



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesis y correlaciones magnetoestructurales en compuestos monodimensionales y dinucleares de níquel(II) y ligando puente pseudohaluro

Mohamed Salah El Fallah

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.



UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUIMICA

Departament de Química Inorgànica

Síntesis y correlaciones magnetoestructurales
en compuestos monodimensionales y dinucleares
de níquel(II) y ligando puente pseudohaluro



Memoria presentada en la Facultat de Química de la
Universitat de Barcelona para optar al grado de Doctor en
Química, por Mohamed Salah El Fallah.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700450320

ALBERT ESCUER FITE y RAMON VICENTE CASTILLO, Profesores Titulares del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta Mohamed Salah El Fallah en esta memoria, bajo el título " Síntesis y coorelaciones magnetoestructurales en compuestos monodimensionales y dinucleares de níquel(II) y ligando puente pseudohaluro", se ha relizado bajo nuestra dirección en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona para optar al Grado de Doctor en Química.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Barcelona, 19 de Octubre de 1994.

ALBERT ESCUER FITE


R. VICENTE CASTILLO

CARMEN DIAZ GASA, Profesora Titular del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA:

Que ha sido la tutora responsable de los estudios de doctorado del Sr. Mohamed Salah El Fallah dentro del programa de doctorado del Departament de Química Inorgànica durante los cursos académicos 1990/1991 y 1991/1992.

Y para que así conste, firmo el presente certificado en Barcelona, 19 de Octubre de 1994.

A handwritten signature in black ink, reading "Carmen Diaz", is written above two horizontal lines that serve as a signature line.

*A mis padres,
hermanas y hermanos.*

"EN LA VIDA TODO ES EMPEZAR"

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento:

En primer lugar a Albert Escuer y a Ramón Vicente (sin los que no hubiera sido posible la realización de este trabajo), por todo lo que me han enseñado en "ciencias e idioma" durante todos estos años y por su amistad, ayuda y dedicación, más allá de la de Directores de Tesis.

A Joan Ribas "maestro y amigo" por haberme facilitado trabajar en su grupo, por sus discusiones y por ayudarme con su experiencia y competencia en el campo del magnetismo molecular.

A todos los miembros del grupo: Carmen Díaz, Montse Monfort, Montse Corbella, Belen Albela, Ramon Costa y Evaristo Peñalba con quienes he tenido la suerte de trabajar; por su calurosa acogida, por ayudarme en todos los aspectos y con los que he compartido mucho más que realizar una tesis.

A los miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este Trabajo.

A Xavier Solans y Mercé Font-Bardia por su diligencia en la resolución de las estructuras cristalinas.

A Michel Verdaguer con el que he tenido el gusto de trabajar en Paris y al cual debo la parte sobre el "Gap de Haldane". Le agradezco su acogida y sus esfuerzos por intentar explicarme tantas cosas sobre ese misterioso fenómeno.

A Santiago Alvarez "Cap del Departament" por la ayuda prestada en el aspecto burocrático.

A todos los compañeros y miembros del Dpto. de Química Inorgánica por su apoyo y trato durante estos años.

A todos digo:

" GRACIAS ".

Abreviaturas utilizadas para los ligandos en la presente Memoria:

- * meso-cth: 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradecano.
- * dl-cth: 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradecano.
- * cyclam: 1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradecano.
- * Me₄cyclam: tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradecano.
- * Me₂[14]-1,3-dieneN₄: 2,3 Dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclo-tetradecano-1,3-dieno.
- * 232-tet: N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina.
- * 323-tet: N,N'-Bis(3-aminopropil)-1,2-etanodiamina.
- * 333-tet: N,N'-Bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina.

INDICE

I INTRODUCCION	1
I.1 Objetivos	5
I.2 Antecedentes del trabajo	7
I.3 Bibliografía del capítulo I	13
II MAGNETISMO	15
II.1 Interacciones magnéticas en complejos polinucleares	17
II.2 Interpretación orbitalaria del intercambio magnético	21
II.3 Susceptibilidades magnéticas en complejos de Ni(II)	29
II.4 Bibliografía del capítulo II	37
III COMPLEJOS MONODIMENSIONALES DE NIQUEL(II)	39
III.1 Cadenas con puente aziduro(1,3)	41
III.1.1 Cadena $[(\mu-N_3)\{Ni(2,3,2-tet)\}]_n (ClO_4)_n$ (1)	43
III.1.2 Cadena $[(\mu-N_3)\{Ni(3,2,3-tet)\}]_n (ClO_4)_n$ (2)	49
III.1.3 Cadena $[(\mu-N_3)\{Ni(cyclam)\}]_n (ClO_4)_n(H_2O)_n$ (3)	55
III.1.4 Cadena $[(\mu-N_3)\{Ni(meso-cth)\}]_n (ClO_4)_n$ (4)	61
III.1.5 Cadena $[(\mu-N_3)\{Ni(meso-cth)\}]_n (PF_6)_n$ (5)	69



III.1.6 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-}1,3\text{-dieneN}_4)\}]_n (\text{ClO}_4)_n$ (6)	75
III.1.7 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(3,3,3\text{-tet})\}]_n (\text{PF}_6)_n$ (7)	81
III.1.8 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(3,3,3\text{-tet})\}]_n (\text{ClO}_4)_n$ (8)	87
III.2 Correlación magneto-estructural	93
III.3 Cadenas con puente cianato (1,3)	109
III.3.1 Cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})\}]_n (\text{ClO}_4)_n$ (9)	111
III.3.2 Correlación magneto-estructural	119
III.4 Bibliografía del capítulo III	123
IV COMPLEJOS DINUCLEARES DE NIQUEL(II)	125
IV.1 Dinucleares con puente aziduro	129
IV.1.1 Dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (10)	129
IV.1.2 Dinucleares $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(232\text{-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (11) y $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(232\text{-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$ (12)	135
IV.2 Correlación magneto-estructural	143
IV.2.1 Coordinación (1,3)	143
IV.2.2 Coordinación (1,1)	151
IV.3 Dinucleares con puente cianato	155

IV.3.1 Dinuclear $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (13)	155
IV.5 Bibliografía del capítulo IV	161
V COMPLEJOS MONONUCLEARES DE NIQUEL(II)	163
V.1 $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{N}_3](\text{PF}_6)$ (14)	167
V.2 $[\text{Ni}(\text{323-tet})\text{N}_3(\text{H}_2\text{O})](\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})$ (15)	171
V.3 $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{OCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ (16)	175
V.4 $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{OCN}](\text{ClO}_4)$ (17)	179
VI EXPERIMENTAL	183
VI.1 Técnicas utilizadas	185
VI.2.1 Síntesis y caracterización de los complejos monodimensionales de níquel(II)	186
VI.2.2 Síntesis y caracterización de los complejos dinucleares de níquel(II)	194
VI.2.3 Síntesis y caracterización de los complejos mononucleares de níquel(II)	197
VI.3 Datos Cristalográficos	201
VI.4 Coordenadas Cristalográficas	221

VI.5 Bibliografía del capítulo VI	239
Anexo I: Parámetros Extended Hückel utilizados	241
Anexo II: Gap de Haldane en sistemas monodimensionales de níquel(II)	245
Bibliografía del anexo II.....	253
CONCLUSIONES	255
PUBLICACIONES	261

CAPITULO I
INTRODUCCION

En los últimos años, el estudio de las interacciones magnéticas en compuestos polinucleares de coordinación con dos o más centros magnéticos ha experimentado un crecimiento muy significativo, consecuencia del desarrollo paralelo de técnicas experimentales que han llevado a la síntesis y caracterización de un gran número de nuevos compuestos y de nuevas teorías que han permitido la interpretación de los datos magnéticos en su relación con los datos estructurales. El conocimiento de los factores que gobiernan las propiedades magnéticas en compuestos polinucleares de coordinación presenta un alto interés, tanto desde el punto de vista de incrementar nuestros conocimientos en este campo de la ciencia como su posible aplicación al diseño de nuevos materiales moleculares con inesperadas propiedades o contribuir a mejorar el conocimiento de la estructura y propiedades de los centros activos en metaloproteínas, en las que es frecuente la presencia de centros paramagnéticos que presentan interacciones magnéticas.

Las bases de este campo del conocimiento se fundamentan en las primeras etapas del desarrollo de la Química Cuántica, que permitió el cálculo de los estados energéticos microscópicos y la determinación de la estructura electrónica de los complejos con dos o más iones metálicos acoplados.¹⁻³ Bleaney y Bowers⁴ en su trabajo "Anomalous magnetism of the copper acetate" del año 1952, estudiaron las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica) del acetato de cobre(II) llegando a postular la estructura dinuclear del complejo que fue confirmada más tarde⁵. Dicho trabajo se puede considerar como la piedra angular que permitió iniciar una nueva etapa en el magnetismo, centrada principalmente en el estudio de compuestos moleculares en la que la meta ha consistido fundamentalmente en la comprensión de las propiedades magnéticas resultantes del acoplamiento de dos o más iones metálicos. Los resultados de esta etapa, se han traducido en una mejor comprensión del lenguaje magnético y en un amplio conocimiento de las relaciones entre las propiedades magnéticas y los parámetros estructurales.⁶⁻⁷

Paralelamente al desarrollo del magnetismo molecular se ha estudiado un número proporcionalmente menor de sistemas con un cierto grado de dimensionalidad, sistemas que van desde 1D (cadenas) o 2D (planos) hasta compuestos 3D de coordinación. Las bases teóricas para la comprensión de estos sistemas se desarrollaron mayoritariamente entre 1965-1975⁸⁻¹⁰. Dentro de este extenso campo de investigación, los compuestos monodimensionales son los que presentan una metodología de trabajo mas similar a la que se aplica en el campo del magnetismo molecular ya que puede considerarse que la interacción magnética tiene lugar únicamente entre los vecinos más próximos, pudiéndose variar dicha interacción en función del solapamiento de los orbitales magnéticos.¹¹ Por otra parte estos sistemas participan de las propiedades de los sistemas extendidos y permiten en muchos casos plantear nuevos retos teóricos que incrementan el interés de estos sistemas tales como las interacciones a larga distancia que implican orden tridimensional en el sólido, abordables a través del estudio teórico de sus propiedades termodinámicas (susceptibilidad o calor específico¹²⁻¹³), el fenómeno de la transición de Peierls observado en sistemas conductores¹⁴⁻¹⁵ o el fenómeno del gap de Haldane registrado en sistemas con spin S entero¹⁶⁻¹⁸.

En este contexto entre el magnetismo molecular y los sistemas extendidos se sitúa la síntesis y el estudio de complejos polinucleares con estructuras monodimensionales que constituye una gran parte del trabajo realizado en esta Memoria Doctoral.

I.1 Objetivos.

El objetivo general del grupo de trabajo en el que se ha desarrollado la presente Memoria consiste en la búsqueda de correlaciones magneto-estructurales en compuestos polinucleares con cationes de la primera serie de transición.

En concreto, el objetivo de este trabajo ha sido la síntesis, caracterización y estudio del comportamiento magnético de los sistemas níquel(II)-aziduro y níquel(II)-cianato. El conjunto del trabajo se ha enfocado muy especialmente a la obtención y caracterización de sistemas monodimensionales de níquel(II) y, en menor medida, de sistemas de menor nuclearidad con el mismo catión metálico.

I.2 Antecedentes del trabajo.

Los precedentes bibliográficos de este trabajo son relativamente escasos.

Es conocida la tendencia de los ligandos aziduro y cianato a actuar como ligandos puente entre dos iones de transición y su capacidad para proporcionar una vía efectiva de superintercambio magnético, sobre todo en el caso del anión aziduro.

Los modos de coordinación de estos ligandos actuando como puente son muy diversos, pero solamente dos de ellos pueden considerarse habituales: coordinación "end-on" (1,1) en la cual el ligando puente se coordina a dos cationes con el mismo átomo coordinador (en el caso del cianato a través del átomo de nitrógeno), y la coordinación "end-to-end" (1,3), que corresponde al caso en que el grupo puente actúa utilizando como átomos coordinadores sus dos átomos extremos. Se conocen muy pocos ejemplos de otros modos de coordinación y, dado que en el presente trabajo no se ha obtenido ningún nuevo caso, prescindiremos de su descripción detallada. Es interesante puntualizar que la coordinación (1,1) se presenta casi invariablemente asociada a compuestos con doble puente, mientras que para la coordinación (1,3) se conocen ejemplos en los que existen puentes sencillos, dobles e incluso triples (figura I.1).

