11-Mn3-O15	165,4(1)	O11-Mn3-O17	100,9(1)
O11-Mn3-O20	90,0(1)	O3'-Mn3-O11	79,2(1)	O15-Mn3-O17	93,6(1)
O15-Mn3-O20	91,1(1)	O3'-Mn3-O15	86,5(1)	O17-Mn3-O20	94,4(1)
O3'-Mn3-O17	177,5(1)	O3'-Mn3-O20	83,1(1)	O1-Mn4-O3	90,6(1)
O1-Mn4-O7	81,5(1)	O1-Mn4-O8	91,1(1)	O1-Mn4-O21	172,7(1)
O1-Mn4-O11'	95,7(1)	O3-Mn4-O7	84,6(1)	O3-Mn4-O8	177,5(1)
O3-Mn4-O21	85,0(1)	O3-Mn4-O11'	79,2(1)	O7-Mn4-O8	93,7(1)
O7-Mn4-O21	92,2(1)	O7-Mn4-O11'	163,6(1)	O8-Mn4-O21	93,2(1)
O8-Mn4-O11'	102,6(1)	O11'-Mn4-O21	89,2(1)	O2-Mn5-O4	94,9(1)
O2-Mn5-O6	109,7(1)	O2-Mn5-O12	107,2(1)	O2-Mn5-O19	90,4(1)
O4-Mn5-O6	85,4(1)	O4-Mn5-O12	94,7(1)	O4-Mn5-O19	174,1(1)
O6-Mn5-O12	143,0(1)	O6-Mn5-O19	90,2(1)	O12-Mn5-O19	86,5(1)
O1-Mn6-O10	90,7(1)	O1-Mn6-O14	109,7(1)	O1-Mn6-O4'	92,9(1)
O1-Mn6-O13'	105,7(1)	O10-Mn6-O14	89,2(1)	O4'-Mn6-O10	175,7(1)
O10-Mn6-O13'	86,7(1)	O4'-Mn6-O14	87,3(1)	O13'-Mn6-O14	144,4(1)
O4'-Mn6-O13'	94,5(1)	O16-Mn7-O20	89,1(1)	O16-Mn7-O22	92,2(2)
O3'-Mn7-O16	91,4(1)	O5'-Mn7-O16	82,0(1)	O16-Mn7-O21'	167,4(1)
O20-Mn7-O22	92,3(1)	O3'-Mn7-O20	80,8(1)	O5'-Mn7-O20	168,1(1)
O20-Mn7-O21'	98,3(1)	O3'-Mn7-O22	172,2(1)	O5'-Mn7-O22	96,0(1)
O21'-Mn7-O22	97,6(2)	O3'-Mn7-O5'	91,4(1)	O3'-Mn7-O21'	79,9(1)
O5'-Mn7-O21'	89,2(1)	O4-Mn8-O5	106,4(1)	O4-Mn8-O6	68,2(1)

O4-Mn8-N1	160,8(2)	O4-Mn8-N2	90,4(1)	O4-Mn8-O14'	66,7(1)
O4-Mn8-O16'	104,5(1)	O5-Mn8-O6	60,9(1)	O5-Mn8-N1	90,1(1)
O5-Mn8-N2	129,7(1)	O5-Mn8-O14'	127,8(1)	O5-Mn8-O16'	73,9(1)
O6-Mn8-N1	113,6(1)	O6-Mn8-N2	84,0(1)	O6-Mn8-O14'	134,5(1)
O6-Mn8-O16'	128,1(1)	N1-Mn8-N2	71,3(2)	O14'-Mn8-N1	111,1(1)
O16'-Mn8-N1	89,3(2)	O14'-Mn8-N2	102,5(1)	O16'-Mn8-N2	147,7(1)
O14'-Mn8-O16'	59,9(1)				

Codi de simetria: ('): -x,2-y,1-z

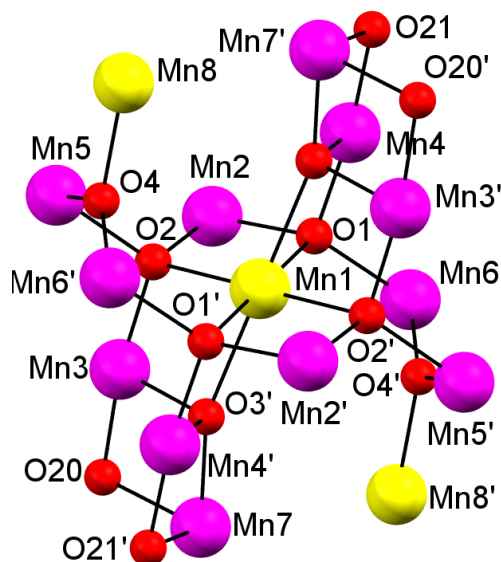


Figura 5.30: Core del compost **39** amb la numeració dels àtoms, mostrant els ponts μ_4 -oxo, μ_3 -oxo i μ -CH₃O entre àtoms de manganès. Codi de simetria: (') = -x,2-y,1-z.

Per tal d'assignar l'estat d'oxidació dels àtoms de manganès es fan uns càlculs coneguts com a bond valence sum (BVS) que relacionen la valència d'enllaç amb les distàncies d'enllaç.⁵ Els resultats per al compost **39** es mostren a la taula 5.20. Aquests càlculs indiquen que l'àtom central Mn1 i els dos àtoms Mn8 simètricament relacionats es troben a l'estat d'oxidació +II i la resta d'àtoms de Mn es troben en l'estat d'oxidació +III.

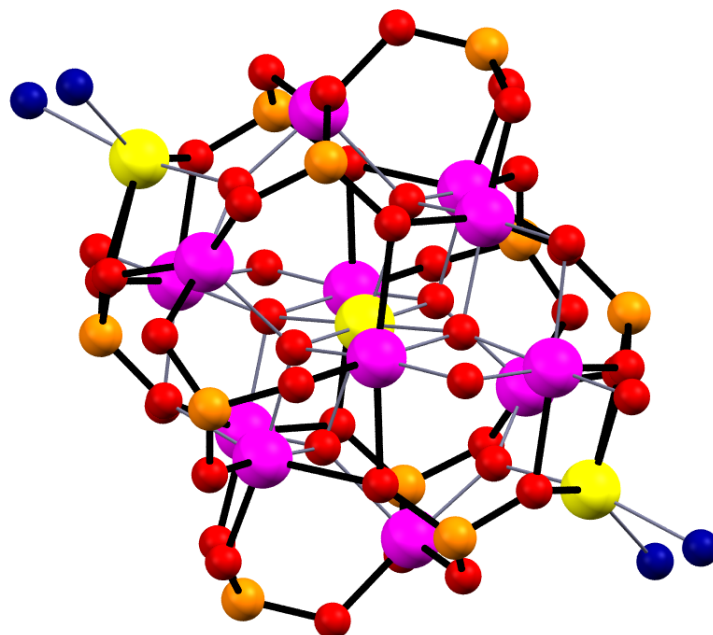


Figura 5.29: Estructura del complex **39** sense els carbonis ni els hidrogens dels lligands fosfonat i 4-dmbpy. Segueix el mateix codi de colors anteriors.

Taula 5.20: Càlculs BVS per a **39**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6	Mn7	Mn8
BVS	1,67	3,07	3,11	3,14	3,13	3,15	3,18	1,66
Estat d'oxidació	2	3	3	3	3	3	3	2

La disposició dels àtoms de manganès en **39** es poden descriure com un hexàgon d'àtoms de Mn(III) amb centre de Mn(II) amb tetraedres distorsionats d'àtoms de manganès a sobre i a sota (figura 5.31). S'ha publicat prèviament un compost pentadecanuclear de manganès amb fosfonat de fórmula $[\text{Mn}_{15}\text{O}_6(\text{MePO}_3)_2(\text{MeCOO})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{MePO}_3\text{H})_2$, $\text{MePO}_3\text{H}_2 =$ àcid metilfosfònic. Aquest compost té sis Mn(III), nou Mn(II) i només dos lligands pont metilfosfonat 6.222. Conseqüentment el compost mencionat presenta una topologia molt diferent.⁶ Els altres compostos moleculars de Mn₁₅ publicats, pel que sabem, també presenten topologies diferents.⁷⁻¹²

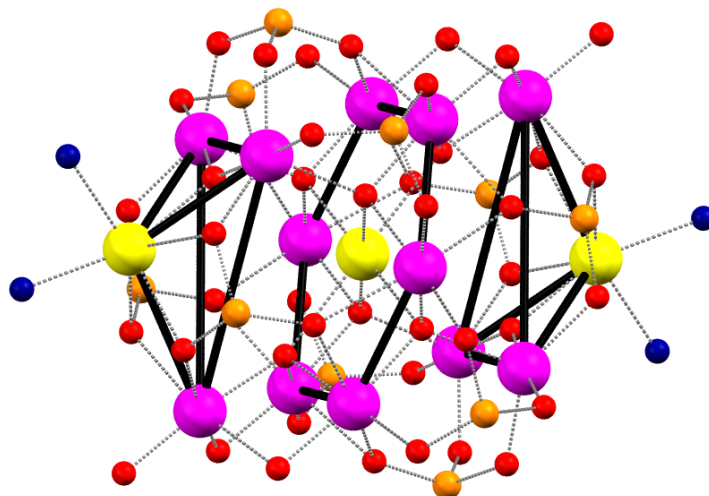


Figura 5.31: Disposició dels àtoms de manganès a **39**.

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica van ser mesurades a l'interval de temperatures 2-300 K sota un camp de 0,3 T sobre una mostra policristal·lina. Els gràfics resultants de $\chi_M T$ vs. T i χ_M^{-1} vs. T es troben a la figura 5.32. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient per al complex **39** és $41,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per unitat pentadecanuclear (figura 5.32). Aquest valor és menor a l'esperat per tres spins $S = 5/2$ desacoblats més dotze spins $S = 2$ ($49,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$) indicatiu de la presència d'interaccions antiferromagnètiques significatives entre els àtoms de Mn(II,III) dins el clúster de Mn15. $\chi_M T$ disminueix en refredar. La corba passa un màxim relatiu a 7 K, arribant a un valor de $13,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. Degut a la complexitat de la topologia molecular, la determinació de les constants d'acoblament entre parelles individuals d'àtoms de Mn no s'ha intentat. Com es mostra a l'inset de la figura 5.32, la dependència amb la temperatura de la susceptibilitat recíproca χ_M^{-1} per sobre de 50 K segueix la llei de Curie-Weiss amb una constant de Curie de $54,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i una constant de Weiss de -90,2 K, on el valor negatiu de θ suggereix interaccions globals antiferromagnètiques entre els àtoms Mn(II,III) del compost.

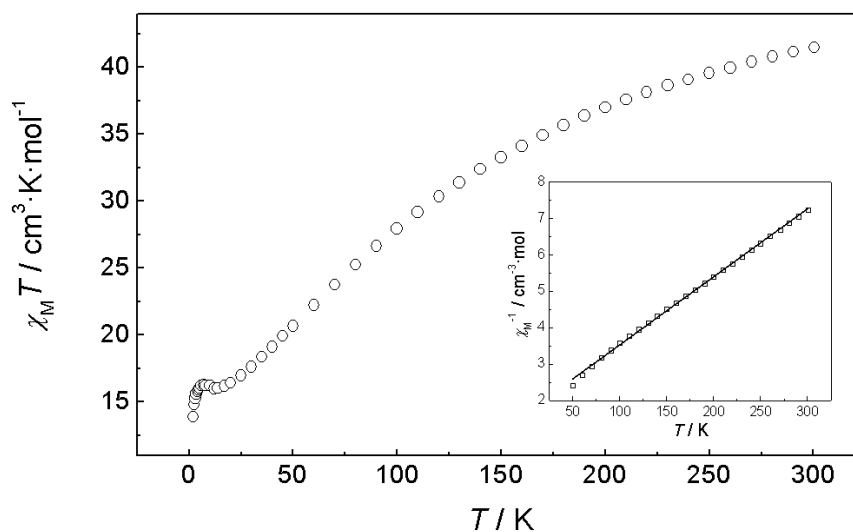


Figura 5.32: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **39**. L'inset mostra χ_M^{-1} vs. T al rang de 50-300 K de temperatures. La línia indica el millor ajust (veure text).

La isoterma de la magnetització a 2 K per a **39** es mostra a la part esquerra de la figura 5.33. Encara que la saturació no sigui completa a 5 T, s'espera que el seu valor sigui per sobre de $11 N_A \mu_B$, indicant un estat fonamental diferent de zero. Les mesures de susceptibilitat AC de **39** es fan a camp aplicat DC zero amb un camp oscil·lant AC de 4,0 G a les freqüències 50 i 997 Hz i en l'interval de temperatures de 2-4,5 K. A la part dreta de la figura 5.33 mostra el senyal en fase χ_M' i el senyal fora de fase χ_M'' vs. T . Els dos senyals (tant el de fase com el de fora de fase) semblen mostrar dependència amb la freqüència sota aproximadament 3 K: tal com augmenta la freqüència dels camps AC de 50 a 997 Hz, χ_M' disminueix molt lleugerament mentre que χ_M'' es torna diferent de zero per sota de 3,0 K, amb valors de χ_M'' molt baixos. Les mesures magnètiques AC suggereixen que el complex **39** pot ser un SMM amb cinètiques lentes d'inversió de la magnetització amb el camp oscil·lant. No obstant, no s'observa cap màxim de χ_M'' per sobre de 2,0 K, ni tan sols a la freqüència més alta emprada, així el temps de relaxació i la temperatura de bloqueig del compost **39** no es van determinar i són necessaris més estudis magnètics per sota de 2,0 K per provar definitivament el caràcter SMM de **39**.

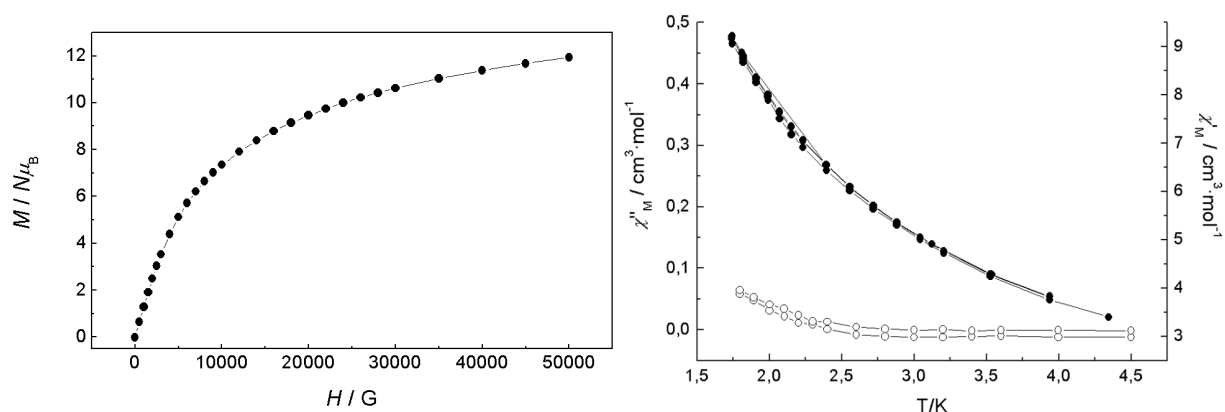


Figura 5.33: Esquerra: Gràfic de magnetització *vs.* H a 2 K per a **39**. La línia només és per fer de guia. Dreta: Gràfics χ'_M (cercles negres) i χ''_M (cercles blancs) *vs.* T a freqüències de 50 i 997 Hz d'un camp AC de 4,0 Oe.

5.2.2 $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_4(\text{MeO})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_{10}(\text{NO}_2\text{phen})_2]$ (**40**)

Estudi estructural

L'estructura del complex **40** es presenta a les figures 5.34-5.36 i els paràmetres d'enllaç rellevants es recullen a la taula 5.21. L'estructura del complex **40** consisteix en un clúster neutre centrosimètric aïllat i molècules de dissolvent. El clúster neutre de fórmula $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-MeO})_4(\text{MeO})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_{10}(\text{NO}_2\text{phen})_2]$ és, al igual que **39**, una gàvia esfèrica centrosimètrica pentadecamèrica. Conté un àtom de Mn(II) central, Mn1, envoltat per sis lligands pont μ_4 -oxo (O1, O2 i O3). L'unitat central MnO_6 forma un octaedre distorsionat. O1 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn3 i Mn5; O2 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn4 i Mn6 i O3 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn3, Mn4 i Mn7. Les distàncies d'enllaç Mn1 μ_4 -oxo són 2,187, 2,169 i 2,382 Å per a Mn1-O1, Mn1-O2 i Mn1-O3 respectivament.

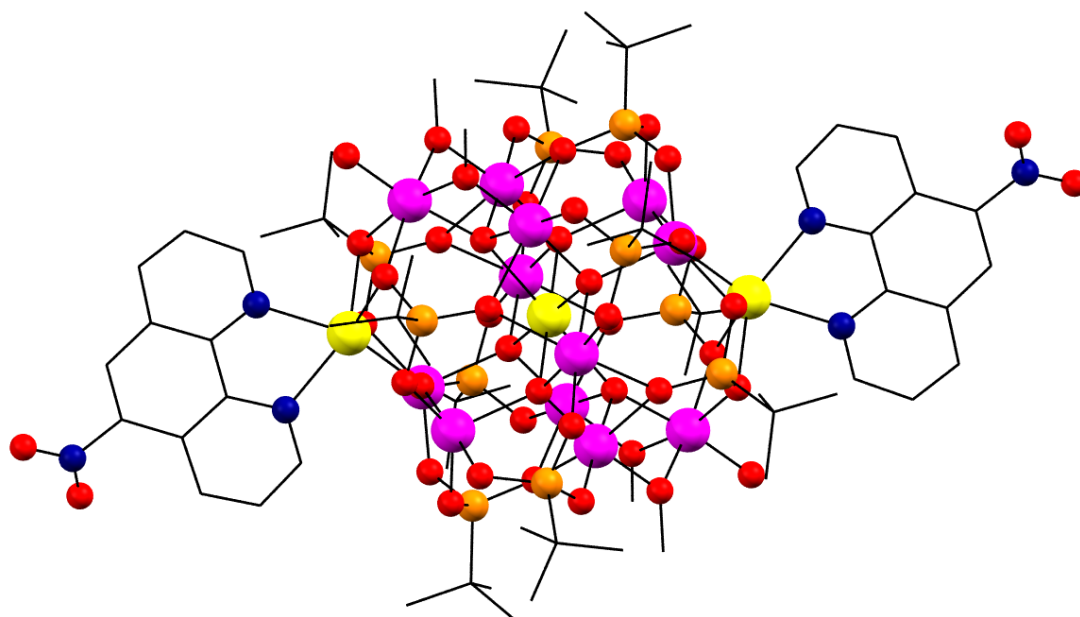


Figura 5.34: Estructura del complex **40**. Codi de colors: Mn(II) = groc, Mn(III) = rosa, P = taronja, O = vermell, C = negre, N = blau. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per a major claretat.

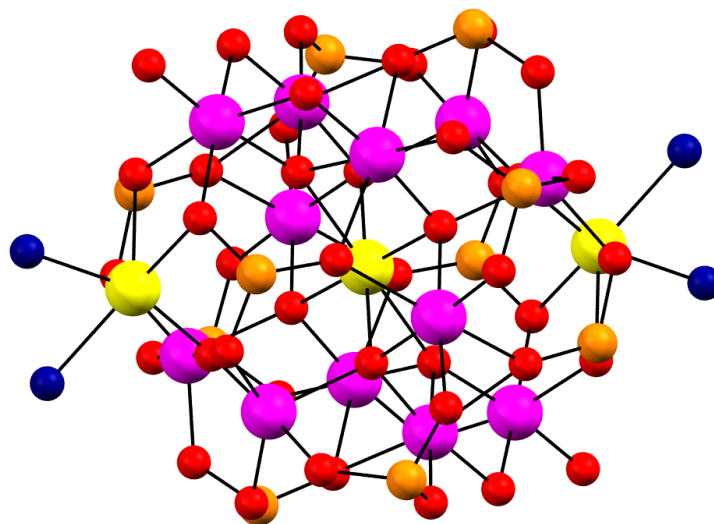


Figura 5.35: Estructura del complex **40** sense els substituents tert-butil dels lligands ${}^t\text{BuPO}_3$ ni els anells fenil. Segueix el mateix codi de colors anteriors.

Els angles relacionats són $\text{OX-Mn1-OX}' = 180^\circ$, $X = 1, 2, 3$ i $(') = 5/3-x, 1/3-y, 4/3-z$; $\text{O1-Mn1-O2} = 78,01^\circ$, $\text{O1-Mn1-O3} = 106,3^\circ$, $\text{O2-Mn1-O3} = 74,4^\circ$. Les distàncies Mn1-MnX

en el core central MnO_6 són 3,078, 3,181, 3,158, 3,701, 3,691 i 4,299 Å per Mn1-Mn2, Mn1-Mn3, Mn1-Mn4, Mn1-Mn6, Mn1-Mn5 i Mn1-Mn7 respectivament. Les distàncies Mn1-MnX més curtes corresponen als àtoms MnX (Mn2, Mn3 i Mn4) compartits per dos lligands pont μ_4 -O. Els àtoms Mn8 no estan directament enllaçats a l'àtom central Mn1: estan enllaçats als àtoms Mn5 i Mn6 a través de lligands pont μ_3 -O i a un Mn7 per un doble pont O-^tBuPO₂. A la figura (5.36) es mostren els ponts μ_4 -oxo i μ_3 -oxo. Els lligands que es troben a la esfera externa són dos lligands NO₂phen coordinats als àtoms Mn8, quatre lligands pont μ -CH₃O que enllacen a les parelles Mn3-Mn7 i Mn4-Mn7 amb angles Mn3-O21-Mn7 i Mn4-O20-Mn7 de 97,1 i 97,2° respectivament, quatre lligands pont [6.222] fosfonat que enllacen les parelles Mn2-Mn3, Mn6-Mn8 i Mn7-Mn8 per una banda i Mn2-Mn4, Mn5-Mn8 i Mn7-Mn8 per l'altre; dos lligands pont [4.211] fosfonat que enllacen la parella Mn3-Mn4 i també a Mn5 i a Mn6; i quatre lligands pont [3.111] fosfonat que enllacen: dos d'ells a Mn2, Mn4 i Mn6 i l'altre parell a Mn2, Mn3 i Mn5. L'esfera externa del clúster es completa per dos lligands monodentats metoxi enllaçats als àtoms Mn7.

Taula 5.21: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **40**.

Mn1-O1	2,187(3)	Mn1-O2	2,167(3)	Mn1-O3	2,383(3)
Mn1-O1'	2,187(3)	Mn1-O2'	2,167(3)	Mn1-O3'	2,383(3)
Mn2-O1	1,943(3)	Mn2-O2	1,956(3)	Mn2-O7	2,251(4)
Mn2-O9	1,917(3)	Mn2-O15	2,261(4)	Mn2-O18	1,914(3)
Mn3-O1	1,922(3)	Mn3-O7	2,286(4)	Mn3-O8	1,910(3)
Mn3-O21	1,892(4)	Mn3-O3'	1,936(3)	Mn3-O11'	2,258(4)
Mn4-O2	1,922(3)	Mn4-O3	1,935(3)	Mn4-O11	2,287(4)
Mn4-O15	2,280(3)	Mn4-O17	1,915(4)	Mn4-O20	1,892(4)
Mn5-O1	2,129(4)	Mn5-O10	1,901(3)	Mn5-O13	1,911(3)
Mn5-O14	1,950(4)	Mn5-O4'	1,861(3)	Mn6-O2	2,123(4)
Mn6-O4	1,863(3)	Mn6-O6	1,934(3)	Mn6-O12	1,913(3)
Mn6-O19	1,917(3)	Mn7-O3	1,979(4)	Mn7-O5	2,093(4)
Mn7-O16	2,085(4)	Mn7-O20	2,023(4)	Mn7-O22	1,850(4)
Mn7-O21'	2,016(4)	Mn8-O4	2,116(4)	Mn8-O6	2,550(4)
Mn8-N1	2,241(6)	Mn8-N2	2,300(5)	Mn8-NO5'	2,232(3)
Mn8-O14'	2,552(3)	Mn8-O16'	2,225(4)	O1-Mn1-O2	78,0(1)
O1-Mn1-O3	106,3(1)	O1-Mn1-O1'	180,00	O1-Mn1-O2'	102,0(1)
O1-Mn1-O3'	73,7(1)	O2-Mn1-O3	74,4(1)	O1'-Mn1-O2	102,0(1)
O2-Mn1-O2'	180,00	O2-Mn1-O3'	105,6(1)	O1'-Mn1-O3	73,7(1)
O2'-Mn1-O3	105,6(1)	O3-Mn1-O3'	180,00	O1'-Mn1-O2'	78,0(1)
O1'-Mn1-O3'	106,3(1)	O2'-Mn1-O3'	74,4(1)	O1-Mn2-O2	89,3(1)
O1-Mn2-O7	81,9(1)	O1-Mn2-O9	92,1(1)	O1-Mn2-O15	86,3(1)
O1-Mn2-O18	175,6(2)	O2-Mn2-O7	87,0(1)	O2-Mn2-O9	174,8(2)

O2-Mn2-O15	81,1(1)	O2-Mn2-O18	91,6(1)	O7-Mn2-O9	88,3(1)
O7-Mn2-O15	163,4(1)	O7-Mn2-O18	102,4(2)	O9-Mn2-O15	104,0(2)
O9-Mn2-O18	87,4(1)	O15-Mn2-O18	89,6(1)	O1-Mn3-O7	81,4(1)
O1-Mn3-O8	91,3(2)	O1-Mn3-O21	171,8(2)	O1-Mn3-O3'	90,7(1)
O1-Mn3-O11'	102,0(1)	O7-Mn3-O8	92,5(1)	O7-Mn3-O21	91,5(1)
O3'-Mn3-O7	86,2(1)	O7-Mn3-O11'	165,2(1)	O8-Mn3-O21	93,2(2)
O3'-Mn3-O8	177,5(2)	O8-Mn3-O11'	101,9(2)	O3'-Mn3-O21	84,7(2)
O11'-Mn3-O21	90,9(2)	O3'-Mn3-O11'	79,5(1)	O2-Mn4-O3	91,2(1)
O2-Mn4-O11	95,3(1)	O2-Mn4-O15	81,3(1)	O2-Mn4-O17	90,5(1)
O2-Mn4-O20	172,7(2)	O3-Mn4-O11	78,8(1)	O3-Mn4-O15	86,4(1)
O3-Mn4-O17	177,7(2)	O3-Mn4-O20	84,5(2)	O11-Mn4-O15	164,8(1)
O11-Mn4-O17	102,6(2)	O11-Mn4-O20	89,6(1)	O15-Mn4-O17	92,3(1)
O15-Mn4-O20	92,5(2)	O17-Mn4-O20	93,6(2)	O1-Mn5-O10	90,4(2)
O1-Mn5-O13	109,5(2)	O1-Mn5-O14	109,5(2)	O1-Mn5-O4'	93,4(2)
O10-Mn5-O13	87,0(1)	O10-Mn5-O14	89,4(2)	O4'-Mn5-O10	175,6(2)
O13-Mn5-O14	140,8(2)	O4'-Mn5-O13	93,8(1)	O4'-Mn5-O14	87,2(1)
O2-Mn6-O4	93,6(2)	O2-Mn6-O6	108,8(2)	O2-Mn6-O12	109,1(2)
O2-Mn6-O19	91,7(2)	O4-Mn6-O6	87,9(2)	O4-Mn6-O12	94,3(1)
O4-Mn6-O19	174,4(2)	O6-Mn6-O12	141,8(2)	O6-Mn6-O19	88,6(2)
O12-Mn6-O19	85,7(1)	O3-Mn7-O5	91,0(1)	O3-Mn7-O16	90,7(1)
O3-Mn7-O20	80,0(1)	O3-Mn7-O22	173,2(2)	O3-Mn7-O21'	80,4(1)
O5-Mn7-O16	80,7(1)	O5-Mn7-O20	167,5(1)	O5-Mn7-O22	94,6(2)
O5-Mn7-O21'	90,1(1)	O16-Mn7-O20	90,7(1)	O16-Mn7-O22	94,0(2)
O16-Mn7-O21'	167,1(1)	O20-Mn7-O22	95,1(2)	O20-Mn7-O21'	96,9(2)
O21'-Mn7-O22	95,7(2)	O4-Mn8-O6	68,1(1)	O4-Mn8-N1	161,0(2)
O4-Mn8-N2	88,9(2)	O4-Mn8-O5'	106,9(1)	O4-Mn8-O14'	67,8(1)
O4-Mn8-O16'	106,0(1)	O6-Mn8-N1	108,8(2)	O6-Mn8-N2	84,3(1)
O5'-Mn8-O6	61,1(1)	O6-Mn8-O14'	135,7(1)	O6-Mn8-O16'	129,4(1)
N1-Mn8-N2	72,1(2)	O5'-Mn8-N1	86,3(2)	O14'-Mn8-N1	114,4(2)
O16'-Mn8-N1	90,5(2)	O5'-Mn8-N2	130,7(2)	O14'-Mn8-N2	99,4(1)
O16'-Mn8-N2	146,0(2)	O5'-Mn8-O14'	129,9(1)	O5'-Mn8-O16'	74,8(1)
O14'-Mn8-O16'	60,8(1)				

Codi de simetria: ('): 5/3-x,1/3-y,4/3-z

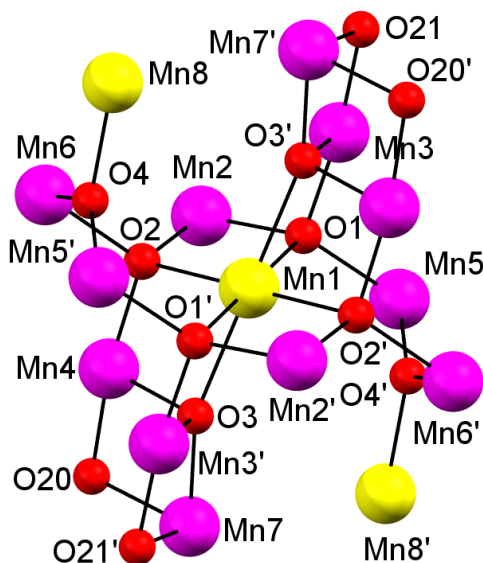


Figura 5.36: Core del compost **40** mostrant els ponts μ_4 -oxo, μ_3 -oxo i μ -CH₃O entre àtoms de manganès. Codi de simetria: ('): 5/3-x,1/3-y,4/3-z

Els càlculs BVS⁵ per als ions metàl·lics del compost **40** es donen a la taula 5.22. Els càlculs BVS indiquen que l'àtom central Mn1 i els dos àtoms Mn8 simètricament relacionats es troben a l'estat d'oxidació +II. Els altres àtoms de Mn es troben en l'estat d'oxidació +III.

Taula 5.22: Càlculs BVS per a **40**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6	Mn7	Mn8
BVS	1,69	2,82	2,91	2,89	2,85	2,85	2,92	1,60
Estat d'oxidació	2	3	3	3	3	3	3	2

La disposició dels àtoms de manganès en **40**, al igual que en **39**, es poden descriure com un hexàgon d'àtoms de Mn(III) amb centre de Mn(II) amb tetraedres distorsionats d'àtoms de manganès a sobre i a sota (figura 5.31).

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica van ser mesurades a l'interval de temperatures 2-300 K sota un camp de 0,3 T sobre una mostra policristal·lina i els gràfics resultants

de $\chi_M T$ vs. T i χ_M^{-1} vs. T es troba a la figura 5.37. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient per al complex **40** és $33,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per unitat pentadecanuclear (figura 5.37). Aquest valor és menor a l'esperat per tres spins $S = 5/2$ desacoblats més dotze spins $S = 2$ ($49,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$) indicatiu de la presència d'interaccions antiferromagnètiques significatives entre els àtoms de Mn(II,III) dins del clúster. $\chi_M T$ disminueix en refredar arribant a un valor de $9,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. Degut a la complexitat de la topologia molecular, la determinació de les constants d'acoblament entre parelles individuals d'àtoms de Mn no s'ha intentat. Com es mostra a l'inset de la figura 5.37, la dependència amb la temperatura de la susceptibilitat recíproca χ_M^{-1} per sobre de 50 K segueix la llei de Curie-Weiss amb una constant de Curie de $42,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i una constant de Weiss de $-79,2 \text{ K}$, on el valor negatiu de θ suggereix interaccions globals antiferromagnètiques entre els àtoms Mn(II,III) del compost.

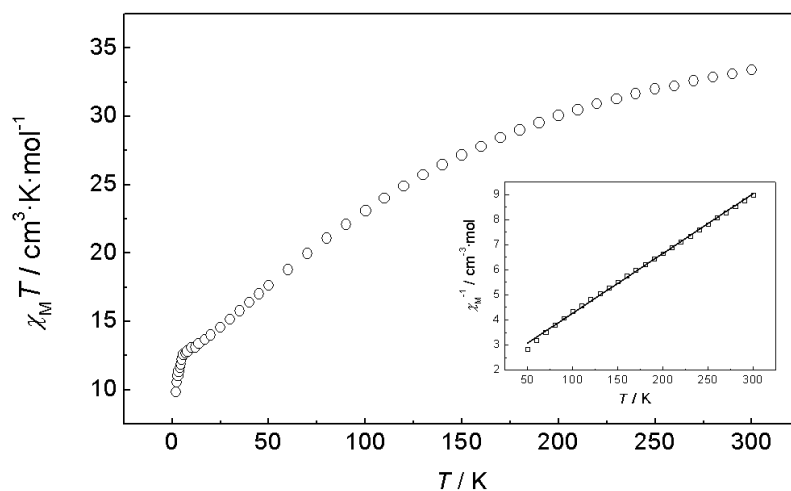


Figura 5.37: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **40**. L'inset mostra χ_M^{-1} vs. T al rang de 50-300 K de temperatures. La línia indica el millor ajust recte (veure text).

La isoterma de la magnetització a 2 K per a **40** es mostra a la part dreta de la figura 5.38. Encara que la saturació no sigui completa a 5 T, s'espera que el seu valor sigui per sobre de $11 N_A \mu_B$, indicant un estat fonamental diferent de zero. Les mesures de susceptibilitat AC de **40** es fan a camp aplicat DC zero amb un camp oscil·lant AC de 4,0 G a freqüències entre 64 i 1303 Hz i en l'interval de temperatures de 2-4,5 K. A la part esquerra de la

figura 5.38 es mostra el senyal en fase χ'_M i el senyal fora de fase χ''_M vs. T. Els dos senyals (tant el de fase com el de fora de fase) semblen mostrar dependència amb la freqüència sota aproximadament 3 K: tal com augmenta la freqüència dels camps AC de 64 a 1303 Hz, χ'_M disminueix molt lleugerament mentre que χ''_M es torna diferent de zero per sota de 3,0 K, amb valors de χ''_M molt baixos. Les mesures magnètiques AC suggereixen que el complex **40** pot ser un SMM amb cinètiques lentes d'inversió de la magnetització amb el camp oscil·lant. No obstant, no s'observa cap màxim de χ''_M per sobre de 2,0 K, ni tan sols per la freqüència més alta emprada, així el temps de relaxació i la temperatura de bloqueig del compost **40** no es van determinar i són necessaris més estudis magnètics per sota de 2,0 K per provar el caràcter SMM de **40**.

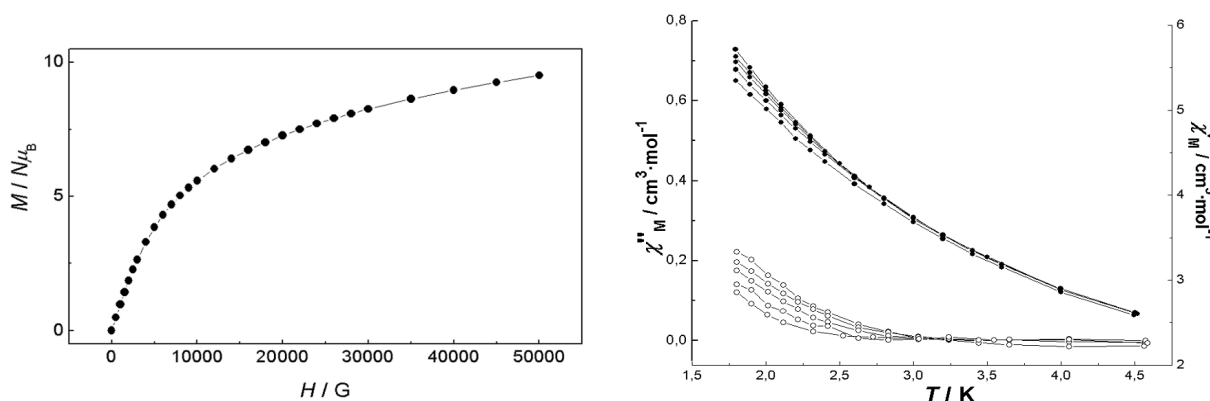


Figura 5.38: Esquerra: Gràfic de magnetització vs. H a 2 K per a **40**. La línia només és per fer de guia. Dreta: Gràfics χ'_M (cercles negres) i χ''_M (cercles blancs) vs. T a freqüències entre 64 i 1303 Hz d'un camp AC de 4,0 Oe.

5.2.3 $[\text{Mn}_{15}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{bpy})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_{10}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_4(\text{MeO})_2]$ (41)

Estudi estructural

La determinació estructural preliminar mostra que el compost **41** consisteix en dos clústers neutres centrosimètrics aïllats i molècules de dissolvent de xarxa. Com que les dues unitats cristal·logràficament independents tenen geometria semblant, la descripció es restringirà a la unitat discreta amb el centres de coure Mn1-Mn8, com es mostra a les figures 5.39-5.41. A la taula 5.23 s'hi troba una relació de distàncies i angles d'enllaç. Al igual que els dos compostos anteriors, el compost **41** és un clúster neutre de fórmula

$[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-MeO})_4(\text{MeO})_2(^t\text{BuPO}_3)_{10}(^t\text{Bu}_2\text{bpy})_2]$ amb forma de gàvia esfèrica centrosimètrica pentadecamèrica. Conté un àtom de Mn(II) central, Mn1, envoltat per sis lligands pont $\mu_4\text{-oxo}$ (O2, O3 i O4). L'unitat central MnO_6 forma un octaedre distorsionat. O2 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn4 i Mn6; O3 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn3, Mn4 i Mn7 i O4 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn3 i Mn5. Les distàncies d'enllaç Mn1 $\mu_4\text{-oxo}$ són 2,181, 2,432 i 2,169 Å per a Mn1-O2, Mn1-O3 i Mn1-O4 respectivament. Els angles relacionats són $\text{OX-Mn1-OX}' = 180^\circ$, $X = 2, 3, 4$; $\text{O2-Mn1-O3} = 107,0^\circ$, $\text{O2-Mn1-O4} = 78,6^\circ$, $\text{O3-Mn1-O4} = 73,7^\circ$. Les distàncies Mn1-MnX en el core central MnO_6 són 3,059, 3,177, 3,201, 3,676, 3,677 i 4,347 Å per Mn1-Mn2, Mn1-Mn3, Mn1-Mn4, Mn1-Mn6, Mn1-Mn5 i Mn1-Mn7 respectivament. Les distàncies Mn1-MnX més curtes corresponen als àtoms MnX (Mn2, Mn3 i Mn4) compartits per dos lligands pont $\mu_4\text{-O}$.

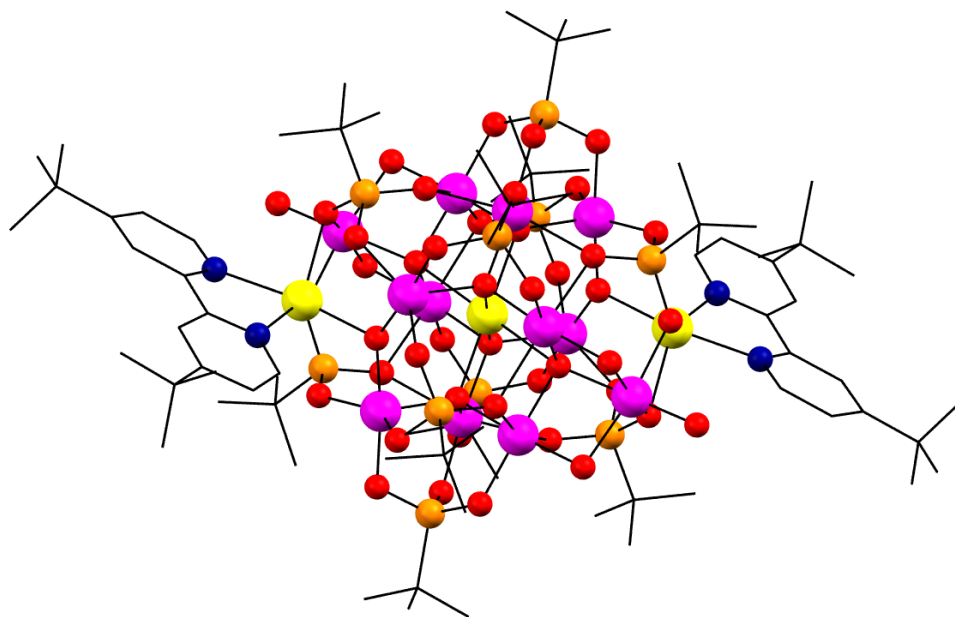


Figura 5.39: Estructura del complex **41**. Codi de colors: Mn(II) = groc, Mn(III) = rosa, P = taronja, O = vermell, C = negre, N = blau. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per a major claretat.

Els àtoms Mn8 no estan directament enllaçats a l'àtom central Mn1: estan enllaçats als àtoms Mn5 i Mn6 a través de lligands pont $\mu_3\text{-O}$. A la figura (5.41) es mostren els ponts $\mu_4\text{-oxo}$ i $\mu_3\text{-oxo}$. Els lligands $^t\text{Bu}_2\text{bpy}$ estan enllaçats als àtoms Mn8. Els lligands que es troben

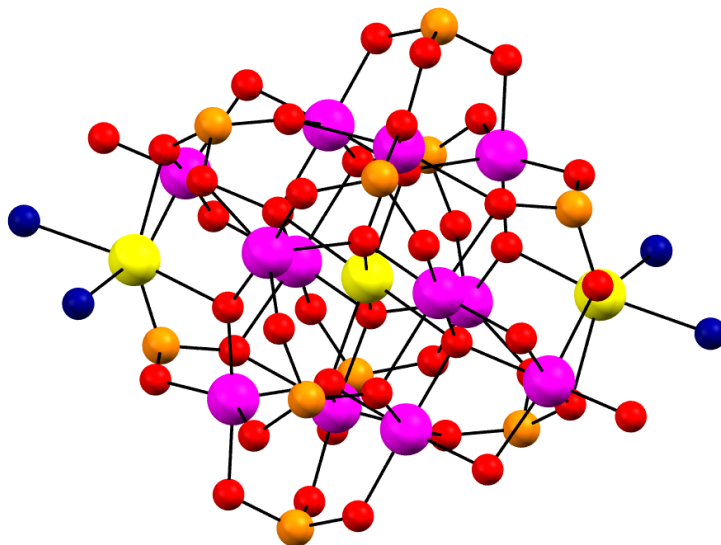


Figura 5.40: Estructura del complex **41** sense els substituents tert-butil dels lligands ${}^t\text{BuPO}_3$ ni els anells fenil. Segueix el mateix codi de colors anteriors.

a la esfera externa són dos lligands ${}^t\text{Bu}_2\text{bpy}$ coordinats als àtoms Mn8, quatre lligands pont $\mu_2\text{-CH}_3\text{O}$ que enllacen les parelles Mn3-Mn7 i Mn4-Mn7 amb angles Mn3-O22-Mn7 i Mn4-O21-Mn7 de $97,7^\circ$ i $96,7^\circ$ respectivament, dos lligands pont [6.222] fosfonat que enllacen les parelles Mn2-Mn4, Mn5-Mn8 i Mn7-Mn8; dos lligands pont [5.221] fosfonat que enllacen les parelles Mn2-Mn3, Mn7-Mn8 i també Mn6; dos lligands pont [4.211] fosfonat que enllacen la parella Mn3-Mn4 i també a Mn5 i a Mn6; i quatre lligands pont [3.111] fosfonat que enllacen: un parell a Mn2, Mn4 i Mn6 i l'altre a Mn2, Mn3 i Mn5. L'esfera externa del clúster es completa per dos lligands monodentats metoxi enllaçats als àtoms Mn7.

Taula 5.23: Distàncies (Å) i angles ($^\circ$) d'enllaç per a **41**.

Mn1-O2	2,171(8)	Mn1-O3	2,404(8)	Mn1-O4	2,149(7)
Mn1-O2'	2,171(8)	Mn1-O3'	2,404(8)	Mn1-O4'	2,149(7)
Mn2-O2	1,938(8)	Mn2-O4	1,939(8)	Mn2-O7	2,257(10)
Mn2-O15	1,880(8)	Mn2-O19	1,921(11)	Mn2-O9'	2,229(10)
Mn3-O3	1,934(7)	Mn3-O4	1,909(8)	Mn3-O16	1,895(7)
Mn3-O22	1,870(10)	Mn3-O9'	2,261(9)	Mn3-O11'	2,284(10)
Mn4-O2	1,910(8)	Mn4-O7	2,244(10)	Mn4-O11	2,268(10)
Mn4-O17	1,887(8)	Mn4-O21	1,854(10)	Mn4-O3'	1,927(8)
Mn5-O4	2,124(8)	Mn5-O6	1,930(10)	Mn5-O14	1,918(9)
Mn5-O1'	1,859(7)	Mn5-O13'	1,896(10)	Mn6-O1	1,845(9)
Mn6-O2	2,095(8)	Mn6-O12	1,896(9)	Mn6-O18	1,923(10)

Mn6-O10'	1,908(10)	Mn7-O5	2,086(10)	Mn7-O8	2,118(10)
Mn7-O20	1,780(10)	Mn7-O21	2,057(10)	Mn7-O3'	1,966(8)
Mn7-O22'	2,010(10)	Mn8-O5	2,272(10)	Mn8-O6	2,503(9)
Mn8-O8	2,196(10)	Mn8-O10	2,538(10)	Mn8-N1	2,264(12)
Mn8-N2	2,199(11)	Mn8-O1'	2,108(10)	O2-Mn1-O3	107,0(3)
O2-Mn1-O4	78,0(3)	O2-Mn1-O2'	180,0	O2-Mn1-O3'	73,0(3)
O2-Mn1-O4'	102,0(3)	O3-Mn1-O4	74,0(3)	O2'-Mn1-O3	73,0(3)
O3-Mn1-O3'	180,0	O3-Mn1-O4'	106,0(3)	O2'-Mn1-O4	102,0(3)
O3'-Mn1-O4	106,0(3)	O4-Mn1-O4'	180,0	O2'-Mn1-O3'	107,0(3)
O2'-Mn1-O4'	78,0(3)	O3'-Mn1-O4'	74,0(3)	O2-Mn2-O4	89,1(3)
O2-Mn2-O7	80,7(3)	O2-Mn2-O15	175,5(3)	O2-Mn2-O19	91,5(4)
O2-Mn2-O9'	87,0(3)	O4-Mn2-O7	87,7(3)	O4-Mn2-O15	92,1(4)
O4-Mn2-O19	176,4(4)	O4-Mn2-O9'	80,4(4)	O7-Mn2-O15	103,6(4)
O7-Mn2-O19	88,9(4)	O7-Mn2-O9'	163,0(3)	O15-Mn2-O19	87,6(4)
O9'-Mn2-O15	89,0(3)	O9'-Mn2-O19	103,2(4)	O3-Mn3-O4	91,3(3)
O3-Mn3-O16	177,7(3)	O3-Mn3-O22	84,0(4)	O3-Mn3-O9'	86,9(3)
O3-Mn3-O11'	78,6(3)	O4-Mn3-O16	90,7(4)	O4-Mn3-O22	171,8(4)
O4-Mn3-O9'	80,2(3)	O4-Mn3-O11'	96,6(3)	O16-Mn3-O22	94,0(4)
O9'-Mn3-O16	92,2(3)	O11'-Mn3-O16	102,4(4)	O9'-Mn3-O22	92,9(4)
O11'-Mn3-O22	89,3(4)	O9'-Mn3-O11'	165,0(3)	O2-Mn4-O7	81,7(3)
O2-Mn4-O11	95,5(3)	O2-Mn4-O17	90,9(4)	O2-Mn4-O21	172,7(4)
O2-Mn4-O3'	90,6(3)	O7-Mn4-O11	164,7(4)	O7-Mn4-O17	93,0(4)
O7-Mn4-O21	91,8(4)	O3'-Mn4-O7	85,9(3)	O11-Mn4-O17	102,1(4)
O11-Mn4-O21	90,1(4)	O3'-Mn4-O11	79,1(3)	O17-Mn4-O21	92,6(4)
O3'-Mn4-O17	178,0(4)	O3'-Mn4-O21	85,7(4)	O4-Mn5-O6	109,1(4)
O4-Mn5-O14	91,0(3)	O1'-Mn5-O4	93,5(4)	O4-Mn5-O13'	107,7(3)
O6-Mn5-O14	90,3(4)	O1'-Mn5-O6	86,3(4)	O6-Mn5-O13'	143,1(4)
O1'-Mn5-O14	175,0(4)	O13'-Mn5-O14	86,6(4)	O1'-Mn5-O13'	93,9(4)
O1-Mn6-O2	93,8(4)	O1-Mn6-O12	94,5(4)	O1-Mn6-O18	174,3(4)
O1-Mn6-O10'	87,7(4)	O2-Mn6-O12	108,1(3)	O2-Mn6-O18	91,6(4)
O2-Mn6-O10'	110,2(4)	O12-Mn6-O18	85,5(4)	O10'-Mn6-O12	141,4(4)
O10'-Mn6-O18	88,8(4)	O5-Mn7-O8	81,0(4)	O5-Mn7-O20	96,2(4)
O5-Mn7-O21	89,4(4)	O3'-Mn7-O5	90,8(4)	O5-Mn7-O22'	166,5(4)
O8-Mn7-O20	92,4(4)	O8-Mn7-O21	165,9(4)	O3'-Mn7-O8	90,4(4)
O8-Mn7-O22'	89,4(4)	O20-Mn7-O21	98,9(4)	O3'-Mn7-O20	172,8(4)
O20-Mn7-O22'	93,7(4)	O3'-Mn7-O21	79,5(4)	O21-Mn7-O22'	92,8(4)
O3'-Mn7-O22'	79,6(4)	O5-Mn8-O6	59,9(3)	O5-Mn8-O8	75,3(4)
O5-Mn8-O10	130,6(3)	O5-Mn8-N1	134,0(4)	O5-Mn8-N2	87,8(4)
O1'-Mn8-O5	106,7(3)	O6-Mn8-O8	128,9(3)	O6-Mn8-O10	134,8(3)
O6-Mn8-N1	89,4(3)	O6-Mn8-N2	110,8(4)	O1'-Mn8-O6	67,8(3)
O8-Mn8-O10	61,7(3)	O8-Mn8-N1	141,5(4)	O8-Mn8-N2	89,2(4)
O1'-Mn8-O8	106,9(4)	O10-Mn8-N1	95,4(4)	O10-Mn8-N2	113,3(4)
O1'-Mn8-O10	67,4(3)	N1-Mn8-N2	71,3(4)	O1'-Mn8-N1	89,2(4)
O1'-Mn8-N2	160,5(4)				

Codi de simetria: ('): 1-x,2-y,1-z

Els càlculs BVS⁵ per als ions metàl·lics del compost **41** es donen a la taula 5.24. Els

càlculs BVS indiquen que l'àtom central Mn1 i els dos àtoms Mn8 simètricament relacionats es troben a l'estat d'oxidació +II. Els altres àtoms de Mn es troben en l'estat d'oxidació +III.

Taula 5.24: Càlculs BVS per a **41**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6	Mn7	Mn8
BVS	1,57	2,83	2,89	2,88	1,65	2,85	2,93	2,83
Estat d'oxidació	2	3	3	3	2	3	3	3
Àtom	Mn9	Mn10	Mn11	Mn12	Mn13	Mn14	Mn15	Mn16
BVS	1,59	2,78	2,90	2,93	1,70	2,88	2,88	2,87
Estat d'oxidació	2	3	3	3	2	3	3	3

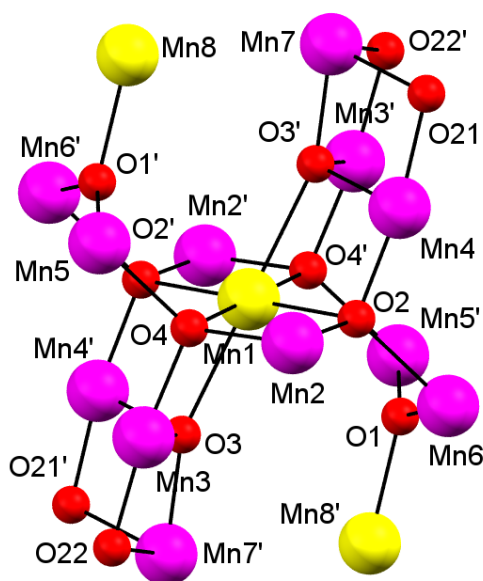


Figura 5.41: Core del compost **41** i la numeració mostrant els ponts μ_4 -oxo, μ_3 -oxo i μ -CH₃O entre àtoms de manganès. Codi de simetria: (') = 1-x,2-y,1-z.

La disposició dels àtoms de manganès en **41** també es pot descriure com un hexàgon d'àtoms de Mn(III) amb centre de Mn(II) amb tetraedres distorsionats d'àtoms de manganès a sobre i a sota (figura 5.31).

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica van ser mesurades a l'interval de temperatures 2-300 K sota un camp de 0,3 T sobre una mostra policristal·lina i els gràfics resultants de $\chi_M T$ vs. T i χ_M^{-1} vs. T es troben a la figura 5.42. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient per al complex **41** és $38,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per unitat pentadecanuclear (figura 5.42). Aquest valor és menor a l'esperat per tres spins $S = 5/2$ desacoblats més dotze spins $S = 2$ ($49,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$) indicatiu de la presència d'interaccions antiferromagnètiques significatives entre els àtoms de Mn(II,III) dins del clúster. $\chi_M T$ disminueix en refredar. La corba passa un màxim relatiu a 7 K, arribant a un valor de $12,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. Degut a la complexitat de la topologia molecular, la determinació de les constants d'acoblament entre parelles individuals d'àtoms de Mn no s'ha intentat. Com es mostra a l'inset de la figura 5.42, la dependència amb la temperatura de la susceptibilitat recíproca χ_M^{-1} per sobre de 50 K segueix la llei de Curie-Weiss amb una constant de Curie de $49,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i una constant de Weiss de $-87,2 \text{ K}$, on el valor negatiu de θ suggereix interaccions globals antiferromagnètiques entre els àtoms Mn(II,III) del compost.

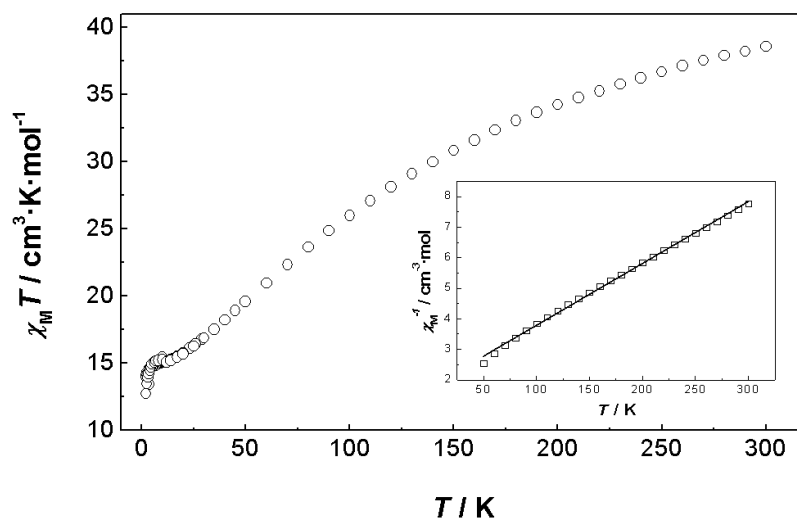


Figura 5.42: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **41**. L'inset mostra χ_M^{-1} vs. T al rang de 50-300 K de temperatures. La línia indica el millor ajust recte (veure text).

La isoterma de la magnetització a 2 K per a **41** es mostra a la part dreta de la figura 5.43.

Encara que la saturació no sigui completa a 5 T, s'espera que el seu valor sigui per sobre de $11 N_A \mu_B$, indicant un estat fonamental diferent de zero. Les mesures de susceptibilitat AC de **41** es fan a camp aplicat DC zero amb un camp oscil·lant AC de 4,0 G a les freqüències 64 i 1302 Hz i en l'interval de temperatures de 2-5,0 K. A la part esquerra de la figura 5.43 es mostra el senyal en fase χ'_M i el senyal fora de fase χ''_M *vs.* T. Els dos senyals (tant el de fase com el de fora de fase) semblen mostrar dependència amb la freqüència sota aproximadament 3 K: tal com augmenta la freqüència dels camps AC de 64 a 1302 Hz, χ'_M disminueix molt lleugerament mentre que χ''_M es torna diferent de zero per sota de 3,0 K, amb valors de χ''_M molt baixos. Les mesures magnètiques AC suggereixen que el complex **41** pot ser un SMM amb cinètiques lentes d'inversió de la magnetització amb el camp oscil·lant. No obstant, no s'observa cap màxim de χ''_M per sobre de 2,0 K, ni tan sols per la freqüència més alta emprada, així el temps de relaxació i la temperatura de bloqueig del compost **41** no es van determinar i són necessaris més estudis magnètics per sota de 2,0 K per provar el caràcter de SMM de **41**.

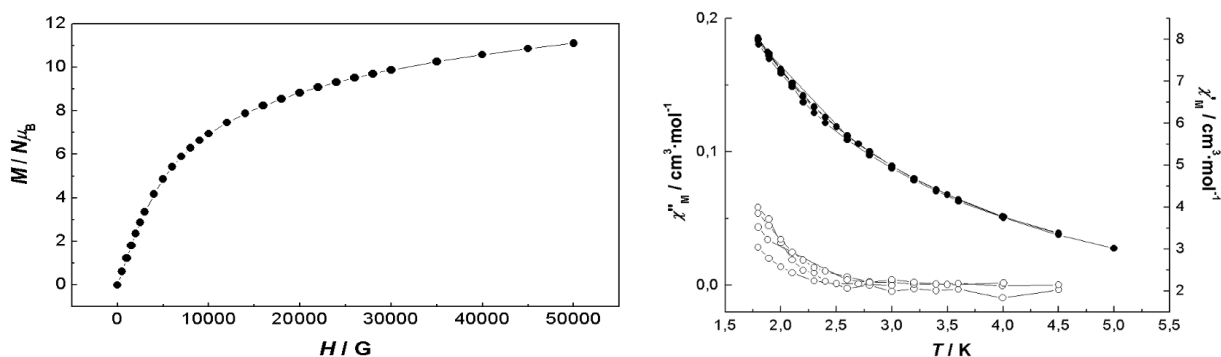


Figura 5.43: Esquerra: Gràfic de magnetització *vs.* H a 2 K per a **41**. La línia només és per fer de guia. Dreta: Gràfics χ'_M (cercles negres) i χ''_M (cercles blancs) *vs.* T a freqüències entre 64 i 1302 Hz d'un camp AC de 4,0 Oe.