Los compuestos polinucleares derivados de estos ligandos son magnéticamente muy versátiles, ya que hasta la fecha tanto N_3^- y OCN^- con coordinación (1,1) dan lugar a compuestos que presentan acoplamiento ferromagnético, mientras que con coordinación (1,3) dan lugar a compuestos que presentan acoplamiento antiferromagnético.¹⁹ La revisión de la bibliografía existente sobre estos ligandos indica que el puente aziduro proporciona acoplamientos, tanto ferro- como antiferromagnéticos más intensos que el ligando cianato.

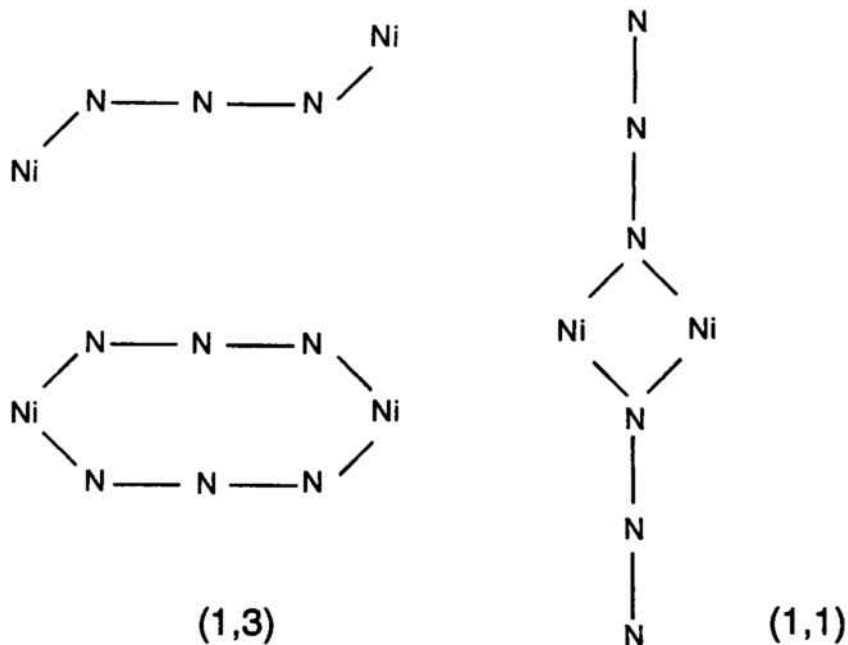


Figura 1.1 Representación esquemática de los modos de coordinación habituales para el ligando aziduro, N_3^- , cuando actúa como puente entre dos átomos metálicos.

Por lo que respecta al catión utilizado, en la literatura se encuentran descritos muchos compuestos dinucleares y alguno monodimensional con cobre(II) como átomo central y los ligandos puente mencionados, pero el ion cobre(II) presenta la desventaja de que al poseer solamente un orbital magnético, la magnitud del intercambio depende fuertemente de la topología del compuesto y si, como ocurre frecuentemente debido al efecto Jahn-Teller, el ligando puente presenta un débil solapamiento con el único orbital magnético (habitualmente el dx^2-y^2) se obtienen compuestos poco relevantes desde el punto de vista de la magnitud del acoplamiento magnético.

El ion níquel(II), en cambio, no presenta esta desventaja y, además, su reactividad con este tipo de ligandos estaba prácticamente inexplorada. Al inicio del presente trabajo, únicamente se conocían dos compuestos dinucleares de níquel(II) con ligando puente aziduro y modo de coordinación (1,1)²⁰ y cuatro dinucleares con ligando puente aziduro y modo de

coordinación (1,3)²¹; en cuanto a sistemas extendidos, tan solo se hallaban descritos dos compuestos monodimensionales con el ligando puente aziduro, preparados recientemente en este laboratorio²². Con el ligando puente cianato y níquel(II) como átomo central tan sólo se encontraron en la bibliografía dos compuestos dinucleares, uno por cada modo de coordinación (1,1) y (1,3)²³, no existiendo ningún compuesto monodimensional de níquel(II) con puente cianato.

Con estos antecedentes, el trabajo se ha dirigido a la obtención de sistemas monodimensionales de níquel(II) con puente aziduro o cianato, usando como complejos de partida una serie de compuestos de coordinación de níquel(II) derivados de ligandos macrocíclicos tetraaminados o tetraaminas no cíclicas, con la finalidad de bloquear cuatro de las seis posiciones de coordinación del catión níquel(II). Es bien conocida la tendencia de los macrociclos con cuatro átomos coordinadores a dar especies plano cuadradas y derivados octaédricos trans o bien, según la importancia de los efectos estéricos, los macrociclos se pliegan cuando se les inserta un ion Ni(II)²⁴, dando lugar a complejos octaédricos cis.

Las tetraaminas no cíclicas pueden dar lugar a la formación de tres isómeros: uno trans y dos cis(s-cis, uns-cis) (figura I.2), pero el isómero trans es el más habitual, hecho que tiene una explicación energética: Debayes y Busch²⁵ mostraron, mediante el cálculo de las energías mínimas de formación de cada uno de los tres isómeros, que el isómero trans en el complejo $[\text{Co}(\text{Cl})_2(323\text{-tet})]^+$ está favorecido en 2.5 Kcal/mol respecto al isómero cis, y que el complejo uns-cis tiene una energía más baja que el isómero s-cis correspondiente.

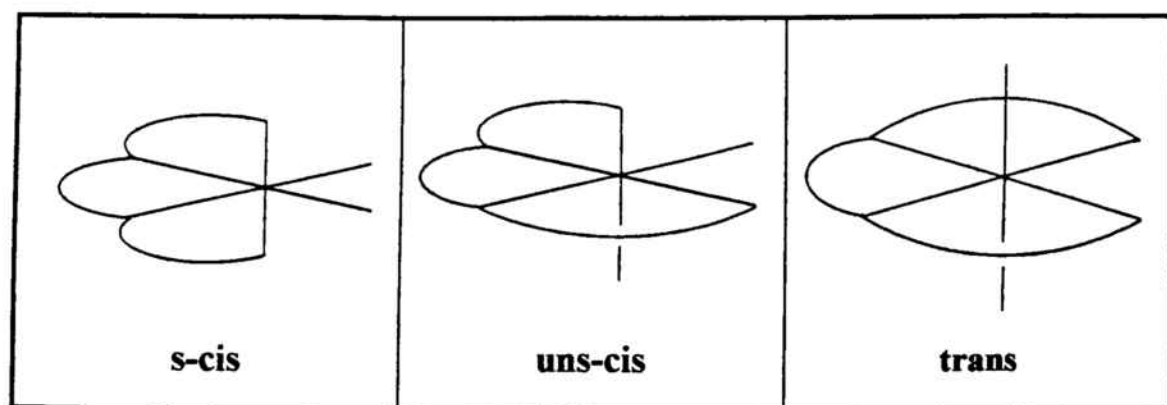


Figura I.2 Principales isómeros para un ligando tetraaminado no cíclico

El amplio número de ligandos tetraaminados escogido se debe a que si bien es cierto que el acoplamiento magnético se transmite a través del puente y que, en primera aproximación, se podría pensar que dicho acoplamiento magnético sería idéntico para un mismo ligando puente, si se cambia el entorno periférico pueden modificarse las distancias y los ángulos de enlace de todo el compuesto y, por tanto, se puede tratar de modificar no sólo la magnitud del acoplamiento magnético sino también el tipo de acoplamiento (ferro- o antiferromagnético).

Los ligandos tetraaminados bloqueantes que se han escogido son los siguientes: el macrociclo 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) y sus derivados: los dos isómeros meso y dl del macrociclo 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, el macrociclo tetrametilcyclam, y el macrociclo 2,3-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,3-dieno, abreviados respectivamente cyclam, meso- y dl-cth, Me_4cyclam y $\text{Me}_2[14]-1,3\text{-dieneN}_4$, y las aminas tetradentadas no cíclicas N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, N,N'-Bis(3-aminopropil)-1,2-etanodiamina y N,N'-Bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina abreviadas respectivamente 232-tet, 323-tet y 333-tet (figura I.3).

Por otra parte, es importante remarcar que en ningún caso se habían establecido correlaciones magneto-estructurales para este tipo de sustancias. Este hecho constituye, por consiguiente, el objetivo inmediato y principal de este trabajo. Se ha llevado a cabo mediante cálculos de orbitales moleculares por el método Extended Hückel.

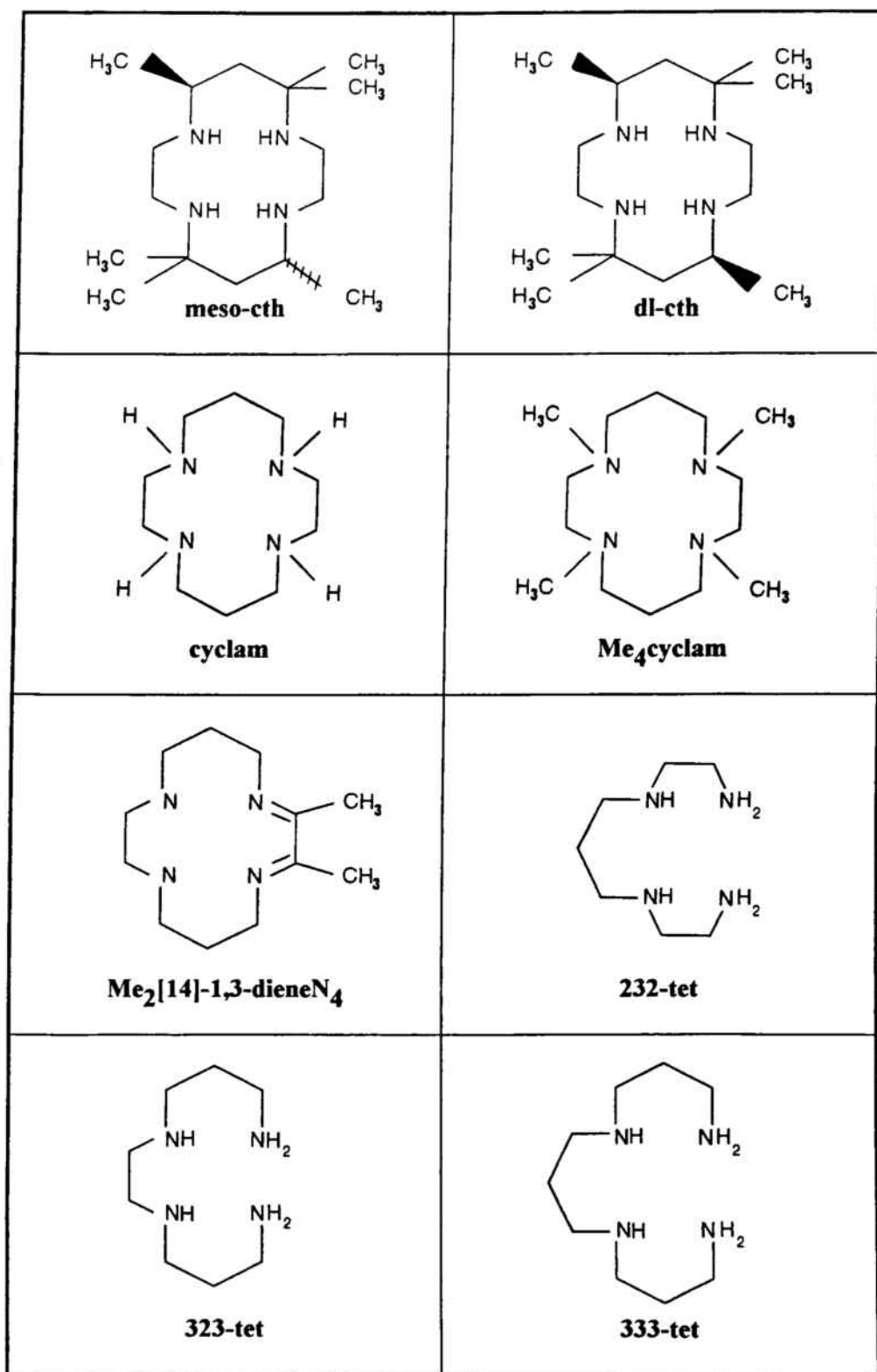


Figura 1.3 Ligandos tetraaminados bloqueantes utilizados.