5.2.4 $[\text{Mn}_{15}(\text{NO}_2\text{phen})_2(^t\text{BuPO}_3)_{10}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{MeO})_{0,7}(\text{N}_3)_{1,3}] \cdot 3\text{MeOH}$ (**42**)

Estudi estructural

La determinació estructural de difracció de raigs X sobre monocristall mostra que el compost **42** consisteix en clústers neutres centrosimètrics aïllats i molècules de dissolvent de xarxa. L'estructura del complex **42** es presenta a les figures 5.44-5.46 i els paràmetres d'enllaç rellevants es recullen a la taula 5.25. El clúster neutre de fórmula $[\text{Mn}_{15}(\text{NO}_2\text{phen})_2(^t\text{BuPO}_3)_{10}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{MeO})_{4,7}(\text{N}_3)_{1,3}]$ es pot descriure com una gàvia esfèrica centrosimètrica pentadecamèrica. Conté un àtom de Mn(II) central, Mn1, envoltat per sis lligands pont $\mu_4\text{-oxo}$ (O9, O17 i O19). L'unitat central MnO_6 forma un octaedre distorsionat. O9 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn4 i Mn5; O17 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn3 i Mn7 i O19 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn3, Mn4 i Mn6. Les distàncies d'enllaç Mn1 $\mu_4\text{-oxo}$ són 2,180, 2,391 i 2,158 Å per a Mn1-O9, Mn1-O17 i Mn1-O19 respectivament.

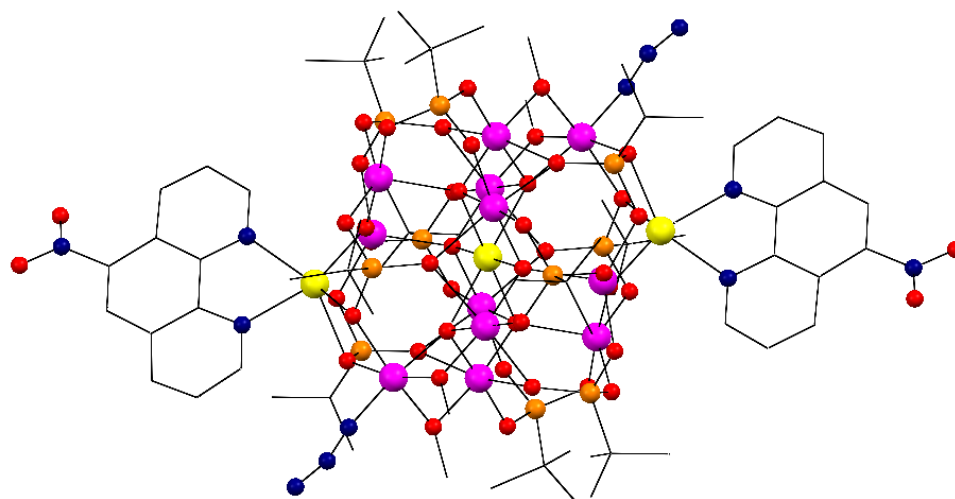


Figura 5.44: Estructura del complex **42**. Codi de colors: Mn(II) = groc, Mn(III) = rosa, P = taronja, O = vermell, C = negre, N = blau. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per a major claretat.

Els angles relacionats són $\text{OX-Mn1-OX}' = 180^\circ$, X = 9, 17, 19 i $(\cdot) = 1\text{-x,-y,-z}$; $\text{O9-Mn1-O17} = 73,4^\circ$, $\text{O9-Mn1-O19} = 101,6^\circ$, $\text{O17-Mn1-O19} = 74,4^\circ$. Les distàncies Mn1-MnX

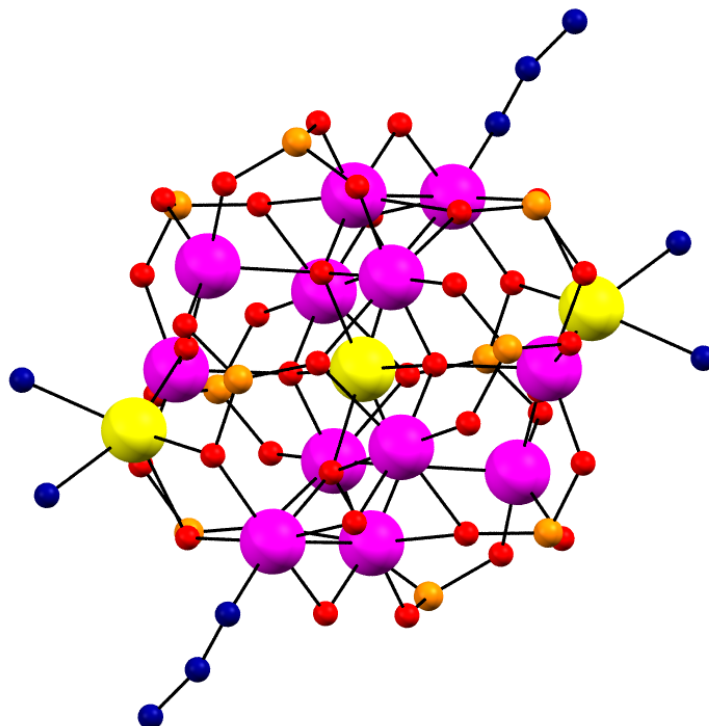


Figura 5.45: Estructura del complex **42** sense els carbonis ni els hidrogens dels lligands fosfonat i NO₂-phen. Segueix el mateix codi de colors anteriors.

en el core central MnO₆ són 3,186, 3,157, 3,067, 3,707, 3,667 i 4,291 Å per Mn1-Mn2, Mn1-Mn3, Mn1-Mn4, Mn1-Mn6, Mn1-Mn5 i Mn1-Mn7 respectivament. Les distàncies Mn1-MnX més curtes corresponen als àtoms MnX (Mn2, Mn3 i Mn4) compartits per dos lligands pont μ_4 -O. Els àtoms Mn8 no estan directament enllaçats a l'àtom central Mn1: estan enllaçats als àtoms Mn5 i Mn6 a través de lligands pont μ_3 -O i a un Mn7 per un doble pont O-*t*BuPO₂. A la figura 5.46 es mostren els ponts μ_4 -oxo i μ_3 -oxo. Els lligands que es troben a la esfera externa són dos lligands NO₂phen coordinats als àtoms Mn8, quatre lligands pont μ -CH₃O que enllacen les parelles Mn2-Mn7 i Mn3-Mn7 amb angles Mn2-O22-Mn7 i Mn3-O18-Mn7 de 96,6 i 97,2° respectivament, quatre lligands pont [5.221] fosfonat que enllacen Mn2-Mn4, Mn7-Mn8 i Mn6 per una banda i Mn3-Mn4, Mn7-Mn8 i Mn5 per l'altre; dos lligands pont [4.211] fosfonat que enllacen la parella Mn2-Mn3 i també a Mn5 i a Mn6; i quatre lligands pont [3.111] fosfonat que enllacen: dos d'ells a Mn2, Mn4 i Mn5 i l'altre parell a Mn3, Mn4 i Mn6. L'esfera externa del clúster es completa amb lligands monodentats metoxi(35%)/azidur(65%) enllaçats als àtoms Mn7.

Taula 5.25: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **42**.

Mn1-O19	2,158(3)	Mn1-O19'	2,158(3)	Mn1-O9'	2,181(3)
Mn1-O9	2,181(3)	Mn1-O17'	2,391(3)	Mn1-O17	2,391(3)
Mn2-O22	1,899(4)	Mn2-O14	1,903(4)	Mn2-O9'	1,917(3)
Mn2-O17'	1,937(3)	Mn2-O13	2,273(4)	Mn2-O20	2,278(4)
Mn3-O18	1,896(4)	Mn3-O2	1,904(4)	Mn3-O19	1,921(3)
Mn3-O17	1,937(3)	Mn3-O16	2,271(3)	Mn3-O13'	2,293(4)
Mn4-O3	1,907(4)	Mn4-O15	1,918(3)	Mn4-O9'	1,943(3)
Mn4-O19	1,955(3)	Mn4-O20	2,247(3)	Mn4-O16	2,253(3)
Mn5-O7	1,860(3)	Mn5-O12	1,903(3)	Mn5-O5	1,913(3)
Mn5-O8	1,948(3)	Mn5-O9	2,133(3)	Mn6-O7	1,858(3)
Mn6-O4	1,899(4)	Mn6-O1	1,909(4)	Mn6-O6	1,932(4)
Mn6-O19	2,120(3)	Mn7-O40	1,883(4)	Mn7-N4	1,883(4)
Mn7-O17'	1,962(3)	Mn7-O18'	2,013(4)	Mn7-O22	2,015(4)
Mn7-O21	2,074(4)	Mn7-O10	2,086(3)	Mn8-O7	2,118(3)
Mn8-O10	2,226(4)	Mn8-N1	2,242(5)	Mn8-O21	2,269(4)
Mn8-N2	2,307(5)	Mn8-O6	2,501(4)	O19-Mn1-O19'	180,0
O19-Mn1-O9'	78,4(1)	O19'-Mn1-O9'	101,6(1)	O19-Mn1-O9	101,6(1)
O19'-Mn1-O9	78,4(1)	O9'-Mn1-O9	180,0	O19-Mn1-O17'	105,7(1)
O19'-Mn1-O17'	74,4(1)	O9'-Mn1-O17'	73,4(1)	O9-Mn1-O17'	106,6(1)
O19-Mn1-O17	74,4(1)	O19'-Mn1-O17	105,7(1)	O9'-Mn1-O17	106,6(1)
O9-Mn1-O17	73,4(1)	O17'-Mn1-O17	180,0	O14-Mn2-O9'	91,7(1)
O22-Mn2-O17'	84,7(2)	O14-Mn2-O17'	177,3(2)	O9'-Mn2-O17'	90,4(1)
O22-Mn2-O13	90,5(2)	O14-Mn2-O13	105,5(2)	O9'-Mn2-O13	95,7(1)
O17'-Mn2-O13	80,0(1)	O22-Mn2-O20	91,2(2)	O14-Mn2-O20	93,2(2)
O9'-Mn2-O20	81,2(1)	O17'-Mn2-O20	85,4(1)	O13-Mn2-O20	165,1(1)
O18-Mn3-O2	94,5(2)	O18-Mn3-O19	171,6(2)	O2-Mn3-O19	90,3(2)
O18-Mn3-O17	84,0(2)	O2-Mn3-O17	178,3(1)	O19-Mn3-O17	91,2(1)
O18-Mn3-O16	91,9(2)	O2-Mn3-O16	93,3(2)	O19-Mn3-O16	80,9(1)
O17-Mn3-O16	86,1(1)	O18-Mn3-O13'	89,6(2)	O2-Mn3-O13'	101,2(2)
O19-Mn3-O13'	96,3(1)	O17-Mn3-O13'	79,5(1)	O16-Mn3-O13'	165,3(1)
O3-Mn4-O15	87,4(2)	O3-Mn4-O9'	176,1(2)	O15-Mn4-O9'	92,3(2)
O3-Mn4-O19	91,3(2)	O15-Mn4-O19	174,5(2)	O9'-Mn4-O19	89,4(1)
O3-Mn4-O20	102,3(2)	O15-Mn4-O20	88,2(1)	O9'-Mn4-O20	81,5(1)
O19-Mn4-O20	86,9(1)	O3-Mn4-O16	89,8(2)	O15-Mn4-O16	104,7(1)
O9'-Mn4-O16	86,6(1)	O19-Mn4-O16	80,7(1)	O20-Mn4-O16	162,9(1)
O7-Mn5-O12	176,1(2)	O7-Mn5-O5	93,6(2)	O12-Mn5-O5	87,3(2)
O7-Mn5-O8	87,1(2)	O12-Mn5-O8	89,9(2)	O5-Mn5-O8	141,3(2)
O7-Mn5-O9	92,8(1)	O12-Mn5-O9	90,5(1)	O5-Mn5-O9	108,7(1)
O8-Mn5-O9	109,9(1)	O7-Mn6-O4	94,6(2)	O7-Mn6-O1	174,3(2)
O4-Mn6-O1	85,2(2)	O7-Mn6-O6	87,4(2)	O4-Mn6-O6	141,4(2)
O1-Mn6-O6	89,2(2)	O7-Mn6-O19	94,0(1)	O4-Mn6-O19	108,1(1)
O1-Mn6-O19	91,5(2)	O6-Mn6-O19	110,2(1)	O40-Mn7-O17'	172,7(2)
N4-Mn7-O17'	172,7(2)	O40-Mn7-O18'	94,8(2)	N4-Mn7-O18'	94,8(2)
O17'-Mn7-O18'	80,4(1)	O40-Mn7-O22	94,3(2)	N4-Mn7-O22	94,3(2)
O17'-Mn7-O22	81,0(1)	O18'-Mn7-O22	97,8(2)	O40-Mn7-O21	93,7(2)
N4-Mn7-O21	93,7(2)	O17'-Mn7-O21	91,9(1)	O18'-Mn7-O21	168,2(2)
O22-Mn7-O21	89,7(2)	O40-Mn7-O10	94,8(2)	N4-Mn7-O10	94,8(2)

O17'-Mn7-O10	90,8(1)	O18'-Mn7-O10	90,2(2)	O22-Mn7-O10	167,4(2)
O21-Mn7-O10	81,0(1)	O7-Mn8-O10	104,7(1)	O7-Mn8-N1	161,4(2)
O10-Mn8-N1	90,6(2)	O7-Mn8-O21	106,6(1)	O10-Mn8-O21	73,9(1)
N1-Mn8-O21	87,6(2)	O7-Mn8-N2	89,5(2)	O10-Mn8-N2	146,2(1)
N1-Mn8-N2	72,0(2)	O21-Mn8-N2	131,8(2)	O7-Mn8-O6	68,5(1)
O10-Mn8-O6	128,5(1)	N1-Mn8-O6	110,2(2)	O21-Mn8-O6	61,2(1)
N2-Mn8-O6	85,2(1)				

Codi de simetria: (') : 1-x,-y,-z

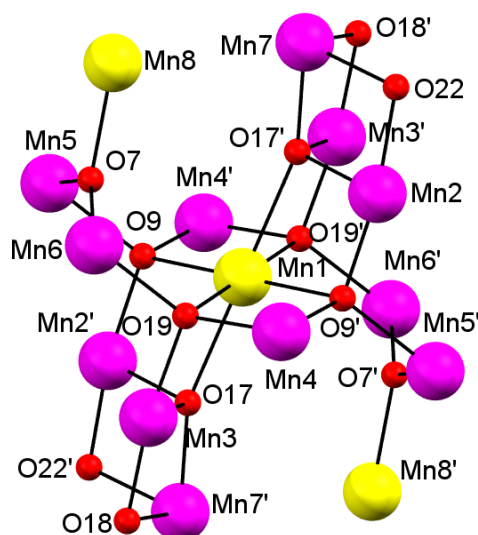


Figura 5.46: Core del compost **42** i la numeració mostrant els ponts μ_4 -oxo, μ_3 -oxo i μ_2 -CH₃O entre àtoms de manganès. Codi de simetria: (') = 1-x,-y,-z.

Els càlculs BVS⁵ per als ions metàl·lics del compost **42** es donen a la taula 5.26. Els càlculs BVS indiquen que l'àtom central Mn1 i els dos àtoms Mn8 simètricament relacionats es troben a l'estat d'oxidació +II. Els altres àtoms de Mn es troben en l'estat d'oxidació +III.

Taula 5.26: Càlculs BVS per a **42**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6	Mn7	Mn8
BVS	1,80	3,10	3,09	3,01	3,02	3,08	3,08	1,67
Estat d'oxidació	2	3	3	3	3	3	3	2

Com els compostos anteriors, la disposició dels àtoms de manganès en **42** es pot descriure com un hexàgon d'àtoms de Mn(III) amb centre de Mn(II) amb tetraedres distorsionats d'àtoms de manganès a sobre i a sota (figura 5.31).

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica van ser mesurades a l'interval de temperatures 2-300 K sota un camp de 0,3 T sobre una mostra policristal·lina i els gràfics resultants de $\chi_M T$ vs. T i χ_M^{-1} vs. T es troben a la figura 5.47. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient per al complex **42** és $36,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per unitat pentadecanuclear (figura 5.47). Aquest valor és menor a l'esperat per tres spins $S = 5/2$ desacoblats més dotze spins $S = 2$ ($49,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$) indicatiu de la presència d'interaccions antiferromagnètiques significatives entre els àtoms de Mn(II,III) dins el clúster de Mn₁₅. $\chi_M T$ disminueix en refredar arribant a un valor de $11,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. Degut a la complexitat de la topologia molecular, la determinació de les constants d'acoblament entre parelles individuals d'àtoms de Mn no s'ha intentat. Com es mostra a l'inset de la figura 5.47, la dependència amb la temperatura de la susceptibilitat recíproca χ_M^{-1} per sobre de 50 K segueix la llei de Curie-Weiss amb una constant de Curie de $46,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i una constant de Weiss de $-85,7 \text{ K}$, on el valor negatiu de θ suggereix interaccions globals antiferromagnètiques entre els àtoms Mn(II,III) del compost.

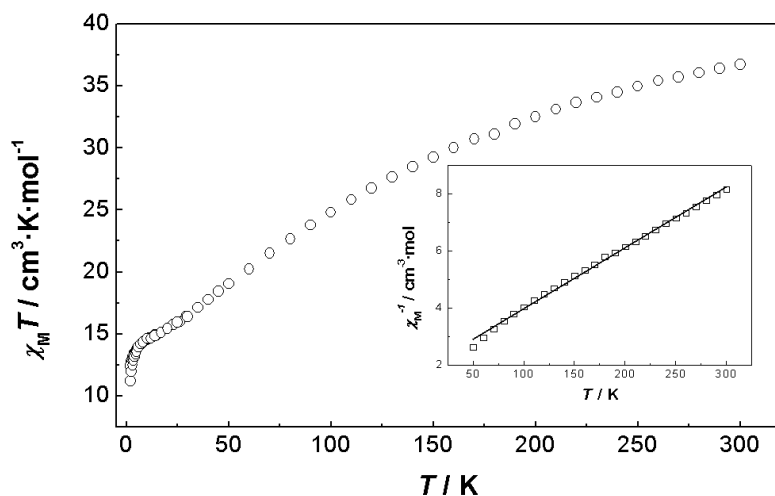


Figura 5.47: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **42**. L'inset mostra χ_M^{-1} vs. T al rang de 50-300 K de temperatures. La línia indica el millor ajust recte (veure text).

La isoterma de la magnetització a 2 K per a **42** es mostra a la part dreta de la figura 5.48. Encara que la saturació no sigui completa a 5 T, s'espera que el seu valor sigui correcte per sobre de $11 N_A \mu_B$, indicant un estat fonamental diferent de zero. Les mesures de susceptibilitat AC de **42** es fan a camp aplicat DC zero amb un camp oscil·lant AC de 4,0 G a freqüències entre 10 i 1488 Hz i en l'interval de temperatures de 2-5,0 K. A la part esquerra de la figura 5.48 mostra el senyal en fase χ'_M i el senyal fora de fase χ''_M vs. T . Els dos senyals (tant el de fase com el de fora de fase) semblen mostrar dependència amb la freqüència sota aproximadament 3 K: tal com augmenta la freqüència dels camps AC de 10 a 1488 Hz, χ'_M disminueix molt lleugerament mentre que χ''_M es torna diferent de zero per sota de 3,0 K, amb valors de χ''_M molt baixos. Les mesures magnètiques AC suggereixen que el complex **42** pot ser un SMM amb cinètiques lentes d'inversió de la magnetització amb el camp oscil·lant. No obstant, no s'observa cap màxim de χ''_M per sobre de 2,0 K, ni tan sols per la freqüència més alta emprada: així el temps de relaxació i la temperatura bloquejant del compost **42** no es van determinar i són necessaris més estudis magnètics per sota de 2,0 K per provar el caràcter de SMM de **42**.

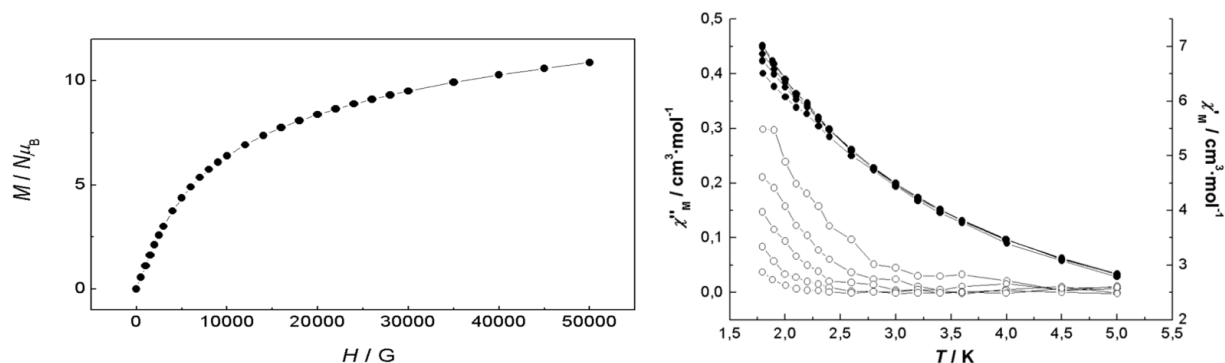


Figura 5.48: Esquerra: Gràfic de magnetització *vs.* H a 2 K per a **42**. La línia només és per fer de guia. Dreta: Gràfics χ'_M (cercles negres) i χ''_M (cercles blancs) *vs.* T a freqüències entre 10 i 1488 Hz d'un camp AC de 4,0 Oe.

5.2.5 $[\text{Mn}_{15}(4\text{-dmbpy})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_{10}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{MeO})_{1,12}(\text{N}_3)_{0,88}] \cdot 2\text{MeOH}$ (**43**)

Estudi estructural

La determinació estructural de difracció de raigs X sobre monocristall mostra que el compost **43** consisteix en clústers neutres centrosimètrics aïllats i molècules de dissolvent de xarxa. L'estructura del complex **43** es presenta a les figures 5.49-5.51 i els paràmetres d'enllaç rellevants es recullen a la taula 5.27. El clúster neutre de fórmula $[\text{Mn}_{15}(4\text{-dmbpy})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_{10}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{MeO})_{1,12}(\text{N}_3)_{0,88}]$ és una gàvia esfèrica centrosimètrica pentadecamèrica. Conté un àtom de Mn(II) central, Mn1, envoltat per sis lligands pont μ_4 -oxo (O6, O7 i O15). L'unitat central MnO_6 forma un octaedre distorsionat. O6 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn3, Mn5 i Mn7; O7 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn3 i Mn4 i O15 enllaça l'àtom central Mn1 a Mn2, Mn5 i Mn6. Les distàncies d'enllaç Mn1 μ_4 -oxo són 2,417, 2,161 i 2,175 Å per a Mn1-O6, Mn1-O7 i Mn1-O15 respectivament.

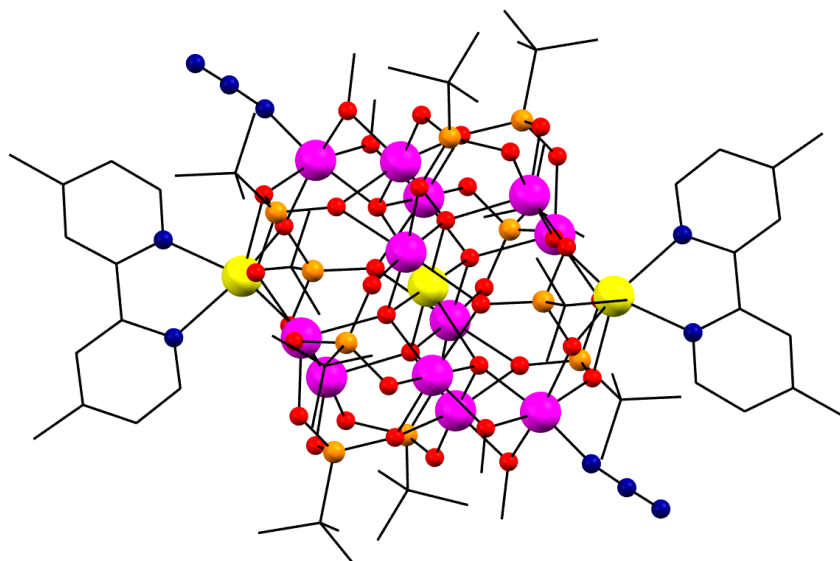


Figura 5.49: Estructura del complex **43**. Codi de colors: Mn(II) = groc, Mn(III) = rosa, P = taronja, O = vermell, C = negre, N = blau. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per a major claretat.

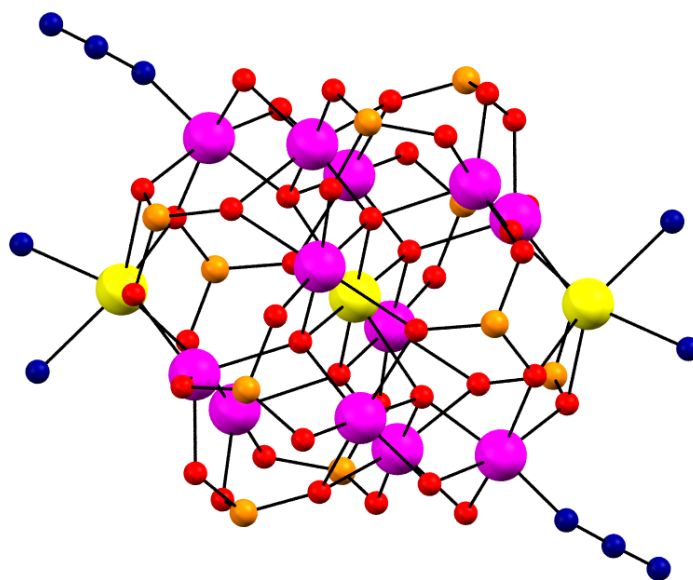


Figura 5.50: Estructura del complex **43** sense els carbonis ni els hidrogens dels lligands fosfonat i 4-dmbpy. Segueix el mateix codi de colors anteriors.

Els angles relacionats són $\text{OX-Mn1-OX}' = 180^\circ$, $X = 6, 7, 15$ i $(\cdot) = 1-x, 2-y, 2-z$; $\text{O6-Mn1-O7} = 74,1^\circ$, $\text{O6-Mn1-O15} = 106,6^\circ$, $\text{O7-Mn1-O15} = 78,2^\circ$. Les distàncies Mn1-MnX en el

core central MnO₆ són 3,075, 3,170, 3,682, 3,190, 3,700 i 4,327 Å per Mn1-Mn2, Mn1-Mn3, Mn1-Mn4, Mn1-Mn6, Mn1-Mn5 i Mn1-Mn7 respectivament. Les distàncies Mn1-MnX més curtes corresponen als àtoms MnX (Mn2, Mn3 i Mn5) compartits per dos lligands pont μ_4 -O. Els àtoms Mn8 no estan directament enllaçats a l'àtom central Mn1: estan enllaçats als àtoms Mn4 i Mn6 a través de lligands pont μ_3 -O i a un Mn7 per un doble pont O-^tBuPO₂. A la figura 5.51 es mostren els ponts μ_4 -oxo i μ_3 -oxo. Els lligands que es troben a la esfera externa són dos lligands 4-dmbpy coordinats als àtoms Mn8, quatre lligands pont μ -CH₃O que enllacen les parelles Mn3-Mn7 i Mn5-Mn7 amb angles Mn3-O5-Mn7 i Mn5-O4-Mn7 de 96,5 i 97,2° respectivament, quatre lligands pont [5.221] fosfonat que enllacen Mn2-Mn5, Mn7-Mn8 i Mn4 per una banda i Mn2-Mn3, Mn7-Mn8 i Mn6 per l'altre; dos lligands pont [4.211] fosfonat que enllacen la parella Mn3-Mn5 i també a Mn4 i a Mn6; i quatre lligands pont [3.111] fosfonat que enllacen: dos d'ells a Mn2, Mn3 i Mn4 i l'altre parell a Mn2, Mn5 i Mn6. L'esfera externa del clúster es completa amb dos lligands monodentats metoxi(56%)/azidur(44%) monodentats.

Taula 5.27: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **43**.

Mn1-O7'	2,161(2)	Mn1-O7	2,161(2)	Mn1-O15'	2,175(2)
Mn1-O15	2,175(2)	Mn1-O6	2,417(2)	Mn1-O6'	2,417(2)
Mn2-O10	1,918(2)	Mn2-O16	1,930(2)	Mn2-O15	1,944(2)
Mn2-O7	1,959(2)	Mn2-O13	2,244(2)	Mn2-O14	2,258(2)
Mn3-O5	1,898(2)	Mn3-O8	1,911(2)	Mn3-O7	1,929(2)
Mn3-O6	1,934(2)	Mn3-O14	2,254(2)	Mn3-O2	2,263(2)
Mn4-O12	1,846(2)	Mn4-O9	1,912(2)	Mn4-O3	1,917(2)
Mn4-O11	1,937(2)	Mn4-O7	2,136(2)	Mn5-O4	1,893(2)
Mn5-O1	1,904(2)	Mn5-O15'	1,927(2)	Mn5-O6	1,935(2)
Mn5-O2	2,273(2)	Mn5-O13'	2,284(2)	Mn6-O12'	1,852(2)
Mn6-O18	1,901(2)	Mn6-O17	1,902(2)	Mn6-O19	1,935(2)
Mn6-O15	2,148(2)	Mn7-N3	1,873(2)	Mn7-O40	1,873(2)
Mn7-O6	1,969(2)	Mn7-O4	2,019(2)	Mn7-O5	2,022(2)
Mn7-O20	2,095(2)	Mn7-O21	2,108(2)	Mn8-O12	2,133(2)
Mn8-N2	2,243(3)	Mn8-O21'	2,259(2)	Mn8-N2	2,275(3)
Mn8-O20'	2,279(2)	Mn8-O11	2,496(2)	O7'-Mn1-O7	180,0
O7'-Mn1-O15'	78,2(1)	O7-Mn1-O15'	101,8(1)	O7'-Mn1-O15	101,8(1)
O7-Mn1-O15	78,2(1)	O15'-Mn1-O15	180,0	O7'-Mn1-O6	105,9(1)
O7-Mn1-O6	74,1(1)	O15'-Mn1-O6	73,4(1)	O15-Mn1-O6	106,6(1)
O7'-Mn1-O6'	74,1(1)	O7-Mn1-O6'	105,9(1)	O15'-Mn1-O6'	106,6(1)
O15-Mn1-O6'	73,4(1)	O6-Mn1-O6'	180,0	O10-Mn2-O16	88,0(1)
O10-Mn2-O15	175,9(1)	O16-Mn2-O15	91,8(1)	O10-Mn2-O7	91,6(1)
O16-Mn2-O7	175,8(1)	O15-Mn2-O7	89,0(1)	O10-Mn2-O13	103,6(1)

O16-Mn2-O13	89,0(1)	O15-Mn2-O13	81,4(1)	O7-Mn2-O13	87,0(1)
O10-Mn2-O14	88,8(1)	O16-Mn2-O14	107,1(1)	O15-Mn2-O14	86,4(1)
O7-Mn2-O14	80,1(1)	O13-Mn2-O14	162,4(1)	O5-Mn3-O8	92,9(1)
O5-Mn3-O7	171,9(1)	O8-Mn3-O7	90,6(1)	O5-Mn3-O6	84,9(1)
O8-Mn3-O6	177,8(1)	O7-Mn3-O6	93,5(1)	O5-Mn3-O14	91,7(1)
O8-Mn3-O14	93,8(1)	O7-Mn3-O14	80,8(1)	O6-Mn3-O14	86,0(1)
O5-Mn3-O2	90,9(1)	O8-Mn3-O2	101,1(1)	O7-Mn3-O2	95,6(1)
O6-Mn3-O2	79,3(1)	O14-Mn3-O2	164,8(1)	O12-Mn4-O9	174,8(1)
O12-Mn4-O3	94,8(1)	O9-Mn4-O3	86,5(1)	O12-Mn4-O11	86,5(1)
O9-Mn4-O11	88,3(1)	O3-Mn4-O11	141,7(1)	O12-Mn4-O7	93,8(1)
O9-Mn4-O7	90,5(1)	O3-Mn4-O7	109,3(1)	O11-Mn4-O7	108,8(1)
O4-Mn5-O1	94,1(1)	O4-Mn5-O15'	172,3(1)	O1-Mn5-O15'	90,6(1)
O4-Mn5-O6	84,3(1)	O1-Mn5-O6	178,1(1)	O15'-Mn5-O6	90,9(1)
O4-Mn5-O2	89,6(1)	O1-Mn5-O2	101,9(1)	O15'-Mn5-O2	95,4(1)
O6-Mn5-O2	79,0(1)	O4-Mn5-O13'	93,0(1)	O1-Mn5-O13'	93,1(1)
O15'-Mn5-O13'	80,7(1)	O6-Mn5-O13'	86,0(1)	O2-Mn5-O13'	164,5(1)
O12'-Mn6-O18	94,8(1)	O12'-Mn6-O17	175,4(1)	O18-Mn6-O17	85,6(1)
O12'-Mn6-O19	86,8(1)	O18-Mn6-O19	143,3(1)	O17-Mn6-O19	90,1(1)
O12'-Mn6-O15	93,3(1)	O18-Mn6-O15	106,9(1)	O17-Mn6-O15	90,9(1)
O19-Mn6-O15	109,6(1)	N3-Mn7-O6	171,8(1)	O40-Mn7-O6	171,8(1)
N3-Mn7-O4	93,0(1)	O40-Mn7-O4	93,0(1)	O6-Mn7-O4	80,2(1)
N3-Mn7-O5	95,9(1)	O40-Mn7-O5	95,9(1)	O6-Mn7-O5	80,8(1)
O4-Mn7-O5	98,3(1)	N3-Mn7-O20	96,4(1)	O40-Mn7-O20	96,4(1)
O6-Mn7-O20	91,0(1)	O4-Mn7-O20	167,7(1)	O5-Mn7-O20	88,6(1)
N3-Mn7-O21	94,4(1)	O40-Mn7-O21	94,4(1)	O6-Mn7-O21	90,1(1)
O4-Mn7-O21	89,5(1)	O5-Mn7-O21	166,7(1)	O20-Mn7-O21	81,9(1)
O12-Mn8-N2	161,8(1)	O12-Mn8-O21'	106,5(1)	N2-Mn8-O21'	86,2(1)
O12-Mn8-N1	90,4(1)	N2-Mn8-N1	72,1(1)	O21'-Mn8-N1	144,5(1)
O12-Mn8-O20'	105,8(1)	N2-Mn8-O20'	90,0(1)	O21'-Mn8-O20'	74,7(1)
N1-Mn8-O20'	131,2(1)	O12-Mn8-O11	67,6(1)	N2-Mn8-O11	109,4(1)
O21'-Mn8-O11	61,3(1)	N1-Mn8-O11	99,2(1)	O20'-Mn8-O11	129,6(1)

Codi de simetria: ('): 1-x,2-y,2-z

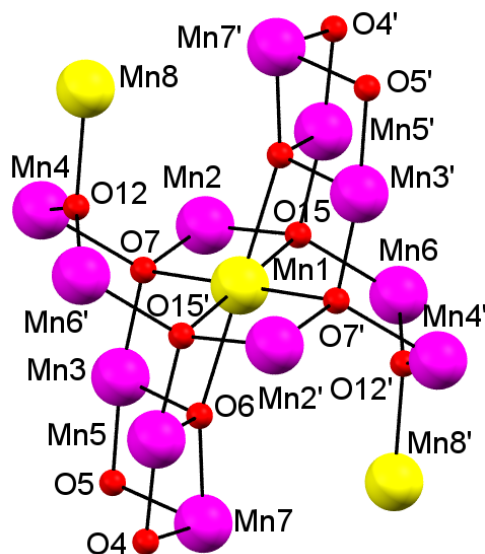


Figura 5.51: Core del compost **43** i la numeració mostrant els ponts μ_4 -oxo, μ_3 -oxo i μ -CH₃O entre àtoms de manganès. Codi de simetria: (') = 1-x,2-y,2-z.

Els càlculs BVS⁵ per als ions metàl·lics del compost **43** es mostren a la taula 5.28. Els càlculs BVS indiquen que l'àtom central Mn1 i els dos àtoms Mn8 simètricament relacionats es troben a l'estat d'oxidació +II. Els altres àtoms de Mn es troben en l'estat d'oxidació +III.

Taula 5.28: Càlculs BVS per a **43**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6	Mn7	Mn8
BVS	1,78	2,96	3,09	3,05	3,09	3,08	3,02	1,65
Estat d'oxidació	2	3	3	3	3	3	3	2

Al igual que els compostos anteriors, la disposició dels àtoms de manganès en **43** es pot descriure com un hexàgon d'àtoms de Mn(III) amb centre de Mn(II) amb tetraedres distorsionats d'àtoms de manganès a sobre i a sota (figura 5.31).

Estudi magnètic

Les dades de susceptibilitat magnètica van ser mesurades a l'interval de temperatures 2-300 K sota un camp de 0,3 T sobre una mostra policristal·lina i els gràfics resultants

de $\chi_M T$ vs. T i χ_M^{-1} vs. T es troben a la figura 5.52. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient per al complex **43** és $38,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ per unitat pentadecanuclear (figura 5.52). Aquest valor és menor a l'esperat per tres spins $S = 5/2$ desacoblats més dotze spins $S = 2$ ($49,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $g = 2,0$) indicatiu de la presència d'interaccions antiferromagnètiques significatives entre els àtoms de Mn(II,III) dins el clúster de Mn15. $\chi_M T$ disminueix en refredar arribant a un valor de $11,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K. Degut a la complexitat de la topologia molecular, la determinació de les constants d'acoblament entre parelles individuals d'àtoms de Mn no s'ha intentat. Com es mostra a l'inset de la figura 5.52, la dependència amb la temperatura de la susceptibilitat recíproca χ_M^{-1} per sobre de 50 K segueix la llei de Curie-Weiss amb una constant de Curie de $50,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ i una constant de Weiss de $-92,8 \text{ K}$, on el valor negatiu de θ suggereix interaccions globals antiferromagnètiques entre els àtoms Mn(II,III) del compost.

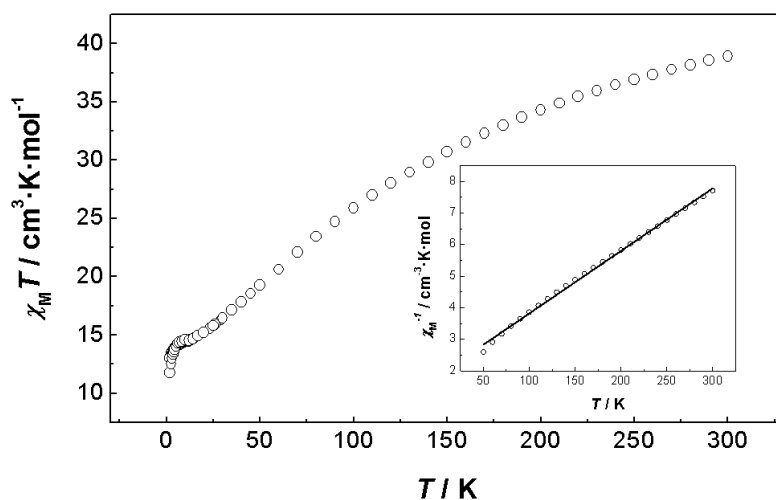


Figura 5.52: Esquerra: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **43**. L'inset mostra χ_M^{-1} vs. T al rang de 50-300 K de temperatures.

La isoterma de la magnetització a 2 K per a **43** es mostra a la part esquerra de la figura 5.53. Encara que la saturació no sigui completa a 5 T, s'espera que el seu valor sigui per sobre de $11 N_A \mu_B$, indicant un estat fonamental diferent de zero. D'aquest compost no s'han pogut realitzar les mesures de susceptibilitat AC, però suposem un comportament similar als anteriors. Les mesures de susceptibilitat AC de **43** es fan a camp aplicat DC

zero amb un camp oscil·lant AC de 4,0 G a freqüències entre 64 i 1303 Hz i en l'interval de temperatures de 2-4,5 K. A la part dreta de la figura 5.53 mostra el senyal en fase χ'_M i el senyal fora de fase χ''_M vs. T. Els dos senyals (tant el de fase com el de fora de fase) semblen mostrar dependència amb la freqüència sota aproximadament 3 K: tal com augmenta la freqüència dels camps AC de 64 a 1303 Hz, χ'_M disminueix molt lleugerament mentre que χ''_M es torna diferent de zero per sota de 3,0 K, amb valors de χ''_M molt baixos. Les mesures magnètiques AC suggereixen que el complex **43** pot ser un SMM amb cinètiques lentes d'inversió de la magnetització amb el camp oscil·lant. No obstant, no s'observa cap màxim de χ''_M per sobre de 2,0 K, ni tan sols per la freqüència més alta emprada, així el temps de relaxació i la temperatura de bloqueig del compost **43** no es van determinar i són necessaris més estudis magnètics per sota de 2,0 K per provar el caràcter SMM de **43**.

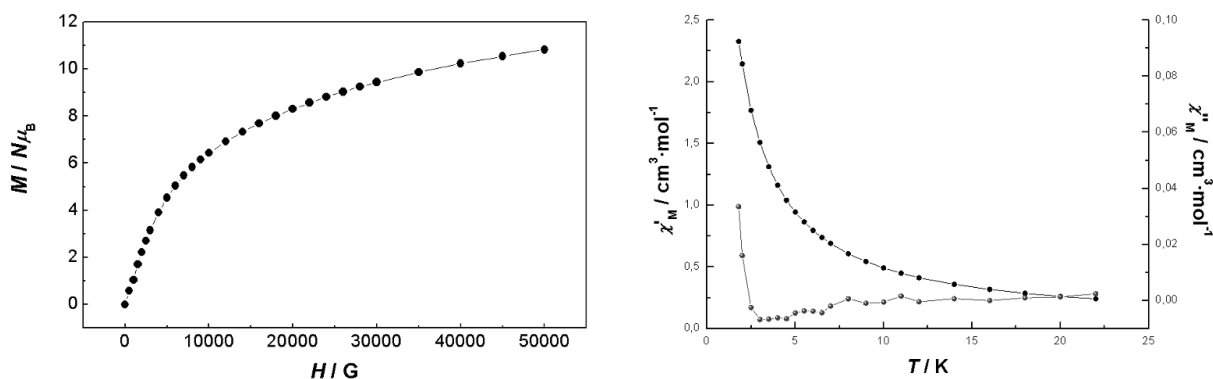
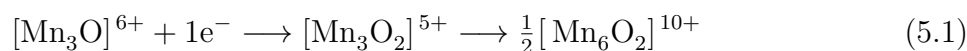


Figura 5.53: Gràfic de magnetització vs. H a 2 K per a **43**. La línia només és per fer de guia. La línia indica el millor ajust recte (veure text). Dreta: Gràfics χ'_M (cercles negres) i χ''_M (cercles blancs) vs. T a freqüències entre 10 i 1488 Hz d'un camp AC de 4,0 Oe.

5.3 Compostos polinuclears de Mn^{II}/Mn^{III} derivats de lligands R-benzoat

El primer compost que aquí es presenta (44) és l'estructura no publicada prèviament d'un dels compostos trinuclears de partida obtingut en un intent d'obtenir compostos hexanuclears.

És interessant destacar aquí que el complex 45 és un compost hexanuclear de valència mixta (Mn^{II}₄Mn^{III}₂). Sense entrar en detall en el mecanisme de reacció, Schake et. al¹³ suggereixen que la formació de l'agregat es dona per la reducció de la unitat [Mn₃O]⁶⁺ (Mn^{II}Mn^{III}) a [Mn₃O]⁵⁺ (Mn^{II}Mn^{III}). En química inorgànica no es coneixen espècies trinuclears amb aquest nivell d'oxidació, [Mn₃O(O₂CR)₆L₃]⁻, i per tant sembla raonable concloure que són inestables en front al seu agregat, com es mostra a l'equació 5.1:



En el mateix article diuen que la font d'electrons en aquesta reacció no està clara, però que es podria estar oxidant el dissolvent, les seves impureses i/o els lligands.

5.3.1 [Mn₃O(2ClBz)₆(py)₃] (44)

Estudi estructural

El compost [Mn₃O(2ClBz)₆(py)₃] ja havia estat descrit prèviament,¹⁴ però la seva estructura cristal·lina no havia estat determinada, raó per la qual la presentem a continuació.

L'esquema de la numeració dels àtoms està dibuixat a la figura 5.54 i els paràmetres d'enllaç més rellevants es troben a la taula 5.29. Es tracta d'un triangle de MnII/III amb un core Mn₃O on l'oxigen central O1 es troba exactament al pla format pel triangle Mn₃ (0,000 Å). Les distàncies O1-Mn són 1,831, 1,844 i 2,136 Å per a Mn1, Mn2 i Mn3, respectivament. Els angles Mn1-O1-Mn2 són 124,10°, Mn1-O1-Mn3 118,15° i Mn2-O1-Mn3 117,75°. El poliedre de coordinació dels tres àtoms de manganès és un octaedre distorsionat, que consisteix en l'oxigen central del triangle, quatre àtoms d'oxigen dels

lligands pont 2-clorobenzoat, i un àtom de nitrogen d'un lligand piridina terminal. Les distàncies més curtes són Mn1-O1 (1,831 Å), Mn2-O1 (1,844 Å) i Mn3-O5 (2,110 Å). Les distàncies més llargues corresponen a Mn1-N1 (2,118 Å), Mn2-N2 (2,113 Å) i Mn3-N3 (2,273 Å).

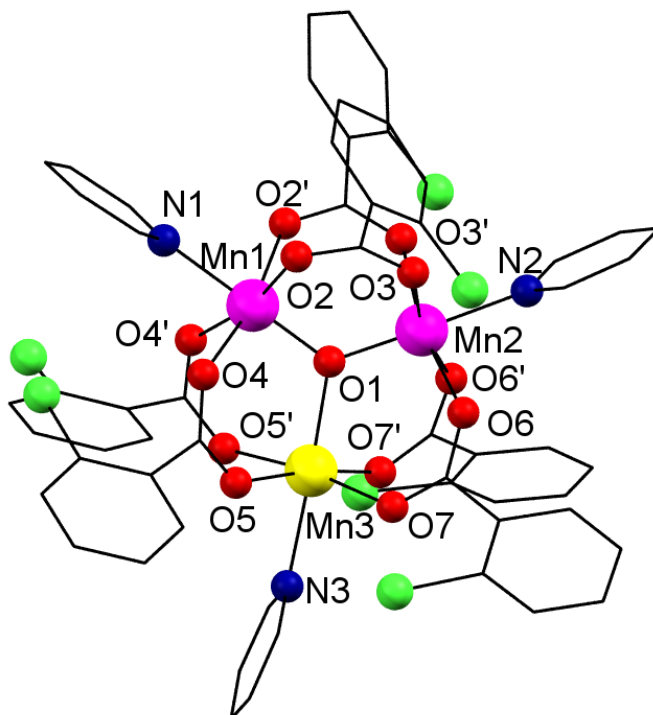


Figura 5.54: Representació estructural del complex **44**. Codi de colors: vermell (O), blau (N), verd (Cl), groc (Mn^{II}) i magenta (Mn^{III}).

Les distàncies promig de Mn3 (2,152 Å) són més llargues que les promig per a Mn1 i Mn2 (2,038 i 2,042 Å, respectivament); això ens pot indicar que l'estat d'oxidació de Mn3 sigui II, mentre que el de Mn1 i Mn2 sigui III. Aquest fet s'ha comprovat amb el mètode BVS⁵ (taula 5.30).

Taula 5.29: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **44**.

Mn1-O1	1,848(6)	Mn1-O5	2,023(4)	Mn1-O6	2,034(4)
Mn1-N1	2,110(6)	Mn1-O5'	2,023(4)	Mn1-O6'	2,034(4)
Mn2-O1	1,897(6)	Mn2-O2	2,056(5)	Mn2-O4	2,053(5)
Mn2-N2	2,137(8)	Mn2-O2'	2,056(5)	Mn2-O4'	2,053(5)
Mn3-O1	2,051(6)	Mn3-O3	2,095(6)	Mn3-O7	2,116(7)

Mn3-N3	2,249(8)	Mn3-O3'	2,095(6)	Mn1-O7'	2,116(7)
O1-Mn1-O5	95,6(2)	O1-Mn1-O6	96,0(2)	O1-Mn1-N1	179,3(3)
O1-Mn1-O5'	95,6(6)	O1-Mn1-O6'	96,0(2)	O5-Mn1-O6	168,3(2)
O5-Mn1-N1	84,9(2)	O5-Mn1-O5'	89,3(2)	O5-Mn1-O6'	88,2(2)
O6-Mn1-N1	83,5(2)	O5'-Mn1-O6	88,2(2)	O6-Mn1-O6'	92,0(2)
O5'-Mn1-N1	84,9(2)	O6'-Mn1-N1	83,5(2)	O5'-Mn1-O6'	168,3(2)
O1-Mn2-O2	94,8(2)	O1-Mn2-O4	95,2(2)	O1-Mn2-N2	179,2(3)
O1-Mn2-O2'	94,8(2)	O1-Mn2-O4'	95,2(2)	O2-Mn2-O4	88,6(2)
O2-Mn2-N2	85,7(2)	O2-Mn2-O2'	91,5(2)	O2-Mn2-O4'	169,9(2)
O4-Mn2-N2	84,2(2)	O2'-Mn2-O4	169,9(2)	O4-Mn2-O4'	89,6(2)
O2'-Mn2-N2	85,7(2)	O4'-Mn2-N2	84,2(2)	O2'-Mn2-O4'	88,6(2)
O1-Mn3-O3	94,5(2)	O1-Mn3-O7	94,2(2)	O1-Mn3-N3	177,8(3)
O1-Mn3-O3'	94,5(2)	O1-Mn3-O7'	94,2(2)	O3-Mn3-O7	171,2(2)
O3-Mn3-N3	87,1(2)	O3-Mn3-O3'	91,2(2)	O3-Mn3-O7'	89,9(2)
O7-Mn3-N3	84,3(2)	O3'-Mn3-O7	89,9(2)	O7-Mn3-O7'	87,8(3)
O3'-Mn3-N3	87,1(2)	O7'-Mn3-N3	84,3(2)	O3'-Mn3-O7'	171,2(2)
Mn1-O1-Mn2	122,3(3)	Mn1-O1-Mn3	119,1(3)	Mn2-O1-Mn3	118,6(3)

Taula 5.30: Càlculs BVS per a **44**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3
BVS	3,14	3,06	2,05
Estat d'oxidació	3	3	2

Estudi magnètic

El comportament magnètic d'aquest complex es va descriure anteriorment.¹⁴

5.3.2 $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(2\text{ClBz})_8(\{\text{PhO}\}_2\text{PO}_2)_2]$ (**45**)

Estudi estructural

Aquest complex és hexanuclear amb core $\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}$. Per càlculs BVS⁵ (taula 5.31) s'assigna que els àtoms Mn1/Mn1' són Mn(III) i que els àtoms Mn2/Mn2' i Mn3/Mn3' són Mn(II). A la figura 5.55 es presenta el complex i els paràmetres d'enllaç estan recollits a la taula 5.32.

Taula 5.31: Càlculs BVS per a **45**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3
BVS	3,04	1,92	1,94
Estat d'oxidació	3	2	2

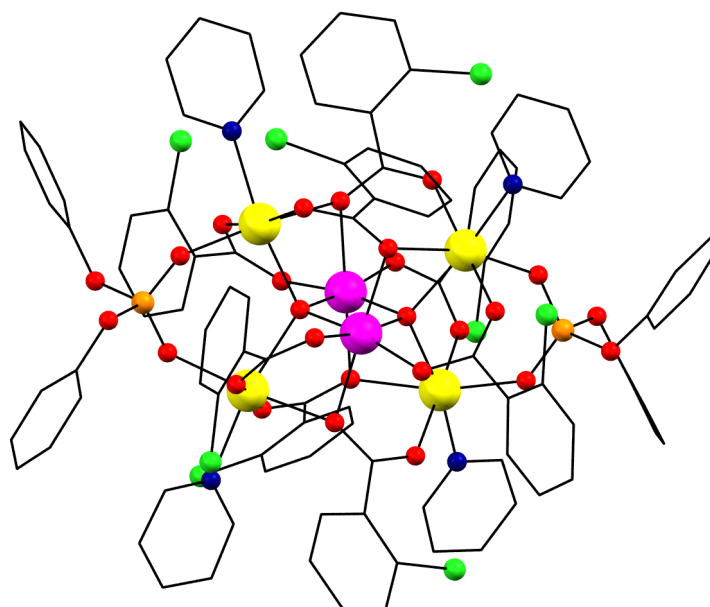
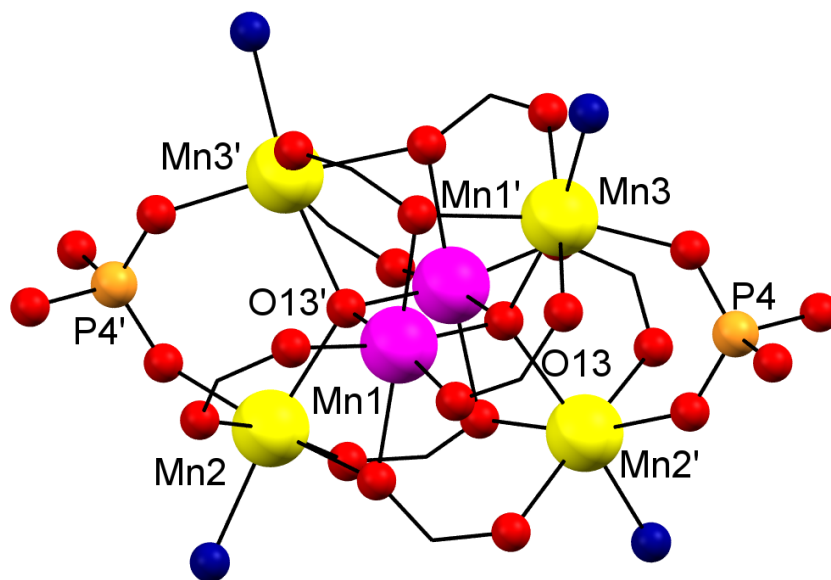


Figura 5.55: Representació estructural del complex **45**. Codi de colors: vermell (O), blau (N), verd (Cl), taronja (P), groc (Mn^{II}) i magenta (Mn^{III}).

El core de manganesos (figura 5.56) està format per dos tetraedres units per una aresta. Cadascun dels tetraedres presenta al centre un lligand μ_4 -O13 amb distàncies de: 1,894, 1,888, 2,259 i 2,270 Å per a Mn1, Mn1', Mn2 i Mn3, respectivament. En aquesta molècula trobem dos modes de coordinació diferents als lligands 2-clorobenzoat: el [2.11] i el [3.21]. Els àtoms Mn1 estan enllaçats als dos grups μ_4 -O i a quatre àtoms d'oxigen de quatre lligands 2-clorobenzoat diferents. Els àtoms Mn2/Mn2' i Mn3/Mn3' estan enllaçats a quatre àtoms

Taula 5.32: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **45**.

Mn1-O13	1,888(2)	Mn1-O13	1,894(2)	Mn1-O3	1,959(2)
Mn1-O5	1,973(2)	Mn1-O1	2,247(2)	Mn1-O4	2,253(2)
Mn2-O9	2,106(3)	Mn2-O8	2,146(3)	Mn2-O2	2,164(3)
Mn2-O13	2,259(2)	Mn2-N1	2,280(3)	Mn2-O1	2,321(3)
Mn3-O10	2,091(3)	Mn3-O7	2,149(3)	Mn3-O6	2,193(3)
Mn3-O4	2,261(2)	Mn3-O13	2,270(2)	Mn3-N2	2,278(3)
O13-Mn1-O13	84,6(1)	O13-Mn1-O3	95,0(1)	O13-Mn1-O3	169,9(1)
O13-Mn1-O5	170,8(1)	O13-Mn1-O5	94,6(1)	O3-Mn1-O5	87,4(1)
O13-Mn1-O1	86,4(1)	O13-Mn1-O1	99,2(1)	O3-Mn1-O1	90,8(1)
O5-Mn1-O1	84,6(1)	O13-Mn1-O4	99,3(1)	O13-Mn1-O4	85,9(1)
O3-Mn1-O4	84,3(1)	O5-Mn1-O4	89,8(1)	O1-Mn1-O4	172,7(1)
O9-Mn2-O8	103,8(1)	O9-Mn2-O2	84,8(1)	O8-Mn2-O2	168,8(1)
O9-Mn2-O13	96,2(1)	O8-Mn2-O13	96,0(1)	O2-Mn2-O13	90,2(1)
O9-Mn2-N1	94,4(1)	O8-Mn2-N1	86,5(1)	O2-Mn2-N1	85,5(1)
O13-Mn2-N1	168,2(1)	O9-Mn2-O1	164,3(1)	O8-Mn2-O1	91,1(1)
O2-Mn2-O1	81,2(1)	O13-Mn2-O1	76,8(1)	N1-Mn2-O1	91,7(1)
O10-Mn3-O7	101,0(1)	O10-Mn3-O6	84,0(1)	O7-Mn3-O6	172,0(1)
O10-Mn3-O4	165,5(1)	O7-Mn3-O4	93,2(1)	O6-Mn3-O4	82,3(1)
O10-Mn3-O13	97,5(1)	O7-Mn3-O13	96,0(1)	O6-Mn3-O13	89,5(1)
O4-Mn3-O13	77,6(1)	O10-Mn3-N2	93,1(1)	O7-Mn3-N2	85,9(1)
O6-Mn3-N2	87,7(1)	O4-Mn3-N2	91,3(1)	O13-Mn3-N2	168,8(1)

Figura 5.56: Core del complex **45** amb numeració parcial dels àtoms.

d'oxigen, corresponents tres a tres lligands diferents 2-clorobenzoat i el quart a un lligand difenilfosfat en mode de coordinació [2.11], a només un dels grups μ_4 -O i a un àtom de

nitrogen d'un lligand piridina per completar l'esfera de coordinació octaèdrica.

Estudi magnètic

El compost **45** mostra un valor de $\chi_M T$ de $17,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K per unitat hexanuclear, proper al valor esperat per a quatre ions $S = 5/2$ i dos ions $S = 2$ desacoblats amb $g = 2,0$ ($23,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). En refredar, $\chi_M T$ disminueix fins a un valor de $1,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (figura 5.57).

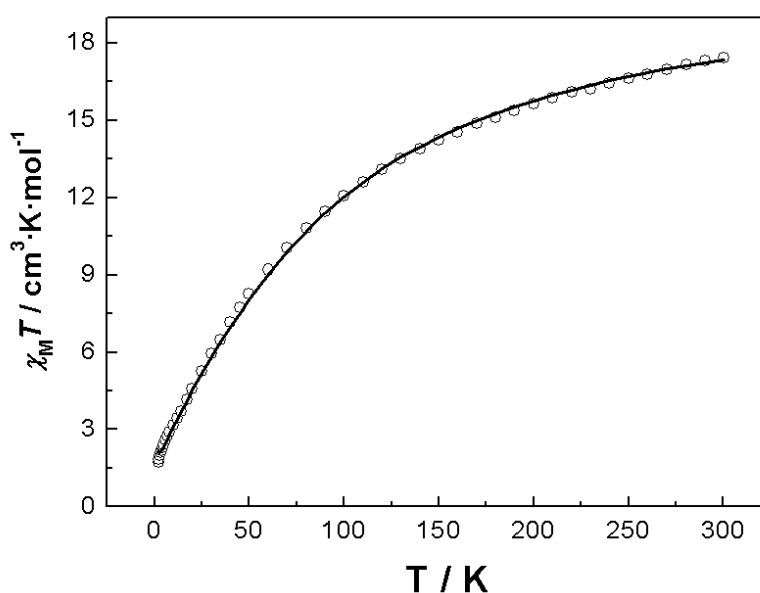


Figura 5.57: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **45**. La línia contínua mostra el millor ajust del compost (veure text).

L'ajust es fa seguint l'esquema de la figura 5.58 amb el programa informàtic CLUMAG¹⁵ utilitzant el següent Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_3\hat{S}_4) - J_2(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_3\hat{S}_6 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6) - J_3(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_5\hat{S}_6) \quad (5.2)$$

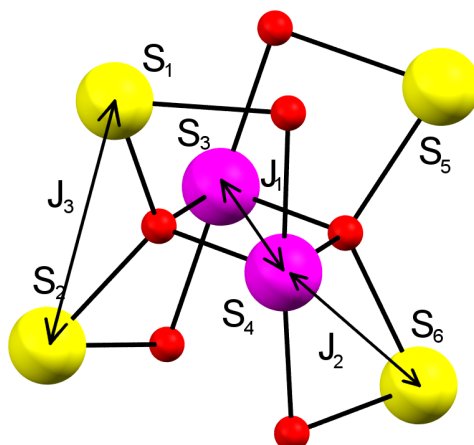
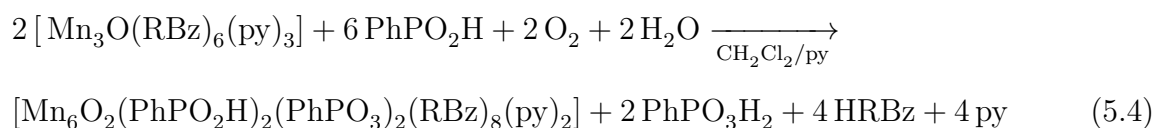
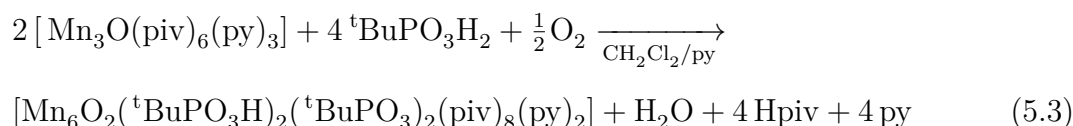


Figura 5.58: Esquema d'interaccions magnètiques dels compostos **45**. J_1 correspon a la interacció $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{III}}$, J_2 correspon a les interaccions $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$ i J_3 correspon a les interaccions $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{II}}$.

El millor ajust s'obté amb els paràmetres $J_1 = -27,0 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -11,9 \text{ cm}^{-1}$ i $J_3 = -8,8 \text{ cm}^{-1}$ amb g fixada a 1,99.

5.4 Compostos hexanuclears de Mn(III) derivats de lligands fosfinat i/o fosfonat

En aquest capítol es descriuen tres compostos hexanuclears de Mn(III) (**46**, **47** i **48**). Aquests compostos estan formats per dues entitats triangulars de manganès amb pont μ_3 -oxo central (derivats de compostos similars a **44**) enllaçats entre ells per quatre lligands fosfonat (**46**) o per dos lligands fosfonat i dos lligands fosfinat (**47** i **48**). A la bibliografia es coneixen dos compostos similars.^{16,17}



En el compost **46**, format d'acord amb l'equació 5.3, es parteix de l'àcid *tert*-butilfosfònic i a l'estructura trobem ponts fosfonat (en modes de coordinació [4.211] i [2.110]). En canvi, en els compostos **47** i **48**, formats d'acord amb l'equació 5.4, es parteix de l'àcid fenilfosfònic i durant la síntesi aquest s'oxida en part i forma el derivat fenilfosfonat que forma part de l'estructura. Així en aquests dos compostos tenim tant ponts fenilfosfonat com fenilfosfinat en modes de coordinació [4.211] i [2.11], respectivament.

5.4.1 $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{piv})_8(\text{}^t\text{BuPO}_3\text{H})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_2(\text{py})_2]$ (**46**)

Estudi estructural

Es tracta d'un compost hexanuclear de Mn(III) centrosimètric format per dues entitats trinuclears amb pont μ_3 -oxo unides per dos lligands *tert*-butilfosfonat en mode de coordinació [4.211] i dos lligands *tert*-butilhidrogenfosfonat en mode de coordinació [2.110]. A la

figura 5.59 es presenta l'estructura del complex i els paràmetres d'enllaç es recullen a la taula 5.33. Per major a claredat es presenta també el core del complex, figura 5.60.

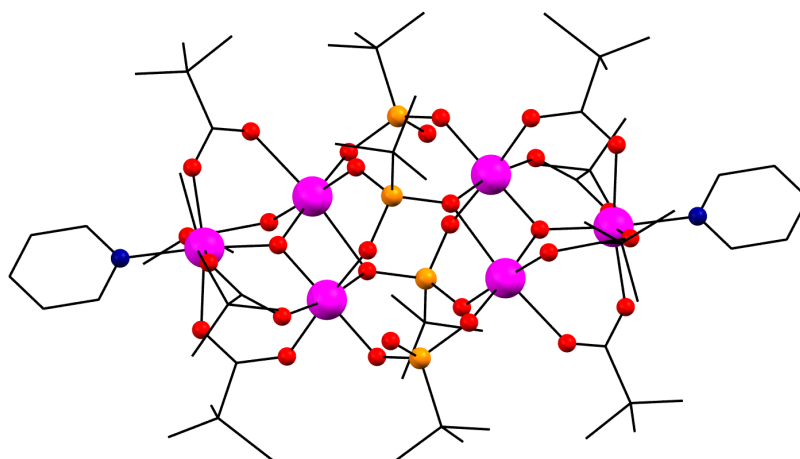


Figura 5.59: Representació estructural de **46**. Codi de colors: Mn, magenta; O, vermell; P, taronja i N, blau.

Les distàncies MnX-O1 són: 1,850, 1,917 i 1,907 Å per a Mn1, Mn2 i Mn3 respectivament. L'àtom de Mn1 també està enllaçat a un lligand piridina i a quatre àtoms d'oxigen de quatre lligands pivalat diferents que fan de pont entre els parells Mn1-Mn2 i Mn1-Mn3 en mode de coordinació [2.11] (*sin-sin*). Els àtoms Mn2 i Mn3 s'enllacen amb els seus relacionats per simetria (Mn2' i Mn3') a través de quatre lligands ${}^t\text{BuPO}_3^{2-}$ que presenten dos modes de coordinació diferents ([4.211] i [2.110]).

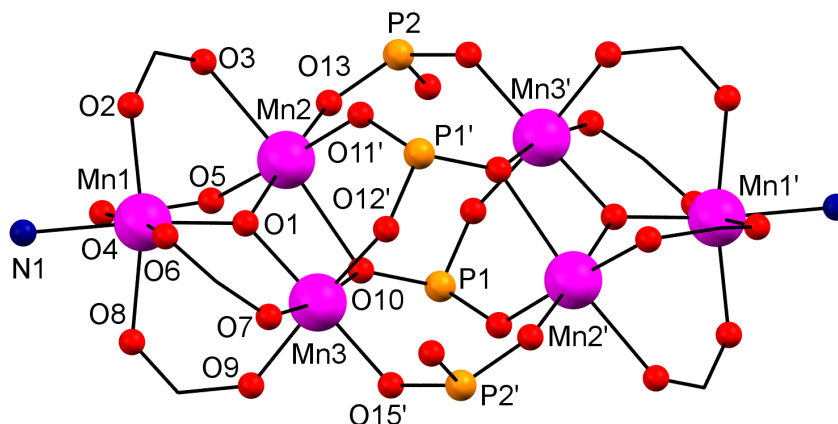


Figura 5.60: Representació estructural amb numeració dels àtoms del core hexanuclear de **46**.

El balanç de càrrega requereix que els metalls estiguin presents com a Mn(III) i l'elongació típica Jahn-Teller d'aquest estat d'oxidació s'observa als tres centres cristallogràficament independents. Els estats d'oxidació també s'han comprovat mitjançant BVS (taula 5.34).⁵

Taula 5.33: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per a **46**.

Mn1-O1	1,850	Mn1-O2	2,029	Mn1-O4	2,105
Mn1-O6	2,074	Mn1-O8	2,077	Mn1-N1	2,108
Mn2-O1	1,917	Mn2-O3	2,249	Mn2-O5	1,948
Mn2-O10	2,296	Mn2-O11'	1,884	Mn2-O13	1,909
Mn3-O1	1,907	Mn3-O7	2,215	Mn3-O9	1,952
Mn3-O10	2,225	Mn3-O12'	1,891	Mn3-O15'	1,934
N1-Mn1-O8	81,28	O8-Mn1-O6	90,57	O6-Mn1-O1	95,93
O1-Mn1-O2	97,68	O2-Mn1-O4	88,62	N1-Mn1-O4	82,36
N1-Mn1-O1	172,11	N1-Mn1-O6	89,00	N1-Mn1-O2	88,20
O8-Mn1-O1	92,49	O1-Mn1-O4	92,49	O6-Mn1-O2	92,73
O2-Mn1-O4	88,62	O4-Mn1-O8	86,54	O8-Mn1-O2	168,92
O6-Mn1-O4	171,21	O1-Mn2-O5	92,07	O1-Mn2-O10	76,96
O1-Mn2-O11'	91,97	O1-Mn2-O13	176,22	O1-Mn2-O3	92,95
O1-Mn2-O5	92,07	O1-Mn2-O5	92,07	O10-Mn2-O11'	89,46
O10-Mn2-O13	99,58	O10-Mn2-O3	169,89	O10-Mn2-O5	92,34
O11'-Mn2-O13	89,48	O11'-Mn2-O3	90,27	O11'-Mn2-O5	175,86
O13-Mn2-O3	90,53	O13-Mn2-O5	86,54	O15'-Mn3-O12'	90,47
O15'-Mn3-O10	97,70	O15'-Mn3-O1	175,74	O15'-Mn3-O9	84,77
O15'-Mn3-O7	89,69	O12'-Mn3-O10	89,96	O12'-Mn3-O1	92,14
O12'-Mn3-O9	174,38	O12'-Mn3-O7	86,30	O10-Mn3-O1	78,94
O10-Mn3-O9	93,62	O10-Mn3-O7	171,75	O1-Mn3-O9	92,79
O1-Mn3-O7	93,83	O9-Mn3-O7	90,68	Mn1-O1-Mn2	123,96
Mn1-O1-Mn3	123,84	Mn2-O1-Mn3	110,84	Mn2-O10-Mn3	88,24

codi de simetria ('): 2-x,1-y,1-z

Taula 5.34: Càlculs BVS per a **46**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3
BVS	2,87	3,11	3,16
Estat d'oxidació	3	3	3

Estudi magnètic

El compost **46** mostra un valor de $\chi_M T$ de $17,66 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K per unitat hexanuclear, proper al valor esperat per a sis ions $S = 2$ desacoblats amb $g = 2,0$ ($18,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). En refredar la mostra, $\chi_M T$ disminueix fins a un valor de $0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (figura 5.61).

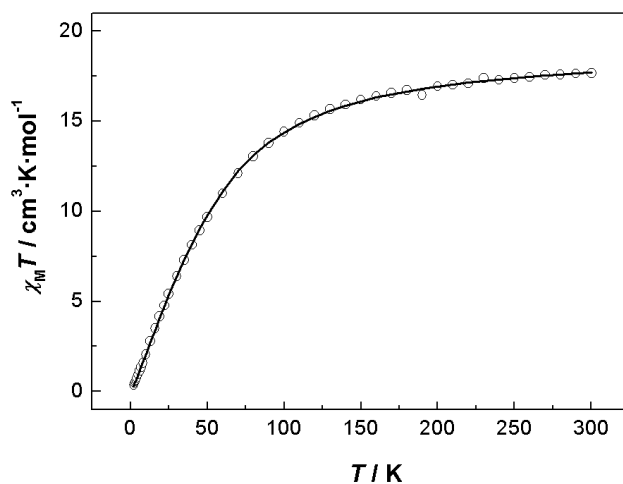


Figura 5.61: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **46**. La línia contínua mostra el millor ajust per al compost (veure text).

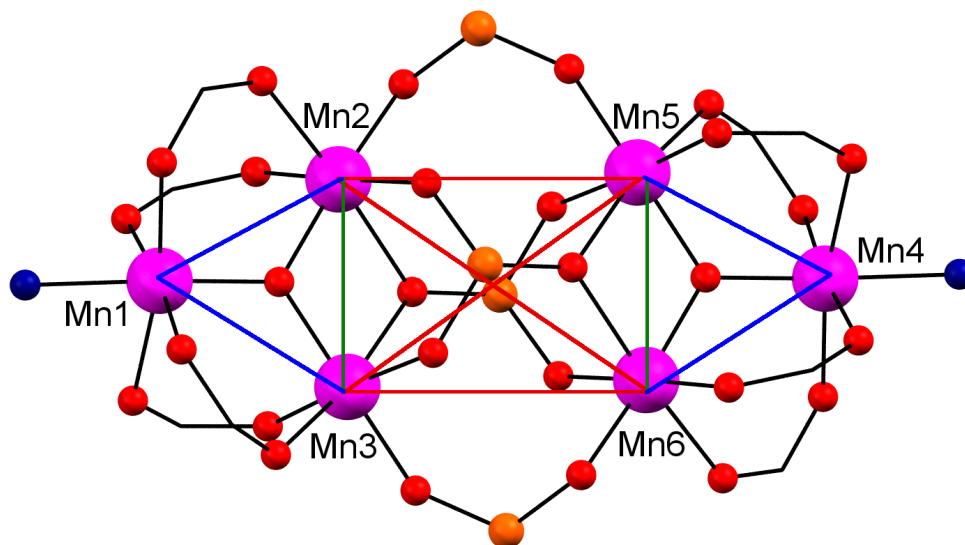


Figura 5.62: Esquema d'interaccions al complex **46**. Codi de colors: blau, J_1 ; verd, J_2 ; vermell, J_3 .

Tenint en compte la topologia del compost, podem comptar 10 camins de bescanvi (figura 5.62), agrupats en tres paràmetres diferents: J_1 , J_2 i J_3 , corresponents a: **1**) quatre interaccions a través del triple pont benzoat/benzoat/ μ_3 -O (per exemple entre Mn1... Mn2, **2**) dues interaccions a través del doble pont μ_3 -O i el fragment O-P-O de l'anió fosfonat (per exemple entre Mn2... Mn3) i **3**) quatre interaccions a través del quadruple pont fosfonat (per exemple entre Mn2... Mn5).

Com a conseqüència, l'ajust amb l'esquema indicat es va realitzar per mitjà del programa informàtic CLUMAG¹⁵ utilitzant el següent Hamiltonià:

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6) - J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_5\hat{S}_6) - J_3(\hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_2\hat{S}_6 + \hat{S}_3\hat{S}_6 + \hat{S}_3\hat{S}_5)$$

on la numeració dels spins segueix la numeració dels àtoms de manganès de la figura 5.62. El millor ajust s'obté amb els paràmetres $J_1 = -8,81 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 9,43 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -1,31 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 1,99$.

La constant d'acoblament J_3 és relativament petita ja que el principal camí de bescanvi és a través del grup O-P-O del lligand ${}^t\text{BuPO}_3^{2-}$ que dona acoblements febles.¹⁸⁻²⁴ En canvi els valors absoluts de J_1 i J_2 són elevats, respecte J_3 , ja que l'acoblament es dona a través

dels dobles ponts oxo/benzoat i oxo/fosfonat, respectivament. J_1 és antiferromagnètica degut a que els angles Mn-O-Mn són $\sim 124^\circ$ i en canvi, J_2 és ferromagnètica degut que els angles Mn-O-Mn són de mitjana inferiors a 100° .

5.4.2 $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(2\text{FBz})_8(\text{PhPO}_2\text{H})_2(\text{PhPO}_3)_2(\text{py})_2]$ (47)

Estudi estructural

Es tracta d'un compost hexanuclear de Mn(III) centrosimètric format per dues entitats trinuclears amb pont μ_3 -oxo unides per dos lligands fenilfosfonat en mode de coordinació [4.211] i dos lligands fenilfosfinat en mode de coordinació [2.11]. Com que les dues unitats cristal·logràficament independents tenen paràmetres similars, la descripció es restringirà a la unitat discreta amb el centres de coure Mn1-Mn3. A la figura 5.63 es presenta l'estructura del complex i els paràmetres d'enllaç es recullen a la taula 5.35. Per major claretat es presenta també el core del complex a la figura 5.64 i es descriurà només una de les dues entitats ja que són molt semblants i els paràmetres pràcticament no canvien.

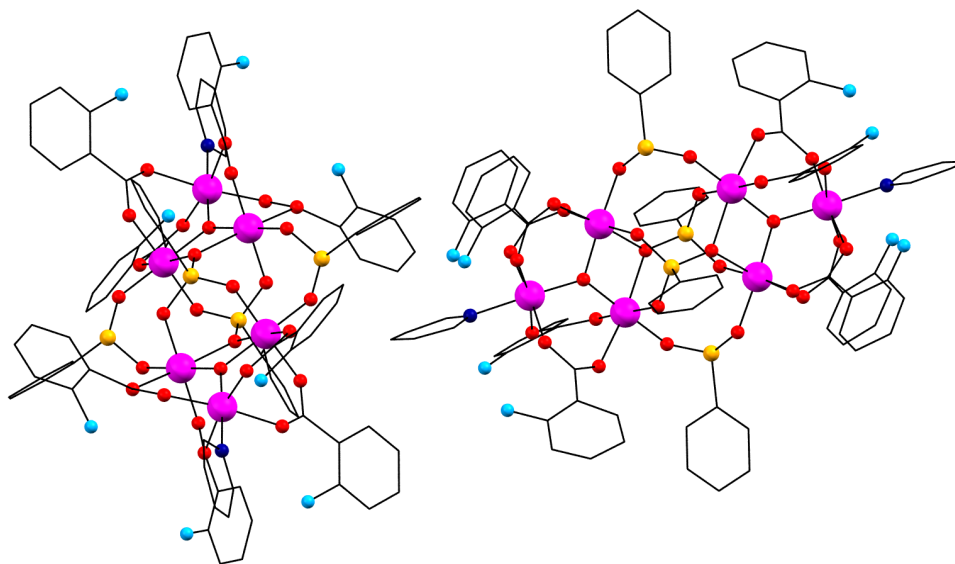


Figura 5.63: Representació estructural de **47**. Codi de colors: Mn, magenta; O, vermell; P, taronja i N, blau.

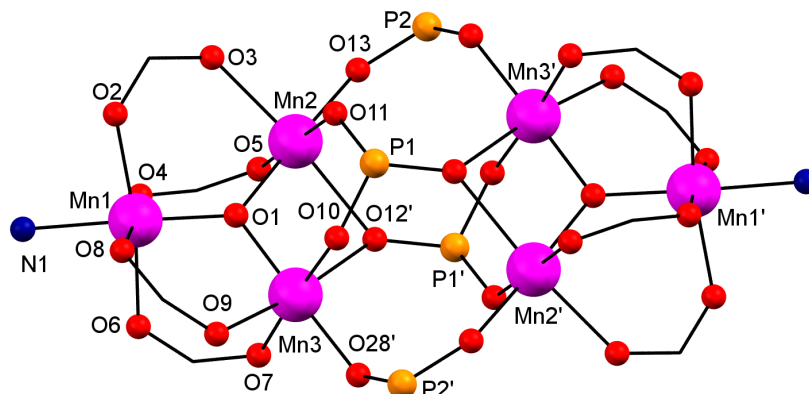


Figura 5.64: Representació estructural amb numeració dels àtoms del core hexanuclear dels complexos **47** i **48**.

Les distàncies MnX-O1 són: 1,862, 1,905 i 1,909 Å per a Mn1, Mn2 i Mn3 respectivament. L'àtom de Mn1 també està enllaçat a un lligand piridina i a quatre àtoms d'oxigen de quatre lligands 2FBz diferents que fan de pont entre els parells Mn1-Mn2 i Mn1-Mn3 en mode de coordinació [2.11] (*sin-sin*). Els àtoms Mn2 i Mn3 s'enllacen amb els seus relacionats per simetria (Mn2' i Mn3') a través de dos lligands PhPO_3^{2-} en mode de coordinació [4.211] i dos lligands PhHPO_2^- en mode de coordinació [2.11]. Els lligands PhHPO_2^- de partida s'han oxidat a PhPO_3^{2-} .

El balanç de càrrega requereix que els metalls estiguin presents com a Mn(III) i l'elongació típica Jahn-Teller d'aquest estat d'oxidació s'observa als tres centres cristalogràficament independents. L'estat d'oxidació dels àtoms de manganès s'ha comprovat per BVS⁵ (taula 5.36).

Taula 5.36: Càlculs BVS per a **50**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6
BVS	2,82	3,00	3,20	2,82	2,95	2,98
Estat d'oxidació	3	3	3	3	3	3

Estudi magnètic

El compost **47** mostra un valor de $\chi_M T$ de 16,36 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K per unitat hexanuclear, proper al valor esperat per a sis ions $S = 2$ desacoblats amb $g = 2,0$ (18,00

Taula 5.35: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per una de les unitats del complex **47**.

Mn1-O1	1,860(9)	Mn1-O2	2,053(12)	Mn1-O4	2,069(10)
Mn1-O6	2,187(11)	Mn1-O8	2,018(10)	Mn1-N1	2,096(14)
Mn2-O1	1,907(9)	Mn2-O3	1,964(9)	Mn2-O5	2,170(10)
Mn2-O11	1,927(7)	Mn2-O13	1,951(9)	Mn2-O12'	2,291(9)
Mn3-O1	1,909(9)	Mn3-O7	1,924(9)	Mn3-O9	2,204(9)
Mn3-O10	1,907(9)	Mn3-O28	1,896(9)	Mn3-O12'	2,251(9)
O1-Mn1-O2	91,0(4)	O1-Mn1-O4	97,1(4)	O1-Mn1-O6	91,9(4)
O1-Mn1-O8	93,5(4)	O1-Mn1-N1	177,3(5)	O2-Mn1-O4	94,1(4)
O2-Mn1-O6	82,1(4)	O2-Mn1-O8	173,7(4)	O2-Mn1-N1	89,3(5)
O4-Mn1-O6	170,3(4)	O4-Mn1-O8	89,8(4)	O4-Mn1-N1	85,7(5)
O6-Mn1-O8	93,3(4)	O6-Mn1-N1	85,4(5)	O8-Mn1-N1	86,1(5)
O1-Mn2-O3	91,3(4)	O1-Mn2-O5	97,1(4)	O1-Mn2-O11	92,2(4)
O1-Mn2-O13	172,8(4)	O1-Mn2-O12'	78,1(3)	O3-Mn2-O5	90,0(4)
O3-Mn2-O11	176,0(4)	O3-Mn2-O13	86,0(4)	O3-Mn2-O12'	89,5(4)
O5-Mn2-O11	91,5(3)	O5-Mn2-O13	89,6(4)	O5-Mn2-O12'	175,1(4)
O11-Mn2-O13	90,3(3)	O11-Mn2-O12'	89,4(3)	O12'-Mn2-O13	95,2(3)
O1-Mn3-O7	92,1(4)	O1-Mn3-O9	90,2(3)	O1-MN3-O10	91,9(4)
O1-Mn3-O28	178,4(4)	O1-Mn3-O12'	79,0(3)	O7-Mn3-O9	94,4(4)
O7-Mn3-O10	175,6(4)	O7-Mn3-O28	86,9(4)	O7-Mn3-O12'	90,6(4)
O9-Mn3-O10	87,3(4)	O9-Mn3-O28	91,0(4)	O9-Mn3-O12'	168,3(3)
O10-Mn3-O28	89,1(4)	O10-Mn3-O12'	88,5(4)	O12'-Mn3-O28	99,8(3)
Mn1-O1-Mn2	122,4(5)	Mn2-O1-Mn3	111,2(4)	Mn1-O1-Mn3	124,7(5)

codi de simetria ('): -x,2-y,1-z

$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). En refredar la mostra, $\chi_M T$ disminueix fins a un valor de $1,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (figura 5.65).

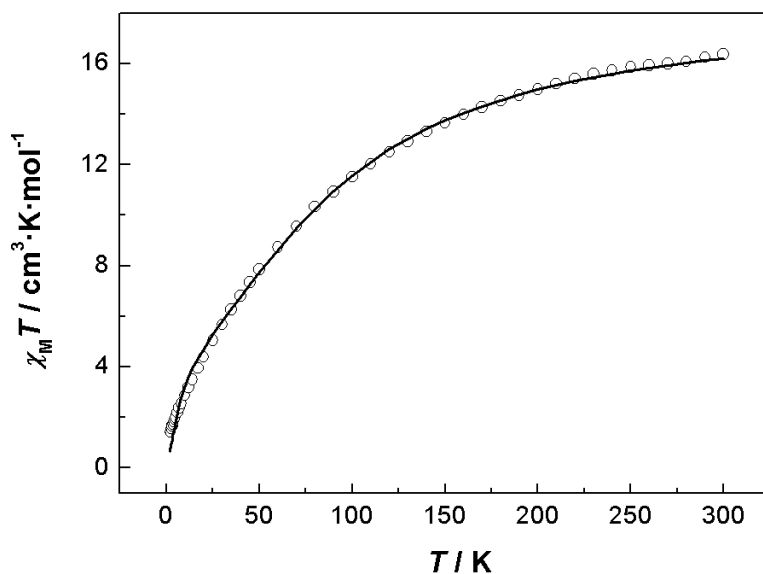


Figura 5.65: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **47**. La línia contínua mostra el millor ajust per al compost (veure text).

Al igual que al complex **46**, trobem el mateixos 10 camins de bescanvi (figura 5.62). Com a conseqüència, l'ajust de les dades magnètiques es fan mitjançant el programa informàtic CLUMAG¹⁵ utilitzant el Hamiltonià anterior (equació 5.5). El millor ajust s'obté amb els paràmetres $J_1 = -14,77 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 10,00 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -0,61 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 1,96$. Aquests paràmetres són semblants als trobats pel compost **46**.

5.4.3 $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(2\text{ClBz})_8(\text{PhPO}_2\text{H})_2(\text{PhPO}_3)_2(\text{py})_2]$ (**48**)

Estudi estructural

Es tracta d'un compost hexanuclear de Mn(III) centrosimètric format per dues entitats trinuclears amb pont μ_3 -oxo unides per dos lligands fenilfosfonat en mode de coordinació [4.211] i dos lligands fenilfosfinat en mode de coordinació [2.11]. Com que les dues unitats cristal·logràficament independents tenen paràmetres similars, la descripció es restringirà a la unitat discreta amb el centres de coure Mn1-Mn3. A la figura 5.66 es presenta l'estructura del complex i els paràmetres d'enllaç es recullen a la taula 5.37. Per a major claretat es presenta també el core del complex, figura 5.64.

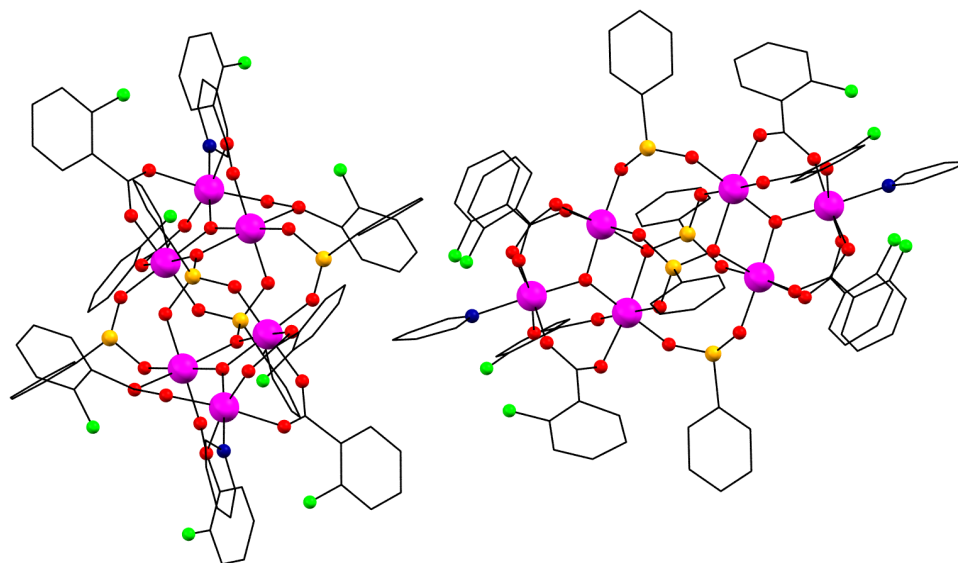


Figura 5.66: Representació estructural de **48**. Codi de colors: Mn, magenta; O, vermell; P, taronja i N, blau.

Les distàncies MnX-O1 són: 1,850, 1,917 i 1,907 Å per a Mn1, Mn2 i Mn3 respectivament. L'àtom de Mn1 està enllaçat també a un lligand piridina i a quatre àtoms d'oxigen de quatre lligands 2ClBz diferents que fan de pont entre els parells Mn1-Mn2 i Mn1-Mn3 en mode de coordinació 2.11 (*sin-sin*). Els àtoms Mn2 i Mn3 s'enllacen amb els seus relacionats per simetria (Mn2' i Mn3') a través de dos lligands PhPO_3^{2-} en mode de coordinació [4.211] i dos lligands PhHPO_2^- en mode de coordinació [2.11]. Els lligands PhHPO_2^- de partida s'han oxidat a PhPO_3^{2-} .

El balanç de càrrega requereix que els metalls estiguin presents com a Mn(III) i l'elongació típica Jahn-Teller d'aquest estat d'oxidació s'observa als tres centres cristal·logràficament independents. L'estat d'oxidació dels àtoms de manganès s'ha comprovat per BVS⁵ (taula 5.38).

Taula 5.38: Càlculs BVS per a **48**

Àtom	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6
BVS	2,87	3,11	3,16	2,87	3,11	3,16
Estat d'oxidació	3	3	3	3	3	3

Taula 5.37: Distàncies (Å) i angles (°) d'enllaç per una de les unitats del complex **48**.

Mn1-O1	1,862	Mn1-O2	2,052	Mn1-O4	2,069
Mn1-O6	2,187	Mn1-O8	2,017	Mn1-N1	2,095
Mn2-O1	1,905	Mn2-O3	1,969	Mn2-O5	2,170
Mn2-O11	1,925	Mn2-O12	2,288	Mn2-O13	1,952
Mn3-O1	1,909	Mn3-O7	1,928	Mn3-O9	2,203
Mn3-O10	1,910	Mn3-O12	2,251	Mn3-O28'	1,891
O1-Mn1-O2	90,94	O1-Mn1-O4	97,02	O1-Mn1-O6	92,04
O1-Mn1-O8	93,34	O1-Mn1-N1	177,24	O2-Mn1-O4	93,92
O2-Mn1-O6	82,09	O2-Mn1-O8	173,80	O2-Mn1-N1	89,41
O4-Mn1-O6	170,17	O4-Mn1-O8	90,01	O4-Mn1-N1	85,68
O6-Mn1-O8	93,26	O6-Mn1-N1	85,30	O8-Mn1-N1	86,10
O1-Mn2-O3	91,42	O1-Mn2-O5	97,18	O1-Mn2-O11	92,14
O1-Mn2-O12	78,09	O1-Mn2-O13	172,86	O3-Mn2-O5	90,15
O3-Mn2-O11	175,92	O3-Mn2-O12	89,59	O3-Mn2-O13	85,93
O5-Mn2-O11	91,39	O5-Mn2-O12	175,26	O5-Mn2-O13	89,46
O11-Mn3-O12	89,19	O11-Mn3-O13	90,31	O12-Mn3-O13	95,24
O1-Mn3-O7	92,18	O1-Mn3-O9	90,28	O1-MN3-O10	91,63
O1-Mn3-O12	78,96	O1-Mn3-O28'	178,37	O7-Mn3-O9	94,43
O7-Mn3-O10	175,78	O7-Mn3-O12	90,72	O7-Mn3-O28'	86,84
O9-Mn3-O10	87,36	O9-Mn3-O12	168,25	O9-Mn3-O28'	91,09
O10-Mn3-O12	88,23	O10-Mn3-O28'	89,31	O12-Mn3-O28'	99,74
Mn1-O1-Mn2	122,42	Mn2-O1-Mn3	111,25	Mn1-O1-Mn3	124,52

codi de simetria ('): -x,2-y,1-z

Estudi magnètic

El compost **48** mostra un valor de $\chi_M T$ de $16,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 300 K per unitat hexanuclear, proper al valor esperat per a sis ions $S = 2$ desacoblats amb $g = 2,0$ ($18,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). En refredar la mostra, $\chi_M T$ disminueix fins a un valor de $0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 2 K (figura 5.67).

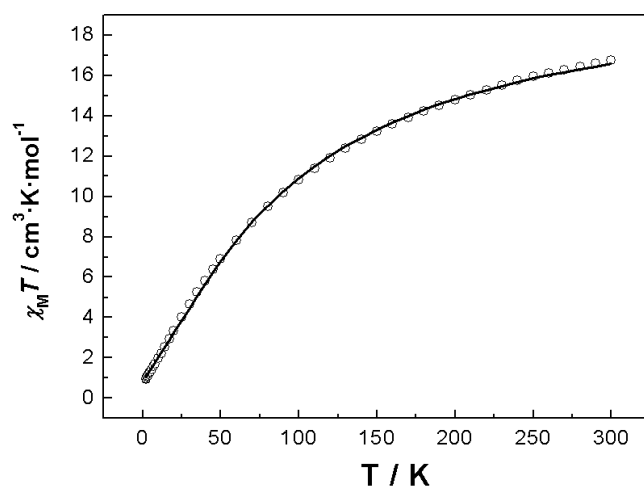


Figura 5.67: Gràfic $\chi_M T$ vs. T a l'interval de temperatures 2-300 K del complex **48**. La línia contínua mostra el millor ajust per al compost (veure text).

Al igual que als complexos **46** i **47** trobem el mateixos 10 camins de bescanvi (figura 5.62). Com a conseqüència, l'ajust de les dades magnètiques es fan mitjançant el programa informàtic CLUMAG¹⁵ utilitzant el Hamiltonià anterior (equació 5.5:

El millor ajust s'obté amb els paràmetres $J_1 = -18,49 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 9,52 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -1,33 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2,04$. Aquests paràmetres són semblants als trobats pels compostos **46** i **47**.

Bibliografía

- [1] J.-L. Du, S. J. Rettig, R. C. Thompson and J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 277–285.
- [2] J. Perez, L. Garcia, R. Carrascosa, E. Perez and J. Serrano, *Polyhedron*, 2008, **27**, 2487–2493.
- [3] M. Kessler, J. Pérez, M. Bueso, L. García, E. Pérez, J. Serrano and R. Carrascosa, *Acta Crystallogr. B.*, 2007, **63**, 869–878.
- [4] M. Santana, G. Garcia, A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. Garcia, L. Lezama and T. Rojo, *Chem-Eur. J.*, 2004, **10**, 1738–1746.
- [5] W. Liu and H. Thorp, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4102–4105.
- [6] M. Wang, C. Ma, H. Wen and C. Chen, *Dalton Trans.*, 2009, 994–1003.
- [7] R. John, M. Park, D. Moon, K. Lee, S. Hong, Y. Zou, C. Hong and M. Lah, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14142–14143.
- [8] Y. Zheng, W. Xue, W. Zhang, M. Tong and X. Chen, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6437–6443.
- [9] G. Kong, G. Harakas and B. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3502–3509.
- [10] D. Alexandropoulos, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromí, O. Roubeau, S. Teat, S. Perlepes, G. Christou and T. Stamatatos, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3962–3964.
- [11] E. Moushi, A. Masello, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou and A. Tasiopoulos, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4978–4985.
- [12] J. Liu, J. Leng, Z. Lin and M. Tong, *Chem-Asian J.*, 2011, **6**, 1007–1010.
- [13] A. R. Schake, J. B. Vincent, Q. Li, P. D. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1915–1923.
- [14] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2352–2360.
- [15] D. Gatteschi and L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 231–240.

-
- [16] E. Brechin, R. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P. Tasker and R. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2001, **113**, 2700–2703.
- [17] M. Shanmugam, M. Shanmugam, G. Chstanet, R. Sessoli, T. Mallah, W. Wernsdorfer and R. E. Winpenny, *J. Mat. Chem.*, 2006, **16**, 2576–2578.
- [18] M. Wang, C. Ma, D. Yuan, H. Wang, C. Chen and Q. Liu, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5580–5590.
- [19] V. Baskar, M. Shanmugam, E. Sañudo, M. Shanmugam, D. Collison, E. McInnes, Q. Wei and R. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2007, 37–39.
- [20] V. Chandrasekhar, T. Senapati, E. Sañudo and R. Clérac, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6192–6204.
- [21] F. Mautner, M. El Fallah, S. Speed and R. Vicente, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4070–4079.
- [22] V. Chandrasekhar, T. Senapati and R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 1640–1646.
- [23] V. Chandrasekhar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh and S. Verma, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1067–1073.
- [24] M. Wang, C. Ma, X.-Y. Li, C. Chen and Q. Liu, *J. Mol. Struct.*, 2009, **920**, 242–247.

6 | CONCLUSIONS

1. La reacció de cations de metalls de transició amb àcids organofosfònics amb grups R voluminosos i lligands bloquejadors és una estratègia eficaç per a l'obtenció de compostos moleculars metal·loorganofosfonats en dissolvents aquosos o alcohòlics i condicions suaus de síntesi.
2. La mateixa estratègia de síntesi és també eficaç quan s'utilitzen àcids organofosfínics i àcids organofosfòrics en lloc d'àcids organofosfònics.
3. S'han explorat diversos sistemes de coure(II)/manganès(II)-organofosfonat, coure(II)/manganès(II)-organofosfinat i coure(II)/manganès(II)-organofosfat des del punt de vista sintètic i de comportament magnètic. Aquest estudi ha permès posar en evidència la versatilitat dels lligands organofosfonats/organofosfinats/organofosfats tant des del punt de vista sintètic (diferents nuclearitats i modes de coordinació) com magnètic (acoblament tant ferromagnètic com antiferromagnètic).
4. Si es fa reaccionar $\text{Cu}(\text{MeO})_2$ amb àcid *tert*-butilfosfònic, una oxima i NaX ($\text{X} = \text{halur}$) s'obtenen compostos trinuclears de coure(II) en forma de triangle amb un pont $\mu_3\text{-OH}$ de fórmula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-X})(\text{}^t\text{BuPO}_3\text{H})(\text{oximat})_3] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (oximat = di(2-piridil)cetoximat o fenilpiridilcetoximat).
5. Si es fa reaccionar una sal de coure(II) amb bis(dimetilamino)-2-propanol, àcid R-fosfònic i hidròxid de sodi s'obtenen compostos hexanuclears en forma de gàvia amb pont central $\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\text{-}\mu_3$ de fórmula $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-RPO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\text{-}\mu_3)] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{X})_2$
6. Si es fan reaccionar nitrats de manganès(II) amb un lligand bloquejador i un àcid R-fosfínic o R-fosfat s'obtenen compostos dinuclears de manganès(II) amb doble pont fosfinat/fosfat, de fórmula $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{NO}_3)(\text{L2})]_2$ ($\text{L1} = \text{ligand bloquejador}$, $\text{L2} = \text{ligand fosfinat/fosfat}$).
7. Si es fa reaccionar nitrats de manganès(II) amb un lligand bloquejador, àcid *tert*-butilfosfònic i trietilamina s'obtenen compostos de valència mixta de manganès(II,III) de fórmula $[\text{Mn}_{15}(\text{L1})_2(\text{}^t\text{BuPO}_3)_{10}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OMe})_4(\text{MeO})_2]$.

8. I si es fa reaccionar un triangle de manganès(II,III) de fórmula $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{py})_3]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ o C_4H_9) amb àcid *tert*-butilfosfònic o àcid fenilfosfínic s'obtenen compostos hexanuclears de manganès(III), de fórmula $[\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{RCO}_2)_8(\text{L1})_2(\text{L2})_2(\text{py})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{L1} = \text{L2} = {}^t\text{BuPO}_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{L1} = \text{PhPO}_2\text{H}$, $\text{L2} = \text{PhPO}_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $\text{L1} = \text{PhPO}_2\text{H}$, $\text{L2} = \text{PhPO}_3$).
9. Des del punt de vista magnètic, s'ha comprovat que les constants d'acoblament a través dels lligands organofosfonats són moderades. Depenent del mode de coordinació les interaccions poden passar de ferromagnètiques a antiferromagnètiques. Quan el lligand organofosfonat fa de pont amb un únic àtom d'oxigen, si l'angle és inferior a 90° , l'acoblament és ferromagnètic. Quan fa de pont a través de la unitat O-P-O en forma *sin*-anti l'acoblament també és ferromagnètic, però si és anti-anti és antiferromagnètic.
10. En els compostos trinuclears de coure de fórmula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-X})({}^t\text{BuPO}_3\text{H}(\text{oximat})_3) \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$ s'ha relacionat la constant d'acoblament, J , amb la desviació del grup hidroxil respecte al pla mig dels àtoms de coure. Com més desplaçat es troba aquest més petita, en valor absolut, és la constant d'acoblament.
11. En els compostos dinuclears de manganès(II) amb doble pont fosfinat pot relacionar-se la constant d'acoblament amb la desviació promig dels àtoms de l'anell M-O-P-O-M-O-P-O. Com més gran és aquesta desviació més petita, en valor absolut, és la constant d'acoblament.
12. S'han sintetitzat i caracteritzat 47 nous compostos de coure i manganès amb les següents característiques:
 - (a) Diferent nuclearitat: 9 mononuclears, 11 dinuclears, 4 trinuclears, 3 tetranuclears, 11 hexanuclears, 5 pentadecanuclears i 4 monodimensionals.
 - (b) Lligands organofosfonats/organofosfinat/organofosfat diferents: 1 amb àcid metilfosfònic, 1 amb àcid etilfosfònic, 5 amb àcid fenilfosfònic, 17 amb àcid *tert*-butilfosfònic, 7 amb àcid fosfonoacètic, 3 amb àcid 3-fosfonopropiònic, 2 amb àcid fenilfosfínic, 3 amb àcid difenilfosfínic, 6 amb àcid bis(4-metoxifenil)fosfínic,

1 amb difenilfosfat. 1 d'aquests compostos no presenta lligands R-fosfonat, R-fosfinat o R-fosfat.

A | Appèndix

A.1 Tècniques experimentals

A.1.1 Anàlisis Elementals

Les anàlisis elementals C, H i N s'han realitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).

A.1.2 Espectres InfraRoig

Els espectres d'infraroig han estat realitzats en un espectrofotòmetre de Transformada de Fourier Nicolet Impact 400 en un interval de longituds d'ona de 4000 a 400 cm^{-1} . Les mostres van ser preparades seguint la tècnica habitual de pastilles de KBr preparades sota pressió.

A.1.3 Mesures Magnètiques

Les mesures de susceptibilitat magnètica de mostres policristal·lines s'han realitzat amb un susceptòmetre Quantum Design SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL de la Unitat de Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

Els espectres de ressonància paramagnètica electrònica de mostres policristal·lines en pols s'han enregistrat amb un espectròmetre automàtic Bruker 300E de la Unitat de Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

Les mesures magnètiques han estat realitzades per la Dra. Núria Clos de la Unitat de Mesures Magnètiques dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

A.1.4 Difracció de Raigs X sobre monocristall

En aquest apèndix es detalla el procediment experimental dut a terme en l'estudi mitjançant difracció de raigs X sobre monocristall dels compostos presentats en aquest treball. Els difractòmetres utilitzats són: Bruker-AXS SMART APEX CCD amb monocromador de grafit utilitzant radiació Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), amb ω -scans, Bruker-AXS APEX II CCD amb monocromador de grafit utilitzant radiació Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), *single-axis* HUBER a l'estació BM16 del *European Synchrotron Radiation Facility* a Grenoble-França,

Bruker APEX II CCD al Advanced Light Source beamline 11.3.1 del Lawrence National Laboratory, amb monocromador de silicó 111 ($\lambda = 0,7749 \text{ \AA}$) i amb un MAR345 amb detector image plate amb monocromador de grafit utilitzant radiació Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Resolució i refinament de les estructures cristal·lines

La resolució i refinament de les estructures cristal·lines dels compostos (**1-4**, **17**, **19-22**, **24**, **26**, **29**, **33**, **34**, **36**, **37** i **44-48**) es va dur a terme utilitzant el paquet de programes WinGX. Després de realitzar un anàlisi previ amb els programes E-STATISTICS i ASSIGN SPACEGROUP, les estructures van ser resoltes amb mètodes directes utilitzant el programa SHELXS-97. Per al refinament mitjançant anàlisi de F^2 per mínims quadrats de matriu completa es va utilitzar el programa SHELXL-97.

L'anàlisi de dades es va realitzar mitjançant el programa PLATON, mentre que per la visualització de les estructures es van utilitzar els programes ORTEP i Mercury.

Programa cristal·logràfic

Per la resolució i refinament de les estructures s'ha utilitzat el programa WinGX. Es tracta d'un sistema integrat de programes de domini públic per a la resolució i refinament de dades obtingudes mitjançant raigs X sobre monocristall. Proporciona una *interface* gràfica per utilitzar programes cristal·logràfics de forma fàcil, dins dels quals s'han utilitzat els següents:

WinGX¹

- Anàlisi previ: E-STATISTICS, ASSIGN SPACEGROUP.
- Resolució d'Estructures Cristal·lines: SHELXS-97.
- Refinament d'Estructures Cristal·lines: SHELXL-97.
- Visualització: SXGRAPH.
- Anàlisi: PLATON.

ANÀLISI PREVI

E-STATISTICS

Programa integrat al sistema WinGX que realitza una interpretació de Wilson i calcul els factors d'estructura normalitzats i les estadístiques de distribució d'aquests, el que permet detectar la presència de centres d'inversió.

ASSIGN SPACEGROUP

Programa integrat al sistema WinGX que compara les reflexions equivalents del fitxer .hkl per totes les possibles simetries de Laue, proporciona una llista completa d'extincions sistemàtiques i suggereix un grup espacial.

RESOLUCIÓ D'ESTRUCTURES CRISTAL·LINES

SHELXS²

SHELXS està principalment dissenyat per a la solució d'estructures petites (1-200 àtoms únics) de monocristalls a nivell de resolució atòmica. SHELXS és general i eficient per a tots els grups espacials, i no hi ha límits arbitraris a la magnitud dels problemes, a excepció de la memòria total disponible del programa.

REFINAMENT D'ESTRUCTURES CRISTAL·LINES

SHELXL97²

Programa integrat al paquet cristal·logràfic SHELX97 que permet el refinament d'estructures cristal·lines de molècules petites, determinades a partir de raigs X sobre monocristall. El refinament es realitza mitjançant sumes convencionals de factors d'estructura, en cicles successius, sent possible introduir les condicions i paràmetres a refinar en cada cas.

VISUALITZACIÓ

SXGRAPH

Programa integrat al sistema WinGX que, a partir de fitxers de posició atòmica (.ins o .res), representa les solucions donades pels programes de resolució i refinament d'estructures cristal·lines a partir de difracció de raigs X sobre monocristall, de manera que permet assignar els pics de densitat electrònica a àtoms directament sobre la *interface* gràfica, així com introduir diferents condicions per al seu posterior refinament.

Mercury³

Programa interactiu que permet la visualització d'estructures en 3D, explorar l'empaquetament del cristall i fer l'anàlisi estadístic de dades de la CSD (Cambridge Structural Database). Mercury proporciona una àmplia gamma d'opcions per ajudar a la investigació i anàlisi d'estructures cristal·lines. Es poden generar diagrames d'empaquetament, definir i visualitzar els plans de Miller, i orientar l'empaquetament en qualsevol direcció. També es poden construir i explorar xarxes de contactes intermoleculars per obtenir coneixement de les estructures i identificar les interaccions clau que porten a l'empaquetament cristal·lí.

ANÀLISI

PLATON⁴

Eina multifuncional complementaria del paquet de programes cristal·logràfics SHELX97 que permet, entre altres coses, el càlcul automàtic de tot tipus de dades cristal·logràfiques i geomètriques d'interès (distàncies i angles d'enllaç, angles de torsió, distàncies entre àtoms en una esfera de radi donat, equacions de plans i línies i angles entre ells, geometria d'enllaços d'hidrogen i interaccions π , ...) a partir de diversos tipus d'arxius de posicions atòmiques (CIF, FDAT, PDB, SHELX). A més a més, engloba una *interface* gràfica (SYSTEM S) per la utilització senzilla de programes de representació gràfica d'estructures (PLUTON) i validació de fitxers de format CIF (CIFCHECK).

A.2 Dades cristal·logràfiques

Taula A.1: Dades cristal·logràfiques dels compostos 1, 2, 3 i 4

Complex	1	2	3	4
Fórmula empírica	$C_{24}H_{22}CuN_8O_6P_2$	$C_{14}H_{26}Br_2CuN_4O_6P_2$	$C_{24}H_{35}MnN_3O_7P_2$	$C_{12}H_{20}CoO_8P_2$
Per molecular	643,98	631,68	594,43	413,15
Sistema cristal·lí	monoclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Grup espacial	P21/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P21/c
a/Å	10,578(6)	7,4195(13)	9,873(7)	14,249(7)
b/Å	8,596(3)	8,885(2)	11,754(6)	5,066(2)
c/Å	16,229(8)	9,578(2)	12,530(6)	11,908(7)
$\alpha/^\circ$	90	80,83(3)	88,13(3)	90
$\beta/^\circ$	102,01(3)	76,23(2)	85,92(3)	90,81(3)
$\gamma/^\circ$	90	76,14(2)	87,03(3)	90
V/Å ³	1443,4(12)	591,9(2)	1447,8(14)	859,5(7)
Z	2	1	2	2
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,482	1,772	1,357	1,596
μ/mm^{-1}	0,920	4,469	0,611	1,219
mida crist.	0,24×0,17×0,15	0,20×0,12×0,10	0,21×0,13×0,10	0,22×0,21×0,12
$\theta_{max}/^\circ$	28,6	26,3	32,5	32,3
Reflexes recollits	10394	4688	16524	7575
R(int)	0,042	0,019	0,051	0,070
Dades	3169	2351	8891	2332
Params	188	136	334	112
$R^a [I > 2\sigma(I)]$	0,0436	0,0251	0,0554	0,0647
$R^2_{\omega^b}$	0,1108	0,0608	0,2208	0,2020
Residuals/e Å ⁻³	0,76/-0,42	0,40/-0,38	0,58/-0,26	0,81/-1,04

$$^a R(F_0) = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|; \quad ^b R_{\omega}(F_0)^2 = \{ \sum [\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)^2] / \sum [\omega((F_0)^4)] \}^{1/2}$$

Taula A.2: Dades cristal·logràfiques dels compostos **5**, **6**, **7** i **8**

Complex	5	6	7	8
Fórmula empírica	$C_{30}H_{44}CuN_4O_{12}P_2$	$C_{17}H_{27}Cu_2N_4O_{13}P$	$C_{40}H_{62}Cu_4N_4O_{18}P_4$	$C_{48}H_{60}NaCu_6N_{10}O_{27}P_3$
Per molecular	778,18	653,25	1265,02	1706,23
Sistema cristal·lí	monoclínic	triclínic	triclínic	triclínic
Grup espacial	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a/Å	20,484(3)	8,161(2)	10,990(2)	15,074(3)
b/Å	9,104(2)	10,797(2)	11,661(2)	19,740(3)
c/Å	21,007(3)	15,335(3)	11,865(2)	26,687(4)
$\alpha/^\circ$	90	105,34(3)	64,50(3)	102,20(2)
$\beta/^\circ$	112,21(2)	93,90(3)	70,70(3)	90,42(2)
$\gamma/^\circ$	90	107,15(3)	73,21(3)	112,38(3)
V/Å ³	3626,9(12)	1229,4(6)	1276,0(5)	7143(3)
Z	4	2	1	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,425	1,726	1,649	1,587
μ/mm^{-1}	0,754	1,868	1,844	1,909
mida crist.	$0,28 \times 0,22 \times 0,17$	$0,30 \times 0,23 \times 0,15$	$0,35 \times 0,27 \times 0,20$	$0,32 \times 0,24 \times 0,15$
$\theta_{max}/^\circ$	26,27	26,26	26,33	25,30
Reflexes recollits	9940	9607	9777	48936
R(int)	0,0303	0,0244	0,0344	0,0578
Dades	3638	4849	5066	25151
Params	246	338	323	1762
$R^a [I > 2\sigma(I)]$	0,0333	0,0353	0,0657	0,0905
R^2, ω^b	0,0845	0,1114	0,1908	0,2413
Residuals/e Å ⁻³	0,484/-0,303	0,775/-0,503	1,931/-1,178	1,540/-0,645
$^a R(F_0) = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 $; $^b R\omega(F_0)^2 = \{ \Sigma [\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)] / \Sigma [\omega((F_0)^4)] \}^{1/2}$				

Taula A.3: Dades cristal·logràfiques dels compostos **9**, **10**, **11** i **12**

Complex	9	10	11	12
Fórmula empírica	$C_{26}H_{28}CuN_4O_{14}P_2$	$C_{28}H_{30}Cu_2N_4O_{14}P_2$	$C_{24}H_{22}Cu_2N_4O_{10}P_2$	$C_{52}H_{64}Cu_4N_{10}O_{22}P_2$
Per molecular	746,01	835,58	715,48	1497,27
Sistema cristal·lí	triclínic	monoclínic	triclínic	triclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/Å	7,6672(14)	18,3839(16)	8,027(4)	11,7491(12)
b/Å	10,2227(2)	14,7753(13)	9,022(3)	12,2189(14)
c/Å	10,364(2)	15,0813(13)	10,563(3)	12,365(2)
$\alpha/^\circ$	102,80(2)	90	104,39(2)	105,42(2)
$\beta/^\circ$	98,04(2)	127,501(2)	111,70(2)	114,91(3)
$\gamma/^\circ$	106,05(3)	90	101,10(3)	96,50(2)
V/Å ³	743,8(3)	3249,9(5)	653,2(5)	1499,7(6)
Z	1	4	1	1
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,666	1,708	1,819	1,658
μ/mm^{-1}	0,921	1,874	2,014	1,540
Reflexes mesurats	5504	17450	2458	11672
Reflexions úniques	2989	4917	2458	6061
R(int)	0,0218	0,0391	—	0,0204
Params/restriccions	226/4	232/2	193/55	464/6
R1[$I > 2\sigma(I)$]	0,0555	0,0308	0,0499	0,0340
wR2[$I > 2\sigma(I)$]	0,1436	0,0868	0,1373	0,0813
R1 (total)	0,0689	0,0364	0,0499	0,0365
wR2 (total)	0,1947	0,0903	0,1373	0,0834
S (total)	0,945	1,037	1,212	1,086
$R1(F_0) = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o ; \quad wR2(F_0)^2 = \{ \Sigma [\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)^2] / \Sigma [\omega((F_0)^4)] \}^{1/2}$				

Taula A.4: Dades cristal·logràfiques dels compostos 13, 14 i 15

Complex	13	14	15
Fórmula empírica	$C_{52}H_{64}Cl_2Cu_4N_8O_{24}P_2$	$C_{14}H_{21}CuN_2O_8P$	$C_{17}H_{20}CuN_3O_8P$
Per molecular	1572,11	439,85	488,88
Sistema cristal·lí	triclínic	monoclínic	monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a/Å	11,9030(12)	13,3750(14)	11,0423(12)
b/Å	12,2815(13)	6,8405(11)	14,2871(15)
c/Å	12,3416(13)	18,781(2)	12,9194(13)
$\alpha/^\circ$	70,464(13)	90	90
$\beta/^\circ$	63,584(14)	95,803(15)	108,454(15)
$\gamma/^\circ$	88,860(14)	90	90
V/Å ³	1504,9(3)	1709,5(4)	1933,4(5)
Z	1	4	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,735	1,709	1,680
μ/mm^{-1}	1,626	1,419	1,265
Reflexes mesurats	12036	12602	15212
Reflexions úniques	6066	3297	3945
R(int)	0,0305	0,0283	0,0240
Params/restriccions	474/61	258/7	292/7
R1[$I > 2\sigma(I)$]	0,0568	0,0417	0,0291
wR2[$I > 2\sigma(I)$]	0,1323	0,1000	0,0725
R1(total)	0,0650	0,0427	0,0301
wR2(total)	0,1370	0,1007	0,0732
S(total)	1,178	1,164	1,100
R1(F ₀) = $\Sigma F_0 - F_c /\Sigma F_0 $; wR2(F ₀) ² = $\{\Sigma[\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)]/\Sigma[\omega((F_0)^4)]\}^{1/2}$			

Taula A.5: Dades cristal·logràfiques dels compostos **16**, **17** i **18**

Complex	16	17	18
Fórmula empírica	$C_{28}H_{33}CuN_4O_{14}P_2$	$C_{26}H_{26}Cu_2N_4O_{12}P_2$	$C_{17}H_{21}CuN_2O_7P$
Per molecular	1572,11	439,85	488,88
Sistema cristal·lí	triclínic	monoclínic	monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a/Å	11,9030(12)	13,3750(14)	11,0423(12)
b/Å	12,2815(13)	6,8405(11)	14,2871(15)
c/Å	12,3416(13)	18,781(2)	12,9194(13)
$\alpha/^\circ$	70,464(13)	90	90
$\beta/^\circ$	63,584(14)	95,803(15)	108,454(15)
$\gamma/^\circ$	88,860(14)	90	90
V/Å ³	1504,9(3)	1709,5(4)	1933,4(5)
Z	1	4	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,735	1,709	1,680
μ/mm^{-1}	1,626	1,419	1,265
Reflexes mesurats	12036	12602	15212
Reflexions úniques	6066	3297	3945
R(int)	0,0305	0,0283	0,0240
Params./ restriccions	474/61	258/7	292/7
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0568	0,0417	0,0291
wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1323	0,1000	0,0725
R1 (total)	0,0650	0,0427	0,0301
wR2 (total)	0,1370	0,1007	0,0732
S (total)	1,178	1,164	1,100
$R1(F_0) = \Sigma F_0 - F_c / \Sigma F_0 ; \quad wR2(F_0)^2 = \{ \Sigma [\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)^2] / \Sigma [\omega((F_0)^4)] \}^{1/2}$			

Taula A.6: Dades cristal·logràfiques dels compostos **19**, **20**, **21** i **22**

	19	20	21	22
Complex				
Fórmula empírica	$C_{37}H_{43}ClCu_3N_9O_{11}P$	$C_{37}H_{43}BrCu_3N_9O_{11}P$	$C_{42,5}H_{45}BrCu_3N_6O_{9,5}P$	$C_{36,5}H_{31}Cl_2Cu_3N_6O_5$
Per molecular	1046,84	1091,30	1093,36	895,22
Sistema cristal·lí	triclínic	triclínic	monoclínic	monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$C2/c$
a/Å	12,4303(4)	12,302(3)	34,556(13)	28,805(11)
b/Å	13,4622(5)	13,355(3)	12,953(5)	10,739(4)
c/Å	15,7280(8)	15,779(5)	23,542(4)	27,103(6)
$\alpha/^\circ$	108,861(3)	109,133(4)	90	90
$\beta/^\circ$	96,972(3)	95,518(4)	104,03(2)	109,63(2)
$\gamma/^\circ$	113,633(2)	113,774(3)	90	90
V/Å ³	2184,01(18)	2161,8(10)	10223(6)	7897(5)
Z	2	2	2	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,580	1,661	1,413	1,501
μ/mm^{-1}	1,613	2,492	2,104	1,784
Reflexes mesurats	8592	8171	13338	24850
Reflexions úniques	6069	5744	8654	7754
R(int)	0,0435	0,0647	0,0534	0,056
Params	627	614	623	476
R ₁ /wR ₂ (total)	0,0544/0,1532	0,0739/0,2073	0,0585/0,1866	0,1181/0,3069
Residual extrema (e/Å ³)	1,68/-0,70	1,75/-1,58	0,94/-0,57	1,08/-1,25
R1(F ₀) = $\Sigma F_0 - F_c /\Sigma F_0 $; wR2(F ₀) ² = $\{\Sigma[\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)]/\Sigma[\omega((F_0)^4)]\}^{1/2}$				