Bibliografía del capítulo I

- 1 Dirac, P.A.M., Proc. Roy. Soc. 1929 A 123, 714**
- 2 Van Vleck, J.M., The theory of Electric and Magnetic susceptibilities, Oxford Univ. Press, 1932**
- 3 Dirac, P.A.M., Principales of Quantum Mechanics, Oxford Univ. Press, 1958**
- 4 Bleaney, B.; Bowers, K.D. Proc. Roy. Soc. 1952 A 214, 51-465**
- 5 Van Niekerk, J.N.; Schoening, F.R.L., Acta Cryst. 1953, 6, 277-232**
- 6 Hatfield, W.E. Prog. Inorg. Chem. 1975, 19, 137**
- 7 Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J.S.; Palacio, F., ed., Molecular Magnetic Materials, Nato As, Series E, vol. 198, Kluwer, Dordrecht 1991**
- 8 Bonner, J.C.; Fisher, M.E., Phys. Rev. 1964, A135, 640**
- 9 Lines, M.E., J.Chem. Solids, 1970, 31, 101**
- 10 MacChesney, J.B.; Williams, H.J.; Potter, J.F.; Sherwood, R.C., Phys. Rev. 1967, 164, 779**
- 11 Meyer, A.; Gleizes, A.; Girerd, J.J.; Verdaguer, M.; Kahn, O. Inorg. Chem. 1982, 21, 1729**
- 12 Bonner, J.C. en " Physics in one Dimension ", ed. Bernasconi, J.; Schnieder, T. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981**
- 13 Hatfield, W.E. en " Extended Linear Chain Compounds " 3, ed. Miller, J.S., Plenum Press, New York, London, 1983**
- 14 Peierls, R.E. en " Quantum Theory of Solids " Clarendon Press, Oxford, 1975**
- 15 Bray, J.W.; Interrante, L.V.; Jacobs, I.S.; Kasper, J.S.; Watkins, G.D.; Wee, S.H.; Bonner, J.C., Phys. Rev. Lett. 1975, 15, 744**
- 16 Haldane, F.D.M., Bull. Am. Phys. Soc. 1982, 27, 181 ; Phys. Rev. Lett. 1983, 50, 1153; Phys. Lett. 1983, 17, 93, 464**
- 17 Affleck, I.; Kennedy, T.; Lieb, E.H.; Tasaki, H., Phys. Rev. Lett. 1987, 59, 799**
- 18 a) Takahashi, M., Phys. Rev. Lett. 1989, 62, 2313. b) Renard, J.P., Verdaguer, M., Regnault, L.P., EuroPhys. Lett. 1987, (3) 8, 945**

- 19 a) Sikorav, S.; Bkouche-Waksman, I.; Kahn, O., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 490. b) Chaudhuri, P.; Oder, K.; Wieghart, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2818. c) Comarmond, J.; Plumeré, P.; Lehn, J.M.; Agnus, Y.; Louis, R.; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgesten-Badarau, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330. d) Kahn, O.; Sikarov, S.; Gouteron, J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2877
- 20 a) Rojo, T.; Lezama, L.; Cortes, R.; Mesa, J.L.; Arriortua, M.I.; Villeneuve, G, *J. Mag. Mag. Mater.* **1990**, 83, 519. b) Arriortua, M.I.; Cortes, R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Solans, X.; Font-Bardia, M., *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 174, 263. C) Rojo, T.; Cortes, R.; Lezama, L.; Larramendi, J.I.R.; Mesa, J.L., 5ª Reunión Plenaria de Química Inorganica, Tossa de Mar, Septiembre **1991**. d) Escuer, A; Vicente, R.; Ribas, J., *J. Mag. Mag. Mater.* **1992**, 110, 181
- 21 a) Duggan, D.M.; Hendrickson, N., *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2422. b) Pierpont, C.G.; Hendrickson, D.N.; Duggan, D.M.; Wanger, F.; Baefield, E.K., *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 604.
- 22 a) Solans, X.; Diaz, C.; Monfort, M.; Ribas, J. XV Internacional Cristalografia Miting. Burdeos **1990**. b) Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Solans, X., *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1726
- 23 a) Duggan, D.N.; Hendrickson, D.N, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2056. b) Arriortua, M.I.; Cortes, R.; Mesa, J.L.; Lezama, L.; Rojo, T.; and Villeneuve, G.; T., *Transition Met. Chem.* **1988**, 13, 371
- 24 a) Curtis, N.F., *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 3. b) Curtis, N.F., *J. Chem. Soc.* **1969**, 2644.
- 25 a) Cook, D.F.; Mckenzie, E. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, 59. b) Dehayes, L.J., Busch, D.H. *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2010.

CAPITULO II
MAGNETISMO

II.1 Interacciones magnéticas en complejos polinucleares.

En la Introducción se han indicado los objetivos a que está dedicada esta Memoria: uno de ellos es el estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos polinucleares sintetizados. De manera general, las propiedades magnéticas se caracterizan mediante la respuesta del compuesto estudiado a un campo magnético externo. Una de las formas más frecuentes de medir dicha respuesta es mediante lo que se denomina susceptibilidad magnética, χ , que es la variación de la magnetización M (momento magnético por unidad de volumen) de dicho compuesto respecto al campo externo B .

$$\chi = \partial M / \partial B$$

Normalmente se utiliza la susceptibilidad magnética por mol de sustancia, χ_M , la cual puede calcularse en función de la temperatura a partir de la ecuación deducida por Van Vleck aplicando la estadística de Boltzmann.

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3KT} \frac{\sum S(S+1)(2S+1) \exp(-E_n^0/KT)}{\sum (2S+1) \exp(-E_n^0/KT)}$$

en donde S es el spin total correspondiente a cada uno de los estados con energía E_n^0 .

Calculo fenomenológico de las energías E_n^0

Para describir la interacción magnética entre dos metales A y B con spin S_1 y S_2 respectivamente, se usa el Hamiltoniano fenomenológico de spin:

$$H = -J S_1 S_2 + S_1 \cdot D \cdot S_2 + d S_1 \wedge S_2$$

El primer término del hamiltoniano representa la llamada interacción Isotrópica, el segundo la llamada interacción Anisotrópica y el tercero es el término Antisimétrico. J es una magnitud escalar que representa el parámetro de interacción isotrópica intradímeros; D , un tensor simétrico de traza nula, representa el parámetro de desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental; d es un vector Antisimétrico que tiende a alinear perpendicularmente los spines pero que es nulo cuando entre A-B existen determinados elementos de simetría como, por ejemplo, un eje de simetría C_n ($n \geq 2$) o centro de inversión i .

Esencialmente en la mayor parte de casos el estudio se reduce a sistemas en donde se considera que la interacción es predominantemente isotrópica, por lo que el Hamiltoniano de interacción H se reduce al llamado hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (H.D.V.V.)

$$H = -J S_1 S_2$$

Para calcular la susceptibilidad magnética de cualquier complejo polinuclear aplicando la ecuación de Van Vleck antes mencionada, debe deducirse, en primer lugar, la distribución energética de los estados de spin S del complejo polinuclear a partir de la expresión de la energía dada por la siguiente fórmula:

$$E(S_T) = -J/2[S_T(S_T+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$$

donde, en el caso más sencillo de un compuesto dinuclear, S_T es la suma vectorial de los spin S_1 y S_2 :

$$|S_1 - S_2| \leq S_T \leq S_1 + S_2$$

Si suponemos que el compuesto estudiado es homodinuclear $S_1 = S_2 = S$

$$E(S_T) = - J/2 [S_T(S_T+1) - 2S(S+1)]$$

Con estas hipótesis la ecuación de Van Vleck se convierte en :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3KT} \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S+1) \Omega(S_T) \exp(-E(S_T/KT))}{\sum (2S_T+1) \Omega(S_T) \exp(-E(S_T/KT))}$$

Ecuaciones similares pueden establecerse para sistemas relativamente complejos con nuclearidades 3, 4 o 5 aplicando el llamado método de Kambe¹. Dicho método no es aplicable a ciertas geometrías incluso para nuclearidad baja como por ejemplo un trimero considerando tres parámetros J ni tampoco para complejos monodimensionales.

II.2 Interpretación orbitalaria del intercambio magnetico.

Puede ser útil dar una visión general sobre algunos conceptos claves que explican las propiedades magnéticas de un compuesto molecular que tiene dos o más centros magnéticos en interacción. Esta interacción debe explicarse en base a conceptos similares a los utilizados para explicar los fenómenos que tienen lugar entre dos átomos cuando forman un enlace químico. Por tanto es lógico recurrir a estos mismos conceptos para tratar de la interacción que tiene lugar en complejos moleculares.

Consideremos dos átomos A y B en el caso más sencillo en que cada uno dispone de único electrón desapareado ($S = 1/2$) para formar un enlace. Según la fuerza de este enlace se puede establecer un estado fundamental de spin, que puede ser: un estado de spin singulete ($S = 0$) debido a que el enlace entre A y B es fuerte, significando que la diferencia de energía ΔE entre los estados de spin Singulete-Triplete es mayor que la energía térmica kT . Diremos que el acoplamiento entre A y B es antiferromagnético; o bien un estado de spin triplete ($S = 1$) para el cual dicha diferencia de energía ΔE es del orden de kT . Diremos que el acoplamiento es ferromagnético. Lógicamente, al ir aumentando la temperatura se empieza a poblar también el estado excitado (figura II.1).

Puede haber dos tipos de enlace entre A y B: enlace directo A-B, llamado Mecanismo de Intercambio, que conlleva necesariamente a un estado fundamental singulete ($S = 0$) o enlace indirecto a través de un ligando puente diamagnético (A-X-B), llamado mecanismo de superintercambio, que puede dar lugar a un estado fundamental singulete ($S = 0$) o triplete ($S = 1$). Este último tipo de interacción es el que se da normalmente en los complejos polinucleares de metales de transición que se estudian en la magnetoquímica.²

Con la intención de explicar los factores responsables y la naturaleza del superintercambio, se han desarrollado diversos modelos teóricos basados en los dos modelos básicos del enlace covalente: enlace de valencia por un lado y orbitales moleculares por otro.

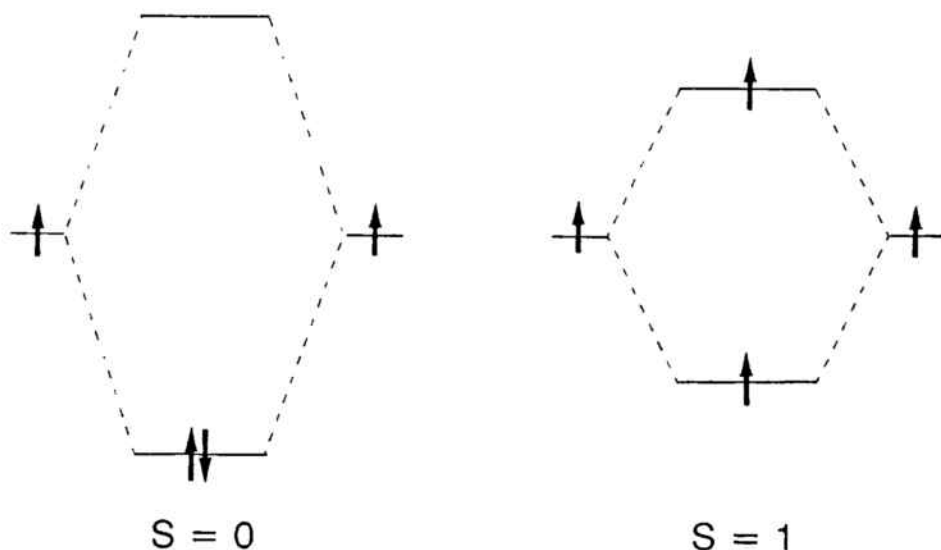


Figura II.1 Según la magnitud de la interacción puede establecerse como estado fundamental un estado de spin Singlete ($S = 0$) con comportamiento antiferromagnético o bien un estado de spin Triplete ($S = 1$) con comportamiento ferromagnético.

II.2.1 Modelo de Anderson (Enlace de Valencia)

Anderson en 1959³ fue de los primeros en desarrollar un modelo para describir el fenómeno del intercambio, fundamentalmente en sólidos tridimensionales, logrando separar los dos términos responsables que originan la existencia de un estado fundamental u otro (Singlete o Triplete). Estos términos dependen del llamado Intercambio Cinético que corresponde a un aumento en la energía cinética de los electrones y del llamado Intercambio Potencial resultado de la creación de una energía potencial de repulsion debida a la distribución electrónica. Cada uno de estos dos términos favorece a un tipo de intercambio: el primer término, cuyo origen es el solapamiento de los orbitales magnéticos, favorece el antiferromagnetismo, mientras que el segundo es una consecuencia de la ortogonalidad de los orbitales magnéticos y favorece el ferromagnetismo. La separación energética entre estos dos términos puede escribirse como:

$$E(T) - E(S) = J = \frac{(b_{12})^2}{U} - j_{12}$$

J corresponde al parámetro de acoplamiento isotrópico en el hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg-Dirac-Van Vleck, b_{12} es la integral de transferencia entre los orbitales magnéticos de los dos átomos (proporcional a la integral de solapamiento), y j_{12} es la integral bielectrónica de intercambio definido como:

$$\langle \phi_A(1)\phi_B(2) | r_{12}^{-1} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle$$

Goodenough y Kanamori(1955-1958)⁴ y posteriormente Ginsberg (1971)⁵ desarrollaron el modelo de Anderson proponiendo diversas reglas empíricas con las que se puede prever la naturaleza de la interacción de intercambio entre los iones magnéticos. Pero a medida que se lograba la síntesis de nuevos complejos polinucleares más complicados con centros magnéticamente acoplados, se observó la dificultad de interpretar las interacciones según el modelo de Anderson y las reglas Goodenough y Kanamori, lo que condujo al desarrollo de nuevos modelos alternativos basados en la aproximación de orbitales moleculares.

II.2.2 Modelos de Hoffman y Kahn

Estos modelos no se apartan conceptualmente del modelo de Anderson al suponer que el parámetro de interacción es la suma de dos componentes (antiferro y ferromagnética) y al definir las causas inmediatas de dichas componentes. Los dos autores, para explicar las interacciones y las repulsiones de los electrones en los orbitales magnéticos, parten de un mismo hamiltoniano que describe tanto las interacciones monoeléctricas como bielectrónicas ($H = H_1 + H_2$), pero difieren al definir la naturaleza del orbital magnético.

Hoffman, al definir este orbital, considera la existencia de una deslocalización electrónica del orbital d del metal A sobre los ligandos y también sobre el metal contiguo B y viceversa. La deslocalización sobre B es muy pequeña pero es suficiente para perturbar el estado fundamental y para que deban tenerse en cuenta las interacciones de configuración (interac-

ciones que ocurren entre estados de la misma simetría) debidas a la transferencia electrónica Metal-Metal. Ello conlleva que los orbitales magnéticos deben ser necesariamente ortogonales entre sí.⁶

Los cálculos realizados por Hay, Thibault y Hoffman, mediante el método de Extended Hückel sobre un dímero de Cu(II) ($S = 1/2$), les llevaron a determinar las energías de los estados singlete y triplete y a formular la expresión siguiente:

$$J = 2K_{ab} + \{ -(E_g - E_u)^2 / (j_{aa} - j_{ab}) \}$$

que puede reordenarse de la siguiente forma:

$$J_F = 2K_{ab}$$

$$J_{AF} = - (E_g - E_u)^2 / (j_{aa} - j_{ab})$$

donde K_{ab} es la integral de intercambio entre los orbitales ϕ_a y ϕ_b , j_{aa} y j_{ab} son las integrales de repulsión coulombianas.

Los subíndices en minúscula, a y b se refieren a los orbitales magnéticos ortogonales. En cambio los subíndices g y u se refieren a las energías de los orbitales moleculares creados a partir de los orbitales magnéticos.

Los mismos autores extrapolaron las dos expresiones anteriores de J_{AF} y J_F para cualquier ion metálico d^n con m electrones desapareados en cada centro metálico A o B:

$$J_F = (1/m^2) \left(\sum_{i \in A} \sum_{j \in B} K_{ij} \right)$$

$$J_{AF} = (-1/m^2) \sum_{i=1}^m \frac{1/2 (E_{2i} - E_{2i-1})^2}{(j_{a_i, a_i} - j_{a_i, b_i})}$$

Por su parte, Kahn no considera la necesidad de suponer que el orbital magnético de A esté deslocalizado sobre B y viceversa. Por consiguiente, la diferencia en energía entre los estados excitado y fundamental es muy grande (la interacción de configuración entre estos estados es muy débil) y los orbitales magnéticos no deben ser necesariamente ortogonales. Kahn llama "orbitales magnéticos naturales" a este tipo de orbitales que, esencialmente, corresponden a los orbitales moleculares de los fragmentos A y B de más alta energía, centrados sobre cada metal y deslocalizados únicamente sobre los ligandos. Un desarrollo de sus ideas le llevó a establecer la siguiente expresión:

$$J = 2j + \{ -2S(\Delta^2 - \delta^2) \}$$

que también puede reordenarse como

$$J_F = 2j$$

$$J_{AF} = -2S(\Delta^2 - \delta^2)$$

En la que j es la integral de intercambio (K_{ab} en el modelo de Hoffman), S es la integral de solapamiento entre los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B . Δ es la diferencia de energía entre los correspondientes O.M. σ^- y σ^+ obtenidos a partir de los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B (figura II.2). δ es la diferencia de energía entre los orbitales magnéticos de partida

La expresión de J se puede generalizar para centros con más de un electrón :

$$J = -2/n^2 \sum_{\mu} \Delta_{\mu} S_{\mu\mu} + 2/n^2 \sum_{\mu,\nu} j_{\mu\nu}$$

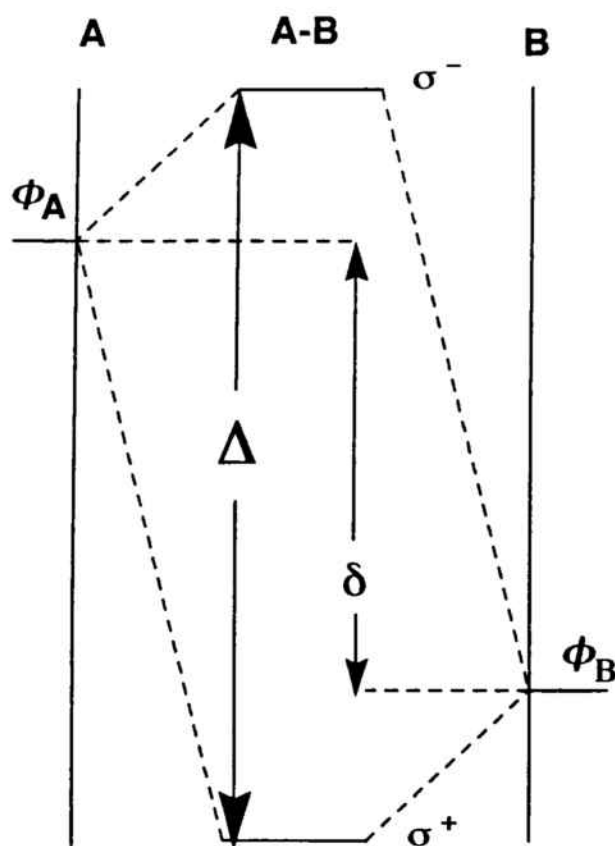


Figura II.2 Energías relativas de los orbitales magnéticos ϕ_A y ϕ_B y de los orbitales moleculares σ^+ y σ^- obtenidos a partir de los orbitales magnéticos en un compuesto dinuclear asimétrico A-B.

Un punto común caracteriza ambas expresiones: se puede estimar fácilmente el valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético J_{AF} gracias a la relación semi-cuantitativa establecida entre J y $(E_g - E_u)^2$ en el modelo de Hoffman y $S\Delta$ en el modelo de Kahn.

En cambio, deducir una relación semi-cuantitativa similar para compuestos ferromagnéticos es muy difícil.

En general, el valor de J_{AF} supera el valor de J_F , pero a veces, determinadas condiciones estructurales pueden favorecer este último, fundamentalmente cuando $J_{AF} \approx 0$, lo cual significa que los orbitales magnéticos son ortogonales.⁷ Esta condición es necesaria, pero no suficiente, para conseguir un sistema ferromagnético.

Para visualizar este caso, recordemos las expresiones del solapamiento S y de la integral de intercambio j

$$S = \langle \phi_A(i) | \phi_B(i) \rangle = \int \rho(i) \, d\mathbf{r}_i$$

$$j = K_{ab} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | r_{12}^{-1} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle$$

o bien,
$$j = K_{ab} = \int \rho(1) \rho(2) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 / r_{12}$$

poniendo a $\rho(i) = \phi_A(i)\phi_B(i)$, donde $i = 1,2$.

En la última expresión se muestra que j depende fuertemente de las densidades del solapamiento $\rho(i)$. Para lograr una j elevada es necesario que los términos $\rho(i)$ presenten valores elevados en la zona del puente donde el solapamiento entre los orbitales ϕ_A y ϕ_B es máximo.

Kahn y Charlot⁸, han propuesto un método topográfico para estimar j, calculando y dibujando los mapas de densidad de solapamiento en la zona de los ligandos. Demuestran que únicamente es importante lo que sucede en la zona de los ligandos puente y no en la zona de los otros ligandos terminales.

II.3 Determinación de las susceptibilidades magnéticas en sistemas de Ni(II).

Para calcular la constante de acoplamiento J entre los centros magnéticos en un compuesto polinuclear determinado se recurre a un ajuste de los valores experimentales con los generados a partir de la ecuación teórica adecuada.

En nuestro caso se ha recurrido al uso de la función de minimización R del programa MINUIT.

$$R = \frac{\sum (\chi_M^{(cal)} - \chi_M^{(obs)})^2}{\sum (\chi_M^{(obs)})^2}$$

En el presente apartado se van a dar los modelos y el desarrollo de las ecuaciones de susceptibilidad magnética que se han utilizado a lo largo de esta Memoria.

En general, nos centraremos solamente en las ecuaciones obtenidas para la susceptibilidad magnética en casos de interacciones antiferromagnéticas o ferromagnéticas en complejos dinucleares y monodimensionales de Ni(II).

II.3.1 Interacción en un dímero

II.3.1.1 Dímero antiferromagnético

Supuesto un complejo dinuclear de Ni(II) con interacción antiferromagnética, los estados energéticos y sus energías correspondientes, aplicando las ecuaciones comentadas anteriormente, son los siguientes:

$S = 2$	$E = -3J$
$S = 1$	$E = -J$
$S = 0$	$E = 0$

La susceptibilidad magnética viene expresada de la siguiente forma, que se deriva de la ecuación general de Van Vleck para un sistema polinuclear:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{KT} \frac{\exp(J/KT)+5\exp(3J/KT)}{1+3\exp(J/KT)+5\exp(3J/KT)}$$

Experimentalmente, se ha visto que a veces es necesario introducir un término de corrección de posibles impurezas mononucleares paramagnéticas, que se supone tienen la mitad del peso molecular que el complejo dinuclear. Se llega así a la siguiente expresión:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{KT} \left[\frac{\exp(J/KT)+5\exp(3J/KT)}{1+3\exp(J/KT)+5\exp(3J/KT)} (1-I) + I/3 \right]$$

donde I es la proporción de las impurezas.

II.3.1.2 Dímero ferromagnético

Por otra parte, si la anterior expresión matemática es capaz de ajustar los resultados de la susceptibilidad en dímeros con interacción antiferromagnética, presenta limitaciones cuando se trata de una interacción de tipo ferromagnético.

En realidad, cualquier complejo dímero muestra también una interacción interdímera J' que es generalmente antiferromagnética, pero esta interacción se encuentra generalmente enmascarada por la interacción intradímera J cuando ésta es también antiferromagnética. Sin embargo, si J es ferromagnética, es conveniente tener en cuenta la interacción interdímera J' , que se observa a bajas temperaturas, para corregir la expresión de χ_M . Además, ya que en este caso el estado fundamental es el $S = 2$ hay que tener presente el posible desdoblamiento a campo nulo (ZFS) de este estado, relacionado con el ZFS del ion libre Ni(II).

En este sentido, Ginsberg⁹ calculó la expresión de la susceptibilidad magnética para un dímero de Ni(II) suponiendo que $g_x = g_y = g_z = g$, mediante el siguiente Hamiltoniano de spin

$$H = -2JS_1S_2 - D((S_{1z})^2 + (S_{2z})^2) - g\mu_B B S_z(S_1 - S_2) - Z'J'S_z \langle S \rangle$$

En que se ha tenido en cuenta al efecto de un campo externo H dirigido en la dirección del eje z , un término de interacciones interdímeras $Z'J'$ (antiferromagnética), siendo Z' el número de vecinos más próximos a cada entidad dinuclear en la red cristalina y siendo D el desdoblamiento a campo nulo para cada ion de níquel(II) aislado.