Taula A.7: Dades cristal·logràfiques dels compostos **23**, **24**, **25** i **26**

Complex	23	24	25	26
Fórmula empírica	$C_{33}H_{63}Cu_6N_7O_{15}P_2$	$C_{25}H_{71}Cu_6N_7O_{19}P_2$	$C_{33}H_{72}Cl_2Cu_6N_6O_{25}P_2$	$C_{23}H_{63}Cl_2Cu_6N_6O_{25}P_2$
Per molecular	746,01	835,58	715,48	1497,27
Sistema cristal·lí	triclínic	monoclínic	triclínic	triclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/Å	7,6672(14)	18,3839(16)	8,027(4)	11,7491(12)
b/Å	10,227(2)	14,7753(13)	9,022(3)	12,2189(14)
c/Å	10,364(2)	15,0813(13)	10,563(3)	12,365(2)
$\alpha/^\circ$	102,80(2)	90	104,39(2)	105,42(2)
$\beta/^\circ$	98,04(2)	127,501(2)	111,70(2)	114,91(3)
$\gamma/^\circ$	106,05(3)	90	101,10(3)	96,50(2)
V/Å ³	743,8(3)	3249,9(5)	653,2(5)	1499,7(6)
Z	1	4	1	1
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,666	1,708	1,819	1,658
μ/mm^{-1}	0,921	1,874	2,014	1,540
Reflexes mesurats	5504	17450	2458	11672
Reflexions úniques	2989	4917	2458	6061
R(int)	0,0218	0,0391	—	0,0204
Params/restriccions	226/4	232/2	193/55	464/6
R1[$I > 2\sigma(I)$]	0,0555	0,0308	0,0499	0,0340
wR2[$I > 2\sigma(I)$]	0,1436	0,0868	0,1373	0,0813
R1(total)	0,0689	0,0364	0,0499	0,0365
wR2(total)	0,1947	0,0903	0,1373	0,0834
S(total)	0,945	1,037	1,212	1,086
$R1(F_0) = \frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 } \quad wR2(F_0)^2 = \frac{\{\sum [\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)]^2\}}{\sum [\omega((F_0)^4)]}^{1/2}$				

Taula A.8: Dades cristal·logràfiques dels compostos **27**, **28** i **29**

Complex	27	28	29
Fórmula empírica	$C_{29}H_{72}Cl_2Cu_6N_6O_{19}P_2$	$C_{33}H_{69}Cu_6N_{12}O_{18}P_2$	$C_{30}H_{64}Cl_2Cu_5N_{10}O_{26}P_2$
Per molecular	1572,11	439,85	1431,45
Sistema cristal·lí	triclínic	monoclímic	monoclímic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a/Å	11,9030(12)	13,3750(14)	11,0423(12)
b/Å	12,2815(13)	6,8405(11)	14,2871(15)
c/Å	12,3416(13)	18,781(2)	12,9194(13)
$\alpha/^\circ$	70,464(13)	90	90
$\beta/^\circ$	63,584(14)	95,803(15)	108,454(15)
$\gamma/^\circ$	88,860(14)	90	90
V/Å ³	1504,9(3)	1709,5(4)	1933,4(5)
Z	1	4	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,735	1,709	1,680
μ/mm^{-1}	1,626	1,419	1,265
Reflexes mesurats	12036	12602	15212
Reflexions úniques	6066	3297	3945
R(int)	0,0305	0,0283	0,0240
Parans/restriccions	474/61	258/7	292/7
R1[$I > 2\sigma(I)$]	0,0568	0,0417	0,0291
wR2[$I > 2\sigma(I)$]	0,1323	0,1000	0,0725
R1(total)	0,0650	0,0427	0,0301
wR2(total)	0,1370	0,1007	0,0732
S(total)	1,178	1,164	1,100
R1(F_0) = $\Sigma F_0 - F_c /\Sigma F_0 $; wR2(F_0) ² = $\{\Sigma[\omega((F_0)^2 - (F_c)^2)]/\Sigma[\omega((F_0)^4)]\}^{1/2}$			

Taula A.9: Dades cristal·logràfiques dels compostos **30**, **31** i **32**

	30	31	32
Complex			
Fórmula empríica	$C_{48}H_{44}Mn_2N_6O_{14}P_2$	$C_{56}H_{52}Mn_2N_6O_{14}P_2$	$C_{52}H_{52}Mn_2N_6O_{14}P_2$
Per molecular	1100,71	1488,46	1156,82
Sistema cristal·li	triclinic	triclinic	triclinic
Grup espacial	P1	P1	P1
a/Å	9,7268(11)	11,962(12)	11,2001(13)
b/Å	11,8967(14)	12,1911(14)	11,7760(12)
c/Å	12,1532(14)	13,021(2)	12,2619(14)
$\alpha/^\circ$	64,45(2)	67,54(2)	64,690(13)
$\beta/^\circ$	80,75(2)	86,52(2)	76,37(2)
$\gamma/^\circ$	74,43(2)	65,261(13)	62,839(14)
V/Å ³	1220,6(3)	1577,9(5)	1299,1(3)
Z	1	1	1
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,497	1,566	1,479
μ/mm^{-1}	0,656	0,858	0,621
Mesura crist./mm	0,36×0,29×0,13	0,34×0,27×0,18	0,45×0,25×0,22
Rang $\theta/^\circ$	1,86-26,37	1,70-26,37	1,84-26,35
Reflexions recollides	8702	12660	10388
Reflexions independents/ R(int)	4920/0,0237	6358/0,0194	5248/0,0224
Params.	327	399	347
GOF a F ²	1,086	1,063	1,118
R ₁ /wR ₂ (total)	0,0434/0,1113	0,0307/0,0821	0,0405/0,0994
Residual extrema (e/Å ³)	0,542/-0,291	0,382/-0,333	0,612/-0,293

Taula A.10: Dades cristal·logràfiques dels compostos **33**, **34** i **35**

Complex	33	34	35
Fórmula empírica	$C_{48}H_{44}Mn_2N_6O_{10}P_2$	$C_{50}H_{40}Mn_2N_6O_{10}P_2$	$C_{57}H_{56}Mn_2N_6O_{15}P_2$
Per molecular	1036,71	1056,70	1236,90
T/K	100(2)	293(2)	100(2)
Sistema cristal·lí	triclínic	monoclínic	monoclínic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2/c$
a/Å	11,2638(12)	12,595(4)	15,2770(11)
b/Å	11,9899(12)	12,158(3)	18,3852(14)
c/Å	17,3669(14)	18,009(5)	20,861(2)
$\alpha/^\circ$	82,279(7)	90	90
$\beta/^\circ$	87,837(8)	119,956(19)	105,995(7)
$\gamma/^\circ$	83,956(8)	90	90
V/Å ³	2310,6(4)	2389,3(12)	5632,4(8)
Z	2	2	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,490	1,469	1,459
μ/mm^{-1}	0,682	0,661	0,579
Mesura crist./mm	$0,38 \times 0,30 \times 0,21$	$0,21 \times 0,14 \times 0,11$	$0,38 \times 0,32 \times 0,24$
θ màxima/ $^\circ$	26,34	30,55	26,37
Reflexions recollides	17744	6400	21577
Reflexions independents/ R(int)	9058/0,0433	6400/0,0481	5730/0,0293
Params.	617	318	385
GOF a F ²	1,316	1,106	1,302
R ₁ /wR ₂ (total)	0,0900/0,1736	0,0658/0,1950	0,0546/0,1162
Residual extrema (e/Å ³)	0,782/-0,676	1,186/-0,685	0,600/-0,365

Taula A.11: Dades cristal·logràfiques dels compostos **36**, **37** i **38**

Complex	36	37	38
Fórmula empírica	$C_{48}H_{44}Mn_2N_6O_{14}P_2$	$C_{68}H_{68}Mn_2N_{10}O_{18}P_2$	$C_{112}H_{113}Mn_4O_{32,50}P_8$
Per molecular	1100,72	1458,15	2446,55
T/K	293(2)	293(2)	100(2)
Sistema cristal·lí	monoclinic	monoclinic	triclinic
Grup espacial	P21/n	P21	P $\bar{1}$
a/Å	11,237(4)	12,544(8)	12,2919(12)
b/Å	11,527(3)	24,043(12)	15,6102(13)
c/Å	19,061(6)	12,838(6)	17,8941(15)
$\alpha/^\circ$	90	90	111,073(14)
$\beta/^\circ$	90,29(2)	107,83(3)	95,050(12)
$\gamma/^\circ$	90	90	112,847(14)
V/Å ³	2468,9(13)	3686(4)	2847,2(7)
Z	2	2	1
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,481	1,331	1,427
μ/mm^{-1}	0,649	0,459	0,624
Mesura crist./mm	0,2 × 0,1 × 0,1	0,21 × 0,12 × 0,11	0,40 × 0,28 × 0,22
θ màxima/°	30,72	24,0	26,37
Reflexions recollides	19910	17988	22766
Reflexions independents / R(int)	6041/0,0333	9797/0,0670	11449/0,0220
Params.	326	1013	720
GOF a F ²	1,177	1,072	1,081
R ₁ /wR ₂ (total)	0,0692/0,1773	0,461/0,1182	0,0410/0,1031
Residual extrema (e/Å ³)	0,470/-0,818	0,510/-0,380	0,572/-0,293

Taula A.12: Dades cristal·logràfiques dels compostos **39**, **40** i **41**

	39	40	41
Complex			
Fórmula empírica	$C_{76}H_{156}Mn_{15}N_4O_{50}P_{50}$	$C_{88}H_{116}Mn_{15}N_6O_{48}P_{10}$	$C_{84,5}H_{171}Mn_{15}N_4O_{49}P_{10}$
Per molecular	3059,85	2919,48	3161,07
T/K	293	110(2)	100
Sistema cristal·lí	triclinic	trigonal	triclinic
Grup espacial	$P\bar{1}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
a/Å	14,2754(6)	48,3971(15)	15,4396(13)
b/Å	14,9241(5)	48,3971(15)	19,3458(14)
c/Å	15,9373(6)	14,7815(11)	24,251(2)
$\alpha/^\circ$	65,203(2)	90	92,225(12)
$\beta/^\circ$	86,685(2)	90	105,208(14)
$\gamma/^\circ$	79,802(3)	120	107,142(14)
V/Å ³	3033,1(2)	29984(3)	6626,2(12)
Z	1	9	1
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,675	1,455	1,590
μ/mm^{-1}	1,717	1,559	1,574
Mesura crist./mm	$0,37 \times 0,32 \times 0,18$	$0,32 \times 0,28 \times 0,16$	$0,38 \times 0,28 \times 0,15$
θ màxima/ $^\circ$	27,00	25,00	26,50
Reflexions recollides	13126	12046	53306
R(int)	0,0460	0,0369	0,106
Dades	12784	11981	26655
Params.	723	655	1342
$R^a [I > 2\sigma(I)]$	0,0453	0,0435	0,1455
$R^2_{\omega^b}$	0,1412	0,1373	0,3111
Residuals/e Å ⁻³	0,980/-0,693	0,776/-0,535	1,83/-1,01

Taula A.13: Dades cristal·logràfiques dels compostos **42** i **43**

Complex	42	43
Fórmula empírica	$C_{71,7}H_{130,1}Mn_{1,5}N_{9,9}O_{49,7}P_{10}$	$C_{71,12}H_{137,36}Mn_{1,5}N_{6,64}O_{45,12}P_{10}$
Per molecular	3059,96	2941,36
T/K	100(2)	100(2)
Sistema cristal·lí	trigonal	monoclinic
Grup espacial	R $\bar{3}$	P21/n
a/Å	48,4702(15)	16,3879(4)
b/Å	48,4702(15)	16,8637(4)
c/Å	14,8109(5)	20,5532(5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90,8700(10)
$\gamma/^\circ$	120	90
V/Å ³	30134(2)	5679,4(2)
Z	9	2
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,518	1,720
μ/mm^{-1}	1,556	1,828
Mesura crist./mm	0,33×0,27×0,15	0,44×0,38×0,23
θ màxima/ $^\circ$	28,00	30,00
Reflexions recollides	16163	15085
R(int)	0,0554	0,0347
Dades	16163	14400
Params.	735	710
$R^a [I > 2\sigma(I)]$	0,0502	0,0353
$R^2_{\alpha, \beta}$	0,1920	0,0861
Residuals/e Å ⁻³	1,709/-1,086	1,340/-0,773

Taula A.14: Dades cristal·logràfiques dels compostos 44 i 45

	44	45
Complex		
Fórmula empírica	$C_{57}H_{43}Cl_6Mn_3N_3O_{16}$	$C_{100}H_{72}Cl_8Mn_6N_4O_{26}P_2$
Per molecular	1403,46	2420,85
T/K	100(2)	293(2)
Sistema cristal·lí	ortoròmbic	monoclínic
Grup espacial	Pnma	C2/c
a/Å	15,493(2)	30,596(6)
b/Å	19,056(2)	15,010(3)
c/Å	20,012(2)	26,298(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	122,08(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
V/Å ³	5908,2(11)	10233(3)
Z	4	4
$\rho_{calc}/g/cm^3$	1,571	1,571
μ/mm^{-1}	0,974	1,035
Mesura crist./mm	0,21×0,17×0,12	0,19×0,17×0,14
θ màxima/ $^\circ$	25,2	27,3
Reflexions recollides	33335	30216
R(int)	0,095	0,048
Dades	5438	9524
Params.	424	659
R ^a [I>2 σ (I)]	0,0710	0,0574
R ² _w ^b	0,2299	0,1405
Residuals/e Å ⁻³	1,29/-0,63	0,70/-0,66

Bibliografia

- [1] L. J. Farrugia, *J. App. Cryst.*, 1999, **32**, 837–838.
- [2] G. Sheldrick, *Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin*, 1997.
- [3] C. Mercury, *3.0 The Cambridge Crystallographic Data Center Cambridge*, 2011.
- [4] A. Speck, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, 2001.

A.3 Treballs publicats

Polynuclear copper(II) complexes of di-2-pyridyl ketone derivatives and *tert*-butylphosphonic acid: crystal structures and magnetic behaviour†

Franz A. Mautner,^a M. Salah El Fallah,^b Saskia Speed^b and Ramon Vicente^{*b}

Received 8th December 2009, Accepted 8th February 2010

First published as an Advance Article on the web 11th March 2010

DOI: 10.1039/b925793d

The syntheses, structural characterization, and magnetic behavior of four new copper(II) complexes derived from *tert*-butylphosphonic acid and di-2-pyridyl ketone with formulae $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}] \cdot (\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{O})\}(\mu_2\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (**2**), $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2(\mu_4\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3\text{O})\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $\text{Na}[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_3\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3\text{O})\}_3(\mu_6\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_3]$ (**4**) ($\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2 = \textit{tert}-butylphosphonic acid, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2 = \textit{bis}$ (2-pyridyl)methanediol, $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{O})\}^- = \textit{bis}$ (2-pyridyl)ethoxymethanolato, $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3\text{O})\}^- = \textit{bis}$ (2-pyridyl)methoxymethanolato, are reported. **1** is a mononuclear compound, with *tert*-butylhydrogenphosphonate in the anionic form. **2** is a nitrate bridged monodimensional compound with 2.110 *tert*-butylhydrogenphosphonate bridging ligands. **3** is a tetranuclear compound with 2.110 *tert*-butylhydrogenphosphonate and 3.111 *tert*-butylphosphonate bridging ligands and **4** is a hexanuclear compound with 3.111 *tert*-butylphosphonate bridging ligands. The magnetic properties of **2–4** are reported.$

Introduction

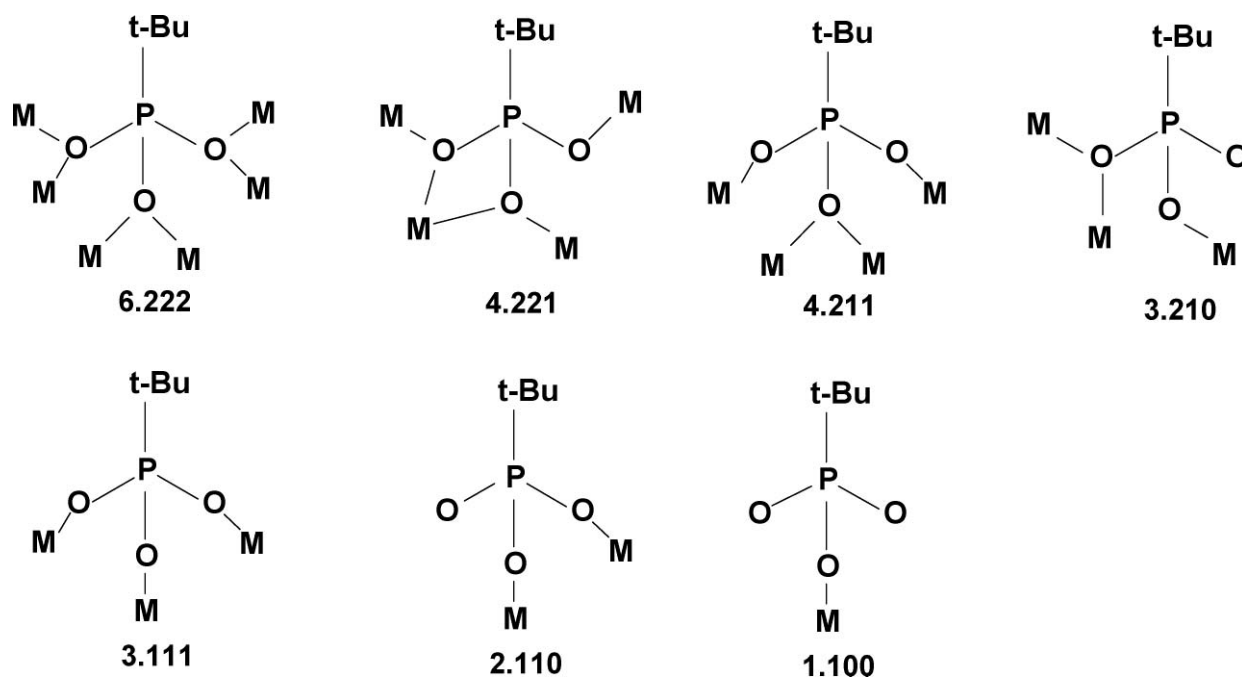
When the organophosphonates RPO_3H^- or RPO_3^{2-} , $\text{R} = \text{CH}_3^-$; CH_3CH_2^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, C_6H_5^- , ..., act as ligands with transition metal cations, the resulting compounds are usually polynuclear derivatives with extended layered and pillared structures. From a synthetic point of view, the described polynuclear compounds are usually insoluble in the most common solvents, and to obtain monocrystals suitable for the X-ray structural determination it is often necessary to use solvothermal reactions.^{1–10} However, recently it has been established that by using organophosphonates bearing a bulky R group in combination with ancillary ligands, such as pyrazoles and pyridines, it is possible to prepare discrete transition metal organophosphonate derivatives.^{11–35} A good example are the anionic derivatives of the *tert*-butylphosphonic acid, ${}^-\text{BuPO}_3\text{H}$ and ${}^-\text{BuPO}_3$, which have been used as ligands with transition metals to obtain several types of clusters with different metals and variable nuclearities.^{25–34} Cu_{12} , Co_{12} , Cu_{10} , Cu_4 , Co_4 , Mn_5 , Mn_4 , Fe_4 , Fe_{10} , Mn_{20} . The ${}^-\text{BuPO}_3\text{H}$ and ${}^-\text{BuPO}_3$ ligands show different coordination modes in this series of cluster compounds,^{25–34} (Scheme 1). On the other hand, the di-2-pyridyl ketone, *dpk*, ligand (Scheme 2, A) has been extensively employed as a templating ligand for the synthesis of polynuclear compounds with variable nuclearities.^{36–38} The reason

is the ability of di-2-pyridyl ketone to undergo metal-mediated nucleophilic addition of small molecules like water or alcohols (ROH) to the carbonyl group, resulting in the formation of the *gem*-diol or the hemiacetal respectively (Scheme 2, B and C respectively). Usually, the mono and dianion derivatives of the *gem*-diol or the monoanion of the hemiacetal form (Scheme 3) can bridge two or more metal ions.^{36,37} The aim of this work has been to combine in the same synthesis with copper(II) salts, two ligands, *tert*-butylphosphonic acid and di-2-pyridyl ketone (*dpk*), individually able to form polynuclear compounds with variable nuclearities and coordination modes when they react with cations of transition metals, to try to obtain synergies between them in the form of new polynuclear compounds in which anionic bridging derivatives of the *tert*-butylphosphonic acid, ${}^-\text{BuPO}_3\text{H}$ and ${}^-\text{BuPO}_3$, coexist and also bridging mono or dianion derivatives of the *gem*-diol or the monoanion of the hemiacetal form of the di-2-pyridyl ketone. In a related recently published paper,³⁵ K. Latham *et al.* reacted copper(I) chloride, *dpk* and phenylphosphonic acid obtaining the mononuclear copper(II) compound $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2)$ where $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ is the *gem*-diol form of the *dpk*. In our paper, we report the structural characterization and the magnetic behaviour of four new copper(II) complexes: the mononuclear $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2](\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**), the 1D compound $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{O})\}(\mu_2\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (**2**), the tetranuclear $[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2(\mu_4\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3\text{O})\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and the hexanuclear $\text{Na}[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_3\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3\text{O})\}_3(\mu_6\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_3]$ (**4**). ($\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2 = \textit{tert}-butylphosphonic acid, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2 = \textit{bis}$ (2-pyridyl)methanediol, $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3\text{O})\}^- = \textit{bis}$ (2-pyridyl)ethoxymethanolato, $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3\text{O})\}^- = \textit{bis}$ (2-pyridyl)methoxymethanolato.)$

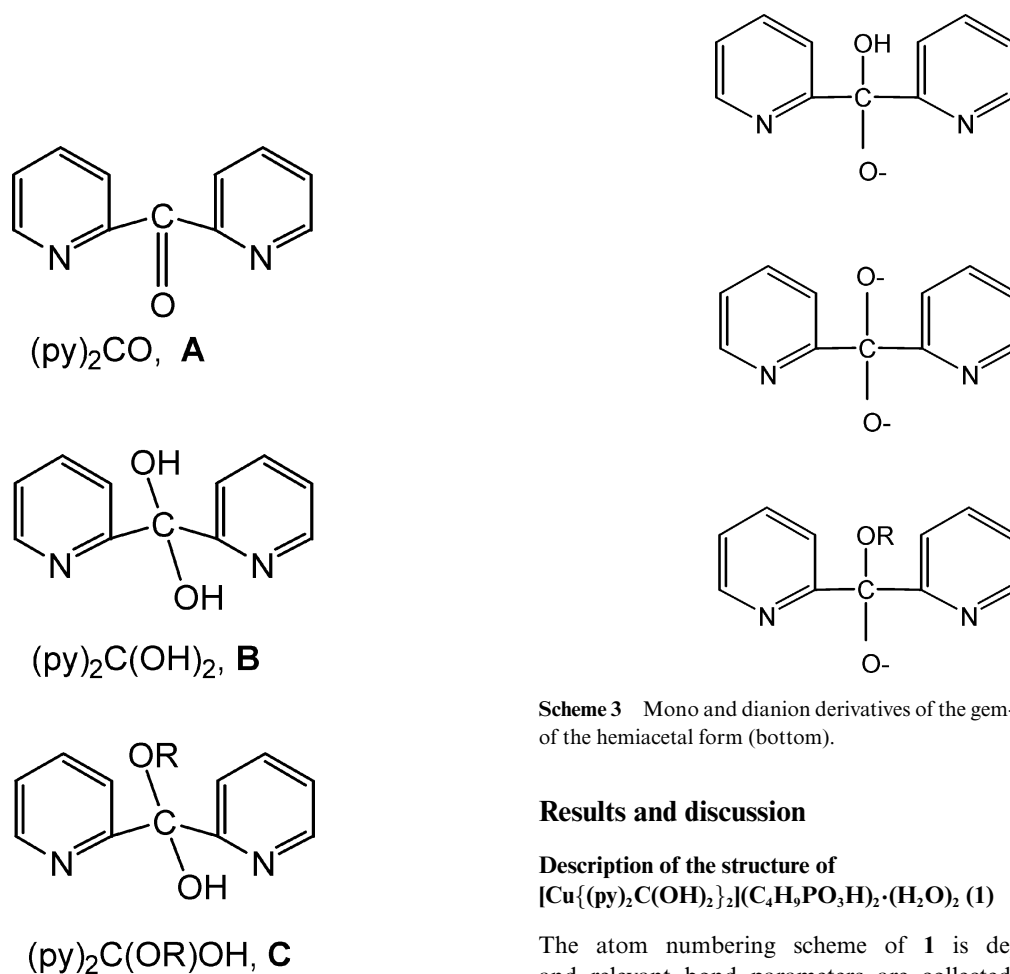
^aInstitut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, Rechbauerstrasse 12, A-8010, Graz, Austria. E-mail: mautner@ptc.tu-graz.ac.at

^bDepartament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain. E-mail: ramon.vicente@qi.ub.es

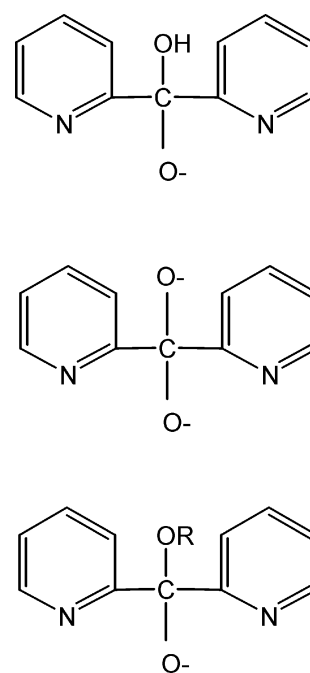
† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1 and S2. CCDC reference numbers 757358–757361. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b925793d



Scheme 1 Coordination modes for $t\text{-BuPO}_3\text{H}^-$ or $t\text{-BuPO}_3^{2-}$ ligands.



Scheme 2 A: di-2-pyridyl ketone B: gem-diol derivative and C: hemiacetal derivative.



Scheme 3 Mono and dianion derivatives of the gem-diol and monoanion of the hemiacetal form (bottom).

Results and discussion

Description of the structure of $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2](\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**)

The atom numbering scheme of **1** is depicted in Fig. 1 and relevant bond parameters are collected in Table 1. The structure of compound **1** consists of isolated centrosymmetric $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2]^{2+}$ complex cations, isolated $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}^-$

Table 1 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for [Cu{(py)₂C(OH)₂}][C₄H₉PO₃H₂·(H₂O)₂ (**1**)

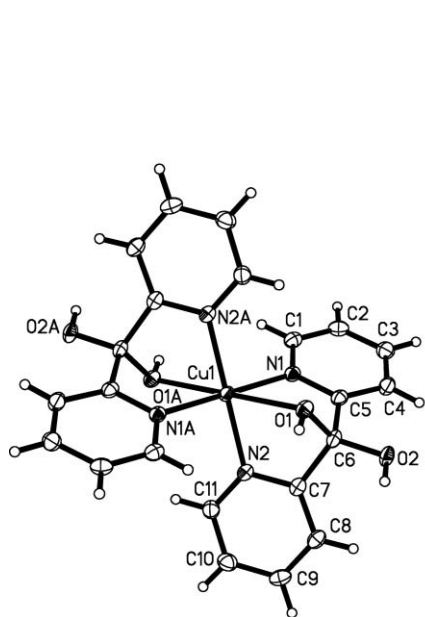
Cu1-O1	2.370(1)	Cu1-N2	2.005(2)
Cu1-N1	2.023(2)	P1-O4	1.579(2)
P1-O2	1.510(1)	P1-O5	1.517(1)
P1-C12	1.822(2)	O1-C6	1.417(2)
O1-Cu1-N2	76.79(6)	C1-Cu1-N1	74.35(6)
O1-Cu1-O1A	180.00(5)	N2-Cu1-N1	87.40(7)
N2-Cu1-N2A	180.00(7)	N1-Cu1-N1A	180.00(7)

Table 2 Hydrogen bond system of complexes **1-3**

D-H...A ^a	Symmetry code of A	D...A (Å)	D-H...A (°)
Complex 1			
O6-H90...O4	[1/2-x,1/2+y,1/2-z]	2.895(2)	176
O6-H91...O3	[x,1+y,z]	2.800(2)	170
O4-H92...O5	[1/2-x,-1/2+y,1/2-z]	2.540(2)	176
O1-H93...O3	[1+x,y,z]	2.597(2)	178
O2-H94...O5	[1+x,y,z]	2.663(2)	179
Complex 2			
O9-H90...O13		2.612(4)	178
O9-H91...O11	[x,1+y,z]	2.840(4)	162
O13-H92...O12	[2-x,-y,1-z]	2.916(4)	169
O13-H93...O6	[1-x,-y,1-z]	2.800(4)	163
O8-H94...O11	[2-x,-y,1-z]	2.649(4)	165
Complex 3			
O7-H7...O4		2.549(6)	158
O9-H92...O5		2.836(6)	161

^a D = Donor, A = Acceptor.

anions and lattice water molecules (Fig. 1). Each of the two (py)₂C(OH)₂ ligands is ligated by the two pyridyl nitrogen atoms [Cu1-N1 = 2.023(2) Å, Cu1-N2 = 2.005(2) Å] and one hydroxyl oxygen atom [Cu1-O1 = 2.370(1) Å] to form a trans-coordinated axially elongated octahedral geometry around the Cu1 center. Hydrogen bonds of the type O-H...O generate a supramolecular 2D system extended along [0 1 0] and [1 0 1] (Table 2, Fig. S1, ESI).[†]

**Fig. 1** ORTEP drawing of **1** showing the atom-numbering scheme. Ellipsoids are at the 50% probability level. Symmetry code: (A): -x+2, -y-z.**Description of the structure of [Cu₂(μ₂-C₄H₉PO₃H)(py)₂C-(OCH₂CH₃O)(μ₂-NO₃)(NO₃)(H₂O)_n·(H₂O)_n (**2**)**

The atom numbering scheme of **2** is depicted in Fig. 2a and relevant bond parameters are collected in Table 3. The asymmetric unit of **2** contains two copper(II) centers, which are connected by the O,O'-bridging ^tBuPO₃H⁻ and the N,N',O-bridging py₂COOEt⁻ ligands (coordination modes 2.110 and 2.2011 in the Harris notation, respectively).^{38,40} An O,O'-bridging nitrate group (2.110) further connects the dinuclear subunits to form a polymeric 1D system, in addition to the terminal nitrate and aqua ligands and a lattice water molecule. Both copper centers exhibit a penta-coordinated CuO₄N chromophore with a distorted square pyramid (SP) geometry (τ-values: 0.286 and 0.063 for Cu1 and Cu2, respectively. τ = 0 for ideal SP geometry and τ = 1 for ideal trigonal bipyramid geometry).³⁹ The basal sites of the Cu1 polyhedron are occupied by N3 and O5 of the bis(2-pyridyl)ethoxyethanolate anion, O7 of the *tert*-butylhydrogenphosphonate anion, and O9 of the aqua ligand [Cu1-N/O bond lengths in the range from 1.911(2) to 1.982(2) Å], the apical site by the O2 of the bridging nitrate group [Cu1-O2 = 2.348(3) Å]. The basal sites of the Cu2 polyhedron are occupied by N4 and O5 of the hemiacetal derivative anion, O6 of the bridging *tert*-butylhydrogenphosphonate group and

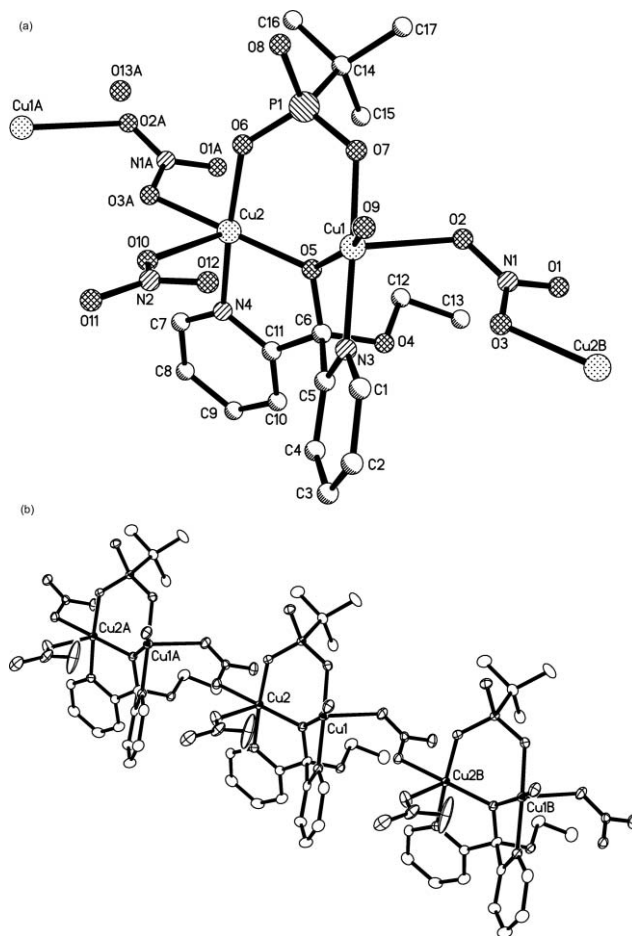
**Fig. 2** (a) Perspective view of the dinuclear subunit of **2** showing the atom-numbering scheme. Symmetry codes: (A) x+1,y,z; (B) x-1,y,z. Hydrogen atoms are omitted. (b) View of a section of the polymeric chain of **2** oriented along the *a*-axis of the unit cell.

Table 3 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for [Cu₂(μ₂-C₄H₉PO₃H){(py)₂C(OCH₂CH₃O)}(μ₂-NO₃)(NO₃)(H₂O)]_n·(H₂O)_n (**2**)

Cu1-O7	1.911(2)	Cu1-O5	1.955(2)
Cu1-N3	1.975(3)	Cu1-O9	1.982(2)
Cu1-O2	2.348(3)	Cu2-O6	1.929(2)
Cu2-O5	1.942(2)	Cu2-N4	1.972(3)
Cu2-O3	1.985(2)	Cu2-O10	2.356(2)
O7-Cu1-O5	95.15(9)	O6-Cu2-O5	96.47(9)
O7-Cu1-N3	177.16(10)	O6-Cu2-N4	172.08(10)
O5-Cu1-N3	82.13(10)	O5-Cu2-N4	82.84(10)
O7-Cu1-O9	89.50(10)	O6-Cu2-O3	85.54(9)
O5-Cu1-O9	160.03(9)	O5-Cu2-O3	175.86(9)
N3-Cu1-O9	92.80(10)	N4-Cu2-O3	94.66(10)
O7-Cu1-O2	80.42(9)	O6-Cu2-O10	92.22(10)
O5-Cu1-O2	94.27(9)	O5-Cu2-O10	105.63(9)
O2-Cu1-N3	100.53(10)	O10-Cu2-N4	95.57(11)
O2-Cu1-O9	105.66(9)	O10-Cu2-O3	77.85(9)
Cu1-O5-Cu2	119.84(11)		

O3A [A: 1+x,y,z] of the bridging nitrate group [Cu2-N/O bond lengths in the range from 1.929(2) to 1.972(3) Å], the apical site by O10 of the terminal nitrate group [Cu2-O10 = 2.356(2) Å]. The copper centers are shifted 0.141 and 0.078 Å for Cu1 and Cu2, respectively, from their CuO₃N basal planes. The CuO₃N basal planes form a dihedral angle of 54.2°. O5 of the bridging bis(2-pyridyl)ethoxyethanolate ligand acts as a common corner, with a Cu1-O5-Cu2 bond angle of 119.84(11)°. The O,O'-bridging nitrate groups connect the dinuclear subunits to form chains of polyhedra along the *a*-axis of the triclinic unit cell (Fig. 2b). The Cu1..Cu2 and Cu1..Cu2B [B: 1-x,y,z] intrachain distances are 3.372(1) and 5.133(1) Å, respectively. The shortest Cu-Cu' interchain separation is 7.037(2) Å. Intra- and inter-chain hydrogen bonds of type O-H..O form a supramolecular 1D system along the *a*-axis (Table 2, Fig. S2, ESI).†

Description of the structure of [Cu₄(μ₂-C₄H₉PO₃H)₂(μ₄-C₄H₉PO₃)₂[(py)₂C(OCH₃O)]₂·2H₂O (**3**)

A perspective view of **3** together with the atom numbering scheme is presented in Fig. 3, relevant bond parameters are summarized in Table 4. The centrosymmetric complex [Cu₄(μ₂-C₄H₉PO₃H)₂(μ₄-C₄H₉PO₃)₂[(py)₂C(OCH₃O)]₂] crystallizes with two lattice water molecules per tetranuclear unit. Both copper centers within the asymmetric unit exhibit a penta-coordinated CuO₄N chromophore with a distorted SP geometry (τ-values:

Table 4 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for [Cu₄(μ₂-C₄H₉PO₃H)₂(μ₄-C₄H₉PO₃)₂[(py)₂C(OCH₃O)]₂·2H₂O (**3**)

Cu1-O5	1.915(3)	Cu1-O8	1.938(4)
Cu1-N1	1.981(4)	Cu1-O1	1.980(3)
Cu1-O3	2.313(4)	Cu2-O6	1.930(4)
Cu2-O1	1.970(3)	Cu2-N2	2.020(4)
Cu2-O4	2.008(3)	Cu2-O3	2.160(3)
O5-Cu1-O8	91.3(2)	O6-Cu2-O4	92.29(15)
O5-Cu1-N1	168.3(2)	O4-Cu2-N2	148.4(2)
O8-Cu1-N1	92.2(2)	O1-Cu2-N2	81.5(2)
O5-Cu1-O1	91.68(15)	O6-Cu2-O3	104.75(14)
O8-Cu1-O1	165.03(15)	O6-Cu2-O1	170.69(15)
N1-Cu1-O1	82.2(2)	O1-Cu2-O4	91.35(15)
O5-Cu1-O3	97.27(14)	O6-Cu2-N2	90.9(2)
O8-Cu1-O3	115.13(15)	O3-Cu2-O1	83.08(14)
O3-Cu1-N1	91.3(2)	O3-Cu2-N2	110.1(2)
O6-Cu1-O1	170.69(15)	O3-Cu2-O4	99.42(14)
Cu1-O1-Cu2	102.6(2)	Cu1-O3-Cu2	87.04(13)

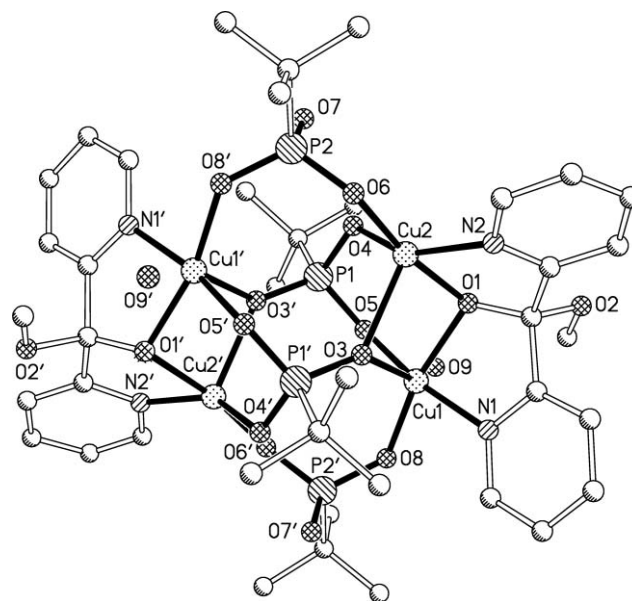


Fig. 3 Perspective view of **3** showing the atom-numbering scheme. Symmetry code: (') -x,-y,2-z. Hydrogen atoms are omitted.

0.055 and 0.372 for Cu1 and Cu2, respectively).³⁹ The basal sites of the Cu1 polyhedron are occupied by N1 and O1 of the dpk derivative anion bis(2-pyridyl)ethoxymethanolate, O5 and O8 of two *tert*-butylphosphonate groups [Cu1-N/O basal bond lengths in the range from 1.915(3) to 1.981(4) Å]. The apical site is occupied by O3 of C₄H₉PO₃²⁻ anion [Cu1-O3 = 2.313(4) Å]. The basal sites of the Cu2 polyhedron are occupied by N2 and O1 of the dpk derivative anion, O4 and O6 of two *tert*-butylphosphonate groups [Cu2-N/O basal bond lengths in the range from 1.930(4) to and 2.020(4) Å]. The apical site is occupied by O3 of C₄H₉PO₃²⁻ anion [Cu2-O3 = 2.160(3) Å]. The copper centers are shifted by 0.170 and 0.265 Å for Cu1 and Cu2, respectively, from their CuO₃N basal planes. The CuO₃N basal planes form a dihedral angle of 59.5°. As a consequence of the inversion center, the copper centers of the Cu₄ cluster unit are coplanar, with Cu1..Cu2 and Cu1..Cu2' [':-x,-y,2-z] distances of 3.0822(11) and 4.1611(12) Å, respectively. O1 and O3 are bridging the two copper centers, with Cu1-O1-Cu2 and Cu1-O3-Cu2 bond angles of 102.6(2) and 87.04(13)°, respectively. The two *tert*-butylphosphonate ligands behave in a different way. The 'Bu-PO₃²⁻ anion of P1 is ligated to 4 Cu centers in a 4.211 coordination mode: *via* O3' to Cu1' and Cu2', *via* O4 to Cu2 and *via* O5 to Cu1. The protonated 'Bu-PO₃H⁻ anion of P2 acts in the 2.110 mode and is coordinated to Cu2 by O6 and to Cu1' by O8'. The (py)₂COOMe⁻ ligand acts in a bis-chelating 2.2011 mode to bridge the Cu1 and Cu2 center. The latter two ligands act as peripheral bridges to form the edges of the Cu₄ rectangle, whereas the two deprotonated 4.211 'Bu-PO₃²⁻ anions are placed above and below of the plane of the 4 Cu centers. Hydrogen bonds of type O-H..O are formed with O7 and O9 as donors to O4 and O5 as acceptors, respectively (Table 2).

Description of the structure of Na[Cu₆(μ₃-C₄H₉PO₃)₃[(py)₂C(OCH₃O)]₃(μ₆-NO₃)(NO₃)₃] (**4**)

The compound **4** crystallizes in the space group P-1 with 4 Na⁺ counter ions and 4 discrete hexanuclear

$[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_3\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_3(\mu_6\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_3]^-$ anionic cluster units. As both crystallographically independent cluster units have similar geometries, the description is restricted to the discrete unit with copper centers Cu1–Cu6, as shown in Fig. 4. Selected bond distances and angles are listed in Table 5. The cluster unit consists of a ring of six Cu(II) centers having a non-planar "chair"-like arrangement, with intra-ring Cu..Cu distances in the range of 3.279(1)–4.160(1) Å and intra-ring Cu..Cu..Cu angles varying from 86.4 to 101.2°. All six Cu centers are penta-coordinated, displaying distorted SP geometries of their CuO_4N chromophores [τ -values: 0.001–0.197]. The basal sites of Cu1, Cu3, and Cu5 are occupied by one pyridyl-N and bridging O of the bis(2-pyridyl)ethoxymethanolate ligand, one O of the *tert*-butylphosphonate anion, and one O of a terminal nitrate group, whereas in the basal CuO_3N planes of Cu2, Cu4 and Cu6, the O of the terminal nitrate group is replaced by an O of a second *tert*-butylphosphonate anion. The Cu-N/O basal bond distances vary from 1.910(3) to 2.003(4) Å. The maximum deviation of the Cu centers from their CuNO_3 basal planes is 0.110 Å. The apical sites of the six coordination polyhedra are occupied by the three oxygen atoms of a central μ_6 -nitrate group, thus acting in the 6.222 coordination mode (Harris notation) with "semi"-coordinative axial Cu-O bond distances in the range from 2.454 to 2.576 Å. The 6.222 coordination mode for the nitrate ion is rare and, as far as we know, it has been reported only in other compounds: in a Co(II) cluster with Co-O(μ_6 -nitrate) distances in the range 2.11–2.275 Å.⁴¹ The three $\text{py}_2\text{COOMe}^-$ anions act in the 2.2011 mode with bridging Cu1-O22-Cu6, Cu2-O24-Cu3 and Cu4-O26-Cu5 bond angles of 116.1(2), 114.5(2) and 116.1(2)°, respectively, and a mean Cu...Cu distance of 3.2933 Å. The three *tert*-butylphosphonate anions are ligated in the 3.111 mode: the phosphonate group of P1 connects Cu1, Cu2 and Cu6, the phosphonate group of P2 bridges Cu2, Cu3 and Cu4, while the phosphonate of P3 is coordinated to Cu4, Cu5 and Cu6.

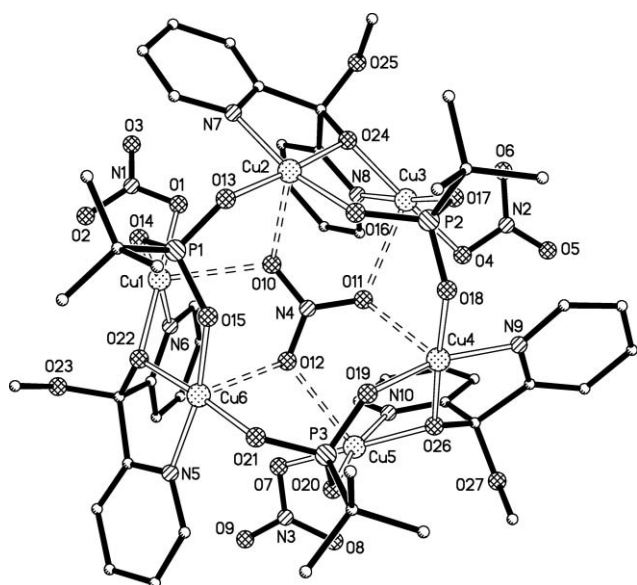


Fig. 4 Perspective view of a $[\text{Cu}_6(\text{py}_2\text{COOMe})_3(\text{t-BuPO}_3)_3(\text{NO}_3)_4]$ cluster unit in **4** together with the atom-numbering scheme. Na and H atoms are omitted.

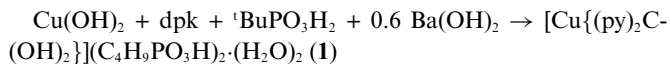
Table 5 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for $\text{Na}[\text{Cu}_6(\mu_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_3\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\}_3(\mu_6\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_3]$ (**4**)

Cu1-O14	1.912(4)	Cu2-O13	1.926(3)
Cu1-N6	1.959(5)	Cu2-O16	1.931(3)
Cu1-O22	1.956(3)	Cu2-O24	1.940(4)
Cu1-O1	1.986(4)	Cu2-N7	1.972(4)
Cu3-O17	1.893(3)	Cu4-O18	1.927(4)
Cu3-N8	1.959(4)	Cu4-O26	1.936(4)
Cu3-O24	1.959(4)	Cu4-O19	1.936(4)
Cu3-O4	2.003(4)	Cu4-N9	1.985(5)
Cu5-O20	1.931(3)	Cu6-O21	1.910(3)
Cu5-N10	1.987(4)	Cu6-O22	1.932(3)
Cu5-O26	1.956(4)	Cu6-O15	1.934(4)
Cu5-O7	1.984(4)	Cu6-N5	1.989(4)
Cu1...Cu6	3.2993(11)	Cu1...Cu2	4.1596(12)
Cu2...Cu3	3.2787(11)	Cu3...Cu4	4.0427(11)
Cu4...Cu5	3.3020(10)	Cu5...Cu6	4.1174(13)
O14-Cu1-O22	90.84(15)	O13-Cu2-O16	89.72(14)
O14-Cu1-N6	171.6(2)	O13-Cu2-N7	94.2(2)
O22-Cu1-N6	81.8(2)	O16-Cu2-N7	166.8(2)
O14-Cu1-O1	93.7(2)	O24-Cu2-N7	82.8(2)
O22-Cu1-O1	175.2(2)	O13-Cu2-O24	176.74(15)
O1-Cu1-N6	93.5(2)	O16-Cu2-O24	92.87(15)
O17-Cu3-O24	92.5(15)	O18-Cu4-O19	89.2(2)
O17-Cu3-N8	174.3(2)	O18-Cu4-N9	95.3(2)
O24-Cu3-N8	82.4(2)	O19-Cu4-N9	165.2(2)
O17-Cu3-O4	91.9(2)	O26-Cu4-N9	82.5(2)
O24-Cu3-O4	174.35(13)	O18-Cu4-O26	177.0(2)
O4-Cu3-N8	93.0(2)	O26-Cu4-O19	92.5(2)
O20-Cu5-O26	90.69(15)	O21-Cu6-O22	175.7(2)
O20-Cu5-N10	170.3(2)	O21-Cu6-N5	94.8(2)
O26-Cu5-N10	81.8(2)	O15-Cu6-N5	166.7(2)
O20-Cu5-O7	93.43(15)	O22-Cu6-N5	82.5(2)
O26-Cu5-O7	175.6(2)	O21-Cu6-O15	89.14(14)
O7-Cu5-N10	93.9(2)	O22-Cu6-O15	92.68(14)
Cu1-O22-Cu6	116.1(2)	Cu2-O24-Cu3	114.5(2)
Cu4-O26-Cu5	116.1(2)		

Synthesis

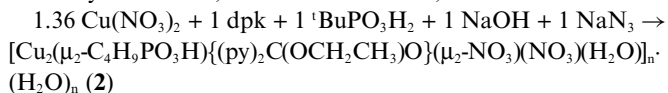
It should be pointed out that **1–4** are the result of a prospective synthetic work about the potential polynuclear products formed by mixing copper(II) salts and the ligands *tert*-butylphosphonic acid and di-2-pyridyl ketone, taking into account that as far as we know, only one related product has been reported to the date, the mononuclear copper(II) compound $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2)$ where $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ is the *gem*-diol form of the di-2-pyridyl ketone.³⁵ This compound can be prepared by two synthetic procedures: in methanol, starting from $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, with additional dpk, and adding phenylphosphonic acid or in ethanol starting from copper(I) chloride and adding dpk and phenylphosphonic acid. In the two cases no basic medium was added. Our idea was to introduce a basic medium in the reaction to generate the bridging mono or dianion derivatives of the *gem*-diol or the monoanion of the hemiacetal form of the di-2-pyridyl ketone taking into account that the starting R-phosphonic acids are relatively strong with a $\text{p}K_a \sim 1\text{--}2$.³⁵ The solvent is other synthetic parameter to take into account: in water is favoured the *gem*-diol derivative of the dpk and in alcohols the hemiacetal form. Finally, due to the polynuclear character of the potential paramagnetic copper(II) derivatives it has been necessary to obtain monocrystals to fully characterize the new products obtained in this prospective synthetic work.

The synthesis of **1**, in water as solvent, was:



This result is surprising, because the *gem*-diol is not deprotonated. Other attempts increasing the pH of the resulting solution were unsuccessful from the point of view of obtaining monocrystals.

The synthesis of **2**, in ethanol as solvent, was:



This reaction merits two comments: a) the usually good azido ligand does not take part on the final product and probably plays only the role of increasing the pH by hydrolysis and b) in ethanol as solvent is possible to obtain the monoanion of the corresponding hemiacetal form of the di-2-pyridyl ketone with a relatively low concentration of NaOH.

The synthesis of **3** was made in two steps. The solution obtained in water as solvent by mixing 2 Cu(OH)₂ + 1 dpk + 2 ^tBuPO₃H₂ was evaporated to dryness. The resulting solid was dissolved in methanol and by layering with ether, blue crystals of the tetranuclear product [Cu₄(μ₂-C₄H₉PO₃H)₂(μ₄-C₄H₉PO₃)₂{(py)₂C(OCH₃O)}₂·2H₂O (**3**) were obtained. In this case in methanol as solvent, it is possible to obtain the corresponding monoanion of the hemiacetal form of the di-2-pyridyl ketone and changing the copper nitrate by copper hydroxide precludes other anionic forms different from the derivatives of ^tBuPO₃H₂ and dpk, aiding the formation of **3**.

The synthesis of **4** was also made in two steps. The solution obtained in ethanol as solvent by mixing Cu(NO₃)₂ + dpk + ^tBuPO₃H₂ + NaOH + NaOCN was evaporated to dryness. The resulting solid was dissolved in methanol and by layering with ether, blue crystals of the product Na[Cu₆(μ₃-C₄H₉PO₃)₃{(py)₂C(OCH₃O)}₃(μ₆-NO₃)(NO₃)₃] (**4**) were obtained. In this case in methanol as solvent, it is possible to obtain the corresponding monoanion of the hemiacetal form of the di-2-pyridyl ketone. As in the case of the azido ligand, the cyanato one doesn't take part on the final product.

Magnetic data

The $\chi_M T$ value at room temperature for compound **2** is 0.67 cm³·mol⁻¹·K per dinuclear unit, (Fig. 5). This value is slightly smaller than that expected for two uncoupled *S* = 1/2 spins (0.75 cm³·mol⁻¹·K, *g* = 2.0). $\chi_M T$ decreases quickly on cooling, reaching a diamagnetic plateau below approximately 25 K indicating strong antiferromagnetic coupling. As it is shown in Fig. 2, the structure of **2** can be described as dinuclear copper(II) units linked through 2.110 ^tBuPO₃H⁻ and 2.2011 py₂COOEt⁻ bridging ligands. These dinuclear units are further connected by 2.110 bridging nitrate ligands, to give a monodimensional compound. The system may be treated as an alternate chain of Cu(II) atoms. In this case, there are two different coupling constants to consider along the chain, *J*₁ and *J*₂, which correspond to the 2.110-^tBuPO₃H⁻/2.2011-py₂COOEt⁻ and 2.110-nitrate bridges, respectively. Taking into account that the apical site in the distorted SP polyhedron for Cu1 is occupied by the O2 of the bridging nitrate group with a Cu1-O2 distance of 2.348(3) Å (see description of the structure of **2** and Fig. 2a and 2b), the *J*₂ value should be weak. As an approach to the *J* coupling constants, a fit based on the

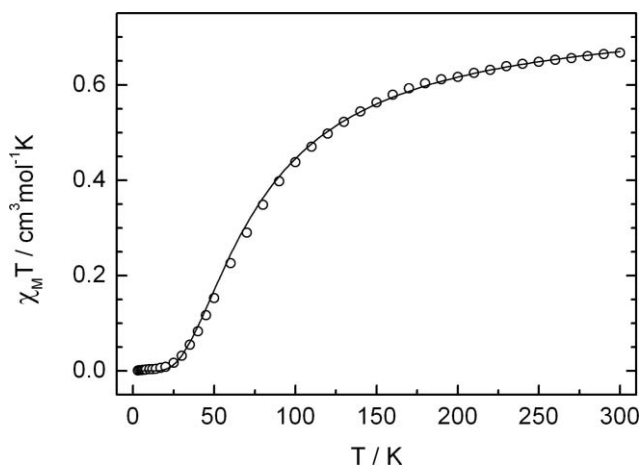
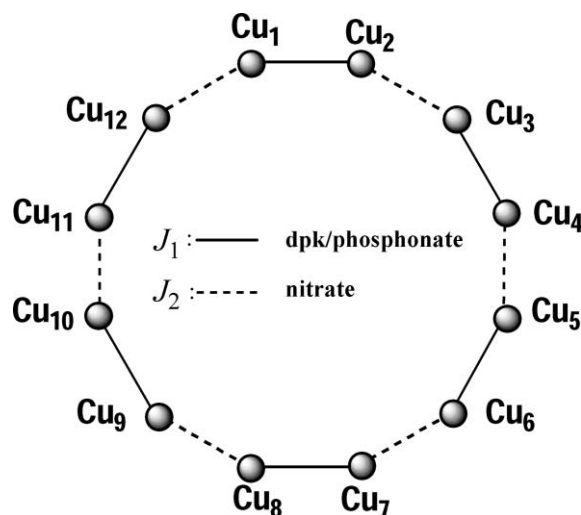


Fig. 5 $\chi_M T$ vs. *T* plot in the 300–2 K range of temperatures for **2**. The solid line shows the best fit for the compound (see text).



Scheme 4 Dodecanuclear approach to fit the alternating chain **2**.

interaction of Scheme 4 was performed by means of the computer program CLUMAG⁴² using the following Hamiltonian:

$$H = -J_1(S_1S_2 + S_3S_4 + S_5S_6 + S_7S_8 + S_9S_{10} + S_{11}S_{12}) - J_2(S_2S_3 + S_4S_5 + S_6S_7 + S_8S_9 + S_{10}S_{11} + S_{12}S_1)$$

The best fit parameters found were *J*₁ = −98.02 cm⁻¹, *J*₂ = −10.7 cm⁻¹ and *g* = 2.05.

Taking into account the relatively low *J*₂ value, we can consider that in compound **2** the magnetic coupling is mainly dominated by the strongest interaction *J*₁, which reduces the system to dinuclear units magnetically isolated in the compound. To prove this possibility, the experimental magnetic data were fitted again to the Bleaney-Bowers expression, based on the isotropic Hamiltonian: $H = -J(S_1 \cdot S_2)$,

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{2 \exp(J/kT)}{1 + 3 \exp(J/kT)} \quad (1)$$

The parameters *N*, μ_B and *k* in eqn (1) have their usual meanings, *J* = Singlet–triplet splitting. In this case we consider that in the compound **2** the strong antiferromagnetic coupling is mainly propagated only by the 2.110-^tBuPO₃H⁻/2.2011-py₂COOEt⁻ double

bridge. With this assumption, the best fit parameters found were $J = -94.0 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.02$. The agreement factor $R = \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}}^2 - (\chi_M T)_{\text{calcd}}^2] / \sum [(\chi_M T)_{\text{obs}}^2]$ was lower than $R = 1.2 \times 10^{-6}$.

The $\chi_M T$ product vs. T in the 2–300 K range for **3** is plotted in Fig. 6. At room temperature, the $\chi_M T$ value is $1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, close to that expected for four uncoupled $S = 1/2$ spins (with $g = 2.08$). $\chi_M T$ increases up slightly when the temperature was lowered and reaches a maximum value of $2.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K, indicating ferromagnetic coupling.

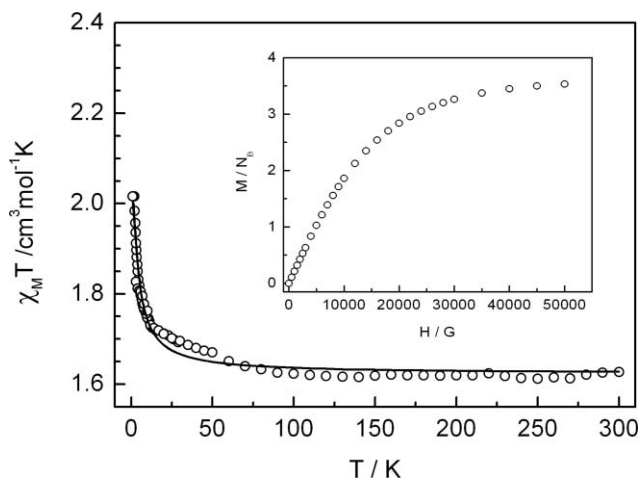
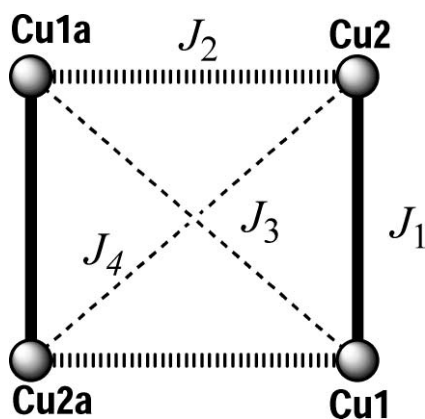


Fig. 6 Plots of the $\chi_M T$ vs. T and $M/N\beta$ vs. H at $T = 2 \text{ K}$ (inset) for compound **3**. The solid line shows the best fit for the compound (see text).

The structure of **3** consists of four copper(II) ions linked between them by ${}^t\text{Bu-PO}_3^{2-}$ in a 4.211 coordination mode, ${}^t\text{Bu-PO}_3\text{H}^-$ anion in the 2.110 mode and $(\text{py})_2\text{COOMe}$ ligand in a bis-chelating 2.2011 coordination mode giving a tetranuclear compound (see discussion of the structure and Fig. 3). Taking into account the geometry of the compound, four coupling parameters J_1 , J_2 , J_3 and J_4 (Scheme 5 with the same labels of the copper atoms of Fig. 3) can be expected to interpret the magnetic interactions in the complex. The Hamiltonian used was:

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_2 + S_{1a} \cdot S_{2a}) - J_2(S_2 \cdot S_{1a} + S_1 \cdot S_{2a}) - J_3(S_1 \cdot S_{1a}) - J_4(S_2 \cdot S_{2a})$$

Based on the structural data on the $[\text{Cu}_4]$ core, we have neglected J_3 and J_4 (J_3 superexchange way $\text{Cu1-O3-P1'-O5'-Cu1'}$ where



Scheme 5 Different coupling parameters for compound **3**.

O3 is in the apical position, and J_4 superexchange way $\text{Cu2-O3-P1'-O4'-Cu2'}$ where O3 is also in the apical position). For this square disposition, the E_n value can be obtained by using the Hamiltonian:

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_2 + S_{1a} \cdot S_{2a}) - J_2(S_2 \cdot S_{1a} + S_1 \cdot S_{2a}) \quad (2)$$

The analysis of the experimental susceptibility data have been performed by the use of expression:

$$\chi_M = Ng \beta^2 / KT \{A/B\} \quad (3)$$

were

$$A = [30\exp(-E_1/kT) + 6\exp(-E_2/kT) + 6\exp(-E_2/kT) + 6\exp(E_3/kT) + 6\exp(E_4/kT)],$$

$$B = 5[\exp(-E_1/kT) + 3\exp(-E_2/kT) + 3\exp(E_3/kT) + 3\exp(E_4/kT) + \exp(E_5/kT) + \exp(E_6/kT)].$$

The parameters N , β and K in eqn (3) have their usual meanings and the E_n values are

$$E_1 = (-J_1 - J_2)/2, \quad E_2 = (-J_1 + J_2)/2$$

$$E_3 = (-J_1 - J_2)/2, \quad E_4 = (-J_1 + J_2)/2$$

$$E_5 = (-J_1 - J_2)/2 + (J_1^2 + J_2^2 - J_1 J_2)^{1/2}$$

$$E_6 = (-J_1 - J_2)/2 - (J_1^2 + J_2^2 - J_1 J_2)^{1/2}$$

The best fit parameters found are: $J_1 = +2.3 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0.16 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$ and $R = 1.6 \times 10^{-4}$, where $R = \Sigma[(\chi_M T)_{\text{exp}}^2 - (\chi_M T)_{\text{cal}}^2] / \Sigma(\chi_M T)_{\text{exp}}^2$.

The field dependence of magnetization (0–5 T) measured at 2 K (Fig. 6, inset) suggests that the magnetization tends to 3.5 electrons, which is lower than the expected value for the four ferromagnetically coupled Cu^{II} ions ($S = 1/2$ and $g = 2.048$) due to the presence of the antiferromagnetic interaction.

Compound **4** shows a $\chi_M T$ value of $2.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ at 250 K for the hexanuclear unit, close to that expected for six uncoupled $S = 1/2$ ions with $g = 2.0$ ($2.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$). On cooling, $\chi_M T$ decreases reaching a value of $0.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K (Fig. 7). Taking into account the distorted hexagonal disposition of the $\text{Cu}(\text{II})$ in the compound (Fig. 4) and the apical sites of the six SP coordination polyhedra of the copper atoms occupied by the three oxygen atoms of the central μ_6 -nitrate group with large Cu-O bond distances (varying from 2.454 to 2.576 Å), the superexchange way through the $\cdots \text{O-N-O} \cdots$ bridges can be neglected. Therefore we can count nine exchange pathways in **4** which can be grouped into three averaged different exchange parameters J_1 , J_2 , and J_3 , as indicated in the Scheme 6 where J_1 corresponds to the double alkoxo bridge of the dpk derivative ligand/phosponate anion set (ex. $\text{Cu2} \cdots \text{Cu3}$), J_2 corresponds to phosphonate anion set (for example $\text{Cu2} \cdots \text{Cu1}$ via O13-P1-O14) and J_3 corresponds to the phosphonate anion set (for example $\text{Cu2} \cdots \text{Cu6}$ via O13-P1-O15). As a consequence, a fit with the indicated scheme was performed by means of the computer program CLUMAG⁴² using the Hamiltonian:

$$H = -J_1(S_2 \cdot S_3 + S_4 \cdot S_5 + S_6 \cdot S_1) - J_2(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4 + S_5 \cdot S_6) - J_3(S_2 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_6 + S_4 \cdot S_6)$$

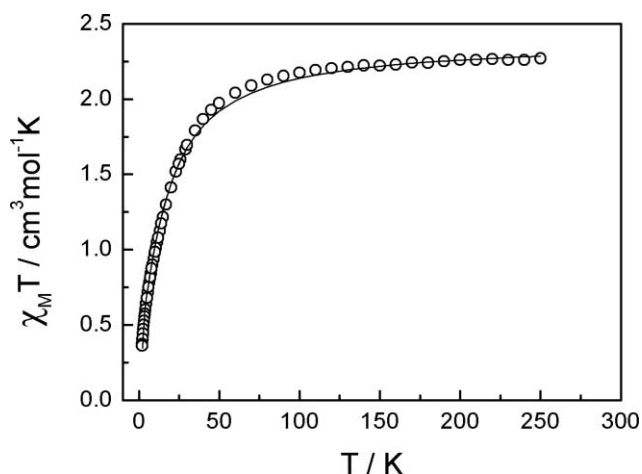
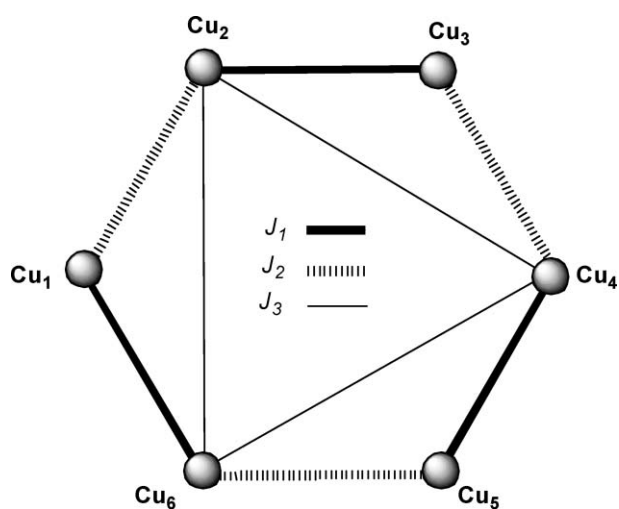


Fig. 7 $\chi_M T$ vs. T plot in the 300–2 K range of temperatures for **4**. The solid line shows the best fit for the compound (see text).



Scheme 6 Different coupling parameters for compound **4**.

where the numbering of the spins follows the numbering of the copper atoms in Fig. 4. The best fit obtained parameters were $J_1 = -8.50 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -10.23 \text{ cm}^{-1}$ and $J_3 = -12.07 \text{ cm}^{-1}$ with $g = 2.06$.

Experimental

Starting materials

Copper(II) nitrate tetrahydrate, copper(II) hydroxide, di-2-pyridyl ketone and *tert*-butylphosphonic acid (Aldrich) were used as obtained.

Spectral and magnetic measurements

Infrared spectra ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) were recorded from KBr pellets on a Perkin-Elmer 380-B spectrophotometer. Magnetic susceptibility measurements under magnetic fields of 1 and 0.05 T in the temperature range of 2–300 K and magnetization measurements in the field range of 0–5 T were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetic Measurements Unit of the University of Barcelona. All

measurements were performed on polycrystalline samples. Pascal's constants were used to estimate the diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

Synthesis

[Cu{(py)₂C(OH)₂}₂](C₄H₉PO₃H)₂(H₂O)₂ (1**).** To an aqueous suspension of Cu(OH)₂ (200 mg, 2.05 mmol) were added di(2-pyridyl)ketone (377 mg, 2.05 mmol), *tert*-butylphosphonic acid (283 mg, 2.05 mmol) and Ba(OH)₂ (244 mg, 1.29 mmol). The resulting solution was filtered and after one week of slow evaporation, compound **1** was obtained as blue hexagonal crystals. Anal.: Found: C, 46.2; H, 5.8; N, 7.2. Calcd. for C₃₀H₄₄P₂CuN₄O₁₂: C, 46.30; H, 5.70; N, 7.20%.

[Cu₂(μ₂-C₄H₉PO₃H){(py)₂C(OCH₂CH₃O)}(μ₂-NO₃)(NO₃)-(H₂O)_n·(H₂O)_n (2**).** To a solution of copper(II) nitrate hemipentahydrate (0.5 g, 1.36 mmol) in 40 ml of ethanol was added di(2-pyridyl) ketone (0.2 g, 1 mmol), *tert*-butylphosphonic acid (0.14 g, 1 mmol), sodium hydroxide (0.04 g, 1 mmol) and sodium azide (0.07 g, 1 mmol). After stirring a few hours, a clear green solution was obtained and after two weeks of slow evaporation, compound **2** was obtained as blue sheets. (Yield, approximately 65%). Anal.: Found: C, 29.9; H, 4.0; N, 8.9. Calcd. for C₁₇H₂₇PCu₂N₄O₁₃: C, 31.25; H, 4.16; N, 8.57%.

[Cu₄(μ₂-C₄H₉PO₃)₂(μ₄-C₄H₉PO₃)₂{(py)₂C(OCH₃O)}₂·2H₂O (3**).** To 10 ml of an aqueous suspension of copper(II) hydroxide (0.1 g, 1 mmol) was added di(2-pyridyl) ketone (0.1 g, 0.5 mmol) and *tert*-butylphosphonic acid (0.14 g, 1 mmol). After 30 min of stirring, the solvent was removed by evaporation and the solid was dissolved in methanol. By layering the resulting blue solution with diethyl ether, well formed blue crystals were obtained after two weeks. (Yield, approximately 75%). Anal.: Found: C, 37.6; H, 4.8; N, 4.5. Calcd. for C₄₀H₆₂P₄Cu₄N₄O₁₈: C, 37.98; H, 4.94; N, 4.43%.

Na[Cu₆(μ₃-C₄H₉PO₃)₃{(py)₂C(OCH₃O)}₃(μ₆-NO₃)(NO₃)₃] (4**).** To a solution of copper(II) nitrate hemipentahydrate (0.5 g, 1.36 mmol) in 40 ml of ethanol was added di(2-pyridyl) ketone (0.2 g, 1 mmol), *tert*-butylphosphonic acid (0.14 g, 1 mmol), sodium hydroxide (0.04 g, 1 mmol) and sodium cyanate (0.04 g, 0.5 mmol). The solution was dried and redissolved in methanol and layering the resulting blue solution with diethyl ether, well formed blue crystals were obtained after a day. (Yield, approximately 65%). Anal.: Found: C, 32.1; H, 3.9; N, 8.5. Calcd. for C₄₈H₆₀P₃Cu₆N₁₀O₂₇Na: C, 33.79; H, 3.54; N, 8.21%.

IR spectra

In addition to the vibrations of the aromatic N-donor ligand, bands corresponding to *tert*-butylphosphonate can be observed at 2978 and 2884 cm^{-1} for **2**, at 2969 and 2860 cm^{-1} for **3** and at 2967 and 2870 cm^{-1} for **4**. In compounds **2** and **4** it can also be observed a very strong band at 1384 cm^{-1} that corresponds to the vibration of the nitrate group.

X-ray crystallography

The X-Ray single-crystal data of compounds **1–4** were collected on a Bruker-AXS SMART APEX CCD diffractometer with a graphite-monochromator utilizing Mo-K α radiation

Table 6 Crystal data and structure refinement for complexes **1-4**

Complex	1	2	3	4
Formula	C ₃₀ H ₄₄ CuN ₄ O ₁₂ P ₂	C ₁₇ H ₂₇ Cu ₂ N ₄ O ₁₃ P	C ₄₀ H ₆₄ Cu ₄ N ₄ O ₁₈ P ₄	C ₄₈ H ₆₀ Cu ₆ N ₁₀ NaO ₂₇ P ₃
M _r	788.18	653.50	1267.03	1706.26
Cryst system	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	C2/c	P-1	P-1	P-1
a/Å	20.484(3)	8.161(2)	10.990(2)	15.074(3)
b/Å	9.104(2)	10.797(2)	11.661(2)	19.740(3)
c/Å	21.007(3)	15.335(3)	11.865(2)	26.687(4)
α/°	90	105.34(3)	64.50(3)	102.20(2)
β/°	112.21(2)	93.90(3)	70.70(3)	90.42(2)
γ/°	90	107.15(3)	73.21(3)	112.38(3)
V/Å ³	3626.9(12)	1229.4(6)	1276.0(5)	7143(3)
Z	4	2	1	4
ρ _{calcd} /g m ⁻³	1.425	1.765	1.649	1.587
μ/mm ⁻¹	0.754	1.868	1.844	1.909
cryst size/mm ³	0.28 × 0.22 × 0.17	0.30 × 0.23 × 0.15	0.35 × 0.27 × 0.20	0.32 × 0.24 × 0.15
θ _{max} /°	26.27	26.26	26.33	25.30
No. reflns collected	9940	9607	9777	48936
R(int)	0.0303	0.0244	0.0344	0.0578
Data	3638	4849	5066	25151
Params	246	338	323	1762
R ^a [I > 2σ(I)]	0.0333	0.0353	0.0657	0.0905
R ² ω ^b (all data)	0.0845	0.1114	0.1908	0.2413
Residuals/e Å ⁻³	0.484 / -0.303	0.775 / -0.503	1.931 / -1.178	1.540 / -0.645

$$^a R(F_o) = \sum \|F_o| - |F_c\| / \sum |F_o|; ^b R\omega(F_o)^2 = \{\sum [\omega(F_o)^2 - (F_c)^2] / \sum [\omega(F_o)^4]\}^{1/2}$$

(λ = 0.71073 Å), with ω-scans at 100(2) K. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table 6. Data processing, including Lorentz-polarization and absorption corrections using the SADABS⁴³ computer programs were performed. The structures were solved by direct methods using the SHELXS-86⁴⁴ computer program, and refined by full-matrix least-squares methods, using the SHELXL-93⁴⁵ program incorporated in the SHELXTL/PC V 5.03.⁴⁶ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The H atoms attached to C and N atoms were added theoretically and treated as riding on the concerned parent atoms. H atoms attached to O atoms were located from difference Fourier maps and refined using isotropic U values. In the case of **4**, split occupancies of 0.61 (Na1, Na2); 0.27 (Na3, Na4) and 0.24 (Na5), respectively, were applied for disordered sodium counter ions. The molecular plots were obtained using the XP program.⁴⁶

Conclusions

The synthetic strategy to combine in the same synthesis two ligands, *tert*-butylphosphonic acid and di-2-pyridyl ketone, individually capable to form polynuclear compounds with variable nuclearities and bridging coordination modes, has been successfully employed with copper(II) salts and we have been able to prepare and fully characterize four new non-polymeric compounds which show, as predicted, different nuclearities and simultaneously different bridging coordination modes both of the *tert*-butylphosphonic acid anions and of the monoanion of hemiacetal forms derived of the di-2-pyridyl ketone. Actually, we are expanding this synthetic strategy to other cations like Ni(II) or Co(II).

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish MEC (Grant CTQ2009-07264) and the Generalitat de Catalunya (Grant 2009SGR1454). F.A.M. thanks Dr Baumgartner (TU-Graz) for experimental help.

References

- 1 A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.*, 1998, **47**, 371.
- 2 K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 47.
- 3 J.-G. Mao, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **252**, 1493.
- 4 E. Matczak-Jon and V. Videnova-Adrabinska, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2458.
- 5 G. Alberti, U. Constantino, S. Allulli and N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 1113.
- 6 G. Cao, H. G. Hong and T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 420.
- 7 M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1168.
- 8 J. C. Amicangelo and W. R. Leenstra, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2067.
- 9 Z.-Y. Du, H.-B. Xu and J.-G. Mao, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9780.
- 10 J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani and G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 795.
- 11 V. Chandrasekhar, R. Azhakar, T. Senapati, P. Thilagar, S. Ghosh, S. Verma, R. Boomishankar, A. Steiner and P. Koegerler, *Dalton Trans.*, 2008, **9**, 1150.
- 12 S. Konar, N. Bhuvanesh and A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9604.
- 13 B. Liu, Y.-Z. Li and L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6921.
- 14 D.-K. Cao, Y.-Z. Li and L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 2984.
- 15 H.-C. Yao, Y.-Z. Li, Y. Song, Y.-S. Ma, L.-M. Zheng and X.-Q. Xin, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 59.
- 16 H.-C. Yao, J.-J. Wang, Y.-S. Ma, O. Waldmann, W.-X. Du, Y. Song, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, S. Decurtins and X.-Q. Xin, *Chem. Commun.*, 2006, 1745.
- 17 G. Anantharaman, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, B. Gabor, H.-I. BRegine, M. Baldus, B. Angerstein and H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 4482.
- 18 G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, D. Vidovic, J. Magull and M. Noltemeyer, *Dalton Trans.*, 2004, 1271.

-
- 19 M. G. Walawalkar, H. W. Roesky and R. Murugavel, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 117.
- 20 D. Chakraborty, V. Chandrasekhar, M. Bhattacharjee, R. Krätzner, H. W. Roesky, M. Noltemeyer and H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 23.
- 21 G. Anantharaman, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, B. Gábor, H.-I. Regine, M. Baldus, B. Angerstein and H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 4482.
- 22 V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar and G. Anantharaman, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3344.
- 23 V. Chandrasekhar, T. Senapati and C. Sañudo, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9553.
- 24 V. Chandrasekhar, T. Senapati and R. Clérac, *Inorg. Chem.*, 2009, **47**, 1640.
- 25 V. Chandrasekar and S. Kingsley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 2320.
- 26 V. Chandrasekhar, L. Nagarajan, K. Gopal, V. Baskar and P. Kögerler, *Dalton Trans.*, 2005, 3143.
- 27 R. Murugavel and S. Shanmugan, *Chem. Commun.*, 2007, 1257.
- 28 V. Chandrasekar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh, T. Senapati and S. Verma, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5347.
- 29 V. Chandrasekar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh and S. Verma, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1067.
- 30 R. Murugavel and S. Shanmugan, *Dalton Trans.*, 2008, 5358.
- 31 M. Wang, C.-B. Ma, D.-Q. Yuan, H.-S. Wang, C.-N. Chen and Q.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5580.
- 32 R. Murugavel, N. Gogoi and R. Clérac, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 646.
- 33 M. Wang, C. Ma, H. Wen and C. Chen, *Dalton Trans.*, 2009, 994.
- 34 S. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, S. J. Teat and R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 2009, 3102.
- 35 K. Latham, K. F. White, K. B Szpakolski, C. J. Rix and J. M. White, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 1872.
- 36 For an account see: G. S. Papaefstathiou and S. P. Perlepes, *Comments Inorg. Chem.*, 2002, **23**, 249.
- 37 A. J. Tasiououlos and S. P. Perlepes, *Dalton Trans.*, 2008, 5537 and references therein.
- 38 T. C. Stamatatos, C. G. Efthymiou, C. S. Stoumpos and S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3361.
- 39 A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijnin and G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 40 R.A. Coxall, S.G. Harris, D.K. Henderson, S. Parsons, P.A. Tasker and R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2349–2356.
- 41 M.-H. Zeng, M.-X. Yao, H. Liang, W.-X. Zhang and X.-M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1832.
- 42 The series of calculations were made using the computer program CLUMAG which uses the irreducible tensor operator formalism (ITO): D. Gatteschi and L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 231.
- 43 R.H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1995, **51**, 33–38.
- 44 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Goettingen, Germany, 1986.
- 45 G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Goettingen, Germany, 1993.
- 46 *SHELXTL 5.03 (PC-Version), Program library for the Solution and Molecular Graphics*, Siemens Analytical Instruments Division, Madison, WI, 1995.

Hexanuclear Copper(II) Cages Built on a Central $\{\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}\}$ Moiety, 1,3-Bis(dimethylamino)-2-propanolato and Capping R-phosphonates: Crystal Structures, Magnetic Behavior, and DFT Studies

Saskia Speed,[†] Ramon Vicente,[†] Daniel Aravena,^{†,‡} Eliseo Ruiz,^{†,‡} Olivier Roubeau,[§] Simon J. Teat,[∇] and M. Salah El Fallah^{*,†}

[†]Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona, Spain

[‡]Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028 Barcelona, Spain

[§]Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, Plaza San Francisco s/n, 50009 Zaragoza, Spain

[∇]Advanced Light Source, Berkeley Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California, 94720, United States

Supporting Information

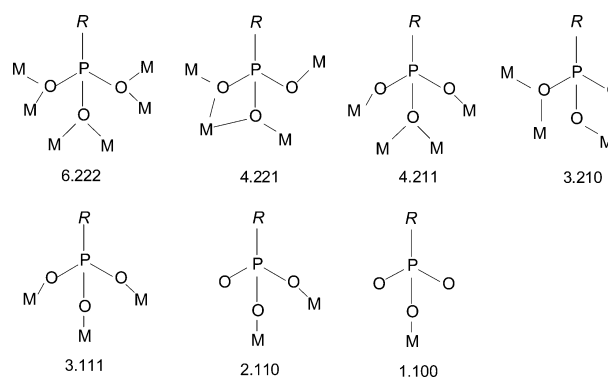
ABSTRACT: The syntheses, structural characterization, and magnetic behavior of two new hexanuclear copper(II) complexes derived from R-phosphonic acids and 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol (Hbdmap) with formulas $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-Ph-PO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-}t\text{-Bu-PO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O})(\mu_{1,3}\text{-dca})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($\text{Ph-H}_2\text{PO}_3$ = phenylphosphonic acid, $t\text{-Bu-H}_2\text{PO}_3$ = *tert*-butylphosphonic acid, dca = dicyanamide) are reported. Compounds **1** and **2** are hexanuclear 3.111 R-phosphonate(2-)/1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato(1-) cages including in the center the $[\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}]^{3-}$ unit. The temperature dependence of the magnetic properties of **1** and **2** clearly indicates an overall strong antiferromagnetic coupling confirmed by DFT calculations.

INTRODUCTION

The organophosphonate ligands, R-HPO_3^- and R-PO_3^{2-} (where $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \dots$) can generate polymeric transition-metal compounds with extended layered and pillared structures. From the synthetic point of view, the described compounds are usually insoluble in the most common solvents, and to obtain single crystals suitable for the X-ray structural determination, it is often necessary to use solvothermal reactions.^{1–11} However, using organophosphonates that bear a bulky R group in combination with ancillary ligands such as pyrazoles and pyridines, it is possible to prepare discrete transition-metal organophosphonate derivatives.^{11–34} A good example are the anionic derivatives of the *tert*-butylphosphonic acid, $t\text{-Bu-HPO}_3^-$ and $t\text{-Bu-PO}_3^{2-}$, which have been used as ligands with transition metals to obtain several types of polynuclear compounds with different metals and variable nuclearities:^{25–34} $\text{Cu}_{12}, \text{Co}_{12}, \text{Cu}_{10}, \text{Cu}_4, \text{Co}_4, \text{Mn}_5, \text{Mn}_4, \text{Fe}_4, \text{Fe}_{10}, \text{Mn}_{20}$. The R-HPO_3^- and R-PO_3^{2-} ligands show different coordination modes in this series of polynuclear compounds.^{1–34} The common ones with Harris notation are reported in Scheme 1.³⁵

On the other hand, the aminoalcohols 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol (Hbdmap) and 1,3-bis(amino)-2-propanol (Hbdap) can generate, after deprotonation, the anionic polytopic ligands 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato (bdmap) and 1,3-bis(amino)-2-propanolato (bdap), respectively, which contain anchoring N-donor atoms and alkoxy units able to act as a bridge between two or three cations. The compounds bdmap and bdap have been widely used to

Scheme 1. Different Coordination Modes with Harris Notation of Phosphonic Acid Derivatives^a



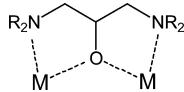
^aR = phenyl, *tert*-butyl.

generate high nuclearity compounds.^{36–52} The analysis of the structures reported to date shows that bdmap and bdap can use several coordination modes.^{49–52} The most common coordination mode of these ligands is shown in Scheme 2. We can suppose that this dinuclear $[\text{Cu}_2\text{L}]^{3+}$ entity ($\text{L} = \mu\text{-bdmap}$ or $\mu\text{-bdap}$) is formed when the corresponding aminoalcohol and the copper(II) salt are mixed in basic aqueous or alcoholic media. Each dinuclear $[\text{Cu}_2\text{L}]^{3+}$ entity (*complex as metal*) has still other

Received: March 21, 2012

Published: May 24, 2012

Scheme 2. Most Common Coordination Mode of 1,3-Bis(R-amino)2-propanolato (R = CH₃, H)



free coordination positions (temporarily occupied by solvent or counteranion labile ligands) that can be used by means of the appropriate ligands to prepare new polynuclear compounds through the “complex as metal approach”.⁴⁹ In several recent works,^{50–52} we have used this approach to prepare large list of compounds that possess the dinuclear [Cu₂L]³⁺ structural unit.

The aim of this work is to combine R-phosphonic acids and 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol with copper(II) salts in a basic medium in order to create synergies in the form of new polynuclear compounds in which anionic bridging derivatives of the R-phosphonic acids, R-HPO₃[−] and R-PO₃^{2−}, and also anionic bridging derivatives of the polytopic ligand 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato (bdmap) coexist. As a result of this synthetic strategy, we have obtained two new copper(II) complexes: the hexanuclear cages with formulas [Cu₆(μ-bdmap)₃(μ₃-Ph-PO₃)₂(μ₃-O⋯H⋯μ₃-O)-(ClO₄)₂(H₂O)]·5H₂O (**1**) and [Cu₆(μ-bdmap)₃(μ₃-*t*-Bu-PO₃)₂(μ₃-O⋯H⋯μ₃-O)(μ_{1,3}-dca)(dca)(H₂O)]·6H₂O (**2**). (Hbdmap = 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol, Ph-H₂PO₃ = phenylphosphonic acid, *t*-Bu-H₂PO₃ = *tert*-butylphosphonic acid, dca = dicyanamide.) To the best of our knowledge, **1** and **2** are the first examples of discrete hexanuclear copper(II) cages with the [Cu₃O⋯H⋯OCu₃] motif built from other ligands different than oximate.^{53–58} Herein, we report the structural characterization, the magnetic behavior, and DFT calculations of the two compounds.

EXPERIMENTAL SECTION

Starting Materials. Copper(II) perchlorate hexahydrate, copper(II) hydroxide, sodium dicyanamide, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol, phenylphosphonic acid, and *tert*-butylphosphonic acid (Aldrich) were used as obtained.

[**Caution:** Although no incidents were recorded in this study, perchlorate salts of metal complexes with organic ligands are potentially explosive. Only a small amount of material should be prepared, and it should be handled with care.]

Spectral and Magnetic Measurements. Infrared spectra (4000–400 cm^{−1}) were recorded from KBr pellets on a Perkin-Elmer Model 380-B spectrophotometer. Magnetic susceptibility measurements were performed under magnetic fields of 0.1 and 0.05 T in the temperature range of 2–300 K (field of ~500 G (2–30 K) and ~1000 G (35–300 K) and magnetization measurements were performed in the field range of 0–5 T with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetic Measurements Unit of the University of Barcelona. All measurements were performed on polycrystalline samples. Pascal’s constants were used to estimate the diamagnetic corrections,⁵⁹ which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

Synthesis of [Cu₆(μ-bdmap)₃(μ₃-Ph-PO₃)₂(μ₃-O⋯H⋯μ₃-O)-(ClO₄)₂(H₂O)]·5H₂O (1**).** To 30 mL of an aqueous solution of 1.35 mmol of Cu(ClO₄)₂ (502 mg) was added 0.71 mmol of Hbdmap (104 mg), 10 mL of an aqueous solution of 0.70 mmol of phenylphosphonic acid (111 mg), and 2.70 mmol of NaOH (108 mg). The resulting solution was stirred for several hours and filtered, and after a few days of slow evaporation, compound **1** was obtained as blue hexagonal crystals.

Synthesis of [Cu₆(μ-bdmap)₃(μ₃-*t*-Bu-PO₃)₂(μ₃-O⋯H⋯μ₃-O)-(μ_{1,3}-dca)(dca)(H₂O)]·6H₂O (2**).** To a methanolic solution of

Cu(OH)₂ and *tert*-butylphosphonic acid was added 0.73 mmol of Hbdmap (107 mg) in 5 mL of water and 0.69 mmol of NaN(CN)₂ (61 mg) in 3 mL of water. After stirring for a few hours, the resulting solution is filtered and after two weeks of slow evaporation, compound **2** was obtained as blue sheets.

Infrared (IR) Spectra and Analytical Data. In both spectra, we can observe the vibrations for the bdmap ligand; μ-bdmap (ν_{C–H} and δ_{CH₂}) between 2800 and 3000 cm^{−1} and a band close to 1470 cm^{−1}. In addition to these bands in the infrared (IR) spectra of **1**, we can also observe the band corresponding to the perchlorate anion at 1120 and 1090 cm^{−1} (ν₃) and 625 cm^{−1} (ν₄). Compound **2** exhibits a strong absorption in the 2310–2150 cm^{−1} region corresponding to the combination modes of vibration of the dca anion. These bands are characteristic of the ν_s(C–N) plus ν_{as}(C–N) and ν(C≡N) vibrations, for which the first band is diagnostic of the binding mode. In compound **2**, the first band possesses an additional satellite band at 2285 cm^{−1}. These features appear to be indicative of two different binding modes of dca anions around the Cu²⁺ ion, and are consistent with the X-ray structure in which dca was found to coordinate to copper through its cyano nitrogen atoms and also the amide nitrogen⁶⁰ and the bands corresponding to the *tert*-butylphosphonate can be observed at 2968 and 2869 cm^{−1}.

The elemental analyses (C, N, H) for the different syntheses were consistent with the product formulation: Anal.: Found for **1**: C, 28.33; H, 4.24; N, 5.84. Calcd. for C₃₃H₇₂Cl₂Cu₆N₆O₂₃P₂: C, 27.08; H, 4.92; N, 5.74%. Anal.: Found for **2**: C, 29.89; H, 6.13; N, 12.57. Calcd. for C₃₃H₈₁Cu₆N₁₂O₁₈P₂: C, 28.84; H, 5.90; N, 12.24%.

X-ray Crystallography. Data for **1** were collected on a blue block at 100 K using a single-axis HUBER diffractometer on station BM16 of the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France. Cell refinement, data reduction, and absorption corrections were done with the HKL-2000 suite.⁶¹ The structure was solved by direct methods and the refinement and all further calculations were carried out using the SHELX-TL suite.⁶² Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, but the compound showed some strong disorder: five of the Cu atoms (Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, and Cu6) were disordered over two positions with a 85:15 ratio, while related to this disorder, the oxygen atoms of one of the phosphonate groups (O9, O10, O11) were also disordered over two positions. In addition, most carbons of the bdmap ligands also exhibited positional disorder. For all those, displacement parameters restraints were used. Hydrogens were fixed at calculated positions on their carrier atom and refined with a riding model. Note that for the disordered C, hydrogens were thus placed only for one of the two positions, corresponding to the bdmap ligand with major occupancy. Hydrogens of the lattice water molecules and of the central hydroxo–oxo moiety were not found in difference Fourier maps and, therefore, are omitted. However, the short distances between these indicate the presence of hydrogen bonds among them.

On the other hand, to provide a structural model free of positional disorder for DFT calculations, an alternate refinement was performed; voluntarily avoiding splitting disordered atoms into partial positions. Thus, the disordered copper (Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, and Cu6), oxygens (O9, O10, O11) and carbon atoms were simply refined with displacement parameters restraints as well as 1,2/1,3 distance restraints in the case of the bdmap central CH₂CH(O)CH₂ groups. The resulting alternate cif file is provided as Supporting Information.

Data for compound **2** were collected on a blue block on a Bruker APEX II CCD diffractometer on Advanced Light Source beamline 11.3.1 at Lawrence Berkeley National Laboratory, from a silicon 111 monochromator (*T* = 100 K, λ = 0.7749 Å). The structure was solved by direct methods and refined on *F*² using the SHELX-TL suite.⁶² The crystals were found to be twinned, which was refined with TWIN/BASF. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. One of the ^tBu groups, as well as one of the ligands, were found to be disordered over two positions, while a weakly coordinated water molecule sitting close to the Cu6 complex was also disordered over two positions (O12 and O12B). These were refined with displacement parameters restraints. Hydrogens were placed geometrically at fixed positions on their carrier atom and refined with a riding model.

Hydrogen atoms of the lattice water molecules as well as those on O12/O12B could not be found in difference maps nor fixed and are not included in the structural model. On the other hand, the hydroxyl hydrogen on the O2 atom was found in a difference Fourier map. It was refined with its thermal parameter 1.5 times that of O2 and a soft distance restraint.

Crystallographic and experimental details are summarized in Table 1. Selected bond distances and angles are given in Tables 2 and 3, while all details can be found in the supplementary crystallographic data for this paper.

Table 1. Crystal Data for Compounds (1) and (2)

property	1	2
formula	C ₆₆ H ₁₄₄ Cl ₄ Cu ₁₂ N ₁₂ O ₅₀ P ₄	C ₃₃ H ₈₁ Cu ₆ N ₁₂ O ₁₈ P ₂
formula weight, FW	2924.24 g/mol	1377.26 g/mol
crystal system	orthorhombic	tetragonal
space group	<i>Pbca</i>	<i>I</i> ₄ / <i>a</i>
<i>a</i>	15.422(3) Å	33.4404(14) Å
<i>b</i>	20.250(4)	33.4404(14) Å
<i>c</i>	35.116(7) Å	22.3622(9) Å
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	90°	90°
<i>V</i>	10967(4) Å ³	25007(3) Å ³
<i>Z</i>	4	16
ρ_{calc}	1.771 g/cm ³	1.462 g/cm ³
μ	2.949 mm ⁻¹	2.664 mm ⁻¹
<i>T</i>	100 K	100 K
transmission range	0.62–0.86	0.56–0.86
unique reflections	13079	9961
parameters/restraints	790/126	735/376
<i>wR2</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1606	0.1958
<i>R1</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0597	0.0692
<i>S</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1.048	1.039
<i>wR2</i> (all data)	0.1633	0.2075
<i>R1</i> (all data)	0.0629	0.0774
<i>S</i> (all data)	1.081	1.057

Table 2. Selected Bond Lengths and Bond Angles for 1

Bond Lengths (Å)			
Cu1–O3	1.939(3)	Cu4–O10	1.975(3)
Cu1–O1	1.946(3)	Cu4–N4	2.025(4)
Cu1–O6	1.951(3)	Cu4–O17	2.548(5)
Cu1–N1	2.029(3)	Cu5–O1	1.934(3)
Cu1–O12	2.557(5)	Cu5–O5	1.945(3)
Cu2–O2	1.932(3)	Cu5–O8	1.973(3)
Cu2–O3	1.950(3)	Cu5–N5	2.034(4)
Cu2–O9	1.981(4)	Cu5–O17	2.604(6)
Cu2–N2	2.041(4)	Cu6–O5	1.941(3)
Cu3–O1	1.927(3)	Cu6–O2	1.952(3)
Cu3–O7	1.946(3)	Cu6–O11	1.963(3)
Cu3–O4	1.947(3)	Cu6–N6	2.029(4)
Cu3–N3	2.003(4)	Cu6–O13	2.486(5)
Cu4–O2	1.941(3)	Cu6–O6W	2.490(6)
Cu4–O4	1.971(3)	O1–O2	2.408(7)
Bond Angles (deg)			
\angle Cu3–O1–Cu1	107.99(13)	\angle Cu4–O2–Cu6	112.00(13)
\angle Cu5–O1–Cu1	110.98(13)	\angle Cu1–O3–Cu2	135.25(15)
\angle Cu3–O1–Cu5	114.93(14)	\angle Cu3–O4–Cu4	135.69(15)
\angle Cu2–O2–Cu4	111.18(13)	\angle Cu6–O5–Cu5	136.12(15)
\angle Cu2–O2–Cu6	113.63(14)		

Table 3. Selected Bond Lengths and Bond Angles for 2

Bond Lengths (Å)			
Cu1–O3	1.932(6)	Cu4–O6	1.977(8)
Cu1–O9	1.936(6)	Cu4–N2	2.058(11)
Cu1–O1	1.950(5)	Cu5–O7	1.945(8)
Cu1–N1	2.047(9)	Cu5–O2	1.953(6)
Cu1–N7	2.450(15)	Cu5–O10	1.953(6)
Cu2–O5	1.919(7)	Cu5–N4	2.020(9)
Cu2–O1	1.938(5)	Cu5–N10	2.417(11)
Cu2–O10	1.961(6)	Cu6–O2	1.929(6)
Cu2–N3	2.041(9)	Cu6–O11	1.941(6)
Cu3–O11	1.944(6)	Cu6–O8	1.941(8)
Cu3–O1	1.946(5)	Cu6–N6	2.024(10)
Cu3–O4	1.963(6)	O1–O2	2.417(5)
Cu3–N5	2.070(11)	O1–H2	1.46(3)
Cu4–O9	1.942(6)	O2–H2	1.00(2)
Cu4–O2	1.948(6)		
Bond Angles (deg)			
\angle Cu2–O1–Cu3	115.4(2)	\angle Cu4–O2–Cu5	112.0(3)
\angle Cu2–O1–Cu1	115.8(2)	\angle Cu1–O9–Cu4	137.1(3)
\angle Cu3–O1–Cu1	105.8(2)	\angle Cu5–O10–Cu2	136.0(3)
\angle Cu6–O2–Cu4	112.4(3)	\angle Cu6–O11–Cu3	136.9(3)
\angle Cu6–O2–Cu5	110.8(3)		

RESULTS AND DISCUSSION

Description of the Structures. $[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-Ph-PO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O})(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1). The atom numbering scheme of 1 is depicted in Figure 1, and relevant bond parameters are collected in Table 2. Compound 1 is a hexanuclear cage compound which can be considered as being built from three $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{2+}$ units (Scheme 2) maintained together through two $\mu_3\text{-Ph-PO}_3^{2-}$ bridging ligands (Scheme 1). Each $\mu_3\text{-Ph-PO}_3^{2-}$ ligand acts as a bridge of three Cu atoms of the three different $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{2+}$ dinuclear units, closing the cage. In the center of the cage is placed one $[\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}]^{3-}$ unit. Each O^{2-} ligand of the $[\mu_3\text{-}$

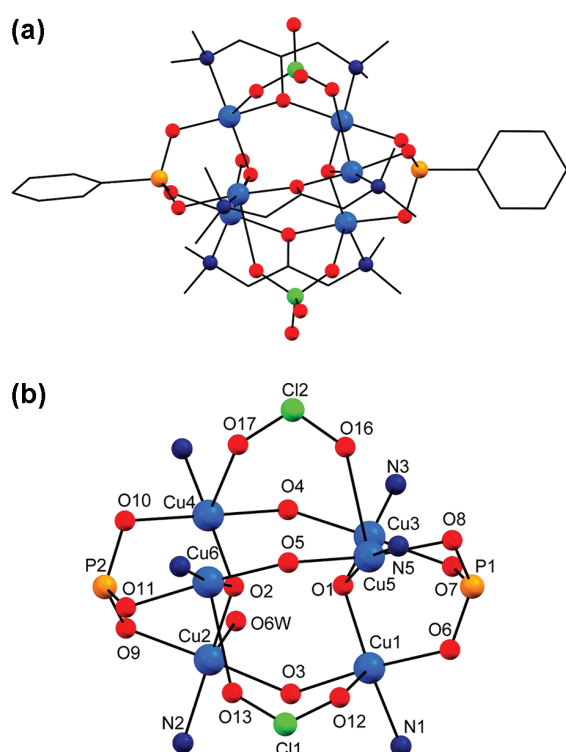


Figure 1. (a) Structural representation of complex 1. Disordered hydrogen atoms and lattice water molecules are omitted for clarity. (b) Structural representation with atoms numbering scheme of the hexanuclear core in 1.

$\text{O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}]^{3-}$ unit acts also as a bridge between three Cu atoms of the three different $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{2+}$ dinuclear units, forming triangular $[\mu_3\text{-O-Cu}_3]^{4+}$ entities. The cage skeleton of compound 1 is shown in Figure 1b. The distance between the central $\mu_3\text{-O}$ atoms is 2.408 Å. This distance is comparable to the $\text{O}\cdots\text{O}$ distances in the range of 2.428–2.517 Å found in the reported hexanuclear copper(II) cages with the $[\text{Cu}_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-Cu}_3]$ motif built from oximate ligands.^{53–58} Additional evidence for the existence of this bridging proton is the fact that there are two perchlorate ligands in the asymmetric unit and so to achieve charge balance the charge of the hexanuclear unit must be 2+. Each of the perchlorate anions acts as a bridging ligand between two copper atoms occupying axial positions in the distorted square-planar polyhedra of the Cu atoms. The Cu–O(perchlorate) distances are 2.557, 2.548, 2.604, and 2.486 Å for Cu1–O12, Cu4–O17, Cu5–O16, and Cu6–O13, respectively. The structure has also one water molecule coordinated to Cu2 in the axial position. The Cu2–O6(W) distance is 2.490 Å. The Cu···Cu distances in the $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{2+}$ dinuclear units are in the 3.596–3.629 Å range. The Cu···Cu distances in the triangular $[\mu_3\text{-O-Cu}_3]^{4+}$ units are in the 3.133–3.255 Å range for the triangle formed by Cu1–Cu3–Cu5 and in the range of 3.195–3.250 Å for the triangle formed by Cu2–Cu4–Cu6. The Addison parameter (τ) values⁶³ for the distorted square pyramids polyhedra around Cu1, Cu2, Cu4, Cu5, and Cu6 is: 0.18, 0.06, 0.05, 0.09, and 0.02, respectively. For Cu3, the coordination can be described as distorted square-planar. The Cu–O distances are in the 1.92–2.311 Å range, and the Cu–N distances are in the 2.02–2.03 Å range. In compound 1, there are five different Cu–O–Cu angles, ranging from 104.8° to 114.6° for the oxo

$\mu\text{-bdmap}$ and varying between 135.0° and 136.9° for $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Taking into account the least-squares planes for each Cu_3 triangle, the bridging $\mu_3\text{-O}$ atoms O1 and O2 are displaced by 0.584 and 0.552 Å from these planes. These two planes are approximately parallel, intersecting at 0.6°. The Cu_3O units are staggered (see Figure S1 in the Supporting Information). The bond distances and angles for the phenylphosphonate anion are similar to those reported in the literature. Each $[\text{Cu}_6]$ complex is connected to three neighbors through a network of intermolecular hydrogen bonds involving the phosphonate O8, O9, and O11 and the perchlorate O16 oxygens and lattice water molecules (see Figure S2 in the Supporting Information). The phenyl ring only has weak C–H···py contacts with a bdmap methyl group from a neighboring complex. The resulting shortest intercomplex Cu···Cu separations amount to 9.607, 10.742, and 11.894 Å.

$[\text{Cu}_6(\mu\text{-bdmap})_3(\mu_3\text{-}t\text{-Bu-PO}_3)_2(\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O})(\mu_{1,3}\text{-dca})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2). A perspective view of compound 2, together with the atom numbering scheme, is presented in Figure 2. Selected bond distances and angles are listed in Table 3. Compound 2 is a hexanuclear cage compound with similar structure as 1. The distance between the central μ_3 oxygen atoms is 2.417 Å, which is also shorter but comparable to the $\text{O}\cdots\text{O}$ distances (in the range 2.428–2.517 Å) found in the hexanuclear copper(II) cages with the $[\text{Cu}_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-Cu}_3]$ motif built from oximate ligands.^{53–58} Additional evidence for

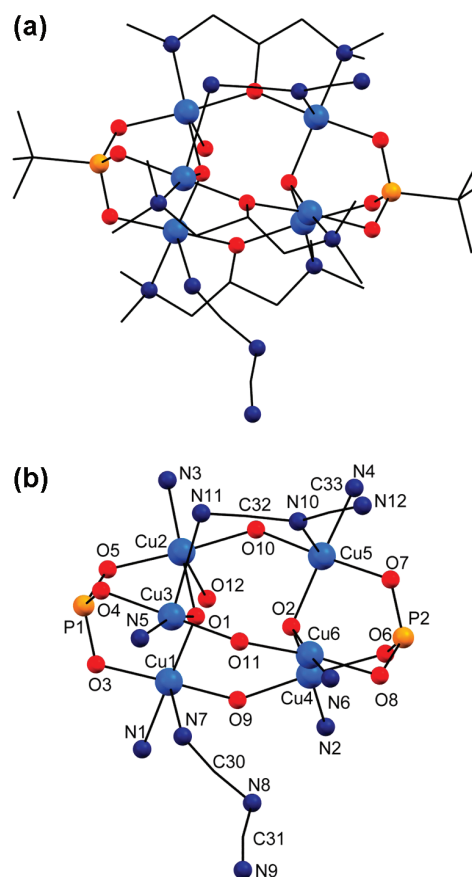


Figure 2. (a) Structural representation of complex 2. Hydrogen atoms and lattice water molecules are omitted for clarity. (b) Structural representation with the atom numbering scheme of the hexanuclear core in 2.

the existence of this bridging proton is the fact that there are two dicyanamide ligands in the asymmetric unit and so the charge of the hexanuclear unit must be 2+. The cage skeleton of compound **2** is shown in Figure 2b. One of the dicyanamide anions acts as bridging ligand between two copper atoms by using the $\mu_{1,3}$ coordination mode of the dicyanamide ligand occupying axial positions in the distorted square-planar polyhedra of the copper atoms Cu3 and Cu5. The other dicyanamide anion acts as a terminal ligand, occupying also the axial position in the distorted square-planar polyhedron of the Cu1 atom. The Cu–N(dicyanamide) distances are 2.450, 2.726, and 2.415 Å for Cu1–N7, Cu3–N11, and Cu5–N10, respectively. The structure has also one water molecule coordinated to Cu2 in the axial position. The Cu2–O12 distance is 2.609 Å. The Cu⋯Cu distances in the $[\text{Cu}_2(\text{bdmap})]^{2+}$ dinuclear units are in the 3.610–3.630 Å range. The Cu⋯Cu distances in the triangular $[\mu_3\text{-O-Cu}_3]^{4+}$ units are in the 3.196–3.233 Å range for the triangle formed by Cu1–Cu2–Cu3 and in the range 3.107–3.294 Å for the triangle formed by Cu4–Cu5–Cu6. The Addison parameter (τ)⁶³ for the distorted square pyramide polyhedra around Cu1, Cu2, Cu3, and Cu5 is 0.12, 0.0, 0.19, and 0.13, respectively. For Cu4 and Cu6, the coordination can be described as distorted square-planar. The Cu–O distances are in the 1.922–2.311 Å range, and the Cu–N distances are in the 2.023–2.035 Å range. In compound **2**, there are five different Cu–O–Cu angles in the 104.83(10)°–114.58(9)° range for the oxo μ -bdmap and in the 135.05°–136.94° range for $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Taking into account the least-squares planes for each Cu_3 triangle, the bridging $\mu_3\text{-O}$ oxygen atoms O1 and O2 are displaced by 0.548 and 0.572 Å from these planes. These two planes are approximately parallel, intersecting at 1.09°. The Cu_3O units are staggered (see Figure S3 in the Supporting Information). The bond distances and angles for the *tert*-butylphosphonate anion are in accordance with the literature. Each $[\text{Cu}_6]$ complex is connected to four neighbors through a network of intermolecular hydrogen bonds involving the phosphonate O4, O5, and O6 oxygens, O12, the dicyanamide N11 and N12 nitrogens, and lattice water molecules (see Figure S4 in the Supporting Information). The resulting shortest intercomplex Cu⋯Cu separations amount to 8.383 and 8.796 Å.

Magnetic Study. Compounds **1** and **2** show $\chi_{\text{M}}T$ values for hexanuclear unit of 1.040 and 1.368 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, respectively, at 300 K, which are smaller values than that expected for six uncoupled $S = 1/2$ ions with $g = 2.0$ (2.25 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). On cooling, $\chi_{\text{M}}T$ decreases quickly, reaching a diamagnetic plateau below ca. 100 K for **1** and ca. 85 K for **2**, indicating a very strong antiferromagnetic coupling (see Figure 3). At 300 K, the χ_{M} shows a maximum of $3.47 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ for **1** and $3.89 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ for **2**, then decreases, reaching a diamagnetic plateau below ca. 100 K ($1.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$) for **1** and ca. 85 K ($1.82 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$) for **2**.

Taking into account the similar structural topology in the two compounds, we can count 15 exchange pathways grouped into three averaged different exchange parameters, J_1 , J_2 and J_3 , corresponding to (i) three interactions through double-bridge bdmap ligand and hydrogen bond (between ex. Cu3⋯Cu6), (ii) six interactions through double bridge $\mu_3\text{-O}$ and a O–P–O fragment of the phosphonate anion (ex. Cu1⋯Cu3), and (iii) six intramolecular interactions through hydrogen bond (O⋯H–O) (ex. Cu1⋯Cu6) sets, respectively (see Figure 4). The possible exchange pathways through ClO_4^- anions in **1** or dca anions in **2** have not been considered since the distances

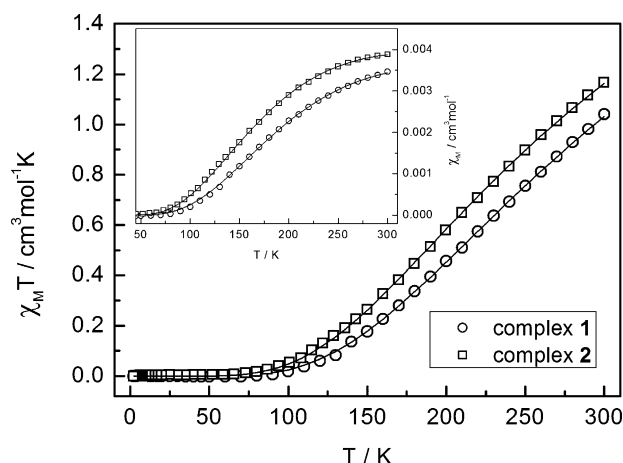


Figure 3. Plots of observed $\chi_{\text{M}}T$ vs T and χ_{M} vs T (inset) of **1** and **2**. Solid line represents the best theoretical fit (see text).

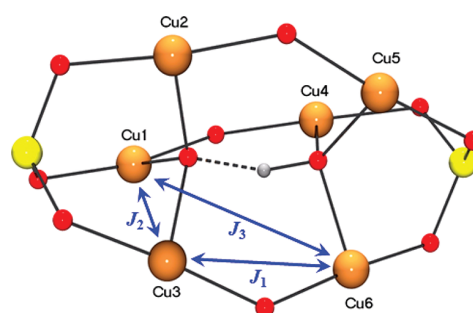


Figure 4. Schematic diagram representing three exchange interactions within complexes **1** and **2**. For clarity, only one of each three interaction types is drawn.

Cu–O(ClO_4) or Cu–N(dicyanamide), are 2.604 Å or 2.726 Å, respectively, are too long. As a consequence, a fit with the indicated scheme was performed by means of the computer program CLUMAG,⁶⁴ using the following Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
 H = & -J_1(S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_5 + S_3 \cdot S_6) \\
 & -J_2(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3 + S_4 \cdot S_5 + S_4 \cdot S_6 + S_5 \cdot S_6) \\
 & -J_3(S_1 \cdot S_5 + S_1 \cdot S_6 + S_2 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_6 + S_3 \cdot S_4 + S_3 \cdot S_5)
 \end{aligned}$$

where the numbering of the spins follows the numbering of the Cu atoms in Figure 4. The best fit obtained parameters were $J_1 = -424.5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +27.5 \text{ cm}^{-1}$, and $J_3 = -2.6 \text{ cm}^{-1}$ with $g = 2.19$ for complex **1** and $J_1 = -375.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +32.4 \text{ cm}^{-1}$, and $J_3 = -4.3 \text{ cm}^{-1}$ with $g = 2.13$ for complex **2**.

This behavior can be related to the structural parameters, especially the large Cu–O_{bdmap}–Cu angles, which are between 135.7° and 137.1°. It is well-known that the magnetic behavior of divalent copper complexes bridged by a pair of hydroxide^{65–67} or alkoxide^{68,69} O atoms is highly dependent on the Cu–O–Cu bridge angle. Also, it can be influenced, but in smaller measure, by the Cu–O bridge distance, the Cu⋯Cu separation, the geometry around the copper(II) center, and the geometry around the bridging oxygen atom. Hatfield and Hodgson⁶⁴ have found a linear correlation between the experimentally determined exchange coupling constant and the Cu–O–Cu angle (θ). An antiferromagnetic character is found for complexes with θ larger than 97.6°, while

ferromagnetic character appears for values of θ smaller than 97.6° . An apparent similar linear relationship for alkoxide cases shows that, at angles of $\sim 95.6^\circ$, the exchange integral approaches zero, the point of the “accidental orthogonality”. The high $|J_1|$ values found for **1** and **2** are reasonable if one takes into account the big Cu–O_{bimap}–Cu angles and similar structural cases reported in the literature.⁴⁹ While J_2 values with positive sign indicating ferromagnetic interaction between the Cu is due mainly via μ_3 –O also can be acceptable considering the Cu–O–Cu angles, which are varying between 110.6° and 114.6° . On the other side, the J_3 values can be well-compared to the recently reported value of the interaction via H-bond in a hexanuclear tricationic copper(II) cage complex, at 4.5 cm^{-1} .⁵⁸

As shown, the magnetic response of **1** and **2** is dominated by the strong antiferromagnetic coupling through the alkoxide bridge (O_{bimap}). Taking into account the relatively low $|J_3|$ value, the experimental magnetic data were fitted again using the previous Hamiltonian by fixing (i) $J_3 = 0$ and (ii) J_3 fixed at the same values as the first fitting but with opposite sign (2.6 cm^{-1} for **1** and 4.3 cm^{-1} for **2**). The best fit parameters found in the first case ($J_3 = 0$) were $J_1 = -425.9 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +27.5 \text{ cm}^{-1}$, and $g = 2.19$ for complex **1** and $J_1 = -375.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +32.4 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.13$ for complex **2**. In the second case (J_3 fixed at low ferromagnetic values), the best fit parameters found were $J_1 = -427.5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +27.5 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.19$ for complex **1** and $J_1 = -374.6 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +32.4 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.13$ for complex **2**.

As we can observe, no changes are appreciated in the J and g values between the different fits; therefore, we can conclude that interaction J_3 should be very weak antiferromagnetic or ferromagnetic.

Theoretical Study Using DFT Methods. Theoretical methods based on density functional theory have been employed to study the exchange coupling in the two Cu₆ systems. A plot of simulated $\chi_M T$ vs T , using the exchange coupling parameter constants calculated by the B3LYP functional, is shown in Figure 5. For complex **1**, the central

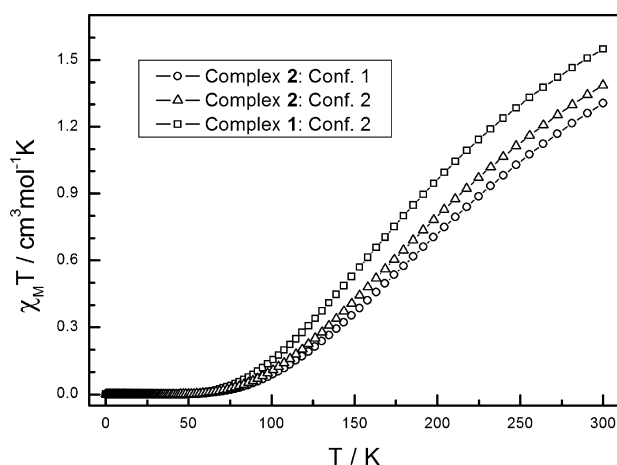


Figure 5. Plot of simulated $\chi_M T$ vs T , using the exchange coupling parameter constants calculated by the B3LYP functional. Two different positions of the central hydrogen atom were considered for complex **2**: the first corresponds to X-ray structure (circles), while, in the second one, the central hydrogen atom is collinear and equidistant to the two oxygen atoms (triangles) as in **1** (squares). In all cases, the g -value was fixed at the experimental g -values (see text).

hydrogen atom was not detected by X-ray diffraction and we assumed that such a hydrogen atom is placed collinear and equidistant to the oxygen atoms. In the case of complex **2**, the X-ray structure indicates the hydrogen atom is not collinear in the $[\mu_3\text{-O-H}\cdots\mu_3\text{-O}]^{3-}$ entity and close to one of the O atoms, however, the case with the hydrogen atom collinear and equidistant to the oxygen atoms is more stable than the former by $\sim 8 \text{ kcal mol}^{-1}$. The calculated J values are collected in Table 4. We performed the calculation for the 15 J values present in the structure and also the calculation of the mean values for each interaction type to compare with the experimental data using the notation presented in Figure 4. Theoretical and experimental data agree in the strong antiferromagnetism of the J_1 -type interactions through μ_2 –OR and O \cdots H \cdots O bridging ligands, due to the large Cu–O–Cu angle of the $\mu_2\cdots$ OR bridging ligand. The analysis of the calculated J values with the Cu–O–Cu angle seems to correlate the larger angles with the strongest ferromagnetic coupling for each complex. The J_2 -type couplings through μ_3 –O₃PR and μ_3 –OH bridging ligands are moderately ferromagnetic and there is an excellent agreement between theoretical and experimental J values. At first glance, the results indicate that there is a rough correlation of the Cu–O–Cu angle (through the μ_3 –OH bridging ligands) and the strength of the ferromagnetic coupling, as expected smaller angles stronger interactions with the exceptions of the weaker J_{46} and J_{45} ferromagnetic interaction for the complexes **1** and **2**, respectively. A detailed geometrical analysis of the exchange pathways for these two interactions reveals that, in both cases, there are relatively long Cu–O distances (not shown), together with large Cu–O–Cu angle value. Thus, the two geometrical parameters (Cu–O distances and Cu–O–Cu angles with the μ_3 –OH bridging ligand) seem to be key factor that control the strength of the ferromagnetic coupling. There are no reported similar complexes containing Cu₃ units with only two μ_3 –O₃PR and μ_3 –OH bridging ligands. In this case, the ferromagnetic nature of the interactions can be due to the relatively small Cu–O–Cu angles caused by the higher topicity of the ligands in comparison with the equivalent dinuclear complexes with μ_2 –O₂PR₂ and μ_2 –OH bridging ligands that are antiferromagnetic.⁷⁰

For the last type of interactions J_3 through the central O \cdots H \cdots O bridging ligands, there are two sets of interactions those with a Cu–O \cdots O–Cu torsion angle close to 100° giving ferromagnetic couplings while those with this angle close to 140° are slightly antiferromagnetic or weakly ferromagnetic. It is worth mentioning comparing the results for the hydrogen positions in complex **2**, that the case with the hydrogen atom collinear and equidistant to the oxygen atoms give usually stronger couplings either ferromagnetic or antiferromagnetic that same complex with the hydrogen atom mostly coordinated to one of the oxygen atoms.