La resolución del Hamiltoniano conduce a una larga expresión matemática que se puede resumir como:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3k} \left[\frac{F_1}{(T-4Z'J'F_1)} + \frac{2F'}{(1-4Z'J'F')} \right]$$

donde F_1 y F' son funciones dependientes de la temperatura.⁹

II.3.3 Cadenas antiferromagnéticas

II.3.3.1 Cadenas antiferromagnéticas uniformes

Para describir una interacción magnética isotrópica J en una cadena uniforme e infinita de spin S , se usa el Hamiltoniano de spin H ,

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

En esta expresión J es la constante de acoplamiento entre dos vecinos más próximos. No se tiene en cuenta el efecto de anisotropía local (axial: $\sum [D((S^z_i)^2 - S(S+1)/3)]$ y rómbica: $\sum [E((S^x_i)^2 - (S^y_i)^2)]$).

Son muchos los trabajos¹⁰⁻¹² en los que se ha estudiado sistemas infinitos de spin S . Por el momento, no se ha llegado a determinar las soluciones exactas de las energías de los niveles n_i cuando n tiende a infinito. Sin embargo, y mediante cálculos numéricos, se ha podido determinar las energías de estos niveles y, por consiguiente, las propiedades térmicas y magnéticas de cadenas finitas de longitud creciente. Estos cálculos han servido de base para estimar el comportamiento térmico y magnético de las cadenas infinitas por extrapolación de estos resultados.

Se puede demostrar que el comportamiento térmico y magnético de una cadena infinita de spin S no cambia si la cadena está abierta o cerrada. En este último caso el estudio del comportamiento magnético se hace con menos complejidad por razones de simetría. Generalmente se adopta la estrategia de elegir anillos de N pares de spines idénticos representando una cadena cerrada que tiene la ventaja de presentar elevada simetría lo que reduce notablemente el tamaño de las matrices que se debe diagonalizar. En la práctica, el cálculo de las energías significa diagonalizar una matriz $[(2S+1)^{2N} \times (2S+1)^{2N}]$ (N representa el número de pares de spines).

Ecuación de Weng

Apoyándose sobre esta estrategia y usando los resultados anteriores de Bonner y Fisher¹⁰, Weng estableció en el año 1968¹³ los valores de la susceptibilidad magnética y el calor específico para cadenas isotrópicas y antiferromagnéticas de spin $S > 1/2$. Los resultados numéricos han sido luego ajustados a expresiones racionales empíricas. Así, la expresión de la susceptibilidad molar χ_M para una cadena de Heisenberg de spin $S = 1$ es la siguiente:

$$\chi_M = (N\mu_B^2 g^2 / kT) (2 + Ax + Bx^2) / (3 + Cx + Dx^2 + Ex^3)$$

siendo,

$$A = 0.019, B = 0.777, C = 4.346, D = 3.232, E = 5.834 \text{ y } x = |J|/kT.$$

Esta ecuación presenta limitaciones (ligeramente por debajo de $|J|/kT = 1.35$) cuando se trata de ajustar los valores experimentales con los teóricos a muy bajas temperaturas dado que la ecuación de Weng no tiene en cuenta los fenómenos que se manifiestan a estas temperaturas como son el desdoblamiento a campo nulo (Z.F.S.) o el gap de Haldane.

II.2.3.2 Cadenas antiferromagnéticas alternadas

El Hamiltoniano de una cadena alternada antiferromagnética de Heisenberg de spin $S = 1$, sin tener en cuenta el efecto de la anisotropía, viene representado por:

$$H = -J \sum (S_{2i} S_{2i-1} + \alpha S_{2i} S_{2i+1})$$

donde J y $J' = \alpha J$ son las constantes de acoplamiento magnético entre el spin S_{2i} y sus dos vecinos más próximos S_{2i-1} y S_{2i+1} respectivamente y α es el llamado parámetro de alternancia. En los dos casos límites ($\alpha = 1$ y $\alpha = 0$), el modelo se reduce a una cadena uniforme o a un complejo dinuclear respectivamente.

Ecuación de Borrás

J.J.Borrás¹⁴, de una manera muy parecida a la anterior, ha elaborado recientemente una ecuación empírica para cadenas alternadas de spin $S = 1$ mediante cálculos realizados en un anillo formado hasta por cuatro pares de spines. El tamaño reducido mayor del bloque matricial que ha tenido que diagonalizar teniendo en cuenta todas las simetrías posibles ha sido de 490×490 . Sus cálculos dan una aproximación satisfactoria a partir de $KT/|J| = 0.4$

La expresión desarrollada de la susceptibilidad magnética molar χ_M para una cadena de interacción alternada de Heisenberg, de spin $S = 1$ es la siguiente:

$$\chi_M = (2/3) (N\mu_B^2 g^2 / kT) (Ax + Bx^2 + Cx^3) / (1 + Dx + Ex^2 + Fx^3)$$

siendo

$$A = 1, B = 0.5, C = -0.07096 + 0.34191\alpha, D = 1.13693 + 0.748419\alpha,$$

$$E = 1.04853272 - 0.8077223\alpha + 1.375320\alpha^2, F = 0.4447955 + 1.162769\alpha$$

en el caso en que α está comprendido entre 0 y 0.5.

o bien,

$$A = 1, B = 0.5, C = 0.1, D = 1.13693 + 0.748419\alpha,$$

$$E = 1.650652 - 1.4622193\alpha + 1.668971\alpha^2, F = 0.4447955 + 1.162769\alpha$$

en el caso en que α está limitada entre 0.5 y 1. En ambos casos $x = |J|/KT$.

II.2.4 Cadenas ferromagnéticas uniformes

Ecuación de De Neef

Se ha señalado anteriormente, que cuando se trata de una interacción ferromagnética

es necesario tener en cuenta el efecto de posibles interacciones intermoleculares ($Z'J'$) que se manifiestan normalmente a bajas temperaturas y también el desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental si $S > 1/2$.

Estos dos efectos se correlacionan entre sí de manera que se puede hablar de un único parámetro D efectivo donde se reflejan los dos efectos. En este sentido, para describir las interacciones intramoleculares ferromagnéticas en un sistema monodimensional de $S = 1$, De Neef¹⁵ partió del hamiltoniano siguiente donde se han tenido en cuenta los dos efectos citados o, mejor dicho, el efecto de una anisotropía local axial D :

$$H = -2J \sum_{i=1} (S_i S_{i+1}) - D \sum_{i=1} ((S_{iz})^2 - 2/3)$$

Un tratamiento similar a los anteriores le llevó a establecer la expresión de la susceptibilidad magnética molar χ_M para una cadena isotrópica ferromagnética de spin $S = 1$:

$$\chi(J,D) = \chi(J,0) + \chi(0,D) + \\ (1/3KT)g^2\mu_B^2 \sum_{ij} b_{ij} J^i D^j / \{(3KT)^{i+j} (i+j)!\} - 2g^2\mu_B^2 / 3KT.$$

con,

$$\chi(0,D) = 2g^2\mu_B^2 / KT (2+e^{-D/KT}) \\ \chi(J,0) = g^2\mu_B^2 \sum_{i \geq 1} (d_i J^{i-1} (KT)^i / (3^i i!).$$

Utilizando los valores b_{ij} y d_i dados en la tesis de de Neef¹⁵ y sin tener en cuenta el último término, se llega a la siguiente expresión de χ_M :

$$\begin{aligned}
\chi_M = & 0.750g^2/T(2+e^{D/0.695T})+0.375g^2/T\{0.6666+2588(J/T)+ \\
& 3.0675(J/T)^2-4.7073(J/T)^3-9.1724(J/T)^4+33.135(J/T)^5\}+ \\
& 0.125g^2/T\{7.36(JD/T^2)+18.53(J^2D/T^3)+8.467(J^3D/T^4)- \\
& 38.38(J^4D/T^5)+3.81(J^5D/T^6)+8.25(J^2D^2/T^4)+ \\
& 36.96(J^3D^2/T^5)+31.13(J^4D^2/T^6)-1.69(JD^3/T^4)- \\
& 5.38(J^2D^3/T^5)+4.946(J^3D^3/T^6)+0.203(JD^4/T^5)- \\
& 2.782(J^2D^4/T^6)+0.4089(JD^5/T^6)\}.
\end{aligned}$$

Bibliografía del capítulo II

- 1** Kambe, K. *J.Phys. Soc. Japan*, **1950**, 50, 48.
- 2** Kahn, O., *Molecular Magnetism*. VCH Puplichers, Inc. **1993**
- 3** Anderson, P.W., *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2.
- 4** a) Goodenough, J.B., *Phys. Rev.* **1955**, 100, 564. b) Goodenough, J.B., *Phys. Chem. Solids*, **1958**, 6, 287. c) Kanamori, J., *Phys. Chem. Solids*, **1959**, 10, 87.
- 5** Ginsberg A.P., *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1971**, 5, 45.
- 6** Hay, P.J.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
- 7** Kahn, O.; Briat, B.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, 72, 268.
- 8** Kahn, O.; Charlot, F.M., *Nouv. Jour. Chim.*, **1980**, 4, 567.
- 9** Ginsberg A.P.; Sherwood, R.C.; Brookes, R.W.; Martin, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 393, 5927.
- 10** Bonner, J.C.; Fisher, M.E., *Phys. Rev. A*, **1964**, 135, 640.
- 11** Rushbrooke, G.S.; Wood, P.J., *Mol. Phys.* **1958**, 1, 257.
- 12** a) Smith, T.; Friedberg, S.A., *Phys Rev.* **1968**, 176, 660. b) Wagner, G.R.; Friedberg, S.A. *Phys. lett.* **1964**, 9, 11.
- 13** Weng, C.Y. Ph.D. Thesis, Carnegie Institue of Technology, **1968**
- 14** Borrás, J.J., Tesis doctoral, Universitat de València, **1991**
- 15** De Neef, T. Ph.D. Thesis, Eindhoven, Netherlands, **1975**.

CAPITULO III
COMPLEJOS
MONODIMENSIONALES DE $\mathcal{N}(II)$

III.1 Estudio de sistemas monodimensionales de Ni(II) con puente aziduro (1,3)

En la bibliografía se describen diversos sistemas monodimensionales de níquel(II) generados a partir de diferentes ligandos puente. Se pueden destacar los derivados de los ligandos carboxilato¹, oxalato², nitrito³, haluros⁴, cianuro⁵ y tiocianato⁶. El anión aziduro puede incorporarse a esta serie de ligandos puente.

El puente aziduro sencillo en su modo de coordinación (1,3) presenta una versatilidad excepcional para generar sistemas monodimensionales interesantes desde los puntos de vista estructural y magnético⁷. Al adoptar una geometría trans alrededor de cada ion níquel(II), los enlaces del grupo aziduro pueden presentar dos ángulos Ni-N-N diferentes θ_1 y θ_2 y dos distancias diferentes Ni-N (d_1 y d_2). Así, son posibles tanto sistemas magnéticos uniformes como alternados, los cuales dependerán de la simetría de la cadena (figura III.1).

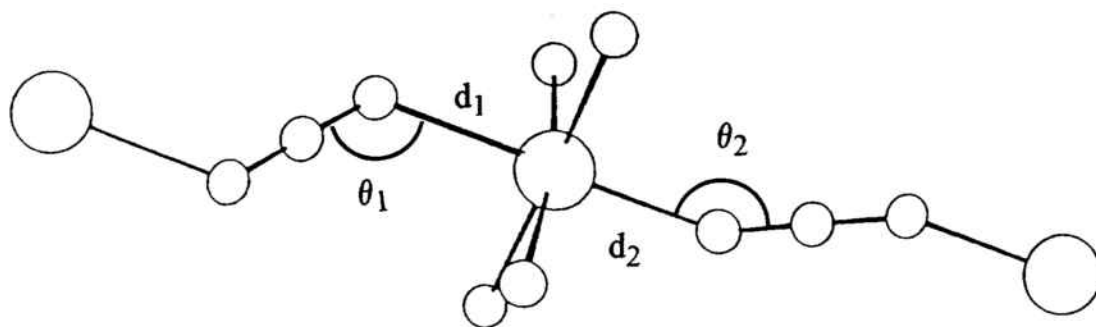


Figura III.1 Representación estructural de la geometría trans alrededor del ión níquel(II).