Computational Details. The spin Hamiltonian for a general polynuclear complex, if the zero-field splitting parameters are not considered, is indicated in eq 1:

$$H = -\sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j \quad (1)$$

where S_i and S_j are the spin of the paramagnetic centers. The J_{ij} values are the coupling constants for the different exchange pathways between all the paramagnetic centers of the molecule. The noninclusion of the spin–orbit terms in our calculations makes our calculated energies free of zero-field splitting contributions that can be rather small for this type of Cu^{II}

Table 4. Calculated J Values for Complexes 1 and 2^a

	bridging ligands	$\angle\text{Cu-O-Cu}$ [°]		$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ [Å]		J [cm ⁻¹]		
		1	2	1	2	1	2 ^b	
J_{14}	(μ_2 -OR) (O \cdots H \cdots O)	135.7	137.1	3.590	3.610	-304.0	-449.9	(-400.7)
J_{25}	(μ_2 -OR) (O \cdots H \cdots O)	135.6	136.1	3.625	3.630	-269.2	-310.0	(-294.3)
J_{36}	(μ_2 -OR) (O \cdots H \cdots O)	136.4	136.9	3.599	3.614	-325.4	-312.1	(-307.6)
J_{12}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	108.9	115.8	3.142	3.294	30.2	34.1	(22.5)
J_{13}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	110.6	105.8	3.189	3.107	28.6	55.3	(34.4)
J_{23}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	114.6	115.4	3.249	3.283	24.0	39.8	(31.4)
J_{45}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111.3	111.9	3.192	3.233	30.3	1.7	(5.3)
J_{46}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	113.9	112.4	3.252	3.221	0.04	35.1	(27.8)
J_{56}	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111.3	110.8	3.209	3.196	29.0	46.7	(60.5)
J_{15}	(O \cdots H \cdots O) ^c	139.1	147.5	4.959	5.026	1.8	1.2	(-2.0)
J_{16}	(O \cdots H \cdots O) ^c	102.0	93.3	4.558	4.445	5.1	8.9	(10.9)
J_{24}	(O \cdots H \cdots O) ^c	96.9	96.3	4.493	4.494	7.9	11.4	(20.6)
J_{26}	(O \cdots H \cdots O) ^c	141.2	142.8	4.971	4.997	-4.5	-3.9	(-11.9)
J_{34}	(O \cdots H \cdots O) ^c	138.9	139.8	4.970	4.974	-1.6	-1.4	(-1.2)
J_{35}	(O \cdots H \cdots O) ^c	101.9	100.3	4.586	4.558	2.0	4.2	(0.8)
J_1	(μ_2 -OR) (O \cdots H \cdots O)	135.9	136.7	3.605	3.618	-299.5	-357.3	(-333.9)
J_2	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111.8	112.0	3.206	3.222	23.7	35.5	(30.3)
J_3	(O \cdots H \cdots O) ^c	120.5	120.0	4.752	4.749	1.8	3.4	(2.9)
Experimental Values (First Fit)								
J_1	(μ_2 -OR) (O \cdots H \cdots O)	135.9	136.7	3.605	3.618	-424.5	-375.8	
J_2	(μ_3 -O ₃ PR) (μ_3 -OH)	111.8	112.0	3.206	3.222	27.5	32.4	
J_3	(O \cdots H \cdots O) ^c	120.5	120.0	4.752	4.749	-2.6	-4.3	

^aFor each system, all 15 J values are indicated, as well as the average values (Figure 4), using only three different ones (J_1 - J_3). Selected Cu \cdots Cu distances, Cu-O-Cu angles, and the experimental J values are provided for comparison. ^bFor 2, two different positions of the central hydrogen atom were considered; the first J values correspond to X-ray structure and the second one, in parentheses, with the H atom collinear and equidistant to the two oxygen atoms as in 1. ^cThe Cu-O-Cu angle for this bridging ligand correspond to the Cu-O \cdots O-Cu torsion angle.

complexes. In this work, we will focus only on the calculation of exchange coupling values.

A more detailed description of the procedure to obtain the exchange coupling constants can be found in previous publications.⁷¹⁻⁷³ Basically, we need to calculate at least the energy of $n + 1$ spin distributions if we have a system with n different exchange coupling constants. These values will allow us to build up a system of n equations where the J values are the unknowns. If more energies values are calculated, a fitting procedure is required to extract the J values.^{74,75} To obtain all the first neighbor interactions of the Cu₆ complexes (the 15 J values), we considered 18 spin distributions; the high spin $S = 3$ distribution, six $S = 2$ distributions for the spin flip of the following atoms (see Figure 4) {Cu1}, {Cu2}, {Cu3}, {Cu4}, {Cu5}, {Cu6}, 10 $S = 1$ distributions for the spin flip of {Cu1, Cu2}, {Cu1, Cu3}, {Cu1, Cu4}, {Cu1, Cu5}, {Cu2, Cu3}, {Cu2, Cu5}, {Cu3, Cu4}, {Cu3, Cu5}, {Cu4, Cu5}, {Cu5, Cu6}, and finally, one $S = 0$ spin distribution {Cu4, Cu5, Cu6}. Calculations with the B3LYP functional⁷⁶ were performed with the Gaussian 09 code⁷⁷ using a guess function generated with the Jaguar 7.5 code.^{78,79} The triple- ζ all-electron Gaussian basis set proposed by Schaefer et al. was employed for all atoms.⁸⁰

CONCLUSIONS

The synthetic strategy to combine in the same synthesis two ligands, R-phosphonic acid and 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol, individually capable to form polynuclear compounds with variable nuclearities and bridging coordination modes, has been successful employed with copper(II) salts, and we have been able to prepare and fully characterize two new hexanuclear 3.111 R-phosphonate(2-)/bis-dimethylaminopropanolate(1-) cages including in the center the [$\mu_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\mu_3$]³⁻ unit. The

reported new compounds, as far as we know, are the first examples of discrete hexanuclear copper(II) cages with the [$\text{Cu}_3\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\text{Cu}_3$] motif built with ligands different than oximate.⁵³⁻⁵⁸ Currently, we are expanding this synthetic strategy with other phosphonic acids.

DFT calculation confirms the presence of predominant antiferromagnetic interactions between the Cu₃ triangles through μ_2 -OR (bdmap) and O \cdots H \cdots O bridging ligands but it is worth noting the ferromagnetic character of the exchange interactions in the Cu₃ triangles and a weak ferromagnetic interaction theoretically predicted through an O \cdots H \cdots O bridging ligand.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

X-ray crystallographic data in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +34 93 4021270. Fax: +34 93 4907725. E-mail: salah.elfallah@qi.ub.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Spanish MEC (Grant Nos. CTQ2009-07264 and CTQ2011-23682-C02-01, financed by FEDER funds) and the Generalitat de Catalunya (Grant Nos. 2009SGR1454 and 2009SGR-1459). The Advanced Light Source is supported by the Director, Office of Science, Office

of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy, under Contract No. DE-AC02-05CH11231. The authors gratefully acknowledge the computer resources, technical expertise, and assistance provided by the *Centre de Supercomputació de Catalunya*. D.A. thanks the *Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT)* for a predoctoral fellowship (*Becas Chile*).

REFERENCES

- (1) Clearfield, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- (2) Maeda, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 47.
- (3) Mao, J.-G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *252*, 1493.
- (4) Matczak-Jon, E.; Videnova-Adrabsinska, V. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2458.
- (5) Alberti, G.; Constantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113.
- (6) Cao, G.; Hong, H. G.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420.
- (7) Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1168.
- (8) Amicangelo, J. C.; Leenstra, W. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2067.
- (9) Du, Z.-Y.; Xu, H.-B.; Mao, J.-G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9780.
- (10) Taylor, J. M.; Mahmoudkhani, A. H.; Shimizu, G. K. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 795.
- (11) Chandrasekhar, V.; Azhakar, R.; Senapati, T.; Thilagar, P.; Ghosh, S.; Verma, S.; Boomishankar, R.; Steiner, A.; Koegerler, P. *Dalton Trans.* **2008**, *9*, 1150.
- (12) Konar, S.; Bhuvanesh, N.; Clearfield, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9604.
- (13) Liu, B.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6921.
- (14) Cao, D.-K.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2984.
- (15) Yao, H.-C.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Ma, Y.-S.; Zheng, L.-M.; Xin, X.-Q. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 59.
- (16) Yao, H.-C.; Wang, J.-J.; Ma, Y.-S.; Waldmann, O.; Du, W.-X.; Song, Y.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M.; Decurtins, S.; Xin, X.-Q. *Chem. Commun.* **2006**, 1745.
- (17) Anantharaman, G.; Walawalkar, M. G.; Murugavel, R.; Gábor, B.; BRegine, H.-I.; Baldus, M.; Angerstein, B.; Roesky, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4482.
- (18) Anantharaman, G.; Chandrasekhar, V.; Walawalkar, M. G.; Roesky, H. W.; Vidovic, D.; Magull, J.; Noltemeyer, M. *Dalton Trans.* **2004**, 1271.
- (19) Walawalkar, M. G.; Roesky, H. W.; Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 117.
- (20) Chakraborty, D.; Chandrasekhar, V.; Bhattacharjee, M.; Krätzner, R.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 23.
- (21) Chandrasekhar, V.; Sasikumar, P.; Boomishankar, R.; Anantharaman, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3344.
- (22) Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Sañudo, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9553.
- (23) Chandrasekhar, V.; Senapati, T.; Clérac, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *47*, 1640.
- (24) Chandrasekar, V.; Kingsley, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2320.
- (25) Chandrasekar, V.; Nagarajan, L.; Gopal, K.; Baskar, V.; Kögerler, P. *Dalton Trans.* **2005**, 3143.
- (26) Murugavel, R.; Shanmugan, S. *Chem. Commun.* **2007**, 1257.
- (27) Chandrasekar, V.; Nagarajan, L.; Clérac, R.; Ghosh, S.; Senapati, T.; Verma, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5347.
- (28) Chandrasekar, V.; Nagarajan, L.; Clérac, R.; Ghosh, S.; Verma, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1067.
- (29) Murugavel, R.; Shanmugan, S. *Dalton Trans.* **2008**, 5358.
- (30) Wang, M.; Ma, C.-B.; Yuan, D.-Q.; Wang, H.-S.; Chen, C.-N.; Liu, Q.-T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5580.
- (31) Murugavel, R.; Gogoi, N.; Clérac, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 646.
- (32) Wang, M.; Ma, C.; Wen, H.; Chen, C. *Dalton Trans.* **2009**, 994.
- (33) Langley, S.; Helliwell, M.; Sessoli, R.; Teat, S. J.; Winpenny, R. E. P. *Dalton Trans.* **2009**, 3102.
- (34) Latham, K.; White, K. F.; Szpakowski, K. B.; Rix, C. J.; White, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1872.
- (35) Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. *Dalton Trans.* **2000**, 2349.
- (36) (a) Kivekas, R. *Finn. Chem. Lett.* **1977**, 252. (b) Kivekas, R. *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, *6*, 483.
- (37) Kivekas, R. *Finn. Chem. Lett.* **1978**, 71.
- (38) Pajunen, A.; Kivekas, R. *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 385.
- (39) Wang, S.; Smith, K. D. L.; Pang, Z.; Wagner, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1594.
- (40) Wang, S.; Trepanier, S. J.; Zheng, J. C.; Pang, Z.; Wagner, M. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2118.
- (41) Wang, S.; Pang, Z.; Smith, K. D. L. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4992.
- (42) Wang, S.; Trepanier, S. J.; Wagner, M. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 833.
- (43) Wang, S.; Pang, Z.; Zheng, J. C.; Wagner, M. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5975.
- (44) Pang, Z.; Smith, K. D. L.; Wagner, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 955.
- (45) Breeze, S. R.; Wang, S.; Thompson, L. K. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 163.
- (46) Ribas, J.; Monfort, M.; Costa, R.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 695.
- (47) El Fallah, M. S.; Rentschler, E.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3723.
- (48) Fleeting, K. A.; O'Brien, P.; Jones, A. C.; Otway, D. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2853.
- (49) Ribas, J. *Coordination Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; p 134.
- (50) El Fallah, M. S.; Escuer, A.; Vicente, R.; Badyine, F.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7218.
- (51) Escuer, A.; El Fallah, M. S.; Vicente, R.; Sanz, N.; Font-Bardía, M.; Solans, X.; Mautner, F. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1867.
- (52) (a) El Fallah, M. S.; Badyine, F.; Vicente, R.; Escuer, A.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 2934. (b) El Fallah, M. S.; Badyine, F.; Vicente, R.; Escuer, A.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Chem. Commun.* **2006**, 3113.
- (53) Curtis, N. F.; Gladkikh, O. P.; Heath, S. L.; Morgan, K. R. *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 577.
- (54) Chakraborty, P.; Puranik, V. G.; Naskar, J. P.; Hati, S.; Datta, D. *Indian J. Chem.* **2000**, *39A*, 571.
- (55) Ferrer, S.; Aznar, E.; Lloret, F.; Castiñeiras, A.; Liu-González, M.; Borrás, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 372.
- (56) Wenzel, M.; Forgan, R. S.; Faure, A.; Mason, K.; Tasker, P. A.; Piligkos, S.; Brechin, E. K.; Plieger, P. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4613.
- (57) Maity, D.; Mukherjee, P.; Ghosh, A.; Drew, M. G. B.; Diaz, C.; Mukhopadhyay, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 807.
- (58) Karmakar, S.; Das, O.; Ghosh, S.; Zangrando, E.; Johann, M.; Rentschler, E.; Weyhermüller, T.; Khanra, S.; Paine, T. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10920.
- (59) Pascal, P. *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5.
- (60) Mohamadou, A.; Van Albada, G. A.; Kooijman, H.; Wiczorek, B.; Spek, A. L.; Reedijk, J. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 983.
- (61) Otwinoski, Z.; Minor, W. In *Methods in Enzymology Vol. 276: Macromolecular Crystallography, Part A*; Carter, C. W., Jr., Sweet, R. M., Eds.; Academic Press: San Diego, 1997; pp 307–326.
- (62) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (63) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijjin, J. V.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- (64) The series of calculations were made using the computer program CLUMAG which uses the irreducible tensor operator formalism (ITO): Gatteschi, D.; Pardi, L. *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 231.
- (65) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107.
- (66) Hodgson, D. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, *19*, 173.

- (67) (a) Asokan, A.; Varghese, B.; Manoharan, P. T. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4393. (b) Charlot, M. F.; Jeannin, S.; Kahn, O.; Licrece-Abaul, J.; Martin-Freere, J. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1675.
- (68) Handa, M.; Koga, N.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3853.
- (69) Kodera, M.; Terasako, N.; Kita, T.; Tachi, Y.; Kano, K.; Yamazaki, M.; Koikawa, M.; Tokii, T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3861.
- (70) Fry, F. H.; Spiccia, K.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5594.
- (71) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297.
- (72) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
- (73) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 4767.
- (74) Ruiz, E. *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, *113*, 71.
- (75) Ruiz, E.; Rodriguez-Forteza, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 982.
- (76) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (77) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Ö. Farkas, Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 (Revision A.1)*; Wallingford, CT, 2009.
- (78) Vacek, G.; Perry, J. K.; Langlois, J.-M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *242*, 543.
- (79) Jaguar 7.5: Schrödinger, Inc.: New York, 2008.
- (80) Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.



Contents lists available at ScienceDirect

Polyhedron

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

Three new dinuclear manganese(II) complexes with bis(μ -phosphinato)-bridges

Franz A. Mautner^a, Saskia Speed^b, M. Salah El Fallah^b, Ramon Vicente^{b,*}

^a Institut für Physikalische and Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Austria

^b Departament de Química Inorganica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 23 February 2011

Keywords:

Manganese(II) complexes
Dinuclear complexes
Phosphinato bridges
Crystal structure
Magnetic properties

ABSTRACT

A new series of dinuclear phosphinato-bridged manganese(II) complexes $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{phen})(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) and $[\text{Mn}_2(\mu\text{-bmp})_2(5\text{-dmbpy})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**3**) where Hbmp is bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid, bpy = 2,2'-bipyridyl, phen = 1,10-phenanthroline and 5-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, have been synthesized and structurally characterized by X-ray crystallography. In this series, the structures consist in bis(4-methoxyphenyl)phosphinato anions (bmp) bridging the two Mn(II) centers in a *syn-syn* coordination mode. The coordination geometry around the Mn(II) ions in **1–3** is six-coordinate with distorted octahedral environment. The magnetic behavior of these complexes is reported. The complexes show weak antiferromagnetic coupling with $|J|$ in the range 0.1–0.6 cm^{-1} . The magnetic properties are discussed in relation to the structural data.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Molecular metal phosphonates are actually an active research area in which the phosphonate ligands are present in polynuclear compounds showing a wide range of nuclearities and shapes [1–35]. In the reported compounds the phosphonate ligands RPO_3H^- or RPO_3^{2-} act as bridging ligands through several coordination modes in which up to three oxygen atoms can act as coordinating atoms. From the magnetic point of view some of the reported cobalt or manganese phosphonate clusters exhibit slow magnetic relaxation [31–35]. Thus, the RPO_3H^- or RPO_3^{2-} ligands may be an alternative for the carboxylate ligands in the synthesis of SMM compounds. The $\text{RR}'\text{PO}_2^-$ phosphinato ligands, however, can act as bridging ligands through less coordination modes because only up to two oxygen atoms can act as coordinating atoms. Usually the $\text{RR}'\text{PO}_2^-$ phosphinato ligands can be found as $\mu\text{-O,O'}$ -bridges (2.11 coordination mode) in polynuclear compounds [4,36–38], even though some examples of polynuclear transition metals with 3.21 [39–42] and 4.22 [43,44] coordination modes for phosphinato bridging ligands have been also reported (Fig. 1). Potentially, the phosphinato $\text{RR}'\text{PO}_2^-$ ligands are also an alternative for the carboxylate ligands in the synthesis of SMM compounds: polynuclear cages with phosphinato and phosphonate ligands simultaneously but no slow magnetic relaxation have been yet reported [4] together with several Mn- RR' phosphinato derivatives with SMM behavior [45,46].

In this work, we explore the use of the anionic derivative of the bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (Hbmp) to generate dinuclear manganese(II) compounds with 2,2'-bipyridyl or phenanthroline blocking ligands. We have synthesized three new compounds: $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{phen})(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) and $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(5\text{-dmbpy})(\text{NO}_3)_2]$ (**3**), where bpy = 2,2'-bipyridyl, phen = 1,10-phenanthroline and 5-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl. The phosphinato bridging ligands in the three compounds show the 2.11 coordination mode. The magnetic properties of **1–3** are reported. All of them are weakly antiferromagnetically coupled according with the described observation that the $\mu\text{-O,O'}$ O–P–O bridges give rise to low exchange interactions [28,47]. The found $|J|$ values can be tentatively correlated with the planarity of the dinuclear central eight membered ring $[\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2)\text{—}]_2$: more planar, higher $|J|$ value.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

The compounds were purchased from Aldrich Chem., Co. All other materials were reagent grade quality. Infrared spectra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) were recorded from KBr pellets on a Perkin-Elmer 380-B spectrophotometer. Elemental analyses were performed at the Scientific-Technical services of the University of Barcelona. Magnetic susceptibility measurements under a magnetic field of 0.3 T in the temperature range 2–300 K and magnetization measurements in the field range of 0–5 T were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetochemistry Service of the University of Barcelona. All measurements were performed on polycrystalline samples. Pascal's

* Corresponding author. Tel.: +34 934039134; fax: +34 934907725.

E-mail addresses: mautner@ptc.tu-graz.ac.at (F.A. Mautner), ramon.vicente@qi.ub.es (R. Vicente).

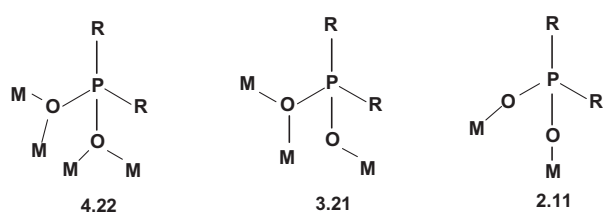


Fig. 1. Coordination modes for the bridging phosphinato ligands.

constants were used to estimate the diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

2.2. Synthesis of the compounds

2.2.1. $[Mn(\mu\text{-bmp})(bpy)(NO_3)]_2$ (**1**)

To a solution of Mn(II) nitrate hexahydrate (0.145 g, 0.5 mmol) in methanol was added 2,2'-bipyridyl (0.079 g, 0.5 mmol), bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (Hbmp) (0.140 g, 0.5 mmol) and triethylamine (0.5 mmol). After a week of slow evaporation compound **1** was obtained as yellow prism crystals. *Anal.* Calc. for $C_{48}H_{44}Mn_2P_2N_6O_{14}$: C, 52.38; H, 4.03; N, 7.63. Found: C, 52.84; H, 4.02; N, 7.70%.

2.2.2. $[Mn(\mu\text{-bmp})(phen)(NO_3)]_2 \cdot 4CH_2Cl_2$ (**2**)

To a solution of Mn(II) nitrate hexahydrate (0.148 g, 0.5 mmol) in methanol was added 1,10-phenanthroline monohydrate (0.100 g, 0.5 mmol), bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (Hbmp) (0.139 g, 0.5 mmol) and triethylamine (0.5 mmol). It was evaporated to dryness, dissolved in CH_2Cl_2 and layered in hexane. After 2 months compound **2** was obtained as yellow prism crystals. The crystals were spontaneously converted in powder outside of the solution. The analytical calculate values correspond to the solvent-free sample in accordance with the magnetic measurements. *Anal.* Calc. for $C_{52}H_{44}Mn_2P_2N_6O_{14}$: C, 54.37; H, 3.86; N, 7.31. Found: C, 53.59; H, 3.81; N, 7.36%.

Table 1
Crystallographic data and processing parameters.

Compound	1	2	3
Empirical formula	$C_{48}H_{44}Mn_2N_6O_{14}P_2$	$C_{56}H_{52}Cl_8Mn_2N_6O_{14}P_2$	$C_{52}H_{52}Mn_2N_6O_{14}P_2$
Formula mass	1100.71	1488.46	1156.82
System	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9.7268(11)	11.9262(12)	11.2001(13)
<i>b</i> (Å)	11.8967(14)	12.1911(14)	11.7760(12)
<i>c</i> (Å)	12.1532(14)	13.021(2)	12.2619(14)
α (°)	64.45(2)	67.54(2)	64.690(13)
β (°)	80.75(2)	86.52(2)	76.37(2)
γ (°)	74.43(2)	65.261(13)	62.839(14)
<i>V</i> (Å ³)	1220.6(3)	1577.9(5)	1299.1(3)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	113(2)
μ (Mo <i>K</i> α) (mm ⁻¹)	0.656	0.858	0.621
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.497	1.566	1.479
Crystal size (mm)	0.36 × 0.29 × 0.13	0.34 × 0.27 × 0.18	0.45 × 0.25 × 0.22
θ Range (°)	1.86–26.37	1.70–26.37	1.84–26.35
Reflections collected	8702	12 660	10 388
Independent reflections/ <i>R</i> _{int}	4920/0.0237	6358/0.0194	5248/0.0224
Parameters	327	399	347
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.086	1.063	1.118
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0434/0.1113	0.0307/0.0821	0.0405/0.0994
Residual extrema (e/Å ³)	0.542/–0.291	0.382/–0.333	0.612/–0.293

2.2.3. $[Mn(\mu\text{-bmp})(5\text{-dmbpy})(NO_3)]_2$ (**3**)

To a solution of Mn(II) nitrate hexahydrate (0.146 g, 0.5 mmol) in methanol was added 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (0.094 g, 0.5 mmol), bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (Hbmp) (0.142 g, 0.5 mmol) and triethylamine (1 mmol). The solution was evaporated to dryness, dissolved in CH_2Cl_2 and layered in hexane. After a few days compound **3** was obtained as yellow prism crystals. *Anal.* Calc. for $C_{52}H_{52}Mn_2P_2N_6O_{14}$: C, 53.99; H, 4.53; N, 7.26. Found: C, 53.85; H, 4.54; N, 7.32%.

2.3. Crystal structure analysis

2.3.1. X-ray crystal structure analysis

The X-ray single-crystal data of compounds **1–3** were collected on a Bruker-AXS SMART APEX CCD diffractometer. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table 1. Intensities were collected with graphite-monochromated Mo *K* α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Lorentz-polarization and absorption corrections using the SADABS computer program [48] were applied. The structures were solved by direct methods using the SHELXS-97 [49] computer program, and refined by full-matrix least-squares methods on *F*², using the SHELXL-97 [49] program incorporated in the SHELXTL [49] program package. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were located on calculated positions, and their isotropic displacement factors were set 1.2 (or 1.5) times the value of the equivalent isotropic displacement parameter of the parent atom. The molecular plots were obtained using XP [49], and MERCURY programs [50].

3. Results and discussion

3.1. Infrared spectra

All three complexes display characteristic bands between 1300 and 500 cm⁻¹ from the bmp ligand [51]. The IR spectroscopy of compounds **1–3** reveal different O–P–O symmetric stretching vibrations (at 1028, 1024 and 1029 cm⁻¹, respectively) indicating weaker P–O bonding for lower vibrations (average 1.512, 1.514 and 1.506 Å, respectively).

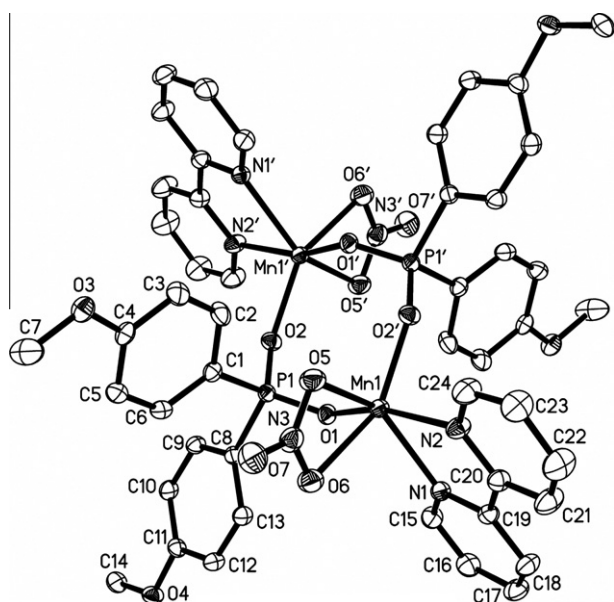


Fig. 2. Perspective view of **1** together with the atom numbering scheme.

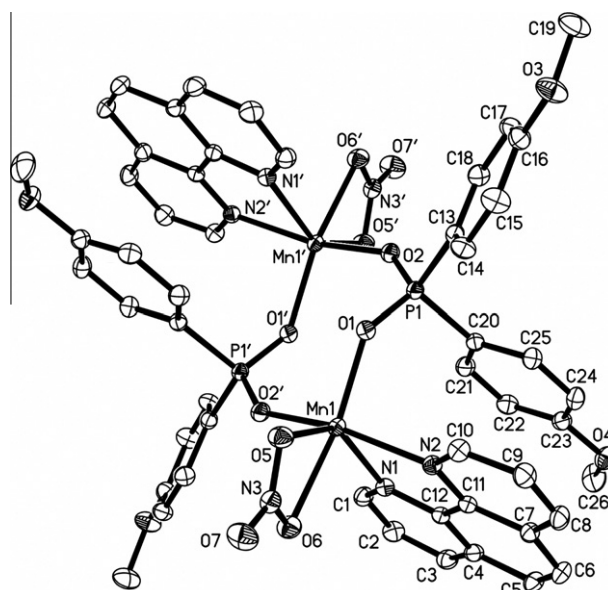


Fig. 3. Perspective view of dinuclear subunit of **2** together with the atom numbering scheme.

3.2. Description of the crystal structures of $[Mn(\mu\text{-bmp})(\text{bpy})(\text{NO}_3)]_2$ (**1**), $[Mn(\mu\text{-bmp})(\text{phen})(\text{NO}_3)]_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**) and $[Mn(\mu\text{-bmp})(5\text{-dmbpy})(\text{NO}_3)]_2$ (**3**)

Perspective view of **1–3** together with their atom numbering schemes are given in Figs. 2–4, and relevant bond parameters are summarized in Tables 2–4, respectively. Each crystal structure consists of centrosymmetric dimeric neutral complexes, $[Mn(\mu\text{-bmp})(L)(\text{NO}_3)]_2$ ($L = \text{bpy}$ for **1**, phen for **2**, and 5-dmbpy for **3**). Each Mn(II) center is six-coordinated by two N atoms of a blocking ligand L , two O atoms of different bridging bis(4-methoxyphenyl)phosphinato anions and two O atoms of a chelating nitrate group. The MnN_2O_4 chromophore has a distorted *cis*-octahedral geometry mainly derived from the small $\text{O}(5)\text{—Mn—O}(6)$ angle of $55.8(7)^\circ$ (**1**), $55.31(4)^\circ$ (**2**) and $52.35(6)^\circ$ (**3**) imposed by the nitrate ligand acting as chelate. The shorter Mn—O(bmp) bonds are in the range from 2.047(2) to 2.087(2) Å, whereas the longer Mn—O(nitrato) bonds vary from 2.195(2) to 2.621(2) Å. The Mn—N(L) bond lengths are in the range from 2.2384(14) to 2.273(2) Å. By applying inversion symmetry two Mn(II) centers are pairwise connected by the O(1) and O(2) atoms of two substituted phosphinate ligands, thus acting as $\mu\text{-O,O'}$ -bridges, to form dimeric units. The core of each dimeric unit consists of an eight-membered corrugated ring of sequence $[\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2)]_2$ with intra-ring geometrical parameters: $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(1') = 5.2072(8)$, $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1) = 3.3887(8)$, $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1') = 3.3257(7)$ Å and $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1)\cdots\text{Mn}(1') = 100.42(2)^\circ$ for (**1**); $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(1') = 5.0128(9)$, $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1) = 3.3257(7)$, $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1') = 3.3887(7)$ Å and $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1)\cdots\text{Mn}(1') = 96.58(2)^\circ$ for (**2**); $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(1') = 4.8574(8)$, $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1) = 3.3526(8)$, $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1') = 3.3121(8)$ Å and $\text{Mn}(1)\cdots\text{P}(1)\cdots\text{Mn}(1') = 90.35(2)^\circ$ for (**3**), respectively. The deviations of the mean plane formed by the eight-membered corrugated ring of sequence $[\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2)]_2$ are $\text{Mn}(1) = 0.177$, $\text{O}(1) = 0.356$, $\text{P}(1) = 0.297$ and $\text{O}(2) = 0.078$ Å for (**1**); $\text{Mn}(1) = 0.268$, $\text{O}(1) = 0.126$, $\text{P}(1) = 0.181$ and $\text{O}(2) = 0.451$ Å for (**2**), and $\text{Mn}(1) = 0.034$, $\text{O}(1) = 0.100$, $\text{P}(1) = 0.071$ and $\text{O}(2) = 0.016$ Å for (**3**), respectively. The phosphinato bridge forms the following bond angles: $\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1) = 139.50(10)^\circ$, $\text{Mn}(1')\text{—O}(2)\text{—P}(1) = 143.45(10)^\circ$ and $\text{O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2) = 116.01(10)^\circ$ for (**1**), $\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1) = 134.78(7)^\circ$, $\text{Mn}(1')\text{—O}(2)\text{—P}(1) = 142.32(7)^\circ$ and $\text{O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2) = 117.04(7)^\circ$ for (**2**),

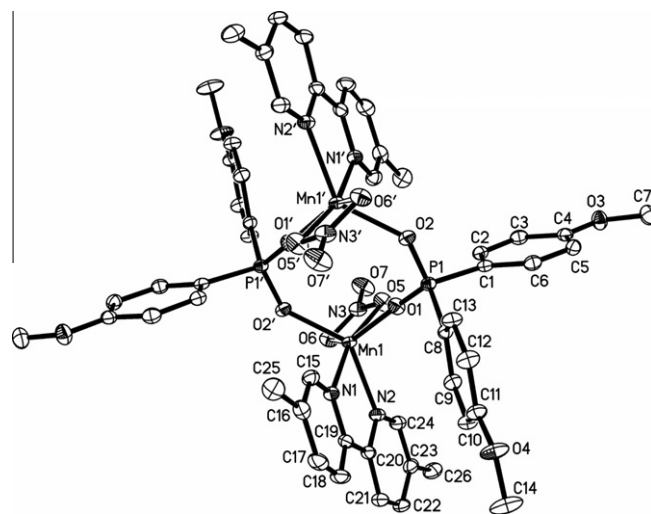


Fig. 4. Perspective view of **3** together with the atom numbering scheme.

$\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1) = 169.52(10)^\circ$, $\text{Mn}(1')\text{—O}(2)\text{—P}(1) = 135.65(9)^\circ$ and $\text{O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2) = 116.52(9)^\circ$ for (**3**), respectively. The external ligands form the following acute angles of their mean planes: in case of **1**, nitrate group with bpy blocking ligand: $79.36(2)^\circ$; bpy with phenyl ring C(1)—C(6): $82.40(2)^\circ$ and both phenyl rings of the phosphinato anion: $85.48(2)^\circ$; in case of **2**, nitrate group with phen blocking ligand: $79.20(5)^\circ$; phen with phenyl ring C(13)—C(17): $79.42(4)^\circ$ and both phenyl rings of the phosphinato anion: $80.29(5)^\circ$; in case of **3**, Nitrate group with substituted bpy blocking ligand: $70.40(6)^\circ$; bpy with phenyl ring C(1)—C(6): $83.67(5)^\circ$ and both phenyl rings of the phosphinato anion: $87.41(7)^\circ$. The CH_2Cl_2 solvent molecules are arranged between the dimeric complex units of **2**. The packing of the dimeric complex units is further stabilized by ring–ring interactions between aromatic rings of adjacent dimers (Table S1 and Figs. S1–S3, Supplementary data).

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

Mn(1)–N(1)	2.273(2)	Mn(1)–N(2)	2.270(2)
Mn(1)–O(1)	2.087(2)	Mn(1)–O(2')	2.058(2)
Mn(1)–O(5)	2.309(2)	Mn(1)–O(6)	2.284(2)
P(1)–O(1)	1.515(2)	P(1)–O(2)	1.510(2)
Mn(1)···Mn(1')	5.2072(8)	P(1)···P(1')	4.337(1)
Mn(1)···P(1)	3.3887(8)	Mn(1)···P(1')	3.3257(7)
O(2')–Mn(1)–O(1)	97.91(7)	N(2)–Mn(1)–O(6)	88.94(8)
O(2')–Mn(1)–N(2)	91.28(7)	N(1)–Mn(1)–O(6)	89.84(7)
O(1)–Mn(1)–N(2)	162.08(7)	O(2)–Mn(1)–O(5)	91.56(7)
O(2')–Mn(1)–N(1)	121.34(7)	O(1)–Mn(1)–O(5)	111.27(7)
O(1)–Mn(1)–N(1)	90.11(7)	N(2)–Mn(1)–O(5)	83.66(7)
N(2)–Mn(1)–N(1)	71.98(7)	N(1)–Mn(1)–O(5)	138.46(7)
O(2)–Mn(1)–O(6)	147.16(7)	O(6)–Mn(1)–O(5)	55.83(7)
O(1)–Mn(1)–O(6)	91.54(7)	O(1)–P(1)–O(2)	116.01(10)
Mn(1)–O(1)–P(1)	139.50(10)	Mn(1')–O(2)–P(1)	143.45(10)
Mn(1)–O(5)–N(3)	93.11(15)	Mn(1)–O(6)–N(3)	94.02(15)
C(4)–O(3)–C(7)	117.1(2)	C(11)–O(4)–C(14)	117.0(2)
Mn(1)···P(1)···Mn(1')	100.42(2)		

Symmetry code: ('): 1 – x, –y, 2 – z.

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

Mn(1)–N(1)	2.2384(14)	Mn(1)–N(2)	2.2699(14)
Mn(1)–O(1)	2.0787(12)	Mn(1)–O(2')	2.0634(12)
Mn(1)–O(5)	2.2661(13)	Mn(1)–O(6)	2.3685(13)
P(1)–O(1)	1.5161(12)	P(1)–O(2)	1.5122(12)
Mn(1)···Mn(1')	5.0128(9)	P(1)···P(1')	4.467(2)
Mn(1)···P(1)	3.3257(7)	Mn(1)···P(1')	3.3887(8)
O(2')–Mn(1)–O(1)	96.92(5)	N(2)–Mn(1)–O(6)	84.64(5)
O(2')–Mn(1)–N(2)	165.39(5)	N(1)–Mn(1)–O(6)	86.27(5)
O(1)–Mn(1)–N(2)	92.70(5)	O(2')–Mn(1)–O(5)	99.40(5)
O(2')–Mn(1)–N(1)	91.99(5)	O(1)–Mn(1)–O(5)	98.94(5)
O(1)–Mn(1)–N(1)	117.85(5)	N(2)–Mn(1)–O(5)	89.90(5)
N(2)–Mn(1)–N(1)	73.76(5)	N(1)–Mn(1)–O(5)	139.85(5)
O(2)–Mn(1)–O(6)	91.39(5)	O(6)–Mn(1)–O(5)	55.31(4)
O(1)–Mn(1)–O(6)	154.02(4)	O(1)–P(1)–O(2)	117.04(7)
Mn(1)–O(1)–P(1)	134.78(7)	Mn(1')–O(2)–P(1)	142.32(7)
Mn(1)–O(5)–N(3)	96.02(9)	Mn(1)–O(6)–N(3)	91.91(9)
C(16)–O(3)–C(19)	117.36(14)	C(23)–O(4)–C(26)	117.51(15)
Mn(1)···P(1)···Mn(1')	96.58(2)		

Symmetry code: ('): 1 – x, –y, 1 – z.

3.3. Conformation of the $Mn_2P_2O_4$ rings

The solid state conformational preferences in the $[M(\mu-OPO)]_2$ core in transition metal complexes double bridged by phosphate and related ligands (phosphates, phosphonates and phosphinates) have been extensively studied taking into account that the conformational preferences can play an important role, between others, in the magnetic or biological properties of the complexes [36–38,52]. The most probable conformation for each eight-membered $Mn_2P_2O_4$ ring were C_1 for compound **1** and TC_1 for compounds **2** and **3**. The conformations were established by using the classification method appealing to RingConf software with $\sigma = 10^\circ$ [37]. The complexes **1–3** show a conformation belonging to the chair family (*chair* or *twist chair* conformation) as the 64% of the data in which the $[M(\mu-OPO)]_2$ core has not constraints imposed by polycyclic systems or internal bridges [38].

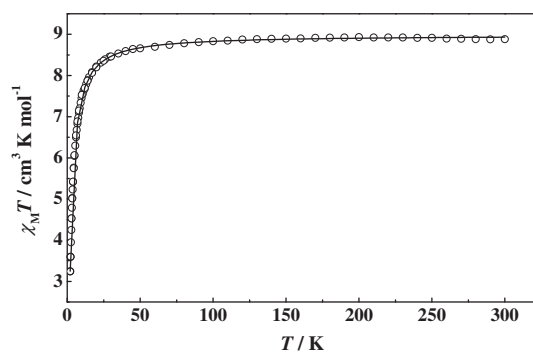
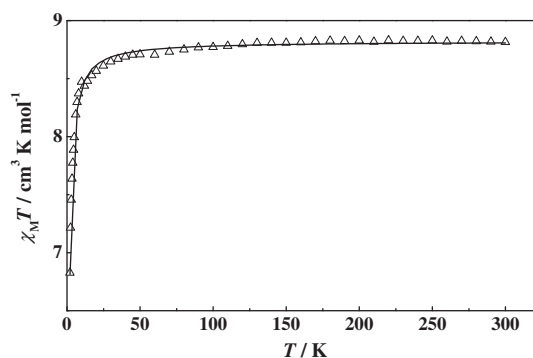
3.4. Magnetic properties

Variable-temperature (2–300 K) magnetic susceptibility data were collected on polycrystalline samples for **1–3**. The magnetic behavior of the manganese(II) compounds **1–3** are represented in Figs. 5–7 respectively in the forms of $\chi_M T$ versus T plots. The com-

Table 4
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **3**.

Mn(1)–N(1)	2.245(2)	Mn(1)–N(2)	2.255(2)
Mn(1)–O(1)	2.047(2)	Mn(1)–O(2')	2.0578(15)
Mn(1)–O(5)	2.195(2)	Mn(1)–O(6)	2.621(2)
P(1)–O(1)	1.500(2)	P(1)–O(2)	1.5120(15)
Mn(1)···Mn(1')	4.8574(8)	P(1)···P(1')	4.828(1)
Mn(1)···P(1)	3.5326(8)	Mn(1)···P(1')	3.3121(8)
O(2')–Mn(1)–O(1)	108.91(6)	N(2)–Mn(1)–O(6)	83.06(6)
O(2')–Mn(1)–N(2)	136.44(6)	N(1)–Mn(1)–O(6)	134.87(6)
O(1)–Mn(1)–N(2)	111.24(6)	O(2')–Mn(1)–O(5)	100.88(6)
O(2')–Mn(1)–N(1)	93.16(6)	O(1)–Mn(1)–O(5)	84.64(6)
O(1)–Mn(1)–N(1)	87.94(7)	N(2)–Mn(1)–O(5)	98.99(7)
N(2)–Mn(1)–N(1)	72.29(7)	N(1)–Mn(1)–O(5)	165.62(7)
O(2)–Mn(1)–O(6)	79.20(6)	O(6)–Mn(1)–O(5)	52.35(6)
O(1)–Mn(1)–O(6)	136.78(6)	O(1)–P(1)–O(2)	116.52(9)
Mn(1')–O(1)–P(1)	169.52(10)	Mn(1')–O(2)–P(1)	135.65(9)
Mn(1)–O(5)–N(3)	104.53(13)	Mn(1)–O(6)–N(3)	84.75(11)
C(4)–O(3)–C(7)	117.0(2)	C(11)–O(4)–C(14)	116.5(2)
Mn(1)···P(1)···Mn(1')	90.35(2)		

Symmetry code: ('): –x, –y, 1 – z.

**Fig. 5.** Temperature dependence of $\chi_M T$ of a solid sample of complex **1**. The solid lines represent the best fit (see text).**Fig. 6.** Temperature dependence of $\chi_M T$ of a solid sample of complex **2**. The solid lines represent the best fit (see text).

pounds show similar behavior with slight differences. At 300 K, the $\chi_M T$ product is $8.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for complex **1** (Fig. 5). This value is slightly higher than the expected for two uncoupled $S = 2.5$ spins ($8.750 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $g = 2.0$). Upon cooling, the $\chi_M T$ values remain nearly constant and only decreases clearly from approximately $T < 25 \text{ K}$ indicating antiferromagnetic coupling. The $\chi_M T$ value at 2 K is $6.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. The corresponding χ_M versus T plot for **1** increase on cooling and exhibit no maximum in the temperature range studied. Based on this situation, the experimental magnetic data have been fitted using the expression derived through the Hamiltonian $\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$ with $S_A = S_B = 2.5$ (Eq. (1)).

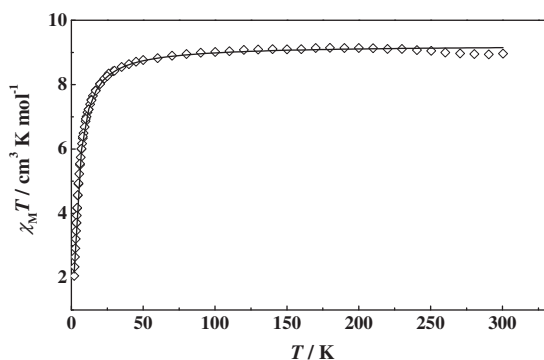


Fig. 7. Temperature dependence of $\chi_M T$ of a solid sample of complex **3**. The solid lines represent the best fit (see text).

$$\chi_M = (2Ng^2\mu_B^2/kT)[(\exp(J/kT) + 5 \exp(3J/kT) + 14 \exp(6J/kT) + 30 \exp(10J/kT) + 55 \exp(15J/kT))/(1 + 3 \exp(J/kT) + 5 \exp(3J/kT) + 7 \exp(6J/kT) + 9 \exp(10J/kT) + 11 \times \exp(15J/kT)] \quad (1)$$

The parameters N , μ_B and k in Eq (1) have their usual meanings. Least-squares fitting of all experimental data leads to the following parameters: $J = -0.41 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.03$.

At 300 K, the $\chi_M T$ product (taking into account the molar weight for $[\text{Mn}_2(\mu\text{-bmp})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$) is $11.42 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ for complex **2** (Fig. 6). This value is clearly higher than the expected for two uncoupled $S = 2.5$ spins ($8.750 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, $g = 2.0$). Upon cooling, the $\chi_M T$ values for **2** remain nearly constant and only decrease clearly from approximately $T < 25 \text{ K}$ indicating antiferromagnetic coupling. The $\chi_M T$ value at 2 K is $8.85 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. The corresponding χ_M versus T plot for **2** increases on cooling and exhibit no maximum in the temperature range studied. Based on this situation, the experimental magnetic data have been fitted using the expression derived through the Hamiltonian $\hat{H} = -J\hat{S}_A\hat{S}_B$ with $S_A = S_B = 2.5$ (Eq. (1)). Least-squares fitting of all experimental data leads to the following parameters: $J = -0.11 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.28$. The g value of 2.28 is excessively high for a Mn(II) compound. Taking into account the molar weight for the dinuclear unit without solvent molecules, $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{phen})(\text{NO}_3)_2]$, least-squares fitting of all experimental data leads to the following parameters: $J = -0.11 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.01$. The 2.01 g value is in the expected range for Mn(II) compounds. The formula $\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{phen})(\text{NO}_3)_2$ is also in accordance with the elemental analytical data.

At 300 K, the $\chi_M T$ product is $8.96 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ for complex **3** (Fig. 7). This value is slightly higher than the expected for two uncoupled $S = 2.5$ spins ($8.750 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, $g = 2.0$). Upon cooling, the $\chi_M T$ values remain nearly constant and only decrease clearly from approximately $T < 25 \text{ K}$ indicating antiferromagnetic coupling. The $\chi_M T$ value at 2 K is $2.05 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. The corresponding χ_M versus T plot for **3** increase on cooling and exhibit a maximum at 3.2 K. Based on this situation, the experimental magnetic data have been fitted by using the expression derived through the Hamiltonian $\hat{H} = -J\hat{S}_A\hat{S}_B$ with $S_A = S_B = 2.5$ (Eq. (1)). Least-squares fitting of all experimental data leads to the following parameters: $J = -0.63 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.05$.

The coupling constants can be roughly correlated with the planarity of the dimeric units consisting of the eight-membered ring of sequence $[\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2)\text{—}]_2$ (Fig. 8): the arithmetic mean value of the absolute deviations for the three mean planes are 0.227, 0.256 and 0.055 for **1**, **2** and **3**, respectively and the $|J|$ values are 0.41, 0.11 and 0.61 cm^{-1} , respectively. More planar, higher $|J|$ value.

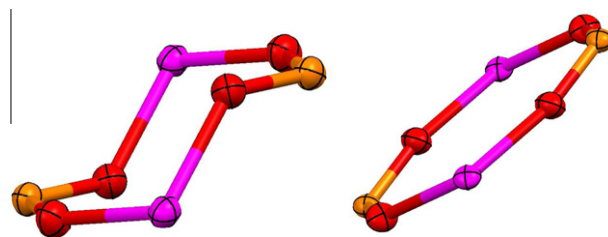


Fig. 8. $[\text{Mn—O—P—O}]_2$ rings of **2** (left) and **3** (right) (color code: red O, P brown, Mn violet). (For interpretation of the references in colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Conclusion

A series of three dinuclear complexes of composition $[\text{Mn}(\text{L})(\text{bmp})(\text{NO}_3)_2] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [$\text{L} = \text{bpy}$, $x = 0$ for **1**, $\text{L} = \text{phen}$, $x = 4$ for **2** and $\text{L} = 5\text{-dmbpy}$, $x = 0$ for **3**] have been synthesized and structurally characterized. The centrosymmetric neutral dimers feature common octahedral Mn(II) centers, chelating nitrate groups, chelating blocking ligands L, and $\mu\text{-O,O'}$ -bridging substituted phosphinato anions. The steric hindrance of the blocking ligand L forces an increase of the distortion of the Mn_2O_4 chromophore in the sequence bpy (**1**), phen (**2**), 5-dmbpy (**3**) as expressed by the difference (Δ) of Mn—O bond lengths of the chelating nitrate group [$\Delta\text{Mn—O}(\text{NO}_3) = 0.025 \text{ \AA}$ for **1**, 0.102 for **2** and 0.426 \AA for **3**, respectively]. On the other hand the practically ideal square formed by the two Mn and two P atoms in the eight-membered central $[\text{Mn—O—P—O}]_2$ ring of **3** shows an increasing deformation in **2** and **1** [$\text{Mn} \cdots \text{Mn}'$: 4.857, 5.013 and 5.207 \AA , respectively; $\text{P} \cdots \text{P}'$: 4.828, 4.467 and 4.337 \AA , respectively; $\text{Mn} \cdots \text{P} \cdots \text{Mn}'$: 90.4°, 96.6° and 100.4°, respectively for **3**, **2** and **1**. The complexes **1–3** are slightly antiferromagnetically coupled according with the described observation that the $\mu\text{-O,O'}$ O—P—O bridges give rise to negligible exchange interactions [28,47]. The coupling constants can be roughly correlated with the planarity of the dimeric units consisting of the eight-membered ring of sequence $[\text{Mn}(1)\text{—O}(1)\text{—P}(1)\text{—O}(2)\text{—}]_2$: the arithmetic mean value of the absolute deviations for the three mean planes are 0.227, 0.256 and 0.055 for **1**, **2** and **3**, respectively and the $|J|$ values are 0.41, 0.11 and 0.61 cm^{-1} respectively. More planar, higher $|J|$ value.

Acknowledgments

This research was supported by the Spanish MEC (Grant CTQ2009-07264) and the Generalitat de Catalunya (Grant 2009SGR1454). F.A.M. thanks Dr. Baumgartner (TU-Graz) for experimental assistance.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 797463, 797464, and 797465 contain the supplementary crystallographic data for complex **1–3**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2011.02.034.

References

- [1] M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, R. Murugavel, Acc. Chem. Res. 32 (1999) 117.
- [2] D. Chakraborty, V. Chandrasekhar, M. Bhattacharjee, R. Krätzner, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, Inorg. Chem. 39 (2000) 23.
- [3] V. Chandrasekar, S. Kingsley, Angew. Chem., Int. Ed. 39 (2000) 2320.

- [4] E.K. Brechin, R.A. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P.A. Tasker, R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 2700.
- [5] G. Anantharaman, M.G. Walawalkar, R. Murugavel, B. Gábor, R. Herbst-Irmer, M. Baldus, B. Angerstein, H.W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 4482.
- [6] G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, D. Vidovic, J. Magull, M. Noltemeyer, *Dalton Trans.* (2004) 1271.
- [7] B. Liu, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6921.
- [8] D.-K. Cao, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2984.
- [9] V. Chandrasekhar, L. Nagarajan, K. Gopal, V. Baskar, P. Kögerler, *Dalton Trans.* (2005) 3143.
- [10] S. Konar, N. Bhuvanesh, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9604.
- [11] H.-C. Yao, Y.-Z. Li, Y. Song, Y.-S. Ma, L.-M. Zheng, X.-Q. Xin, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 59.
- [12] H.-C. Yao, J.-J. Wang, Y.-S. Ma, O. Waldmann, W.-X. Du, Y. Song, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, S. Decurtins, X.-Q. Xin, *Chem. Commun.* (2006) 1745.
- [13] V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar, G. Anantharaman, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 3344.
- [14] R. Murugavel, S. Shanmugan, *Chem. Commun.* (2007) 1257.
- [15] V. Chandrasekhar, R. Azhakar, T. Senapati, P. Thilagar, S. Ghosh, S. Verma, R. Boomishankar, A. Steiner, P. Kögerler, *Dalton Trans.* 9 (2008) 1150.
- [16] V. Chandrasekhar, T. Senapati, C. Sañudo, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9553.
- [17] V. Chandrasekar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh, T. Senapati, S. Verma, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5347.
- [18] V. Chandrasekar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh, S. Verma, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1067.
- [19] R. Murugavel, S. Shanmugan, *Dalton Trans.* (2008) 5358.
- [20] M. Wang, C.-B. Ma, D.-Q. Yuan, H.-S. Wang, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5580.
- [21] V. Chandrasekhar, T. Senapati, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 47 (2009) 1640.
- [22] R. Murugavel, N. Gogoi, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 646.
- [23] M. Wang, C. Ma, H. Wen, C. Chen, *Dalton Trans.* (2009) 994.
- [24] S. Khanra, S. Konar, A. Clearfield, M. Helliwell, E.J.L. McInnes, E. Tolis, F. Tuna, R.E.P. Winpenny, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5338.
- [25] V. Chandrasekar, T. Senapati, E.C. Sañudo, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 6192.
- [26] S. Khanra, M. Helliwell, F. Tuna, E.J.L. McInnes, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.* (2009) 6166.
- [27] V. Chandrasekar, L. Nagarajan, *Dalton Trans.* (2009) 6712.
- [28] M. Wang, C.-B. Ma, X.-Y. Li, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Mol. Struct.* 920 (2009) 242.
- [29] F.A. Mautner, M. Salah El Fallah, S. Speed, R. Vicente, *Dalton Trans.* (2010) 4070.
- [30] Y.-Z. Zheng, B.A. Breeze, G.A. Timco, F. Tuna, R.E. Winpenny, *Dalton Trans.* (2010) 6175.
- [31] S. Maheswaran, G. Chastanet, S.J. Teat, T. Mallah, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny, *Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5044.
- [32] S. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, P. Rosa, W. Wernsdorfer, R.E.P. Winpenny, *Chem. Commun.* (2005) 5029.
- [33] Y.-S. Ma, Y. Song, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5459.
- [34] J.-T. Li, Y.S. Ma, S.-G. Li, D.-K. Cao, Y.-Zhi Li, Y. Song, L.-M. Zheng, *Dalton Trans.* (2009) 5029.
- [35] S. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, S.J. Teat, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.* (2009) 3102.
- [36] J. Pérez, L. García, M. Kessler, K. Nolsøe, E. Pérez, J.L. Serrano, J.F. Martínez, R. Carrascosa, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2432.
- [37] M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Crystallogr. B* 63 (2007) 869.
- [38] J. Pérez, L. García, R. Carrascosa, E. Pérez, J.L. Serrano, *Polyhedron* 27 (2008) 2487.
- [39] J. Beckmann, F. Costantino, D. Dakternieks, A. Duthie, A. Lenco, S. Midollini, C. Mitchell, A. Orlandini, L. Sorace, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9416.
- [40] C.M. Bames, D.S. Bohle, R.E. Dinnebier, S.K. Madsen, P.W. Stephens, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5793.
- [41] S. Midolini, A. Orlandi, P. Rosa, L. Sorace, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2060.
- [42] K.W. Oliver, S.J. Retting, R.C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2465.
- [43] G.M. Adjabeng, D.A. Gerritsma, H. Bhanabhai, C.S. Frampton, A. Capretta, *Organometallics* 25 (2006) 32.
- [44] Q.-F. Zhang, Z. Yu, A. Rothenberger, D. Fenske, W.-H. Leung, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1568.
- [45] M. Fonin, S. Voss, S. Herr, G. De Loubens, A.D. Kent, M. Burgert, U. Groth, U. Rüdiger, *Polyhedron* 28 (2009) 1977.
- [46] R. Inglis, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin, *Dalton Trans.* (2010) 4826.
- [47] H.-C. Yao, J.-J. Wang, Y.-S. Ma, O. Waldmann, W.-X. Du, Y. Song, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, S. Decurtins, X.-Q. Xin, *Chem. Commun.* (2006) 1745. and references therein.
- [48] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 33;
SADABS: Bruker AXS 1998
- [49] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112.
- [50] Mercury 1.4.1, Software from the Cambridge Crystallographic Data Centre, Available from: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>>.
- [51] J.-Z. Wu, E. Sellitto, G.P.A. Yap, J. Sheats, G.C. Dismukes, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5795.
- [52] M.D. Santana, G. García, A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1738.



Two different coordination geometries in polynuclear manganese(II) complexes with bis(μ -phosphinato) bridges

Franz A. Mautner^{a,*}, Miquel Navarro^b, Saskia Speed^b, M. Salah El Fallah^b, Mercè Font-Bardia^c, Ramon Vicente^{b,*}

^a Institut für Physikalische and Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Austria

^b Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^c Departament de Cristal·lografia i Mineralogia, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 20 July 2012

This work is dedicated to Alfred Werner, who opened the door to an immense, exciting and still only superficially explored world.

Keywords:

Manganese(II) complexes
Dinuclear complexes
1D complex
Phosphinato bridged
Crystal structure
Magnetic properties

ABSTRACT

Four new polynuclear phosphinato-bridged manganese(II) complexes, three dinuclear compounds [Mn(μ -dpp)(5-dmbpy)(NO₃)₂] (1), [Mn(μ -dpp)(Me-phen)(NO₃)₂] (2), [Mn(μ -bmp)(neocuproine)(NO₃)₂] (3) and a 1D compound [Mn(μ -bmp)₂]_n (4) where Hdpp is diphenylphosphinic acid, Hbmp is bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid, 5-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, Me-phen = methyl-1,10-phenanthroline and neocuproine = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, have been synthesized and structurally characterized by X-ray crystallography. In this series, the dinuclear structures consist in a bis(diphenylphosphinato) (dpp) or a bis(4-methoxyphenyl)phosphinato (bmp) anion bridging the two Mn(II) centers in a *syn-syn* coordination mode for 1–3. The monodimensional compound 4 is built from double bridging *syn-syn* bis(4-methoxyphenyl)phosphinato anions. The coordination geometry around the Mn(II) ions in 1–3 is six-coordinate with distorted octahedral environment. Moreover, the coordination geometry around the Mn(II) ions in 4 is tetrahedral. The magnetic behavior of these complexes is reported. The complexes show weak antiferromagnetic coupling with *J* in the range 0.05–0.43 cm⁻¹ for 1–3 and 0.88 cm⁻¹ for 4. The magnetic properties are discussed in relation to the structural data.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The RR'PO₂⁻ phosphinato ligands can be an alternative for the carboxylate ligands in the synthesis of SMM compounds: manganese polynuclear cages with phosphinato and phosphonato ligands simultaneously but no slow magnetic relaxation [1] together with several Mn-RR'phosphinato cages with SMM behavior [2–4] have been yet reported. The RR'PO₂⁻ phosphinato ligands, besides to be terminal ones, can act as bridging ligands through few coordination modes (Fig. 1) taking into account that only up to two oxygen atoms can act as coordinating atoms. Usually they can be found as μ -O,O'-bridges (2.11 coordination mode in the Harris notation [5,6]) in polynuclear compounds [1–2,4–10], even though some examples of polynuclear transition metals with 3.21 [11–14] and 4.22 [15,16] coordination modes for phosphinato bridging ligands have been also reported (Fig. 1).

In a previous work [10] we have reported three compounds with general formula [Mn(μ -bmp)(L)(NO₃)₂]₂, L = bidentate chelate ligand, Hbmp = bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid, where the phosphinato bridging ligands in all three compounds show the

2.11 coordination mode. All of them were weakly antiferromagnetically coupled according to the described observation that the μ -O,O' O–P–O bridges give rise to low exchange interactions [17,18]. The found $|J|$ values were tentatively correlated with the planarity of the dinuclear central eight membered ring [Mn(1)–O(1)–P(1)–O(2)–]₂: more planar, higher $|J|$ value [10]. In this work, with the aim to increase the number of examples for the structure-coupling constant correlation, we explore the use of the anionic derivatives of two phosphinic acids, Hbmp and the structurally similar diphenylphosphinic acid (Hdpp), to generate new dinuclear manganese(II) compounds with L chelate ligands. We have synthesized three new dinuclear compounds: [Mn(μ -dpp)(5-dmbpy)(NO₃)₂] (1), [Mn(μ -dpp)(Me-phen)(NO₃)₂] (2) and [Mn(μ -bmp)(neocuproine)(NO₃)₂] (3), 5-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, Me-phen = methyl-1,10-phenanthroline and neocuproine = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (see Scheme S1 in supplementary material for the molecular structures of the ligands and phosphinic acids discussed in the manuscript). The phosphinato bridging ligands in the new dinuclear compounds show the 2.11 coordination mode and the skeleton is similar to the previously reported [10]. The magnetic properties of 1–3 are reported. All of them are weakly antiferromagnetically coupled according [10,16,17]. In the dinuclear compounds 1–3 the found $|J|$ values can be tentatively correlated with the planarity of the dinuclear

* Corresponding author. Tel.: +34 934039134; fax: +34 934907725.

E-mail addresses: mautner@ptc.tu-graz.ac.at (F.A. Mautner), ramon.vicente@qi.ub.es (R. Vicente).

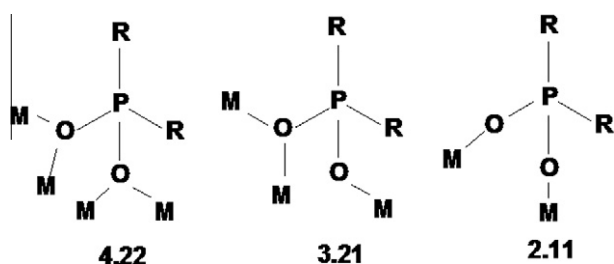


Fig. 1. Coordination modes for the bridging phosphinate ligands.

central eight membered ring $[\text{Mn}(1)\text{-O}(1)\text{-P}(1)\text{-O}(2)]_2$: more planar, higher $|J|$ value [10].

On the other hand, we have prepared the 1D compound $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})_2]_n$ (**4**) which is built from double bridging *syn-syn* bis(4-methoxyphenyl)phosphinato anions. The coordination of the manganese(II) ions is tetrahedral, yielding a non usual chain of $\text{Mn}(\text{II})\text{O}_4$ tetrahedra. The magnetic properties of **4**, which show antiferromagnetic coupling, are also reported.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

The compounds were purchased from Aldrich Chem. Co. All other materials were reagent grade quality. Infrared spectra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) were recorded from KBr pellets on a Perkin-Elmer 380-B spectrophotometer. Elemental analyses were performed at the Scientific-Technical services of the University of Barcelona. Magnetic susceptibility measurements under a magnetic field of 0.3 T in the temperature range 2–300 K and magnetization measurements in the field range of 0–5 T were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetochemistry Service of the University of Barcelona. All measurements were performed on polycrystalline samples. Pascal's constants were used to estimate the diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

2.2. Synthesis of the compounds

2.2.1. $[\text{Mn}(\mu\text{-dpp})(5\text{-dmbpy})(\text{NO}_3)]_2$ (**1**)

To a solution of $\text{Mn}(\text{II})$ nitrate hexahydrate (0.155 g, 0.54 mmol) in methanol was added 5-dmbpy (5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl) (0.096 g, 0.52 mmol), diphenylphosphinic acid (Hdpp) (0.117 g, 0.54 mmol) and triethylamine (1 mmol). A yellow precipitate was obtained one week later. It was then recrystallized in CH_2Cl_2 and layered in hexane. After two weeks compound **1** was obtained as yellow prism crystals. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{P}_2\text{N}_6\text{O}_{14}$: C, 55.61; H, 4.28; N, 8.11%. Found: C, 55.2; H, 4.3; N, 8.3%. Selected IR bands (cm^{-1}): 3434 (br) (st. -OH); 1291 (m), 1207 (m), 1195 (m), 1133 (s), 1059 (m), 726 (m), 705 (m), 557 (s), 543 (m) (dpp); 1486 (m), 1437 (m) (5-dmbpy) and 1384 (vs) (NO_3).

2.2.2. $[\text{Mn}(\mu\text{-dpp})(\text{Me-phen})(\text{NO}_3)]_2$ (**2**)

To a solution of $\text{Mn}(\text{II})$ nitrate hexahydrate (0.168 g, 0.58 mmol) in 60 ml of methanol was added Me-phen (methyl-1,10-phenanthroline) (0.097 g, 0.52 mmol), diphenylphosphinic acid (Hdpp) (0.109 g, 0.50 mmol) and triethylamine (0.5 mmol). After two weeks compound **2** was obtained as yellow prism crystals. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2$: C, 56.82; H, 3.79; N, 7.95. Found: C, 56.3; H, 3.8; N, 7.8%. Selected IR bands (cm^{-1}): 3427 (br) (st. -OH); 1305 (s), 1198 (s), 1132 (s), 1052 (s), 1031 (m), 998 (m),

858 (m), 759 (m), 725 (vs), 700 (s), 562 (vs), 539 (s) (dpp); 1463 (s), 1437 (s), 1426 (s) (Mephen) and 1384 (s) (NO_3).

2.2.3. $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{neocuproine})(\text{NO}_3)]_2$ (**3**)

To a solution of $\text{Mn}(\text{II})$ nitrate hexahydrate (0.151 g, 0.53 mmol) in methanol was added neocuproine (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) (0.107 g, 0.51 mmol), bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (Hbmp) (0.139 g, 0.50 mmol) and triethylamine (0.5 mmol). After two weeks of slow evaporation compound **3** was obtained as yellow prism crystals. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{Mn}_2\text{P}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$: C, 55.34; H, 4.32; N, 6.86. Found: C, 55.4; H, 4.4; N, 6.8%. Selected IR bands (cm^{-1}): 3434 (br) (st. -OH); 1295 (m), 1251 (m), 1197 (m), 1127 (s), 1049 (m), 1030 (m), 803 (m), 549 (m) (bmp); 1504 (m) (neocuproine) and 1384 (vs) (NO_3).

2.2.4. $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})_2]_n$ (**4**)

To a solution of $\text{Mn}(\text{II})$ perchlorate hydrate (0.255 g, 1.0 mmol) in methanol was added salicylaldehyde (salox) (0.138 g, 1.0 mmol), bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (Hbmp) (0.278 g, 1.0 mmol) and triethylamine (1 mmol). After a few days compound **4** was obtained as light-yellow prism crystals. *Anal.* Calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{MnP}_2\text{O}_8$: C, 54.10; H, 4.78. Found: C, 55.2; H, 4.6%. Selected IR bands (cm^{-1}): 3427 (br) (st. -OH); 1295 (m), 1256 (m), 1149 (s), 1133 (vs), 1061 (m), 1024 (m), 823 (m), 803 (m), 670 (m), 546 (s) (bmp) and 1133 (vs), 725 (m) (ClO_4).

2.3. Crystal structure analysis

The X-ray single-crystal data of compounds **1**, **3** and **4** were collected on a Bruker-AXS SMART APEX CCD diffractometer and for **2** on a MAR345 diffractometer with image plate detector. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table 1. Intensities were collected with graphite-monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Lorentz-polarization and absorption corrections using the SADABS computer program [19] were applied. The structures were solved by direct methods using the SHELXS-97 [20] computer program, and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 , using the SHELXL-97 [20] program incorporated in the SHELXTL [20] program package. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were located on calculated positions, and their isotropic displacement factors were set 1.2 (or 1.5) times the value of the equivalent isotropic displacement parameter of the parent atom. The molecular plots were obtained using XP [18] and Mercury programs [21].

3. Results and discussion

3.1. Synthetic discussion

Compounds **1–3** of general formula $[\text{Mn}(\mu\text{-phos})(\text{L})(\text{NO}_3)]_2$, phos = phosphinate and L = blocking ligand) were obtained by mixing the stoichiometric quantities of manganese(II) nitrate (1 mmol), phosphinic acid (1 mmol), chelate ligand (1 mmol) and triethylamine (1 mmol) in methanol in the same predictable way that was used by us in reference [10]. Compound **4** of formula $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})_2]_n$ was obtained by mixing the stoichiometric quantities of manganese(II) perchlorate (1 mmol), bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid (1 mmol), salicylaldehyde (1 mmol) and triethylamine (1 mmol). In this case we have used not a neutral chelate ligand but a ligand which needs to be deprotonated (salicylaldehyde). Probably, the low stoichiometric quantity of triethylamine (only 1 mmol to deprotonate 1 mmol of salicylaldehyde and 1 mmol of phosphinic acid) is the cause of the not presence of salicylaldehyde in the final product **4**.

Table 1
Crystallographic data and processing parameters.

Compound	1	2	3	4
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₄ Mn ₂ N ₆ O ₁₀ P ₂	C ₅₀ H ₄₀ Mn ₂ N ₆ O ₁₀ P ₂	C ₅₇ H ₅₆ Mn ₂ N ₆ O ₁₅ P ₂	C ₁₁₂ H ₁₁₃ Mn ₄ O _{32.50} P ₈
Formula mass	1036.71	1056.70	1236.90	2446.55
T (K)	100(2)	293(2)	100(2)	100(2)
System	triclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11.2638(12)	12.595(4)	15.2770(11)	12.2919(12)
<i>b</i> (Å)	11.9899(12)	12.158(3)	18.3853(14)	15.6102(13)
<i>c</i> (Å)	17.3669(14)	18.009(5)	20.861(2)	17.8941(15)
α (°)	82.279(7)	90	90	111.073(14)
β (°)	87.837(8)	119.956(19)	105.995(7)	95.050(12)
γ (°)	83.956(8)	90	90	112.847(14)
<i>V</i> (Å ³)	2310.6(4)	2389.3(12)	5632.4(8)	2847.2(7)
<i>Z</i>	2	2	4	1
μ (Mo <i>K</i> α) (mm ⁻¹)	0.682	0.661	0.579	0.624
<i>D</i> _{calc} (Mg/m ³)	1.490	1.469	1.459	1.427
Crystal size (mm)	0.38 × 0.30 × 0.21	0.21 × 0.14 × 0.11	0.38 × 0.32 × 0.24	0.40 × 0.28 × 0.22
θ maximum (°)	26.34	30.55	26.37	26.37
Reflections collected	17744	6400	21577	22766
Independent reflections (<i>R</i> _{int})	9058/0.0433	6400/0.0481	5730/0.0293	11449/0.0220
Parameters	617	318	385	720
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.316	1.106	1.302	1.081
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0900/0.1736	0.0658/0.1950	0.0546/0.1162	0.0410/0.1031
Residual extrema (e Å ⁻³)	0.782/−0.676	1.186/−0.685	0.600/−0.365	0.572/−0.293

3.2. Description of the crystal structures of [Mn(μ -dpp)(5-dmbpy)(NO₃)₂] (1), [Mn(μ -dpp)(Me-phen)(NO₃)₂] (2), [Mn(μ -bmp)(neocuproine)(NO₃)₂] (3)

Partially labeled perspective views of **1–3** are depicted in Figs. 2–4, and relevant bond parameters are given in the Supplementary Section (Tables S1–S3), respectively. The crystal structures consist of centrosymmetric dimeric neutral complexes, [Mn(μ -dpp)(5-dmbpy)(NO₃)₂] (**1**), [Mn(μ -dpp)(Me-phen)(NO₃)₂] (**2**) and [Mn(μ -dmp)(neocuproine)(NO₃)₂.(MeOH)] (**3**), (Hdpp = diphenylphosphinic acid, Hbmp = bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid, 5-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, Me-phen = methyl-1,10-phenanthroline and neocuproine = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline). The structure of compound **3** crystallizes with a disordered MeOH solvent molecule (molar ratio of metal/solvent: 2/1). In compounds **1–3** every Mn(II) center is six-coordinated by two O atoms of a chelating nitrate group, two O atoms of different μ -dpp or μ -dmp bridging anions and two N atoms of a chelate ligand. The

MnN₂O₄ chromophore has a distorted *cis*-octahedral geometry mainly derived from the small O–Mn–O[#] angle of 54.68(13)° and 55.42(13)° (**1**), 53.77(7)° (**2**) and 53.93(7)° (**3**) imposed by the chelating nitrate ligand. The Mn–N bond lengths are in the range from 2.217(4) to 2.275(4) Å. The shorter Mn–O(bmp) or Mn–O(bpp) bonds are in the range from 2.033(4) to 2.0893(19) Å, whereas the longer Mn–O(nitrate) bonds vary from 2.2056(18) to 2.433(4) Å. By applying inversion symmetry two Mn(II) centers are pairwise connected by the oxygen atoms of two substituted phosphinate ligands, thus acting as μ -O,O'-bridges, to form dimeric units. The core of each dimeric unit consists of an eight-membered corrugated ring of sequence [Mn–O–P–O[#]]₂ with intra-ring geometrical parameters summarized in Table 2. The disordered MeOH solvent molecule of **3** forms a hydrogen bond of type O–H...O to non-coordinated O atom of nitrate group with O(8)...O(6)[1/2 + x, 1/2 + y, z] distance of 2.722(7) Å. The packing of the dimeric complex units is further stabilized by ring–ring interactions between aromatic rings of adjacent dimers.

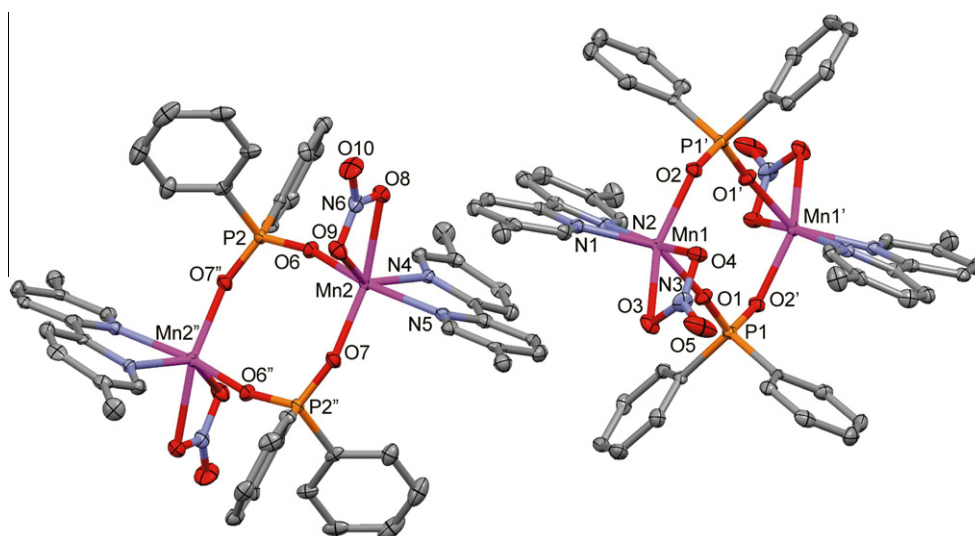


Fig. 2. Perspective view of **1** together with the atom numbering scheme.

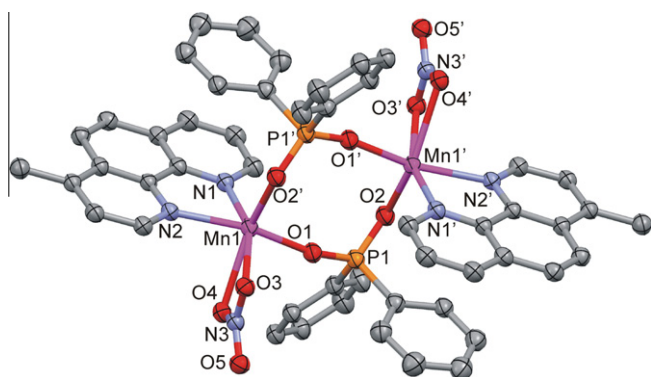


Fig. 3. Perspective view of dinuclear subunit of **2** together with the atom numbering scheme.

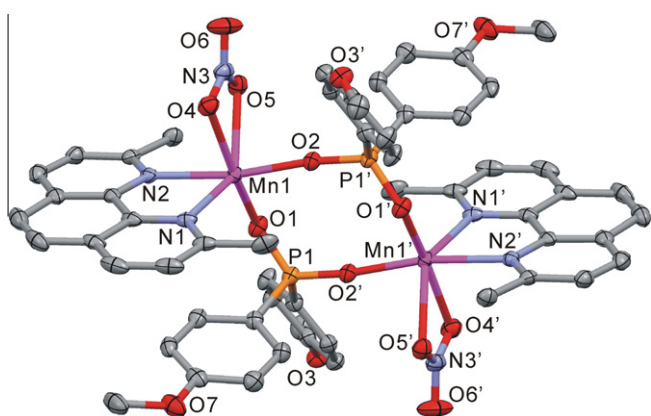


Fig. 4. Perspective view of **3** together with the atom numbering scheme.

3.3. Description of the crystal structure $[Mn(\mu\text{-bmp})_2 \cdot 1/4H_2O]_n$ (**4**)

The structure of complex **4** features a polymeric 1D system, consisting of $[Mn(\mu\text{-bmp})_2]$ subunits, oriented along the x-axis of the triclinic unit cell and lattice water molecules (molar ratio: $Mn/H_2O = 8/1$). A partially labeled perspective view of a section of the polymeric chain of $[Mn_2(\mu\text{-bmp})_2]_n$ is presented in Fig. 5 and relevant bond parameters are given in the Supplementary Section (Table S4). Each Mn(II) center is tetrahedrally coordinated by

four O atoms of two different $\mu\text{-bmp}$ anions, thus acting as $\mu\text{-O,O'}$ -bridges [Mn–O: from 2.0068(15) to 2.0318(15) Å; O–Mn–O: from 102.02(6)° to 116.78(7)°] to form the polymeric chains of polyhedra. The core of the $[Mn(\mu\text{-bmp})_2]_n$ chains consists of three crystallographic different eight-membered corrugated rings of sequence $[Mn\text{--}O\text{--}P\text{--}O^\#]_2$ with common Mn(II) centers. Two of them are centrosymmetric with chair conformation, the third is acentric with distorted boat conformation. Their intra-ring geometrical parameters are summarized in Table 2.

3.4. Infrared spectra

In the three complexes we find several ν_{PO_2} absorption bands in the region 1200–1000 cm^{-1} , which are diagnostic of bidentate coordination mode of the phosphinate group [22]. Also in all complexes there is an absorption at ca. 1260 cm^{-1} , very characteristic for $\mu(P=O)$ as evidenced in metal phosphates [23]. Complexes **3** and **4** also show the characteristic pattern between 1300 and 500 cm^{-1} of the bmp ligand [24]. In complexes **1–3** we can also observe bands at ca. 1450 cm^{-1} corresponding to the bpy or phen derivatives and a very strong band at 1384 cm^{-1} due to the nitrate group.

3.5. Conformation of the $Mn_2P_2O_4$ rings

In the present crystal structures of compounds **1–4**, seven eight-membered $Mn_2P_2O_4$ core rings have been observed with the following Mn(II) centers: four of them in the dimeric complexes: ring 1A (Mn1..Mn1') and ring 1B (Mn2..Mn2') in **1**, ring 2 and ring 3 in complexes **2** and **3**, respectively. Three crystallographic different $Mn_2P_2O_4$ core units are present in the polymeric chain of compound **4**: ring 4A (Mn1..Mn1'), ring 4B (Mn2..Mn2') and ring 4C (Mn1..Mn2). Only ring 4C is acentric with distorted boat conformation, the other six are centrosymmetric with distorted chair conformation. Their intra-ring geometrical parameters are summarized in Table 2.

The solid state conformational preferences in the $[M(\mu\text{-OPO})]_2$ core in transition metal complexes double bridged by phosphate and related ligands (phosphates, phosphonates and phosphinates) have been extensively studied taking into account that the conformational preferences can play an important role, between others, in the magnetic or biological properties of the complexes [25,26]. The most probable conformation for each eight-membered $Mn_2P_2O_4$ ring were C_2 for compound **1**, T_C3 for compound **2**, and C_1 for compound **3**. **1–3** show a conformation belonging to the chair family

Table 2
Geometrical parameters of $[Mn\text{--}O\text{--}P\text{--}O]_2$ eight-membered rings in complexes **1–4**.

	Ring 1A	Ring 1B	Ring 2	Ring 3	Ring 4A	Ring 4B	Ring 4C
<i>Dist./angle (Å/°)</i>							
Mn...Mn'	4.776	5.194	4.855	5.186	4.462	4.796	4.667
P...P'	4.785	4.693	4.672	4.441	4.991	4.863	4.430
Mn...P	3.514	3.528	3.210	3.287	3.376	3.461	3.400/3.232
Mn...P'	3.241	3.471	3.521	3.537	3.319	3.369	3.397/3.355
Mn...P..Mn'	89.9	95.8	92.2	98.9	83.6	89.2	86.7/90.2
P..Mn..P'	90.1	84.2	87.8	81.1	96.4	90.8	83.8/82.0
O–Mn–O	107.0	101.1	101.4	94.7	114.6	112.5	114.9/109.1
O–P–O	116.8	118.2	117.8	118.2	116.3	116.0	116.6/117.6
Mn–O–P	168.9	163.3	162.7	130.7	140.0	156.2	149.3/143.1
Mn–O–P'	129.0	152.5	126.3	172.7	145.1	144.0	149.4/130.9
<i>Deviation from mean Plane (Å)</i>							
Mn	0.193	0.004	0.289	0.220	0.280	0.024	0.494/0.339
P	0.094	0.097	0.143	0.197	0.004	0.158	0.394/0.593
O1	0.138	0.071	0.204	0.337	0.239	0.146	0.158/0.056
O2	0.223	0.074	0.349	0.098	0.255	0.086	0.115/0.140
Mean	0.162	0.062	0.246	0.213	0.195	0.105	0.286
Mean comp.	0.112		0.246	0.213		0.195	
Conformat.	Chair	Chair	Twist chair	Chair	Chair	Chair	Boat

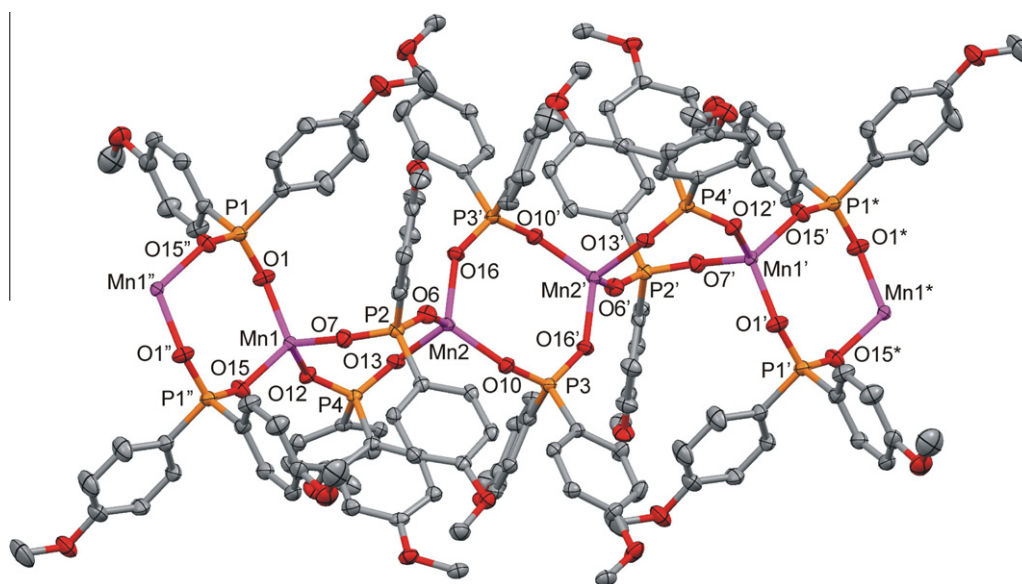


Fig. 5. Perspective view of a section of the polymeric chain of **4** together with the atom numbering scheme.

(*chair* or *twist chair* conformation) as the 64% of the data in which the $[M(\mu\text{-OPO})]_2$ core has not constraints imposed by polycyclic systems or internal bridges [7]. While in compound **4** two conformations are observed BC_1 and C_1 where the (*boat chair*) conformation is much less known in these systems [9]. The conformations were established by using the classification method appealing to RingConf software with $\sigma = 10^\circ$ [25].

3.6. Magnetic properties

Variable-temperature (2–300 K) magnetic susceptibility data were collected on polycrystalline samples for **1–4**. The magnetic behavior of the manganese(II) compounds **1–4** are represented in Figs. 6 and 7 in the form of $\chi_M T$ versus T plots for **1–3** (Fig. 6) and of χ_M versus T plot for **4** (Fig. 7). The structurally related dinuclear compounds **1–3** show similar behavior with slight differences. At 300 K, the $\chi_M T$ product are 9.00, 8.90 and $8.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for complexes **1**, **2** and **3**, respectively. These values are slightly higher than the expected for two uncoupled $S = 2.5$ spins ($8.750 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $g = 2.0$). Upon cooling, the $\chi_M T$ values

remain nearly constant and only decreases clearly from approximately $T < 25 \text{ K}$ indicating antiferromagnetic coupling. The $\chi_M T$ values at 2 K are 3.21, 7.92 and $7.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ for complexes **1**, **2** and **3**, respectively. The corresponding χ_M versus T plots for **1–3** increase on cooling and exhibit no maximum in χ_M in the temperature range studied. Based on this situation, the experimental magnetic data have been fitted using the expression derived through the Hamiltonian $\hat{H} = -J\hat{S}_A\hat{S}_B$ with $S_A = S_B = 2.5$ (Eq. (1)):

$$\chi_M = (2Ng^2\mu_B^2/kT)[(\exp(J/kT) + 5\exp(3J/kT) + 14\exp(6J/kT) + 30\exp(10J/kT) + 55\exp(15J/kT))/(1 + 3\exp(J/kT) + 5\exp(3J/kT) + 7\exp(6J/kT) + 9\exp(10J/kT) + 11\exp(15J/kT))] \quad (1)$$

The parameters N , μ_B and k in Eq. (1) have their usual meanings. Least-squares fitting of all experimental data leads to the following parameters: $J = -0.43 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.03$ for **1**, $J = -0.05 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.02$ for **2** and $J = -0.11 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.02$ for **3**.

The coupling constants for **1–3** can be roughly correlated with the planarity of the dimeric units consisting of the eight-membered ring of sequence $[\text{Mn}(1)\text{-O}(1)\text{-P}(1)\text{-O}(2)]_2$ the

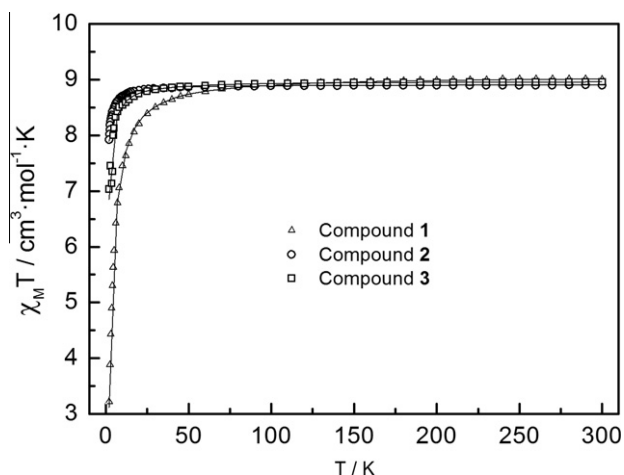


Fig. 6. Temperature dependence of $\chi_M T$ of a solid sample of compounds **1–3**. The solid lines represent the best fit (see text).

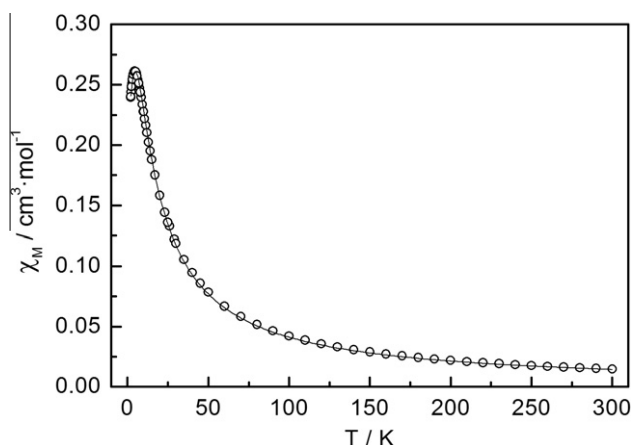


Fig. 7. Temperature dependence of χ_M of a solid sample of complex **4**. The solid lines represent the best fit (see text).

Table 3

Values of the arithmetic mean value of the absolute deviations for the mean planes of the eight-membered rings of sequence $[\text{Mn}(1)-\text{O}(1)-\text{P}(1)-\text{O}(2)]_2$ and calculated $|J|$ values.

Compound	Mean value (Å)	$ J $, cm^{-1}	Ref.
$[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2]$	0.227	0.41	[8]
$[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})(\text{phen})(\text{NO}_3)_2]$	0.256	0.11	[8]
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-bmp})_2(5\text{-dmbpy})_2(\text{NO}_3)_2]$	0.055	0.61	[8]
1	0.112	0.43	This work
2	0.246	0.05	This work
3	0.213	0.11	This work

arithmetic mean value of the absolute deviations for the three mean planes are 0.112, 0.246 and 0.213 for **1**, **2** and **3**, respectively and the $|J|$ values are 0.43, 0.05 and 0.11 cm^{-1} , respectively. More planar, higher $|J|$ value. The same result has been observed in [10]. In Table 3 are reported the values of the arithmetic mean value of the absolute deviations for the three mean planes with the $|J|$ values for the compounds **1–3** and the previously reported similar compounds [10].

The 1D compound **4** has a different behavior: at 300 K, the $\chi_{\text{M}}T$ product is $4.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. This value is slightly higher than the expected for one uncoupled $S = 2.5$ spin ($4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $g = 2.0$). Upon cooling, the $\chi_{\text{M}}T$ values remain nearly constant and only decrease clearly from approximately $T < 25 \text{ K}$ indicating antiferromagnetic coupling. The corresponding χ_{M} values for **4** (Fig. 7) increase on cooling and exhibit a maximum at 4.5 K, indicative of an antiferromagnetic coupling. The $\chi_{\text{M}}T$ value at 2 K is $0.48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Based on this situation, the experimental magnetic data have been fitted by using the Fisher equation [27] derived through the Hamiltonian $H = -J \sum_i \text{SiSi}_{i+1}$. Least-squares fitting of all experimental data leads to the following parameters: $J = -0.80 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.01$. A structurally similar 1D compound, $[\text{Mn}_2(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2]_n$, where HPh_2PO_2 is diphenylphosphinic acid, has been also structurally reported with a J value of -0.17 cm^{-1} [28].

4. Conclusion

A series of three dinuclear complexes of composition, $[\text{Mn}(\mu\text{-dpp})(5\text{-dmbpy})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Mn}(\mu\text{-dpp})(\text{Me-phen})(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) and $[\text{Mn}(\mu\text{-dmp})(\text{neocuproine})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})]$ (**3**), ($\text{Hdpp} =$ diphenylphosphinic acid, $\text{Hbmp} =$ bis(4-methoxyphenyl)phosphinic acid, $5\text{-dmbpy} = 5,5'$ -dimethyl-2,2'-dipyridyl, $\text{Me-phen} =$ methyl-1,10-phenanthroline and $\text{neocuproine} = 2,9$ -dimethyl-1,10-phenanthroline have been synthesized and structurally characterized. The centrosymmetric neutral dimers feature common octahedral Mn(II) centers, chelating nitrate groups, chelating chelate ligands L, and $\mu\text{-O,O'}$ -bridging substituted phosphinato anions. **1–3** are slightly antiferromagnetically coupled according with the described observation that the $\mu\text{-O,O'}$ O–P–O bridges give rise to negligible exchange interactions. [17,18] The coupling constants can be roughly correlated with the planarity of the dimeric units consisting of the eight-membered ring of sequence $[\text{Mn}(1)-\text{O}(1)-\text{P}(1)-\text{O}(2)]_2$: the arithmetic mean value of the absolute deviations for the three mean planes are 0.112, 0.246 and 0.213 for **1**, **2** and **3** respectively and the $|J|$ values are 0.43, 0.05 and 0.11 cm^{-1} respectively. More planar, higher $|J|$ value. We have also synthesized the 1D compound of formula $[\text{Mn}(\mu\text{-bmp})_2]_n$ (**4**) which is built from double bridging *syn-syn* bis(4-methoxyphenyl)phosphinato

anions, showing a not usual chain of $\text{Mn}(\text{II})\text{O}_4$ tetrahedra. **4** shows also antiferromagnetic coupling with a J value of -0.88 cm^{-1} .

Acknowledgments

This research was supported by the Spanish MEC (Grant CTQ2009-07264) and the Generalitat de Catalunya (Grant 2009SGR1454). F.A.M. thanks Dr. Baumgartner (TU-Graz) for experimental assistance.

Appendix A. Supplementary data

CCDC-881355 to CCDC-881358 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or email: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.028>.

References

- [1] E.K. Brechin, R.A. Coxall, A. Parkin, S. Parsons, P.A. Tasker, R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 2700.
- [2] M. Fonin, S. Voss, S. Herr, G. De Loubens, A.D. Kent, M. Burgert, U. Groth, U. Rüdiger, *Polyhedron* 28 (2009) 1977.
- [3] R. Inglis, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin, *Dalton Trans.* (2010) 4826.
- [4] C. Boskovic, M. Pink, J.C. Huffman, D.N. Hendrickson, O. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9914.
- [5] R.A. Coxall, S.G. Harris, D.K. Henderson, S. Parsons, P.A. Tasker, R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2349.
- [6] T.C. Stamatatos, C.G. Efthymiou, C.S. Stoumpos, S.P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3361.
- [7] J. Pérez, L. García, M. Kessler, K. Nolsøe, E. Pérez, J.L. Serrano, J.F. Martínez, R. Carrascosa, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2432.
- [8] M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Cryst. B* 63 (2007) 869.
- [9] J. Pérez, L. García, R. Carrascosa, E. Pérez, J.L. Serrano, *Polyhedron* 27 (2008) 2487.
- [10] F.A. Mautner, S. Speed, M.S. El Fallah, R. Vicente, *Polyhedron* 30 (2011) 3067.
- [11] J. Beckmann, F. Costantino, D. Dakternieks, A. Duthie, A. Lenco, S. Midollini, C. Mitchell, A. Orlandini, L. Sorace, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9416.
- [12] C.M. Bames, D.S. Bohle, R.E. Dinnebier, S.K. Madsen, P.W. Stephens, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5793.
- [13] S. Midollini, A. Orlandi, P. Rosa, L. Sorace, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2060.
- [14] K.W. Oliver, S.J. Retting, R.C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2465.
- [15] G.M. Adjabeng, D.A. Gerritsma, H. Bhanabhai, C.S. Frampton, A. Capretta, *Organometallics* 25 (2006) 32.
- [16] Q.-F. Zhang, Z. Yu, A. Rothenberger, D. Fenske, W.-H. Leung, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 1568.
- [17] M. Wang, C.-B. Ma, X.-Y. Li, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Mol. Struct.* 920 (2009) 242.
- [18] H.-C. Yao, J.-J. Wang, Y.-S. Ma, O. Waldmann, W.-X. Du, Y. Song, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, S. Decurtins, X.-Q. Xin, *Chem. Commun.* (2006) 1745 and references therein.
- [19] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 33. SADABS: Bruker AXS 1998.
- [20] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112.
- [21] Mercury 1.4.1: Software from the Cambridge Crystallographic Data Centre, <http://ccdc.cam.ac.uk/mercury>.
- [22] A.F. Shihada, F.Z. Weller, *Naturforsch B51* (1996) 1111.
- [23] M.G. Walawalkar, S. Horchler, S. Dietrich, D. Chakraborty, H.W. Roesky, M. Schäfer, H.-G. Schmidt, G.M. Sheldrick, R. Murugavel, *Organometallics* 17 (1998) 2865.
- [24] J.-Z. Wu, E. Sellito, G.P.A. Yap, J. Sheats, G.C. Dismukes, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5795.
- [25] M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Crystallogr. B* 63 (2007) 869.
- [26] M.D. Santana, G. García, A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1738.
- [27] M.E. Fisher, *Am. J. Phys.* 32 (1964) 343.
- [28] J.-L. Du, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 277.



A new pentadecanuclear manganese(II,III) *tert*-butylphosphonate cluster: Crystal structure and magnetic behaviour

Franz A. Mautner^a, Roland C. Fischer^b, M. Salah El Fallah^c, Saskia Speed^c, Ramon Vicente^{c,*}

^aInstitut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria

^bInstitut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria

^cDepartament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 January 2012

Accepted 27 January 2012

Available online 8 February 2012

Keywords:

Manganese(II,III) complex

Pentadecanuclear complex

Phosphonate bridges

Crystal structure

Magnetic properties

ABSTRACT

A new pentadecanuclear manganese(II,III) complex derived from *tert*-butylphosphonic acid with formula $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_{10}(4\text{-dmbpy})_2]\cdot 6\text{MeOH}$ (**1**) ($\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2 = \text{tert}$ -butylphosphonic acid, 4-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl) is reported. Complex **1**, with an unprecedented Mn_{15} topology, shows four different coordination modes of the *tert*-butylphosphonate bridging ligand: 6.222, 5.221, 4.211 and 3.111. The magnetic properties of **1** are reported. Magnetic susceptibility measurements indicate bulk antiferromagnetic coupling.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The research in single molecule magnets (SMMs) is still an important goal in the field of the molecular magnetism. The requirements for SMM behaviour in the molecule are the presence of a large-spin ground state (S) and a large negative anisotropy (D) to create an energy barrier for the reorientation of the magnetization with $\Delta E = [D] * S^2$ or $\Delta E = [D] * (S^2 - 0.25)$ for integer or half-integer spin ground state, respectively. The Mn(III) cation only or Mn(III) combined with other metallic cations has been widely used to obtain SMM cluster compounds due to the combination of a high individual S value with a large single-ion anisotropy. Depending of the cluster topology and the disposition and sign of the superexchange ways between metallic cations through the bridging ligands, the SMM behaviour can be achieved or not. The most widely used strategy to prepare polynuclear manganese(III) cluster compounds which can show SMM properties is the use of carboxylate ligands, and the manganese carboxylate chemistry has been explored extensively by Christou et al. [1–12].

Searching for new synthetic ways in the field of SMMs the phosphonate ligands RPO_3H^- and RPO_3^{2-} can be an alternative for the synthesis of manganese(III) clusters because they show three O donors. Between the phosphonate ligands, the anionic derivatives of the *tert*-butylphosphonic acid, $^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ and $^t\text{BuPO}_3^{2-}$, have been used successfully as ligands with transition metals to obtain

* Corresponding author.

E-mail addresses: mautner@tugraz.at (F.A. Mautner), roland.fischer@tugraz.at (R.C. Fischer), ramon.vicente@qi.ub.es (R. Vicente).

several types of clusters with different metals and variable nuclearities [13–30]: Cu_x ($x = 4, 6, 10, 12, 16$), Co_y ($y = 4, 12$), Mn_z ($z = 4, 5, 20$), Fe_l ($l = 4, 6, 7, 10, 13$). The coordination modes found for $^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ and $^t\text{BuPO}_3^{2-}$ in this series of cluster compounds are shown in Fig. 1 [13–30]. The coordination modes of the anionic derivatives of the *tert*-butylphosphonic acid are clearly more and diverse than the coordination modes of the carboxylate ligands, expanding the structural possibilities by using this versatile phosphonate ligands. A perspective work centred mainly in the molecular copper(II)-, zinc(II)- and cadmium(II) phosphonate derivatives has been recently published [31].

In our paper, we report the structural characterization and the magnetic behaviour of a new molecular manganese(II,III) pentadecanuclear complex showing an unprecedented Mn_{15} topology: $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_{10}(4\text{-dmbpy})_2]\cdot 6\text{MeOH}$ (**1**) ($\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2 = \text{tert}$ -butylphosphonic acid, 4-dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl). Compound **1** shows four different coordination modes of the *tert*-butylphosphonate bridging ligand: 6.222, 5.221, 4.211 and 3.111 in the Harris notation [32,33]. In **1** three of the manganese atoms are in the II oxidation state and 12 in the III. From the magnetic measurements **1** shows bulk antiferromagnetic coupling. The in-phase signal χ'_M and out-of-phase signal χ''_M display frequency-dependence below approximately 3 K but the out-of-phase signals show no peaks below 2 K. Previously to **1** it has been published only another phosphonate derivative pentadecanuclear manganese compound of formula $[\text{Mn}_{15}\text{O}_6(\text{MePO}_3)_2(\text{MeCOO})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{MePO}_3\text{H}_2)_2$, $\text{MePO}_3\text{H}_2 = \text{methylphosphonic acid}$, with six Mn(III) and nine Mn(II) atoms and a very different topology [22].

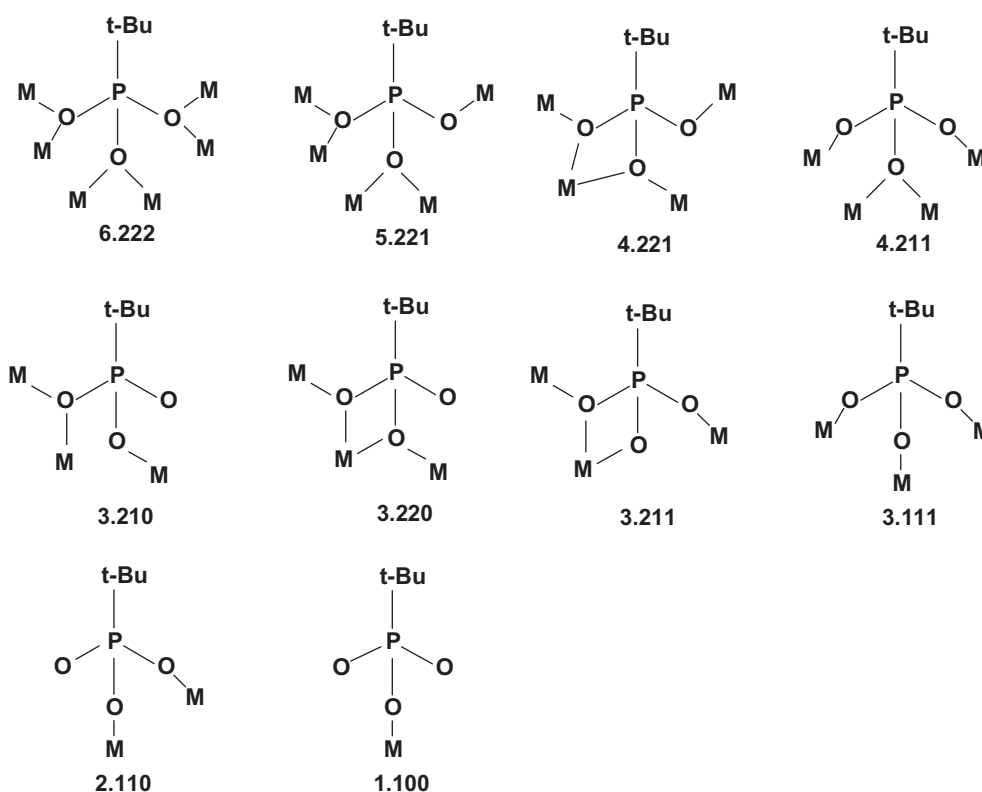


Fig. 1. Coordination modes displayed for ${}^t\text{BuPO}_3\text{H}^-$ and ${}^t\text{BuPO}_3^{2-}$ ligands.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

All reagents, metal salt and ligands were used as obtained from Aldrich Chem., Co. All other materials were reagent grade quality. Infrared spectra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) were recorded from KBr pellets on a Perkin-Elmer 380-B spectrophotometer. Elemental analyses were performed at the Scientific-Technical services of the University of Barcelona. Magnetic susceptibility measurements under magnetic fields of 0.3 T in the temperature range 2–300 K and magnetization measurements in the field range of 0–5 T were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetic Measurements Unit of the University of Barcelona. All measurements were performed on polycrystalline samples. Pascal's constants were used to estimate the diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

2.2. Synthesis of the compound

2.2.1. $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_{10}(4\text{-dmbpy})_2](\text{MeOH})_6$ (**1**)

To a solution of Mn(II) nitrate hexahydrate (0.150 g, 0.5 mmol) in methanol was added 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl (4-dmbpy) (0.096 g, 0.5 mmol), *tert*-butylphosphinic acid ${}^t\text{BuPO}_3\text{H}_2$ (0.069 g, 0.5 mmol) and triethylamine (0.109 g, 1 mmol). After a few days of slow evaporation compound **1** was obtained as brown prism crystals (yield: 0.02 g, 20%). *Anal.* Calc. for $\text{C}_{76}\text{H}_{156}\text{Mn}_{15}\text{P}_{10}\text{N}_4\text{O}_{50}$: C, 29.8; H, 5.1; N, 1.8. Found: C, 29.1; H, 4.5; N, 2.1%. Selected IR data (KBr)/ cm^{-1} : 2948 (m), 2923 (m), 2868 (m), 1613 (m), 1478 (m), 1099 (vs), 1042 (s), 1019 (s), 980 (vs), 669 (m), 562 (m).

2.3. Crystal structure analysis

2.3.1. X-ray crystal structure analysis

The X-ray single-crystal data of compounds **1** were collected on a Bruker-AXS APEX-II CCD diffractometer with a graphite-monochromator utilizing Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$), with ω -scans at 150(2) K. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection and some features of the structure refinements are listed in Table 2. Data processing, including Lorentz-polarization and absorption corrections using the SADABS [34] computer programs were performed. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods, using the SHELXTL program package [35]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The H atoms attached to C and N atoms were added theoretically and treated as riding on the concerned parent atoms. H atoms attached to O atoms were located from difference Fourier maps and included in the final refinement cycles on fixed positions. Uij restraints were applied to non-hydrogen atoms of the solvent MeOH molecules.

3. Results and discussion

3.1. Description of the crystal structure of $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_{10}(4\text{-dmbpy})_2](\text{MeOH})_6$ (**1**)

The single-crystal X-ray structure determination revealed that the structure of compound **1** consists of isolated centrosymmetric neutral clusters and lattice molecules. The structure of compound **1** is depicted in Figs. 2 and 3. The neutral cluster of formula $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_{10}(4\text{-dmbpy})_2]$ is a centrosymmetric pentadecameric spherical cage. It contains a central Mn(II) atom, Mn(1), surrounded by six μ_4 -oxo bridging

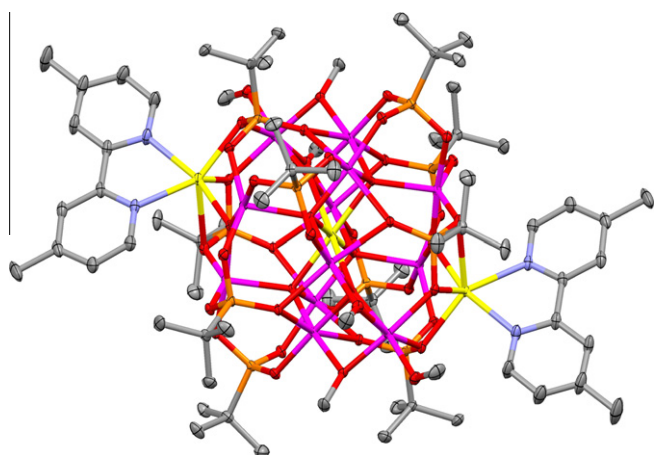


Fig. 2. The structure of compound **1**. Colour code: Mn(II) = yellow; Mn(III) = violet; P = orange; O = red; C = grey; N = blue. Hydrogen atoms have been omitted for clarity (colour online).

ligands (O(1), O(2) and O(3)). The MnO₆ central unit forms a distorted octahedron. O(1) links the central Mn(1) atom to Mn(2), Mn(4) and Mn(6); O(2) links the central Mn(1) atom to Mn(2), Mn(3) and Mn(5) and O(3) links the central Mn(1) atom to Mn(3), Mn(4) and Mn(7). The Mn(1) μ_4 -oxo bridging distances are 2.196(3), 2.143(3) and 2.432(3) Å for Mn(1)–O(1), Mn(1)–O(2) and Mn(1)–O(3), respectively. The related angles are O(x)–Mn(1)–O(x') = 180°, x = 1, 2, 3; O(1)–Mn(1)–O(3) = 72.63(10)°, O(1)–Mn(1)–O(2) = 78.92(11)°, O(2)–Mn(1)–O(3) = 105.29(10)°. The Mn(1)–Mn(*) distances in the MnO₆ central unit are 3.0646(7), 3.1552(8), 3.2198(7), 3.6652(8), 3.7418(7) and 4.3171(7) Å for Mn(1)–Mn(2), Mn(1)–Mn(3), Mn(1)–Mn(4), Mn(1)–Mn(6), Mn(1)–Mn(5) and Mn(1)–Mn(7), respectively. The three shortest Mn(1)–Mn(*) distances correspond to Mn(*) atoms (Mn(2), Mn(3) and Mn(4)) shared by two μ_4 -oxo bridging ligands. The Mn(8) atoms are not directly bridged to the central Mn(1) atom: they are bridged to the Mn(5) and Mn(6) atoms through a μ_3 -oxo

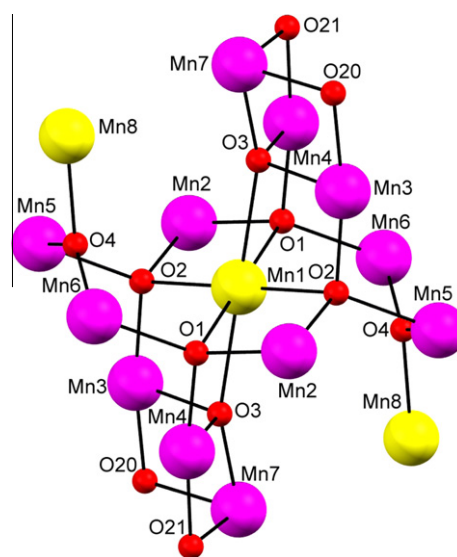


Fig. 4. Inorganic core of the compound **1** showing the μ_4 -oxo, μ_3 -oxo and the μ_2 -CH₃O bridges between manganese atoms.

bridging ligand. In Fig. 4 are shown the μ_4 -oxo and μ_3 -oxo bridges. The 4-dmbpy ligands are coordinated to the Mn(8) atoms. The ligands placed in the external part of the cluster are two 4-dmbpy ligands coordinated to the Mn(8) atoms, four μ_2 -methoxo ligands bridging the pairs Mn(3)–Mn(7) and Mn(4)–Mn(7) with Mn(3)–O(20)–Mn(7) and Mn(4)–O(21)–Mn(7) angles of 87.64° and 95.77°, respectively, two 6.222 phosphonato ligands bridging the pairs Mn(2)–Mn(4); Mn(5)–Mn(8) and Mn(7)–Mn(8), two 5.221 phosphonato ligands bridging the pairs Mn(2)–Mn(3); Mn(7)–Mn(8) and also Mn(6), two 4.211 phosphonato ligands bridging the pair Mn(3)–Mn(4) and also Mn(5) and Mn(6) and four 3.111 phosphonato ligands bridging the Mn(2), Mn(4) and Mn(6) one pair and Mn(2), Mn(3) and Mn(5) manganese atoms the other pair.

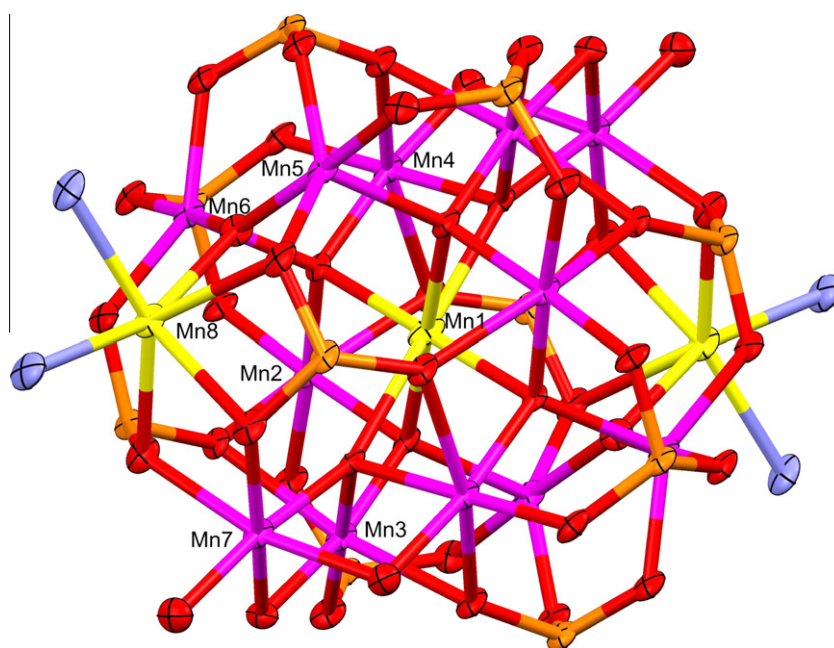


Fig. 3. The structure of compound **1** without *tert*-butyl substituents of the ^tBuPO₃²⁻ ligands and phenyl rings. Colour code: Mn(II) = yellow; Mn(III) = violet; P = orange; O = red; C = grey; N = blue (colour online).

Table 1
Crystal data and structure refinement for complex **1**.

Complex	1
Formula	C ₇₆ H ₁₅₆ Mn ₁₅ N ₄ O ₅₀ P ₁₀
M _r	3059.85
Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$
a (Å)	14.2754(6)
b (Å)	14.9241(5)
c (Å)	15.9373(6)
α (°)	65.203(2)
β (°)	86.685(2)
γ (°)	79.802(2)
V (Å ³)	3033.1(2)
Z	1
ρ_{calc} (g m ⁻³)	1.675
μ (mm ⁻¹)	1.717
Crystal size (mm ³)	0.18 × 0.32 × 0.37
θ_{max} (°)	27.00
No. reflections collected	13 126
R _{int}	0.0460
Data	12 784
Parameters	723
R ^a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0453
R ² _w ^b (all data)	0.1412
Residuals (e Å ⁻³)	0.980/−0.693

Table 2
BVS calculations for [Mn₁₅(μ_4 -O)₆(μ_3 -O)₂(μ_2 -CH₃O)₄(CH₃O)₂(C₄H₉PO₃)₁₀(4-dmbpy)₂]
6MeOH **1**.

Atom	BVS	Assigned oxidation state
Mn1	1674	2
Mn2	3073	3
Mn3	3108	3
Mn4	3143	3
Mn5	3133	3
Mn6	3149	3
Mn7	3181	3
Mn8	1663	2

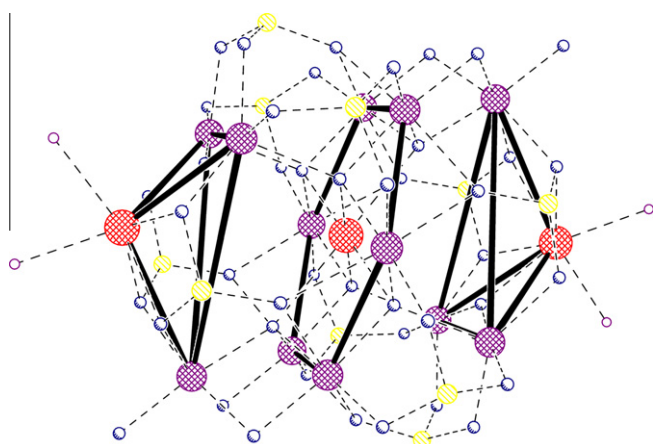


Fig. 5. Disposition of the manganese atoms in **1**.

The external part of the cluster is completed by two monodentate methoxo ligands bonded to the Mn(7) atoms.

Bond valence sum (BVS) calculations [36] for the metal ions of the compound **1** are given in Table 1. The BVS calculations indicate that the central Mn(1) and the two symmetrically related Mn(8) atoms are in the oxidation state +II. The other Mn atoms are in the oxidation state +III.

The disposition of the manganese atoms in **1** can be described as a hexagon of Mn(III) atoms with a Mn(II) atom in the centre with

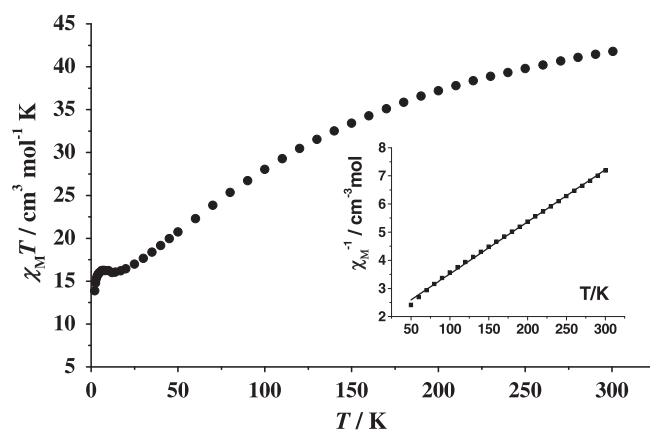


Fig. 6. $\chi_M T$ vs. T plot in the 300–2 K range of temperatures for **1** under dc field of 3 kOe. The inset shows the χ_M^{-1} vs. T plot in the 300–50 K range of temperatures. The solid line is the best fit straight (see text).

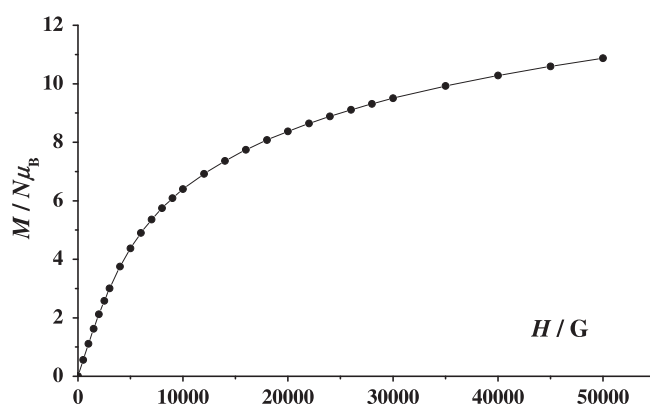


Fig. 7. Plot of magnetization vs. H at 2 K for **1**. The solid line is a guide for the eye.

distorted tetrahedrons of Mn atoms up and down (Fig. 5). The other previously published phosphonate derivative pentadecanuclear manganese compound with formula [Mn₁₅O₆(MePO₃)₂(MeCOO)₁₈(H₂O)₁₂](MePO₃H)₂, MePO₃H₂ = methylphosphonic acid, has six Mn(III), nine Mn(II) and only two methylphosphonato 6.222 bridging ligands atoms. Consequently the mentioned compound has a very different topology [22]. The other molecular reported Mn₁₅ compounds have also, as far as we know, different topologies [37–42].