Así, la presencia o ausencia en una cadena de un centro de inversión, de un eje de simetría C_2 sobre el níquel(II) o sobre el átomo central N del grupo aziduro puede dar lugar a diferentes comportamientos antiferromagnéticos, caracterizados por la presencia o no de alternancia en la constante de acoplamiento J o del factor g .

Una clasificación de los distintos modos de simetría posibles, relacionándolos con la existencia o no de la alternancia de J y de g, es la siguiente:

1) La cadena no presenta un centro de inversión o un eje de simetría C_2 en el átomo de níquel ni en el átomo N_b $[Ni-N_a-N_b-N_c-Ni-N_a-N_b-N_c-Ni-N_a-N_b-N_c]$: se caracteriza por una sola constante de acoplamiento J y un único valor de g.

2) La cadena presenta dos centros de inversión o dos ejes de simetría C_2 en los átomos de Ni y N_b $[Ni-N_a-N_b-N_a-Ni-N_a-N_b-N_a-Ni-N_a-N_b-N_a]$: se caracteriza por una sola constante de acoplamiento J y un único valor de g.

3) La cadena presenta un centro de inversión o un eje de simetría C_2 sobre los átomos N_b (N_d) $[Ni-N_a-N_b-N_a-Ni-N_c-N_d-N_c-Ni-N_a-N_b-N_a]$: se caracteriza por dos constantes de acoplamiento alternadas J y J', y por un único valor de g.

4) La cadena presenta un centro de inversión o un eje de simetría C_2 sobre los átomos de Ni $[Ni^*]$ $[Ni-N_a-N_b-N_c-Ni^*-N_c-N_b-N_a-Ni-N_a-N_b-N_c]$: se caracteriza por una única constante de acoplamiento J y dos valores g y g'.

En este capítulo se presenta el estudio estructural y magnético de una serie de nuevos complejos monodimensionales de níquel(II) con el ligando pseudohaluro N_3^- , de fórmula general $[(\mu-N_3)\{Ni(L)\}]_n \cdot (X)_n \cdot mH_2O$. L es cualquier ligando tetraaminado citado en la introducción, $X = ClO_4, PF_6$ y $m = 0, 1$. Esta serie de cadenas, a pesar de tener una fórmula general similar, presenta una gran variedad estructural, de manera que se ha podido identificar tres tipos diferentes (1, 2, y 3) de los cuatro citados.

III.1.1 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{232-tet})\}]_n (\text{ClO}_4)_n$ (1).

III.1.1.1 Estudio estructural.

La estructura de este compuesto consiste en cadenas infinitas de Ni(II)-aziduro en la dirección del eje cristalográfico [100], aisladas por aniones perclorato tal como se muestra en la figura III.2 y sin que haya posibilidad de enlaces intermoleculares entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones perclorato.

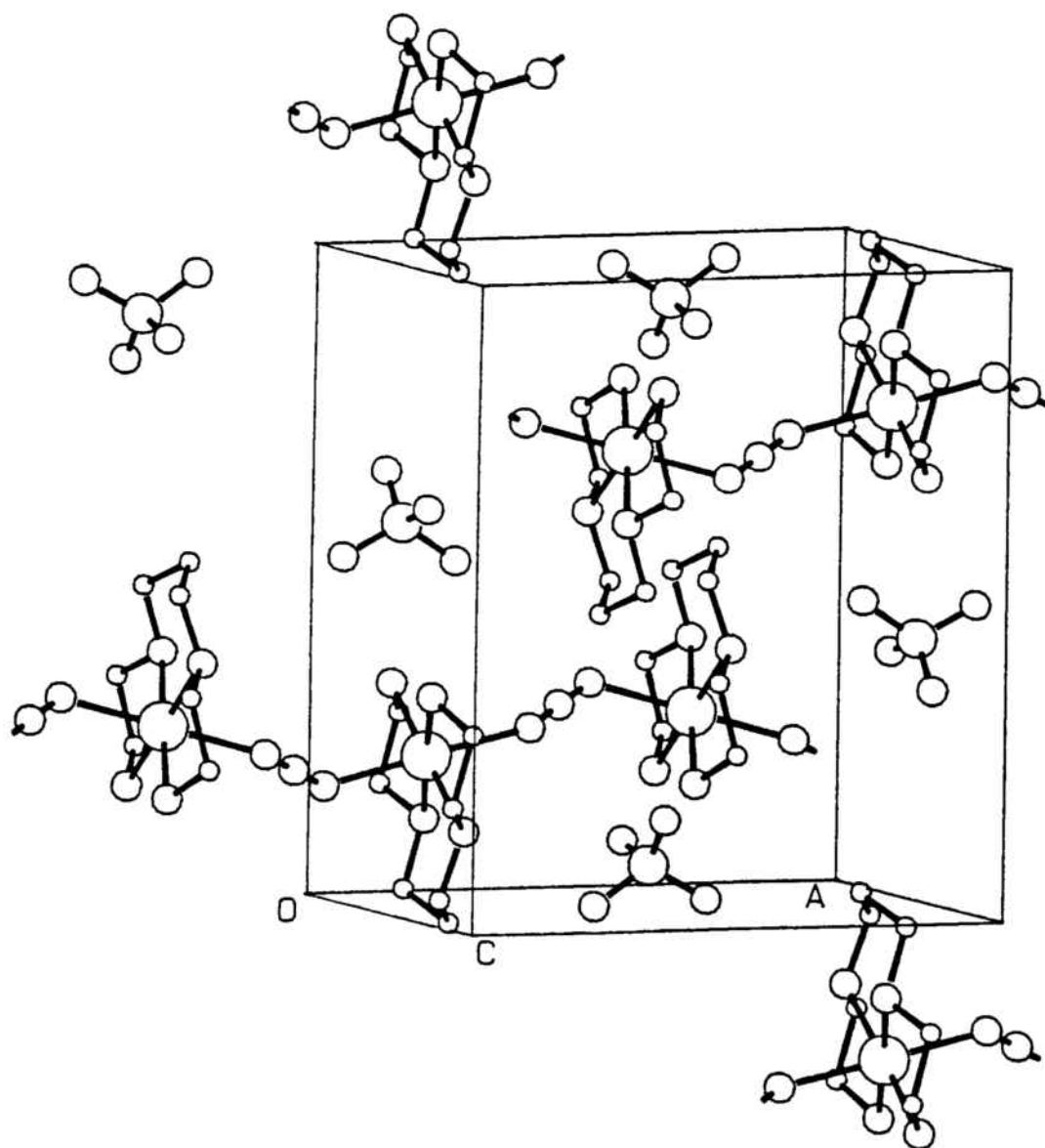


Figura III.2 Celda elemental del complejo (1).

En la estructura de la cadena, el poliedro de coordinación de cada átomo de Ni(II) puede describirse como un octaedro distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando tetraaminado formando un plano y a dos puentes aziduro que utilizan como átomos coordinantes los átomos de nitrógeno extremos en una disposición trans.

En la figura III.3 se muestra la estructura de un fragmento monómero de la cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes se presentan en las Tablas I y II, respectivamente.

En el entorno del Ni(II) de la cadena $[(\mu-N_3)\{Ni(232-tet)\}]_n(ClO_4)_n$, las cuatro distancias Ni-N(232-tet) son muy similares (2.107(4), 2.083(4), 2.091(4) y 2.087(4) Å) y más cortas que las dos distancias Ni-N(aziduro) (2.151(4) y 2.156(4) Å), por lo que puede describirse el octaedro de coordinación como axialmente elongado en la dirección de la cadena.

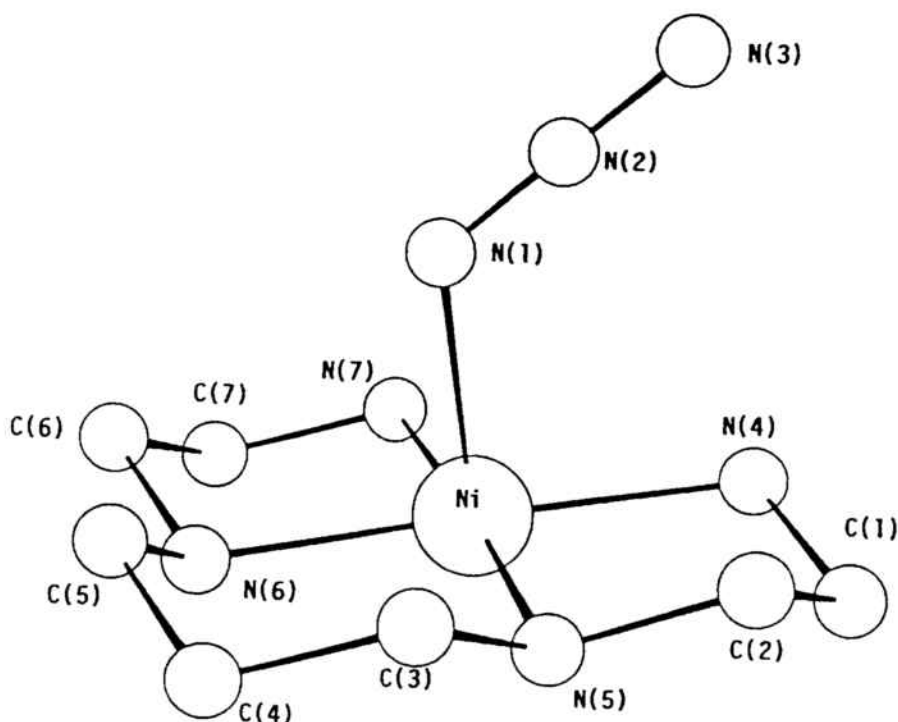


Figura III.3 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (1).

Tabla I Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (1).

N(1)-Ni	2.151(4)	N(3)-Ni'	2.154(4)
N(4)-Ni	2.107(4)	N(5)-Ni	2.091(4)
N(6)-Ni	2.083(3)	N(7)-Ni	2.087(4)
N(2)-N(1)	1.176(5)	N(3)-N(2)	1.163(6)
Ni-Ni'	5.949		

Tabla II Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (1).

N(4)-Ni-N(1)	92.6(2)	N(5)-Ni-N(1)	91.3(2)
N(5)-Ni-N(4)	83.6(2)	N(6)-Ni-N(1)	88.2(2)
N(6)-Ni-N(4)	176.6(2)	N(6)-Ni-N(5)	93.0(2)
N(7)-Ni-N(1)	90.4(2)	N(7)-Ni-N(4)	99.4(2)
N(7)-Ni-N(5)	176.4(2)	N(7)-Ni-N(6)	83.9(2)
N(2)-N(1)-Ni	124.1(3)	N(2)'-N(3)-Ni	134.6(3)
N(1)-N(2)-N(3)	178.3(5)		

Los cuatro átomos N del ligando (232-tet) y el átomo de níquel son coplanares (la desviación máxima fuera del plano ha sido observada para el átomo de níquel, siendo del orden de 0.019 Å). Por otro lado, la coordinación del puente aziduro es asimétrica: el ángulo Ni-N(1)-N(2) es de 124.1(3)° y el ángulo Ni-N(3)'-N(2)' es de 134.6(3)°. El ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni definido por los átomos Ni-N(1)-N(3)-Ni' es de 37.6°. En consecuencia, el ángulo entre la normal al plano Ni-N(232-tet) y la normal a un segundo plano vecino Ni-N(232-tet) es de 29.1°. Por otra parte, el ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 47.4° tal como se muestra en la figura III.4, mientras que el tercer plano Ni-N(232-tet) sucesivo se coloca paralelamente (ángulo de 0°) respecto al primero.