3.2. Magnetic properties

Variable-temperature (2–300 K) magnetic susceptibility data were collected on polycrystalline samples of **1** under a field of 0.3 T and the resulting plots of χ_M^{-1} versus T and $\chi_M \cdot T$ versus T are depicted in Fig. 6.

The $\chi_M \cdot T$ value at room temperature for compound **1** is 41.8 cm³ K mol⁻¹ per pentadecanuclear unit (Fig. 6). This value is smaller than that expected for three uncoupled $S = 5/2$ spins more 12 $S = 2$ spins (49.125 cm³ K mol⁻¹, $g = 2.0$) indicative of the presence of significant antiferromagnetic interactions between the Mn(II,III) atoms within the Mn₁₅ cluster. $\chi_M T$ decreases on cooling. The curve passes a relative maximum at 7 K, reaching a value of 13.9 cm³ K mol⁻¹ at 2 K. Because of the complexity of the molecular topology, the determination of the individual pairwise exchange interactions between Mn atoms was not attempted. As shown in the inset of Fig. 6, the temperature dependence of reciprocal susceptibility χ_M^{-1} above 50 K follows the Curie–Weiss

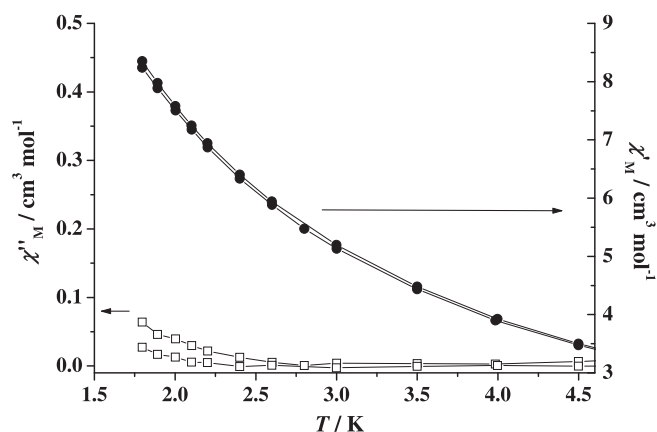


Fig. 8. χ''_M (closed symbols) and χ'_M (open symbols) vs. T plots for **1** at frequencies of 50 and 997 Hz of the 4.0 Oe ac field.

law with a Curie constant of $54.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ and a Weiss constant of -90.2 K , where the negative θ value suggests overall antiferromagnetic interactions between the Mn(II,III) atoms within the compound. The magnetization isotherm at 2 K for **1** is shown in Fig. 7. Although the saturation is not complete up to 5 T, its value is expected to be well over $11 \text{ N}_A \mu_B$, indicating a ground state different from zero. The ac susceptibility measurements were carried out on compound **1** in zero-applied dc field with a 4.0 G ac field oscillating at the frequencies of 50 and 997 Hz and in the temperature range of 2–4.5 K. The in-phase signal χ''_M and out-of-phase signal χ'_M versus T plots are shown in Fig. 8. Both the in-phase signal χ''_M and out-of-phase signal χ'_M seem to display frequency-dependence below approximately 3 K: as the frequency of the ac fields increased from 50 to 997 Hz, χ''_M decreases very slightly while χ'_M becomes different from zero below 3.0 K, with very low values of χ'_M . The ac magnetic measurements suggest that complex **1** may be a SMM with very slow kinetics of magnetization reversal relative to the ac oscillating frequencies. However no maxima of χ''_M were observed above 2.0 K, even for the highest frequency used, thus the relaxation time and the blocking temperature of the compound was not determined and further magnetic studies below 2.0 K temperature are necessary to prove the SMM character of **1**.

4. Conclusion

The Mn(II)-*tert*-butylphosphonate system in methanol reacts with the ancillary ligand 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl (4-dmbpy) yielding a pentadecanuclear manganese cluster with three Mn(II) and 12 Mn(III) ions of formula $[\text{Mn}_{15}(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_{10}(4\text{-dmbpy})_2] \cdot 6\text{MeOH}$ (**1**), ($\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2 = \text{tert}$ -butylphosphonic acid). In the reported pentadecanuclear compound are present four different coordination modes of the phosphonate ligand: 6.222, 5.221, 4.211 and 3.111. The ac magnetic measurements suggest that the new pentadecanuclear compound may show slow kinetics of magnetization reversal relative to the ac oscillating frequencies.

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish MEC (Grant CTQ2009-07264) and the Generalitat de Catalunya (Grant 2009 SGR1454).

Appendix A. Supplementary data

CCDC 843400 contains the supplementary crystallographic data for complex **1**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

References

- [1] S. Wang, H.L. Tsai, E. Libby, K. Folting, W.E. Streib, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7578.
- [2] E. Libby, J.K. McCusker, E.A. Schmitt, K. Folting, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3486.
- [3] M.W. Wemple, H.-L. Tsai, K. Folting, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2025.
- [4] M.W. Wemple, D.M. Adams, K. Folting, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 7275.
- [5] J.B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P.D.W. Boyd, J.C. Huffman, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2086.
- [6] C. Cañada-Vilalta, W.E. Streib, J.C. Huffman, T.A. O'Brien, E.R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 101.
- [7] C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 2754.
- [8] C.N. Harden, M.A. Bolcar, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, W.E. Streib, G. Christou, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 7067.
- [9] C.J. Milios, A. Vinslava, A.G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S.P. Perlepes, E.K. Brechin, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 5272.
- [10] S. Hill, R.S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Science* **302** (2003) 1015.
- [11] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 15648.
- [12] S.M.J. Aubin, M.W. Wemple, D.M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 7746.
- [13] A. Chandrasekar, S. Kingsley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 2320.
- [14] V. Chandrasekhar, L. Nagarajan, K. Gopal, V. Baskar, P. Kögerler, *Dalton Trans.* (2005) 3143.
- [15] R. Murugavel, S. Shanmugan, *Chem. Commun.* (2007) 1257.
- [16] V. Chandrasekar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh, T. Senapati, S. Verma, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 5347.
- [17] V. Chandrasekar, L. Nagarajan, R. Clérac, S. Ghosh, S. Verma, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 1067.
- [18] M. Wang, C. Ma, *Dalton Trans.* (2008) 4612.
- [19] R. Murugavel, S. Shanmugan, *Dalton Trans.* (2008) 5358.
- [20] M. Wang, C.-B. Ma, D.-Q. Yuan, H.-S. Wang, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 5580.
- [21] R. Murugavel, N. Gogoi, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 646.
- [22] M. Wang, C. Ma, H. Wen, C. Chen, *Dalton Trans.* (2009) 994.
- [23] S. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, S.J. Teat, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.* (2009) 3102.
- [24] S. Khanra, S. Konar, A. Clearfield, M. Helliwell, E.J.L. McInnes, E. Tolis, F. Tuna, R.E.P. Winpenny, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 5338.
- [25] V. Chandrasekar, T. Senapati, E. Carolina Sañudo, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 6192.
- [26] S. Khanra, M. Helliwell, F. Tuna, E.J.L. McInnes, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.* (2009) 6166.
- [27] V. Chandrasekar, L. Nagarajan, *Dalton Trans.* (2009) 6712.
- [28] M. Wang, C.-B. Ma, X.-Y. Li, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Mol. Struct.* **920** (2009) 242.
- [29] F.A. Mautner, M. Salah El Fallah, S. Speed, R. Vicente, *Dalton Trans.* **39** (2010) 4070.
- [30] Y.Z. Zheng, B.A. Breeze, G.A. Timco, F. Tuna, R.E. Winpenny, *Dalton Trans.* **39** (2010) 6175.
- [31] V. Chandrasekar, T. Senapati, A. Dey, S. Hossain, *Dalton Trans.* **40** (2011) 5394.
- [32] R.A. Coxall, S.G. Harris, D.K. Henderson, S. Parsons, P.A. Tasker, R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2349.
- [33] T.C. Stamatatos, C.G. Efthymiou, C.S. Stoumpos, S.P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3361.
- [34] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **51** (1995) 33.
- [35] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **64** (2008) 112.
- [36] W. Liu, H.H. Thorp, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 4102.
- [37] P. John, M. Park, D. Moon, K. Lee, S. Hong, Y. Zou, C.S. Hong, M.S. Lah, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 14142.
- [38] Y.-Z. Zheng, W. Xue, W.-X. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 6437.
- [39] G. Kong, G.N. Harakas, B.R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3502.
- [40] D.I. Alexandropoulos, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromi, O. Roubeau, S.J. Teat, S.P. Perlepes, G. Christou, T.C. Stamatatos, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 3962.
- [41] E.E. Moushi, A. Masello, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A.J. Tasiopoulos, *Dalton Trans.* **39** (2010) 4978.
- [42] J.-L. Liu, J.-D. Leng, Z. Lin, M.-L. Tong, *Chem. Asian J.* **6** (2011) 1007.

DOI:10.1002/ejic.201300318

Molecular Copper(II) Complexes Derived from Phosphonoacetic Acid: Crystal Structures and Magnetic Behavior

Franz A. Mautner,^[a] M. Salah El Fallah,^[b] Olivier Roubeau,^[c] Saskia Speed,^[b] Simon J. Teat,^[d] and Ramon Vicente*^[b]

Keywords: Copper / Polynuclear complexes / Phosphonoacetate bridges / Structure elucidation / Magnetic properties

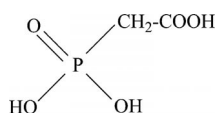
The syntheses, structural characterization, and magnetic behavior of five new copper(II) complexes derived from phosphonoacetic acid, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, with the formulae $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2](\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}]_2$ (**2**), $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2]$ (**3**), $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**), and $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) are reported. [$\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ = phosphonoacetic acid, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ = bis(2-pyridyl)methanediol, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}$ =

bis(2-pyridyl)methoxymethanol, bpy = 2,2'-dipyridyl, 5-dmbpy = 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, terpy = 2,2':6',2''-terpyridine]. Complex **1** is a mononuclear compound with hydrogenphosphonateacetic acid in its monoanionic form, complexes **2** and **3** are dinuclear compounds with hydrogenphosphonoacetate(2-) bridging ligands, and complexes **4** and **5** are tetranuclear compounds with phosphonoacetate(3-) bridging ligands. The magnetic properties of polynuclear complexes **2–5** are reported.

Introduction

Bifunctional phosphonate-carboxylate ligands can be used to prepare polynuclear compounds derived from one or more metal cations. Centering on the research of phosphonoacetic acid (Scheme 1), there exists a large number of structurally solved published compounds with only one type of metallic cation^[1–20] and several published compounds with two different metallic cations, mainly, uranyl- M^{2+} ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{or Mn}$).^[21–27] The structurally solved published compounds are usually 2D and 3D compounds. Only a few of the reported compounds are molecular mononuclear or polynuclear compounds.^[14,15] For the study of magnetic coupling through different superexchange path-

ways of the anionic phosphonoacetic acid derivatives, it may be important to isolate these superexchange pathways in polynuclear molecules to evaluate their strength. As far as we know, only one dinuclear transition-metal compound with a hydrogenphosphonoacetate bridging ligand has been published, but no magnetic measurements were reported.^[15] In contrast, di-2-pyridyl ketone (dpk ; Scheme 2, **A**) has been extensively employed as a templating ligand for the synthesis of polynuclear compounds with variable nuclearities,^[28–30] because of its ability to undergo metal-mediated nucleophilic addition of small molecules such as water and



Scheme 1.

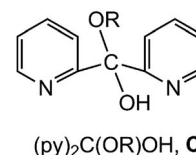
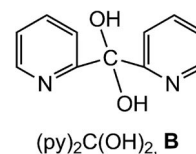
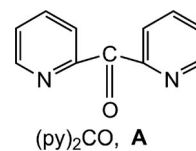
[a] Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, Rechbauerstrasse 12, 8010 Graz, Austria

[b] Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1–11, 08028 Barcelona, Spain
E-mail: ramon.vicente@qi.ub.es

[c] Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC and Universidad de Zaragoza, Plaza San Francisco s/n, 50009 Zaragoza, Spain

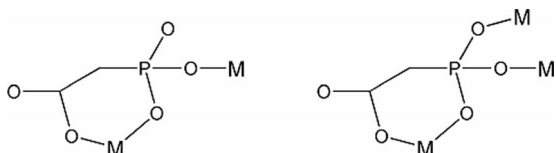
[d] Advanced Light Source, Berkeley Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, USA

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201300318>.



Scheme 2.

alcohols (ROH) to the carbonyl group, which results in the formation of *gem*-diols and hemiketals, respectively (Scheme 2, **B** and **C**, respectively). Usually, the mono- and dianion derivatives of the *gem*-diols and the monoanion of the hemiketals can bridge two or more metal ions.^[28,29] In related recently published papers,^[31,32] several dpk-Rphosphonic copper(II) derivatives have been reported (R = *tert*-butyl). Here, we report the structural characterization and the magnetic behavior of two new copper(II) dpk-Rphosphonic complexes: mononuclear $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}](\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2$ (**1**) and dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}\}_2]$ (**2**) [$\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ = phosphonoacetic acid, $\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}\}$ = bis(2-pyridyl)methoxymethanol]. We report also new polynuclear compounds prepared from phosphonoacetic acid and 2,2'-dipyridyl (bpy) and 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (5-dmbpy) as ancillary ligands to expand the number of polynuclear molecular Cu-phosphonoacetate bridging derivatives and study their magnetic behavior: dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2]$ (**3**) and tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**) and $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**5**). The coordination modes of the bridging $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2(2-)$ and $\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2(3-)$ ligands found in the new complexes are shown in Scheme 3. The magnetic behavior of **2–5** is indicative of antiferromagnetic coupling for all the molecular polynuclear Cu-phosphonoacetate bridging compounds reported in this paper.



Scheme 3.

Results and Discussion

Description of the Structures

$[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}](\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (**1**)

The atom numbering scheme for **1** is depicted in Figure 1, and relevant bond parameters are collected in Table 1. The structure of **1** consists of isolated centrosymmetric $[\text{Cu}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2\}_2]^{2+}$ complex cations and isolated $\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}^-$ anions (Figure 1). Each of the two $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ ligands is ligated by the two pyridyl nitrogen atoms [Cu1–N1 1.987(3), Cu1–N2 2.008(4) Å] and one hydroxy oxygen atom [Cu1–O1 2.446(3) Å] to form a *trans*-coordinated axially elongated octahedral geometry around the Cu1 center. Hydrogen bonds of the O–H...O type involving the uncoordinated hydroxy group of the $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ ligands and both the carboxylic and phosphonic acid moieties generate a supramolecular 2D system extended along the *b* and *c* axes of the triclinic unit cell (Supporting Information, Table S1 and Figure S1).

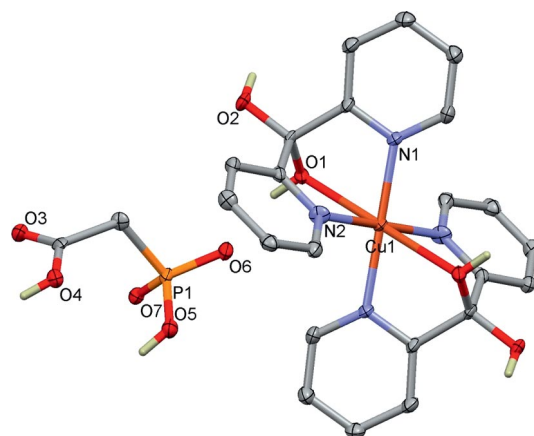


Figure 1. Perspective view of **1** showing the atom-numbering scheme.

Table 1. Selected bond lengths [Å] and bond angles [°] of **1–3**.

Compound 1 ^[a]			
Cu1–N1	2.008(4)	Cu1–N2	1.987(3)
Cu1–O1	2.446(3)	P1–O5	1.586(4)
P1–O6	1.489(4)	P1–O7	1.515(4)
N1–Cu1–N2#1	92.0(2)	O1–Cu1–N1#1	107.71(14)
O1–Cu1–N2#1	103.98(14)		
Compound 2 ^[b]			
Cu1–O1	1.9612(12)	Cu1–N2	2.0191(14)
Cu1–O4	1.9623(12)	Cu1–N1	2.0244(14)
Cu1–O2#1	2.2710(12)	Cu–O7	2.6937(17)
O1–Cu1–O4	95.87(5)	N2–Cu1–N1	88.69(6)
O1–Cu1–N2	89.01(5)	O1–Cu1–O2#1	98.93(5)
O4–Cu1–N2	173.28(5)	O4–Cu1–O2#1	95.80(5)
O1–Cu1–N1	169.27(6)	N2–Cu1–O2#1	87.98(5)
O4–Cu1–N1	85.67(5)	N1–Cu1–O2#1	91.46(5)
Compound 3 ^[c]			
Cu1–O1	1.935(3)	Cu1–N2	2.006(3)
Cu1–O4	1.968(3)	Cu1–N1	2.012(4)
Cu1–O2#1	2.206(3)	P1–O7	1.515(4)
O1–Cu1–O4	94.06(11)	N2–Cu1–N1	80.39(16)
O1–Cu1–N2	169.44(13)	O1–Cu1–O2#1	98.28(11)
O4–Cu1–N2	92.11(13)	O4–Cu1–O2#1	102.63(12)
O1–Cu1–N1	91.02(14)	N2–Cu1–O2#1	88.70(12)
O4–Cu1–N1	160.35(13)	N1–Cu1–O2#1	95.38(13)

[a] Symmetry operation (#1): 1 – *x*, 1 – *y*, –*z*. [b] Symmetry operation (#1): –*x* + 1/2, –*y* + 1/2, –*z* + 1. [c] Symmetry operation (#1): 2 – *x*, 2 – *y*, 1 – *z*.

$[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2\{(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}\}_2]$ (**2**)

The atom numbering scheme for **2** is depicted in Figure 2, and relevant bond parameters are collected in Table 1. In centrosymmetric dinuclear complex **2**, two hydrogenphosphonocarboxylate ions act as tridentate ligands. The hydrogenphosphonate moieties themselves act as bridging ligands through O1–P1–O2 [Cu1–O1 1.9612(12), Cu1#1–O2 2.2710(12) Å; #1: 1/2 – *x*, 1/2 – *y*, 1 – *z*], and the O4 atoms of the carboxylate functional groups are also linked to the copper atoms [Cu1–O4 1.9623(12) Å]. The $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ ligands are ligated to copper centers by the two N atoms of the py moiety [Cu–N1 2.0244(14), Cu1–N2 2.0191(14)] and by O7 through a semicoordinative bond

of 2.6937(17) Å to form a distorted 4+1+1 geometry around the metal center. This tridentate coordination mode of the hemiketal derivative of the dpk ligand has been reported only in a limited number of compounds.^[33–40] The intradimeric Cu1...Cu1#1 distance is 4.613(5) Å, whereas the shortest interdimer separation is 7.4286(7) Å. Hydrogen bonds of the O–H...O type involving the hydroxy group of the (py)₂C(OCH₃)(OH) ligands and both the carboxylate and phosphonate moieties form a supramolecular 3D network (Supporting Information, Table S1 and Figure S2).

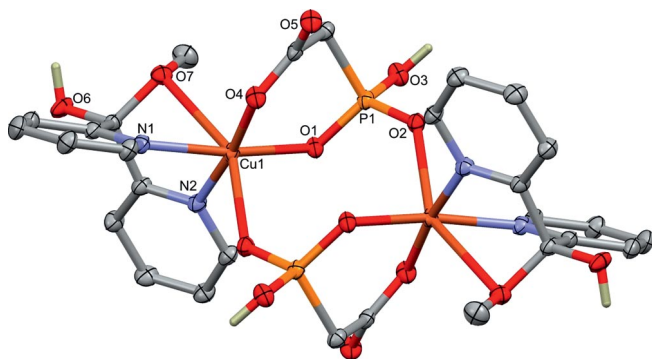


Figure 2. Perspective view of dinuclear complex **2** showing the atom-numbering scheme.

$[Cu_2(HO_3PCH_2CO_2)_2(bpy)_2] (3)$

A perspective view of **3** together with the atom-numbering scheme is presented in Figure 3, and relevant bond parameters are summarized in Table 1. In the centrosymmetric dinuclear $[Cu_2(HO_3PCH_2CO_2)_2(bpy)_2]$ complex, the copper centers exhibit a pentacoordinate CuO_3N_2 chromophore with a distorted square-pyramidal geometry (τ value: 0.152).^[41] The basal positions are occupied by N1 and N2 of the chelating bpy ligand, O1 and O4 of $HO_3PCH_2CO_2$ [Cu–N/O from 1.935(3) to 2.012(4) Å], and O2 of the phosphonoacetato ligand in the axial position [Cu1–O2 2.206(3) Å]. Thus, tridentate $HO_3PCH_2CO_2$ bridges the Cu centers through O1–P1–O2 and also through O4 of the carboxylato functional group, as in **2**. The intradimeric

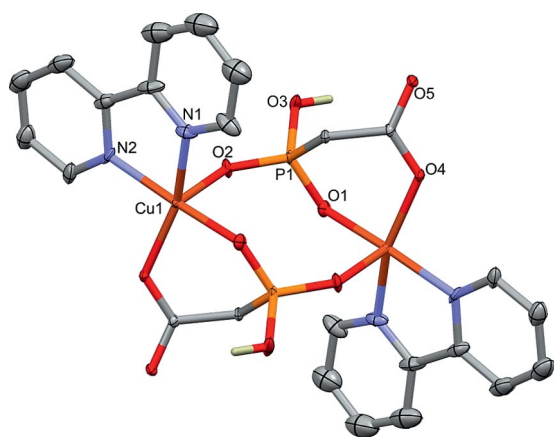


Figure 3. Perspective view of dinuclear complex **3** together with the atom-numbering scheme.

Cu1...Cu1#1 (#1: 2 – x, 2 – y, 1 – z) distance is 5.199(3) Å, whereas the shortest interdimer separation is 5.778(3) Å. Hydrogen bonds between the remaining hydroxy group of the phosphonate moiety and the uncoordinated oxygen atom of the carboxylate group of a neighboring ligand, O3–H3...O5 (2 – x, 1 – y, 1 – z) form a supramolecular 1D system oriented along the *b* axis of the unit cell (Supporting Information, Table S1 and Figure S3).

$[Cu_4(O_3PCH_2CO_2)_2(5-dmbpy)_4(H_2O)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O (4)$ and $[Cu_4(O_3PCH_2CO_2)_2(5-dmbpy)_4(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O (5)$

The atom numbering scheme for **4** and **5** are depicted in Figures 4 and 5, and relevant bond parameters are summarized in Table 2. The crystal structures consists of centrosymmetric tetranuclear $[Cu_4(O_3PCH_2CO_2)_2(5-dmbpy)_4(H_2O)_4]^{2+}$ complex cations, lattice water molecules with disordered nitrate counteranions in **4** and disordered perchlorate counteranions in **5**. Each of the two Cu centers in the asymmetric unit is pentacoordinate by two N-donor atoms of a chelating 5-dmbpy ligand, two oxygen atoms of a $O_3PCH_2CO_2(3-)$ anion in basal positions [Cu–N/O from 1.924(2) to 2.019(2) Å (for **4**), from 1.938(3) to 2.023(3) Å for **5**], and one aqua ligand in the axial position [Cu1–O6 2.304(2) (for **4**), 2.296(3) Å (for **5**); Cu2–O7 2.185(2) (for **4**), 2.186(3) Å (for **5**)]. The coordination geometry of their

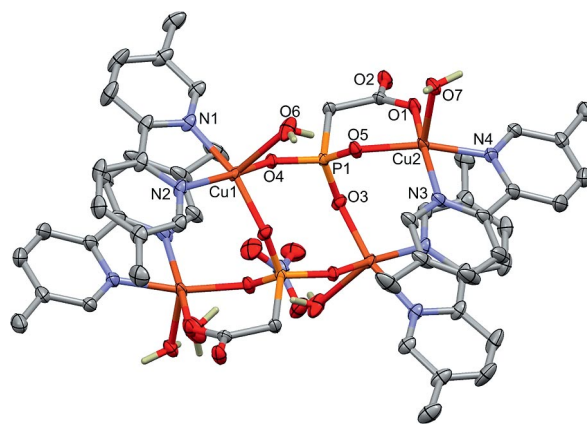


Figure 4. Perspective view of **4** together with the atom-numbering scheme.

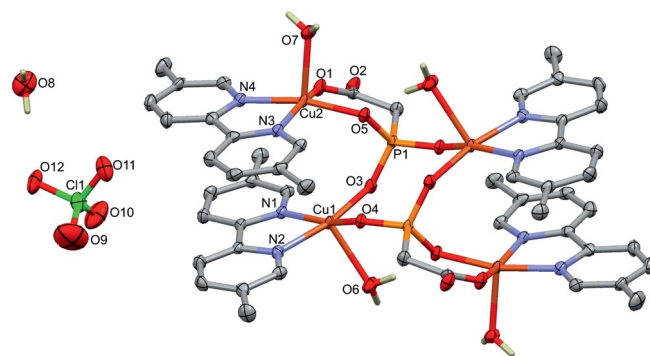


Figure 5. Perspective view of **5** showing the atom-numbering scheme.

CuN₂O₃ chromophores may be described as distorted square-pyramidal [$\tau_{\text{CuI}} = 0.052$ (for **4**), 0.145 (for **5**); $\tau_{\text{Cu2}} = 0.104$ (for **4**), 0.109 (for **5**)]. The O₃PCH₂CO₂(3⁻) anion acts as tetradentate bridging ligand and is ligated to three metal centers: Cu1 through O4, Cu1#1 (#1: $-x, 1 - y, -z$) through O3, and Cu2 through O5 and also through carboxylato O1 in **4**; and Cu1 through O3, Cu1#1 (#1: $2 - x, 1 - y, -z$) through O4#1, and Cu2 through O5 and also through carboxylato O1 in **5**. The metal...metal distances within the tetranuclear subunit are: Cu1...Cu2#1 3.7709(8) (for **4**) and 5.5123(9) Å (for **5**), Cu1...Cu1#1 5.0743(9) (for **4**) and 5.1203(9) Å (for **5**), Cu1...Cu2 5.4929(10) (for **4**) and 3.7493(7) Å (for **5**), and Cu2...Cu2#1 7.9395(14) (for **4**) and 7.9163(10) Å (for **5**), whereas the shortest Cu...Cu' separation to neighboring Cu₄ subunits are 5.3572(10) (for **4**) and 5.3972(9) Å (for **5**). Hydrogen bonds of the O–H...O type involving the terminal aqua ligand, the nitrate ion, and the phosphonate moieties generate a supramolecular 2D system extended along [001] and [110] of the triclinic unit cell in **4** (Supporting information, Table S1 and Figure S4) and involving the terminal aqua ligand, the perchlorate ion, and the phosphonate moieties form a supramolecular 1D system extended along the *c* axis of the triclinic unit cell in **5** (Supporting information, Table S1 and Figure S5).

Table 2. Selected bond lengths [Å] and bond angles [°] of **4** and **5**.

Compound 4 ^[a]			
Cu1–N1	2.011(2)	Cu2–N3	2.005(2)
Cu1–N2	2.019(2)	Cu2–N4	2.018(2)
Cu1–O3#1	1.924(2)	Cu2–O1	1.942(2)
Cu1–O4	1.925(2)	Cu2–O5	1.949(2)
Cu1–O6	2.304(2)	Cu2–O7	2.185(2)
O3#1–Cu1–N1	165.82(8)	N4–Cu2–O5	166.84(8)
O4–Cu1–N2	162.70(8)	N3–Cu2–O1	160.59(9)
Cu1–O4–P1	137.59(10)	Cu2–O5–P1	115.33(10)
Cu1#1–O3–P1	132.10(10)	Cu2–O1–C25	134.8(2)
Compound 5 ^[b]			
Cu1–N1	2.023(3)	Cu2–N3	2.013(3)
Cu1–N2	2.014(3)	Cu2–N4	2.007(3)
Cu1–O3	1.938(3)	Cu2–O1	1.946(3)
Cu1–O4	1.943(3)	Cu2–O5	1.947(3)
Cu1–O6	2.296(3)	Cu2–O7	2.186(3)
O3–Cu1–N2	169.17(12)	N4–Cu2–O5	167.57(13)
O4–Cu1–N1	160.50(12)	N3–Cu2–O1	161.04(13)
Cu1–O3–P1	129.5(2)	Cu2–O5–P1	117.6(2)
Cu1–O4–P1#1	138.1(2)	Cu2–O1–C25	135.8(2)

[a] Symmetry operation (#1): $-x, -y, -z$. [b] Symmetry operation (#1): $2 - x, 1 - y, -z$.

Syntheses

Using a variety of blocking or chelating-bridging ligands in combination with phosphonoacetic acid allows the formation of molecular complexes containing the three potential anionic forms of phosphonoacetic acid. Thus, reactions with dpk afforded the mononuclear compound [Cu{(py)₂C(OH)₂}(HO₃PCH₂CO₂H)₂] (**1**) (in this case, the HO₃PCH₂CO₂H⁻ anionic form of phosphonoacetic acid is isolated) and the dinuclear copper(II) compound with a hydrogenphosphonoacetate(2⁻) bridging ligand [Cu₂(HO₃PCH₂CO₂)₂{(py)₂C(OCH₃)OH}₂] (**2**).

The reaction with 2,2'-dipyridyl allowed the synthesis of the dinuclear copper(II) compound with a hydrogenphosphonoacetate(2⁻) bridging ligand [Cu₂(HO₃PCH₂CO₂)₂(bpy)₂] (**3**). Complexes **1** and **2** were synthesized by using a Cu/phosphonoacetic acid molar ratio of 1:1, but the stoichiometry of the complexes is different (1:2 for **1** and 1:1 for **2**). The main difference in the synthesis of compounds **1** and **2** is the solvent: in the first case, water was used, and in the second case, a mixture of methanol/water was used. This caused the formation of the *gem*-diol derivative of dpk in **1** (which tends to form mononuclear compounds)^[28–30] and the hemiketal derivative in **2**.

Compounds **4** and **5** are [Cu₄(O₃PCH₂CO₂)₂(5-dmbpy)₄(H₂O)₄]²⁺ tetranuclear compounds with the same structure and only differ in the nitrate or perchlorate counteranions. Compounds **4** and **5** were prepared by using a stoichiometric Cu/5-dmbpy/phosphonoacetic acid ratio of 2:1:1. Also, in **4** and **5** one half of the Cu²⁺ ions are provided from copper(II) acetate, which increases the basic medium and allows the total deprotonation of the H₂O₃PCH₂CO₂H entity to O₃PCH₂CO₂(3⁻).

Magnetic Properties

The $\chi_{\text{M}}T$ values at room temperature for compounds **2** and **3** are 0.85 and 0.93 cm³ K mol⁻¹, respectively (Figure 6). These values are slightly larger than that expected for two uncoupled $S = 1/2$ spins (0.75 cm³ K mol⁻¹, $g = 2.0$). The value of $\chi_{\text{M}}T$ remains practically unchanged upon cooling in the range 300–20 K. At 2 K, the $\chi_{\text{M}}T$ values are 0.80 and 0.88 cm³ K mol⁻¹ for **2** and **3**, respectively, which indicates weak antiferromagnetic coupling. The experimental magnetic data were fitted to the Bleaney–Bowers expression on the basis of the isotropic Hamiltonian: $H = -J(S_1S_2)$, see Eq. (1).

$$\chi_{\text{M}} = \frac{Ng^2\mu_{\text{B}}^2}{kT} \frac{2 \exp(J/kT)}{1 + 3 \exp(J/kT)} \quad (1)$$

The parameters N , μ_{B} , and k in Equation (1) have their usual meanings, and J is the singlet–triplet splitting. The best-fit parameters found were $J = -0.19$ cm⁻¹ and $g = 2.13$ for **2** and $J = -0.17$ cm⁻¹ and $g = 2.22$ for **3**. The agreement factor $R = \sum [(\chi_{\text{M}}T)_{\text{obs}}^2 - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{calc}}^2] / \sum [(\chi_{\text{M}}T)_{\text{obs}}^2]$ was lower than $R = 1.2 \times 10^{-6}$. The weak magnetic coupling can be understood by taking into account that the unpaired electron of each Cu^{II} ion is mainly localized in the equatorial plane, that is, the d_{x²-y²} magnetic orbital. The coordinating atoms of the bridging ligand, O(2), occupy the apical positions of the coordination polyhedra of the copper atoms [Cu(1)–O(2) 2.271 Å for **2** and Cu(1)–O(2) 2.206 Å for **3**] excluding the overlap between the d_{x²-y²} orbitals through the bridging ligand (Scheme 4).

The $\chi_{\text{M}}T$ product versus T plots in the 2–300 K range for **4** and **5** are given in Figure 7. At room temperature, the $\chi_{\text{M}}T$ values are 1.84 and 1.75 cm³ mol⁻¹ K for **4** and **5**,

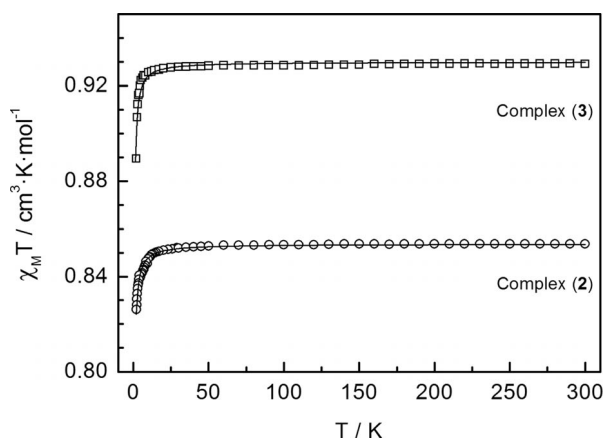


Figure 6. The $\chi_{\text{M}}T$ versus T plot in the 300–2 K range of temperatures for **2** and **3**. The solid line shows the best fit for the dinuclear compounds (see text).

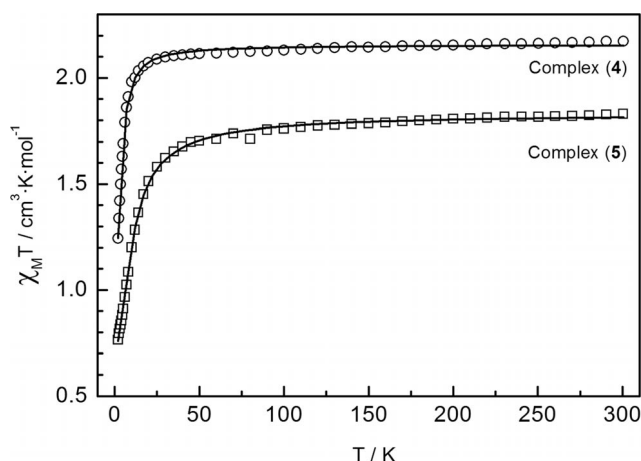
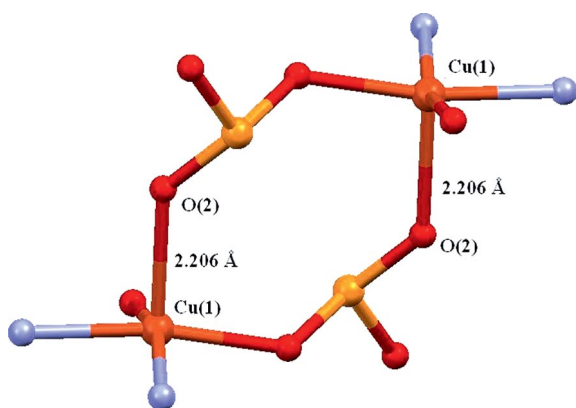


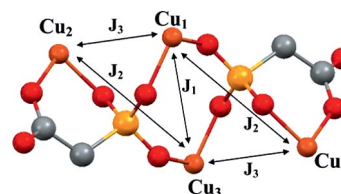
Figure 7. The $\chi_{\text{M}}T$ versus T plot in the 300–2 K range of temperatures for **4** and **5**. The solid line shows the best fit for the tetranuclear compounds (see text).



Scheme 4.

respectively, which are slightly higher than that expected for four uncoupled $S = 1/2$ spins ($1.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $g = 2.0$). The value of $\chi_{\text{M}}T$ remains practically constant upon cooling in the range 300–50 K for both **4** and **5**, and finally, the $\chi_{\text{M}}T$ values decrease to 0.82 and $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 2 K for **4** and **5**, respectively, which is indicative of antiferromagnetic coupling. Taking into account the similar structural topology in the two compounds, we can count three exchange pathways (Scheme 5). J_1 is the coupling constant between Cu1 and Cu1#1 through a double O–P–O phosphonate bridge with a Cu1...Cu1#1 distance of 5.074 (for **4**) and 5.120 Å (for **5**). J_2 is the coupling constant between Cu1 and Cu2 through a single O–P–O phosphonate bridge with the longest Cu1...Cu2 distance of 5.493 (for **4**) and 5.512 Å (for **5**), and J_3 is the coupling constant between Cu1 and Cu2 through a single O–P–O phosphonate bridge with the shortest Cu1...Cu2 distance of 3.771 (for **4**) and 3.749 Å (for **5**). As a consequence, a fit with the indicated scheme was performed by means of the computer program CLUMAG^[42] by using the following Hamiltonian:

$$H_1 = -J_1(S_1S_3) - J_2(S_1S_2 + S_3S_4) - J_3(S_1S_4 + S_3S_2)$$



Scheme 5.

The obtained best-fit parameters were $J_1 = -6.63 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 3.49 \text{ cm}^{-1}$, and $J_3 = -6.23 \text{ cm}^{-1}$ with $g = 2.19$ for complex **4** and $J_1 = -14.41 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2.80 \text{ cm}^{-1}$, and $J_3 = -1.99 \text{ cm}^{-1}$ with $g = 2.18$ for complex **5**.

The stronger antiferromagnetic coupling (J_1) found in **4** and **5** can be understood by taking into account that coordinating atoms of the bridging ligand, O(3) and O(4), occupy the basal positions of the coordination polyhedra of the copper atoms [Cu(1)–O(3) 1.924 Å , Cu(1)–O(4) 1.925 Å for **4**; Cu(1)–O(3) 1.937 Å , Cu(1)–O(4) 1.943 Å for **5**] and, also, by the existence of a double O–P–O phosphonate bridge (Scheme 5). The positive value found for J_2 has precedent in other phosphonate-bridged compounds with the same *syn-anti* conformation.^[43]

Conclusions

The strategy to combine phosphonoacetic acid with several ancillary ligands in a one-pot synthesis led to two new dinuclear copper(II) compounds with a hydrogenphosphonoacetate(2–) bridging ligand, $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{OH}]_2$ (**2**) and $[\text{Cu}_2(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{bpy})_2]$ (**3**), and to two new tetranuclear compounds with a phosphonoacetate(3–) bridging ligands, $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ (**4**) and $[\text{Cu}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2(5\text{-dmbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**5**). The magnetic behavior of the four new polynuclear compounds was reported, and in all cases, bulk antiferromagnetic coupling was observed. The reported magnetic study is, as far as we know, the first published for polynuclear compounds forming molecules that

contain hydrogenphosphonoacetate(2-) and phosphonoacetate(3-) bridging ligands.

Experimental Section

Starting Materials: Copper(II) nitrate tetrahydrate, copper(II) perchlorate, copper(II) hydroxide, di-2-pyridyl ketone, and phosphonoacetic acid (Aldrich) were used as received.

Spectral and Magnetic Measurements: Infrared spectra (4000–400 cm⁻¹) were recorded from KBr pellets with a Perkin–Elmer 380-B spectrophotometer. Magnetic susceptibility measurements under magnetic fields of 1 and 0.05 T in the temperature range 2–300 K and magnetization measurements in the field range of 0–5 T were performed with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer at the Magnetic Measurements Unit of the University of Barcelona. All measurements were performed on polycrystalline samples. Pascal's constants were used to estimate diamagnetic corrections, which were subtracted from the experimental susceptibilities to give the corrected molar magnetic susceptibilities.

Synthesis

[Cu₂{(py)₂C(OH)₂}(HO₃PCH₂CO₂)₂] (1): To a suspension of Cu(OH)₂ (300 mg, 3.08 mmol) in water (50 mL) was added phosphonoacetic acid (433 mg, 3.09 mmol) in water (10 mL), di(2-pyridyl) ketone (541 mg, 2.98 mmol) in water (10 mL), and Ba(OH)₂ (305 mg, 1.61 mmol) in water (20 mL). The resulting solution was filtered, and after 1 week of slow evaporation, compound **1** was obtained as blue hexagonal crystals. C₂₆H₂₈Cu₂N₄O₁₄P₂ (746.02): calcd. C 41.86, H 3.78, N 7.51; found C 41.41, H 4.75, N 6.92. IR: $\tilde{\nu}$ = 3447 (br., st. –OH), 3100–2900 (w, CH₂), 1173 (m), 1143 (m), 1095 (s), 1071 (vs), 1040 (s, CPO₃), 1606 (s), 1575 (m), 1406 (m, COO⁻), 1467 (m), 1444 [m, py₂C(OH)₂] cm⁻¹.

[Cu₂(HO₃PCH₂CO₂)₂{(py)₂C(OCH₃)OH}₂] (2): To a solution of copper(II) acetate (77 mg, 0.39 mmol) in methanol/water (2:1, 20 mL) was added di(2-pyridyl) ketone (72 mg, 0.36 mmol) and phosphonoacetic acid (50 mg, 0.36 mmol). After stirring for a few hours, a clear green solution was obtained, which was left to dry. The residue was then dissolved in methanol and layered with ether. After 1 week, compound **2** was obtained as blue prisms. C₂₈H₃₀Cu₂N₄O₁₄P₂ (835.60): calcd. C 40.25, H 3.62, N 6.70; found C 38.96, H 3.78, N 6.49. IR: $\tilde{\nu}$ = 3422 (br., st. –OH), 3100–2900 (w, CH₂), 1156 (s), 1073 (m), 1051 (m, CPO₃), 1610 (s), 1577 (vs), 1409 (s, COO⁻), 1444 (m, py₂COOEt) cm⁻¹.

[Cu₂(HO₃PCH₂CO₂)₂(bpy)₂] (3): To a solution of copper(II) acetate (76 mg, 0.38 mmol) in methanol/water (2:1, 20 mL) was added 2,2'-dipyridyl (59 mg, 0.38 mmol) and phosphonoacetic acid (51 mg, 0.36 mmol). After stirring for a few hours, a clear green solution was obtained, and after 1 week of slow evaporation compound **3** was obtained as blue prisms. C₂₄H₂₂Cu₂N₄O₁₀P₂ (715.50): calcd. C 40.3, H 3.1, N 7.8; found C 40.6, H 3.1, N 8.0. IR: $\tilde{\nu}$ = 3447 (br., st. –OH), 3100–2900 (w, CH₂), 1174 (m), 1150 (s), 1120 (s), 1047 (vs), 1030 (s, CPO₃), 1600 (s), 1554 (s, COO⁻), 1472 (m), 1443 (m), 1380 (s, bpy) cm⁻¹.

[Cu₄(O₃PCH₂CO₂)₂(5-dmbpy)₄(H₂O)₄](NO₃)₂(H₂O) (4): To a solution of copper(II) acetate (206 mg, 1.03 mmol) and copper(II) nitrate (235 mg, 1.01 mmol) in methanol/water (2:1, 30 mL) was added 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (185 mg, 1.00 mmol) and phosphonoacetic acid (143 mg, 1.02 mmol). After stirring for a few hours, the solution was filtered. After 1 week of slow evaporation, compound **4** was obtained as blue rhombic crystals. C₅₂H₆₄Cu₄N₁₀O₂₂P₂ (1497.26): calcd. C 41.71, H 4.31, N 9.35; found C 41.63,

H 4.50, N 9.34. IR: $\tilde{\nu}$ = 3400 (br., st. –OH), 3100–2900 (w, CH₂), 1153 (m), 1136 (s), 1078 (m), 1047 (m), 992 (m, CPO₃), 1589 (s, COO⁻), 1476 (m, 5-dmbpy), 1384 (vs, NO₃) cm⁻¹.

[Cu₄(O₃PCH₂CO₂)₂(5-dmbpy)₄(H₂O)₄](ClO₄)₂·2H₂O (5): To a solution of copper(II) acetate (103 mg, 0.52 mmol) and copper(II) perchlorate (190 mg, 0.51 mmol) in methanol/water (2:1, 30 mL) was added 5,5'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (94 mg, 0.50 mmol) and phosphonoacetic acid (70 mg, 0.50 mmol). After stirring for a few hours, the solution was filtered, and after 1 week of slow evaporation compound **5** was obtained as blue rhombic crystals. C₅₂H₆₄Cl₂Cu₄N₈O₂₄P₂ (1572.15): calcd. C 40.05, H 4.10, N 7.12; found C 39.47, H 4.02, N 7.34. IR: $\tilde{\nu}$ = 3433 (br., st. –OH), 3100–2900 (w, CH₂), 1134 (s), 1077 (m), 993 (m, CPO₃), 1590 (vs, COO⁻), 1477 (m), 1388 (s, 5-dmbpy), 1100 (vs), 625 (m, ClO₄) cm⁻¹.

X-ray Structure Determination: The X-ray single-crystal data of compounds **1**, **4**, and **5** were collected with a Bruker-AXS SMART CCD diffractometer with a graphite-monochromator utilizing Mo-K α radiation (λ = 0.71073 Å) with ω scans at 100(2) K. The crystallographic data, conditions retained for the intensity data collection, and some features of the structure refinements are listed in Tables 3 and 4. Data processing, including Lorentz polarization and absorption corrections by using the SMART, SAINT,^[44] and SADABS^[45] computer programs were performed. The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 by using the SHELX-TL suite.^[46] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The H atoms attached to C atoms were added theoretically and treated as riding on the concerned parent atoms. H atoms attached to O atoms were located from difference Fourier maps and refined by using isotropic U values and O–H distance restraints. For disordered counteranions, displacement parameter restraints and split occupancies of 0.50 in the case of NO₃⁻ (for **4**) and 0.677(8)/0.323(8) in case of ClO₄⁻ (for **5**), respectively, were applied.

Table 3. Summary of crystallographic data and structure refinement results for **1–3**.

	1	2	3
Formula	C ₂₆ H ₂₈ Cu ₂ N ₄ O ₁₄ P ₂	C ₂₈ H ₃₀ Cu ₂ N ₄ O ₁₄ P ₂	C ₂₄ H ₂₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₀ P ₂
Formula mass	746.01	835.58	715.48
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P $\bar{1}$	C2/c	P $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	7.6672(14)	18.3839(16)	8.027(4)
<i>b</i> / Å	10.227(2)	14.7753(13)	9.022(3)
<i>c</i> / Å	10.364(2)	15.0813(13)	10.563(3)
<i>a</i> / °	102.80(2)	90	104.39(2)
β / °	98.04(2)	127.501(2)	111.70(2)
γ / °	106.05(3)	90	101.10(3)
<i>V</i> / Å ³	743.8(3)	3249.9(5)	653.2(5)
<i>Z</i>	1	4	1
<i>T</i> / K	100(2)	100(2)	100(2)
<i>D</i> _{calcd.} / Mg m ⁻³	1.666	1.708	1.819
μ / mm ⁻¹	0.921	1.874	2.014
Reflns. measured	5504	17450	2458
Unique reflns.	2989	4917	2458
<i>R</i> _{int}	0.0218	0.0391	–
Params./restraints	226/4	232/2	193/55
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^[a]	0.0555	0.0308	0.0499
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1436	0.0868	0.1373
<i>R</i> 1 (all data)	0.0689	0.0364	0.0499
<i>wR</i> 2 (all data)	0.1947	0.0903	0.1373
<i>S</i> (all data)	0.945	1.037	1.212

$$[a] R_1(F_o) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}; wR_2(F_o)^2 = \frac{\{\sum [\omega((F_o)^2 - (F_c)^2)^2]\}}{\sum [\omega(F_o)^4]}^{1/2}$$

Table 4. Summary of crystallographic data and structure refinement results for **4** and **5**.

	4	5
Formula	C ₅₂ H ₆₄ Cu ₄ N ₁₀ O ₂₂ P ₂	C ₅₂ H ₆₄ Cl ₂ Cu ₄ N ₈ O ₂₄ P ₂
Formula mass	1497.27	1572.11
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11.7491(12)	11.9030(12)
<i>b</i> / Å	12.2189(14)	12.2815(13)
<i>c</i> / Å	12.365(2)	12.3416(13)
<i>a</i> / °	105.42(2)	70.464(13)
<i>β</i> / °	114.91(3)	63.584(14)
<i>γ</i> / °	96.50(2)	88.860(14)
<i>V</i> / Å ³	1499.7(6)	1504.9(3)
<i>Z</i>	1	1
<i>T</i> / K	100(2)	100(2)
<i>D</i> _{calcd.} / Mg m ⁻³	1.658	1.735
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α) / mm ⁻¹	1.540	1.626
Reflns. measured	11672	12036
Unique reflns.	6061	6066
<i>R</i> _{int}	0.0204	0.0305
Params./restraints	464/6	474/61
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a]	0.0340	0.0568
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0813	0.1323
<i>R</i> 1 (all data)	0.0365	0.0650
<i>wR</i> 2 (all data)	0.0834	0.1370
<i>S</i> (all data)	1.086	1.178

$$[a] R1(F_o) = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}; wR2(F_o)^2 = \frac{\{\sum [\omega((F_o)^2 - (F_c)^2)^2]\}}{\sum [\omega(F_o^4)]}^{1/2}.$$

Data for compound **2** were collected on a blue plate with a Bruker APEX II CCD diffractometer on Advanced Light Source beamline 11.3.1 at Lawrence Berkeley National Laboratory, from a silicon 111 monochromator (*T* = 100 K, *λ* = 0.7749 Å). The structure was solved by direct methods, and the refinement on *F*² and all further calculations were carried out by using the SHELX-TL suite.^[45] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms were found in a difference Fourier map, including those on O3 and O6. These latter hydrogen atoms were refined freely with their thermal parameter 1.5 times that of the carrier oxygen, whereas the rest of the hydrogen atoms were placed geometrically on their carrier atom and refined with a riding model.

Data for compound **3** were collected on a yellow plate at 100 K by using a single-axis HUBER diffractometer on station BM16 of the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France. Cell refinement, data reduction, and absorption corrections were done with the HKL-2000 suite.^[47] The structure was solved with SIR92,^[48] and the refinement and all further calculations were carried out by using the SHELX-TL suite.^[45] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Displacement parameters restraints were used for most carbon atoms of the bipyridine molecule as a result of high anisotropic thermal disorder. Hydrogen atoms were found in difference Fourier maps, placed geometrically on their carrier atom, and refined with a riding model, except that on O3, which was refined with its thermal parameter 1.5 times that of O3.

CCDC-915804 (for **1**), -915805 (for **3**), -915806 (for **2**), -915807 (for **4**), and -915808 (for **5**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Packing plots for **1–5** and hydrogen-bonding systems for **1–5**.

Acknowledgments

This research was supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (grant number CTQ2012-30662) and the Generalitat de Catalunya (grant number 2009SGR1454). F. A. M. thanks Dr. Baumgartner (TU-Graz) for experimental help. The Advanced Light Source is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy under contract no. DE-AC02-05CH11231.

- J. Zhu, X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11563–11564.
- B. A. Adair, S. Neeraj, A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1518–1529.
- J.-J. Hou, X.-M. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1445–1452.
- S. Lodhia, A. Turner, M. Papadaki, K. D. Demadis, G. B. Hix, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1811–1822.
- M. Sanselme, M. Riou-Cavellec, J.-M. Reneche, G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **2002**, *164*, 354–360.
- G. B. Hix, A. Turner, B. M. Kariuki, M. Tremayne, E. J. MacLean, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3220–3227.
- J.-H. Liao, P. Wu, Y.-H. Bai, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 390–392.
- N. Stock, S. A. Frey, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4292–4296.
- X.-M. Zang, J.-J. Hou, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8120–8125.
- J.-T. Li, L.-M. Zheng, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1739–1742.
- K. E. Knope, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7660–7662.
- K. E. Knope, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6845–6851.
- K. Ślepokura, T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, m76–m78.
- K. Ślepokura, A. Piątkowska, T. Lis, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 614–621.
- Q.-H. Zhao, L. Du, R.-B. Fang, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2006**, *62*, m219–m221.
- A. N. Alsobrook, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11079–11084.
- P. Ramaswamy, R. Prabhu, S. Natarajan, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7927–7934.
- A. N. Alsobrook, B. G. Hauser, J. T. Hupp, E. V. Alekseev, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1385–1393.
- A. A. Ayi, T. L. Kinnibrugh, A. Clearfield, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12648–12650.
- J. J. Wang, L. P. Zhang, L. Huang, J. Cheng, *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 3274–3286.
- E. V. Chubarova, C. Klock, M. H. Dickman, U. Kortz, *J. Cluster Sci.* **2007**, *18*, 697–710.
- A. N. Alsobrook, W. Zhan, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5177–5183.
- K. E. Knope, C. L. Cahill, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1177–1185.
- A. N. Alsobrook, B. G. Hauser, J. T. Hupp, E. V. Alekseev, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1385–1393.
- A. N. Alsobrook, E. V. Alekseev, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2358–2367.
- A. N. Alsobrook, B. G. Hauser, J. T. Hupp, E. V. Alekseev, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9167–9169.
- K. E. Knope, D. T. de Lill, C. E. Rowland, P. M. Cantos, A. de Bettencourt-Dias, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 201–206.
- For an account, see: G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, *Comments Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 249–274.
- A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **2008**, 5537–5555 and references cited therein.

- [30] T. C. Stamatatos, C. G. Efthymiou, C. S. Stoumpos, S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3361–3391.
- [31] K. Latham, K. F. White, K. B. Szpakolski, C. J. Rix, J. M. White, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1872–1886.
- [32] F. A. Mautner, M. S. El Fallah, S. Speed, R. Vicente, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4070–4079.
- [33] C. Hemmert, M. Renz, H. Gitzka, S. Soulet, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1766–1774.
- [34] E. Katsoulakou, N. Latioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 719–723.
- [35] S. Dominguez, J. Torres, J. Gonzalez-Platas, M. Hummert, H. Schumann, C. Kremer, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 108–119.
- [36] M. Esmhosseini, N. Safar, V. Amani, *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online* **2010**, *66*, m1434–m1435.
- [37] C. Tsiamis, A. G. Hatzidimitiou, L. Tzavellas, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2903–2909.
- [38] V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, S. Paschalidou, A. E. Tsohos, E. G. Bakalbassis, A. Trzis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5270–5277.
- [39] Z. E. Serna, R. Cortes, M. K. Urriaga, M. G. Barandika, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 865–872.
- [40] C. A. Kavounis, C. Tsiamis, C. J. Cardin, Y. Zubavichus, *Polyhedron* **1996**, *15*, 385–390.
- [41] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijjin, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [42] The series of calculations was made by using the computer program CLUMAG, which uses the irreducible tensor operator formalism (ITO): D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 231–240.
- [43] B. Żurowska, A. Brzuszkiewicz, J. Ochocki, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1721–1728.
- [44] Bruker SMART, *SAINT*, v. 7.23, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2005**.
- [45] G. M. Sheldrick, *SADABS*, v. 2, University of Göttingen, Germany, **2001**.
- [46] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [47] Z. Otwinowski, W. Minor, in: *Methods in Enzymology*, *276: Macromolecular Crystallography*, part A (Eds.: C. W. Carter Jr., R. M. Sweet), Academic press, New York, **1997**, p. 307–326.
- [48] A. Altomare, M. C. Burla, G. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435–436.

Received: March 8, 2013
Published Online: June 3, 2013

Agradecimientos

Por fin llegó la hora de escribir los agradecimientos, diría más de uno. Pero para mi esta resulta la parte más difícil, no sé como expresar mi agradecimiento¹ a tanta gente por su apoyo. Para hacer esto un poco más original voy a poner referencias a lo largo del texto para ayudar a expresar lo que siento o algo de lo que me identifica con vosotros.

En primer lugar me gustaría dar las gracias a mi director de tesis, Dr. Ramon Vicente, por su orientación, supervisión y motivación durante todos estos años. Me gustaría agradecerle la oportunidad que me ha dado para realizar la tesis en su grupo. Y también un agradecimiento especial a Salah por sus consejos, discusiones interesantes y colaboraciones.

Un agradecimiento especial va dirigido a Núria Clos, por sus medidas magnéticas i a Mercè Font-Bardia i Franz Mautner por su ayuda en la resolución de estructuras cristalinas.

Quisiera agradecer también a mis compañeros de master: Dani,² David,³ Luís⁴ y Ester; con vosotros fue todo más fácil y ameno. Sobretodo quiero agradecerle a ti Dani por ser mi confidente todos estos años incluso desde la distancia. No sé si recuerdes que teníamos apostada de una cena, solo quiero decirte públicamente que no la pienso pagar yo (has hecho todo lo posible para que yo pierda y ese no era el trato). També un especial agraiment per a tu David, totes aquelles tardes que anava a distreure'm al teu laboratori i a practicar anglès (em deus un llibre de receptes! jejeje :P).

También quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio⁵ el aguantarme, y a todo el grupo de magnetismo molecular: Bea⁶ i Jordi⁷. Hem passat molt bones estones junts, sempre treballant molt dur.⁸

También agradecer a los compañeros del laboratorio de al lado: Beltzane⁹ i Lluís.¹⁰ I no em puc oblidar tampoc de n'Aurelio, en Claudio, na Lluïsa i na Júlia; no sempre es porten bé, però és que són massa joves pobrets.

A otros compañeros del departamento, esten todavía en el o no: Rosa¹¹, Carlos, Sonia, Ben, Gavin, Vero, Leo, Guillem, al grupo de GMMF en general...

Un especial agradecimiento también para Ernesto,¹² me has ayudado mucho en estos años (tanto a nivel profesional como personal, te quiero). Gracias a ti también he conocido a buenos amigos: Anaís, Paco, Agustín, Michael, Farzad...

Y no se me pueden olvidar mis amig@s y compañer@s de la carrera, en especial Aina, Judith y Sandra.

A todos¹³ aquellos que me he olvidado mencionar, también gracias.

Y para terminar quisiera dar la gracias a toda mi familia: a mis tias (Manoli e Isabel) y tios (José y Antonio), a mis primas (Cristina, Paloma e Isabel) y primo (Toni) y sobretodo a mi madre (Sagrario), siempre me has apoyado en todo y te quiero mucho. And I can't forget my dad (Colin) and my grandparents (GranGran, Wally, Grandad and Sheila), I love you all very much as well.

Bibliografia

- [1] <http://bit.ly/12Is2Pv>.
- [2] <http://bit.ly/12re1cu>.
- [3] <http://bit.ly/134tr67>.
- [4] <http://bit.ly/OxfMLS>.
- [5] <http://bit.ly/18RCsnh>.
- [6] <http://bit.ly/Sxyasx>.
- [7] <http://bit.ly/oNwBMC>.
- [8] <http://bit.ly/157kSXa>.
- [9] <http://bit.ly/14N1XC3>.
- [10] <http://bit.ly/wMy0Gx>.
- [11] <http://bit.ly/RQ2Ftk>.
- [12] <http://bit.ly/1b6oI8Y>.
- [13] <http://bit.ly/10QWkBS>.