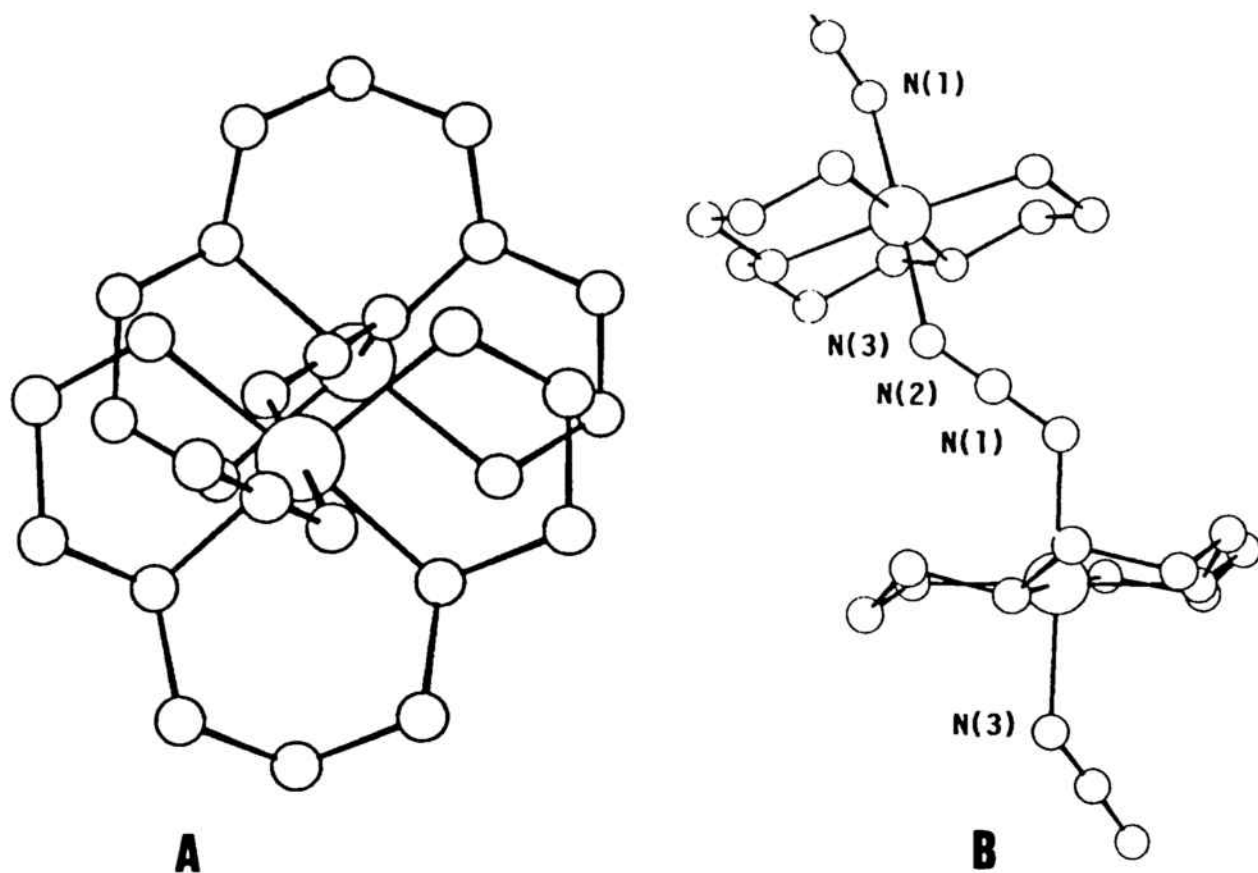


Figura III.4 A) Vista axial de la cadena mostrando la torsión entre dos grupos aziduro vecinos.
 B) Vista lateral mostrando la no coplanaridad entre dos planos vecinos Ni(232-tet).

III.1.1.2 Espectroscopía infrarroja.

El espectro Infrarrojo del complejo $[(\mu\text{-N}_3)(\text{Ni}(232\text{-tet}))]_n (\text{ClO}_4)_n$ entre 4000 y 400 cm^{-1} se muestra en la figura III.5. En este espectro se observan las bandas características de los principales grupos que forman el compuesto. Dicho espectro es representativo de todos los restantes compuestos sintetizados.

Las vibraciones más características corresponden a las elongaciones asimétrica y simétrica (stretchings ν_{as} y ν_{s}) y a las bandas de deformación (bending δ) de los grupos NH_2 y CH_2 de la tetraamina, que se han registrado a $[\text{NH}_2: 3358, 3272, 1600 \text{ cm}^{-1}]^8$ y $[\text{CH}_2: 2873, 2861, 1470, 1428 \text{ cm}^{-1}]^8$.

La banda correspondiente al stretching asimétrico ν_{as} del grupo aziduro se ha registrado a 2052 cm^{-1} y 2074 cm^{-1} . Esta banda está desdoblada, indicando la coordinación del

anión aziduro⁹. Las otras dos bandas características del aziduro (ν_s y δ_{sc}) aparecen a 1290 cm^{-1} y a 606 cm^{-1} . Estas vibraciones están generalmente solapadas por las bandas de la amina y por la banda bending del ClO_4^- .

Según algunos autores¹⁰ la banda de stretching simétrico del grupo aziduro no es activa en el espectro IR, pero puede serlo si las distancias N-N del aziduro son diferentes, por lo que esta banda podría ser útil para diferenciar entre un aziduro simétrico y otro asimétrico. Las bandas típicas del grupo perclorato aparecen en forma de una banda amplia centrada entre 1133 y 1014 cm^{-1} , correspondientes a un ClO_4^- iónico¹¹, registrándose a 622 cm^{-1} . En el espectro se han registrado también dos bandas stretching asignadas a los enlaces $\text{Ni-N}_{\text{amina}}$ y $\text{Ni-N}_{\text{aziduro}}$ de frecuencia 524 y 400 cm^{-1} respectivamente¹¹.

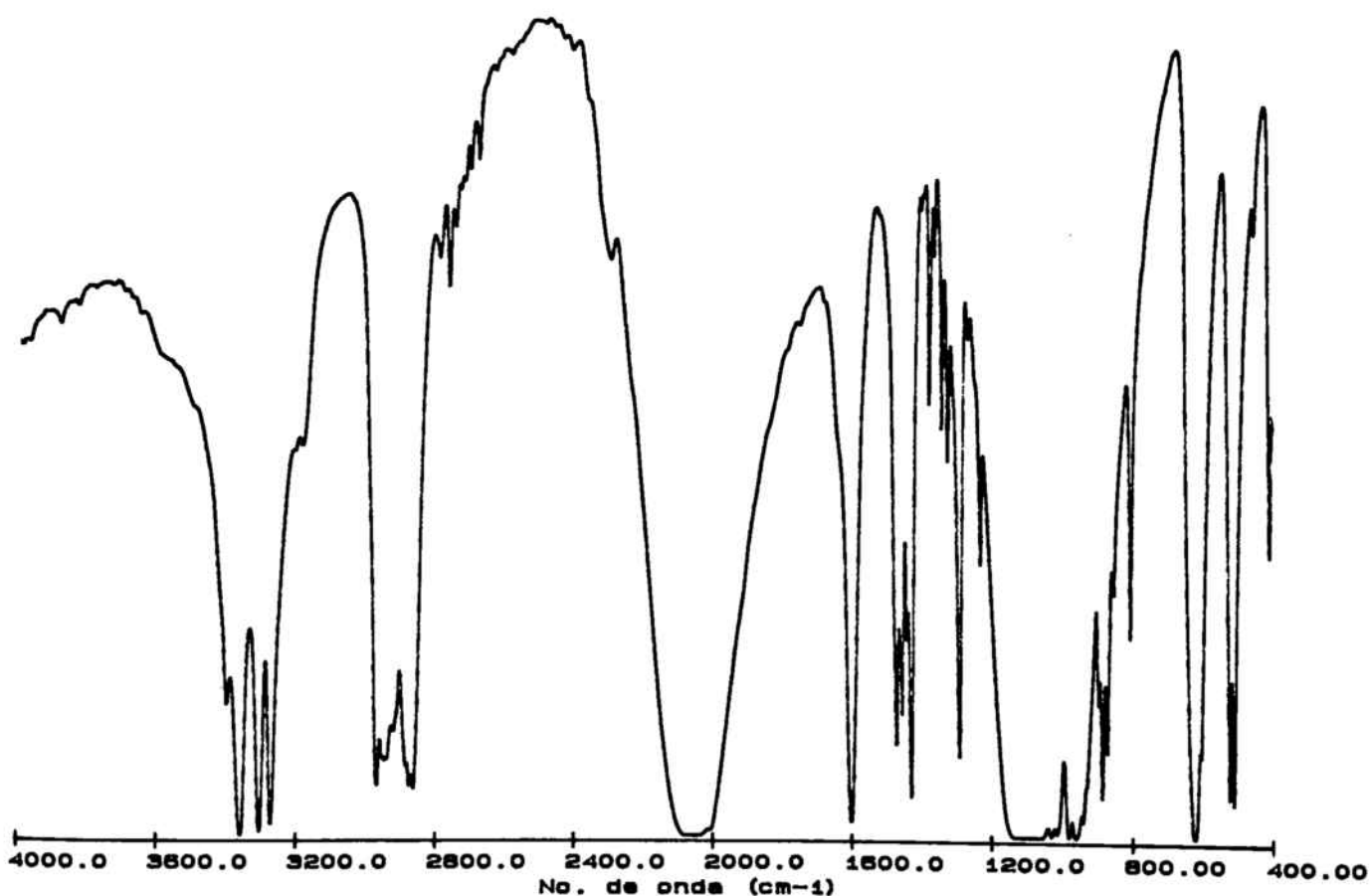


Figura III.5 Espectro Infrarrojo del complejo (1).

III.1.1.3 Propiedades magnéticas.

Se ha medido la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura desde temperatura ambiente hasta 4K para el complejo $[(\mu-N_3)\{Ni(232-tet)\}]_n(ClO_4)_n$. La curva correspondiente a χ_M frente a T se muestra en la figura III.6.

A temperatura ambiente se registró un valor de χ_M de $3.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Este valor aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta 50 K donde se registra un máximo ($8.24 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) que indica la presencia de una interacción antiferromagnética entre los átomos de Ni(II) a través del puente N_3^- .

El mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos mediante la ecuación de Weng proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -26.9 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.21$$

$$R = 3.2 \times 10^{-4}$$

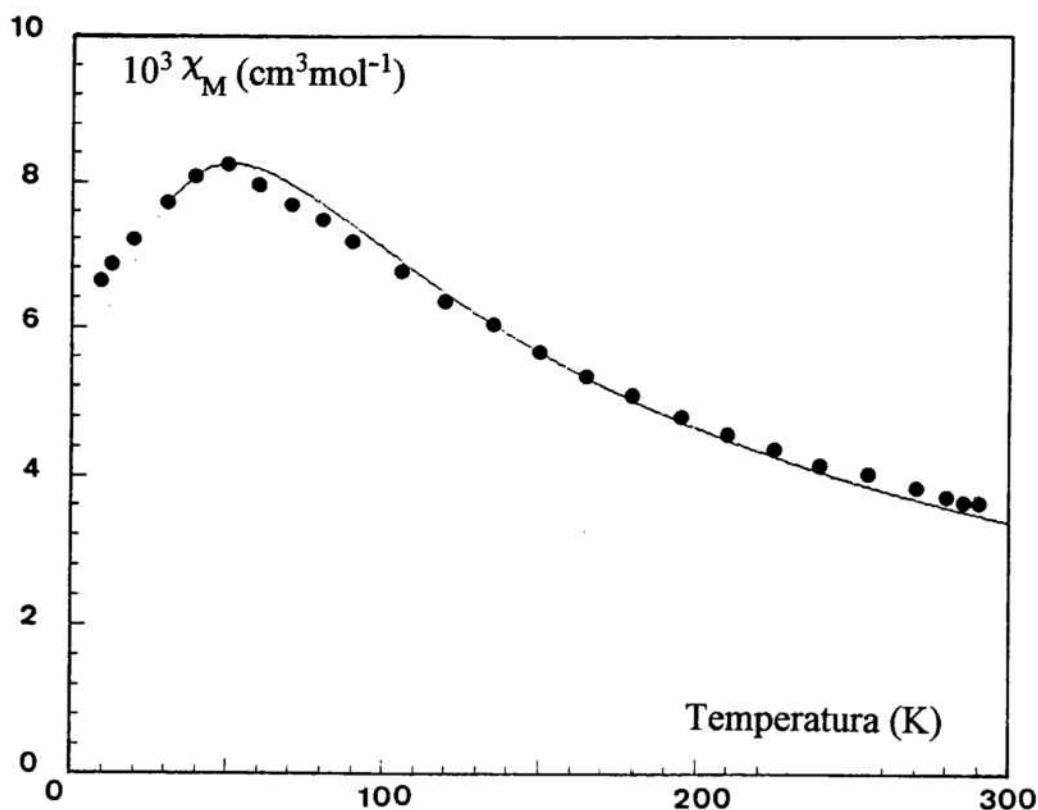


Figura III.6 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (1).
(●) exp. y (-) calc.

III.1.2 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (2).

III.1.2.1 Estudio estructural.

Se trata de una estructura de cadenas de Ni(II)-aziduro dirigidas según el eje cristalo-
gráfico [001], aisladas por aniones perclorato tal como se muestra en la figura III.7, y sin que
haya posibilidad de enlaces intermoleculares entre las cadenas mediante puentes hidrógeno o
a través de los aniones perclorato.

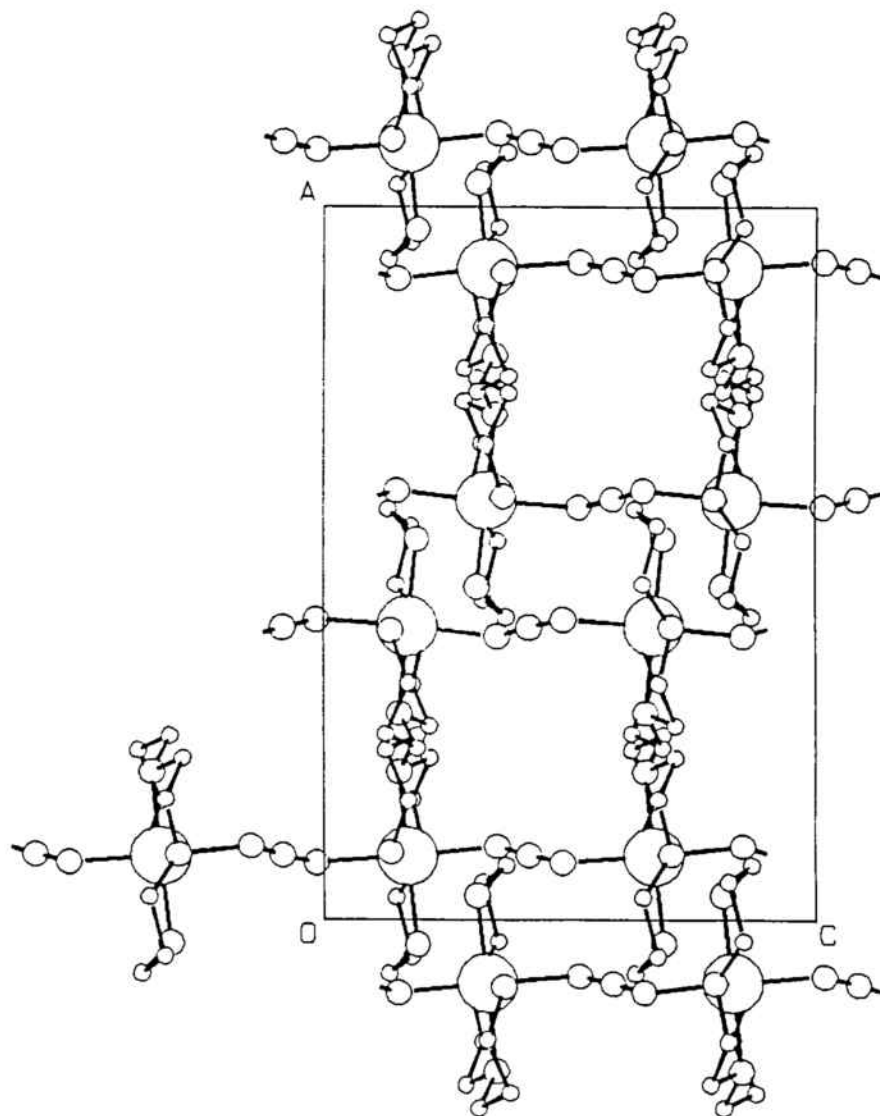


Figura III.7 Celda elemental del complejo (2) de la que se han eliminado los aniones perclorato.

En la estructura de la cadena, el poliedro de coordinación de cada átomo de Ni(II) puede describirse como un octaedro distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando tetraaminado en un plano y a dos ligandos puente aziduro mediante sus nitrógenos extremos en una disposición trans.

En la figura III.8 se muestra una vista en perspectiva de un fragmento monomérico de la cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes se dan en las Tablas III y IV.

El entorno del Ni(II) es muy parecido al observado en el complejo cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{232-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$: las cuatro distancias Ni-N(323-tet) son muy parecidas (2.091(5), 2.087(5), 2.113(5) y 2.120(5) Å) y las dos distancias Ni-N(aziduro) son más largas (2.181(4) y 2.129(4) Å), hecho que provoca una elongación axial del octaedro en la dirección de la cadena.

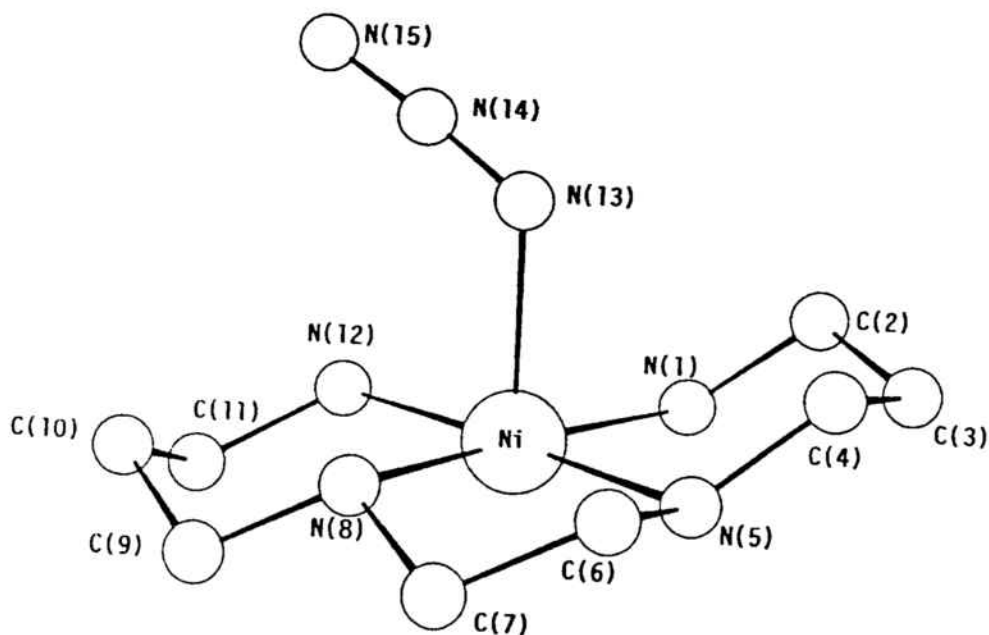


Figura III.8 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (2).

Tabla III Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (2).

N(1)-Ni	2.091(5)	N(5)-Ni	2.113(4)
N(8)-Ni	2.087(5)	N(12)-Ni	2.120(5)
N(13)-Ni	2.181(4)	N(15)'-Ni	2.129(4)
N(14)-N(13)	1.172(5)	N(15)-N(14)	1.162(6)
Ni-Ni'	5.964		

Tabla IV Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (2).

N(5)-Ni-N(1)	88.8(2)	N(8)-Ni-N(1)	172.2(2)
N(8)-Ni-N(5)	83.4(2)	N(12)-Ni-N(1)	94.5(2)
N(12)-Ni-N(5)	176.5(2)	N(12)-Ni-N(8)	89.8(2)
N(13)-Ni-N(1)	91.5(2)	N(13)-Ni-N(5)	89.8(2)
N(13)-Ni-N(8)	87.8(2)	N(13)-Ni-N(12)	91.1(2)
N(14)-N(13)-Ni	119.8(4)	N(14)'-N(13)'-Ni	135.8(4)
N(13)-N(14)-N(15)	176.9(5)		

Los cuatro átomos de N del ligando (323-tet) y el átomo de níquel son coplanares (la desviación máxima fuera del plano es de 0.017 Å para el átomo N(5)). Por otro lado, la coordinación del puente aziduro es fuertemente asimétrica: el ángulo Ni-N(13)-N(14) es de 119.8(4)° mientras que el ángulo Ni-N(15)'-N(14)' es de 135.8(4)°. El ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni definido por los átomos Ni-N(13)-N(15)-Ni' es de 10.7°. Este hecho cristalográfico sitúa el siguiente plano Ni-N(323-tet) a un ángulo de 21.6° respecto al primero (figura III.9 B). El tercer plano Ni-N(323-tet) se coloca en paralelo respecto al primero . Por otra parte el ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 36.5° (figura III.9 A).

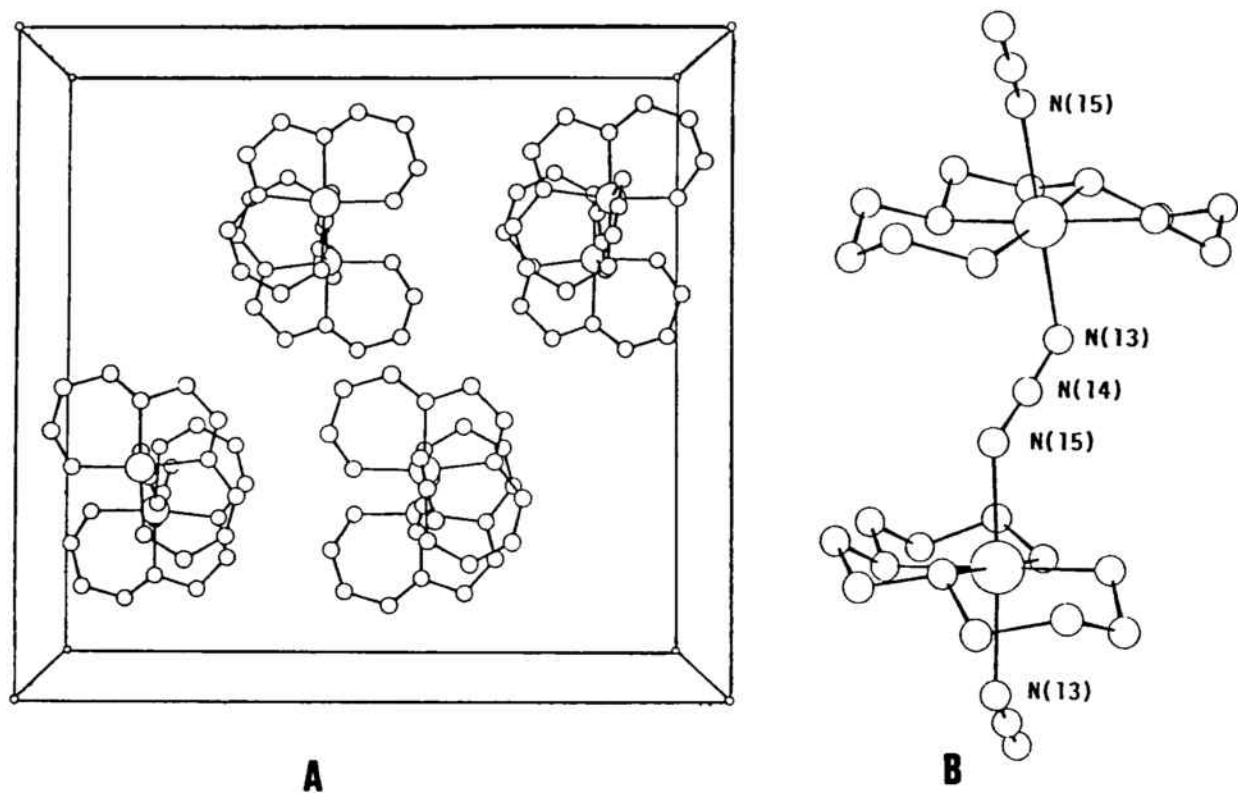


Figura III.9 A) Vista axial del complejo (2) mostrando la torsión entre dos grupos aziduro vecinos.
 B) Vista lateral mostrando la no-coplanaridad entre dos planos Ni (323-tet) vecinos.

III.1.2.2 Propiedades magnéticas.

Para estudiar el comportamiento magnético del complejo $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$, se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura T en el intervalo 290-4 K. La curva de χ_M frente a T se muestra en la figura III.10.

A temperatura ambiente, este complejo exhibe una susceptibilidad molar χ_M del orden de $3.24 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este valor aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta 120 K donde se registra el valor máximo de $4.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, indicando un acoplamiento antiferromagnético fuerte en el complejo.

El mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos mediante la ecuación de Weng proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -62.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.38$$

$$R = 1.2 \times 10^{-4}$$

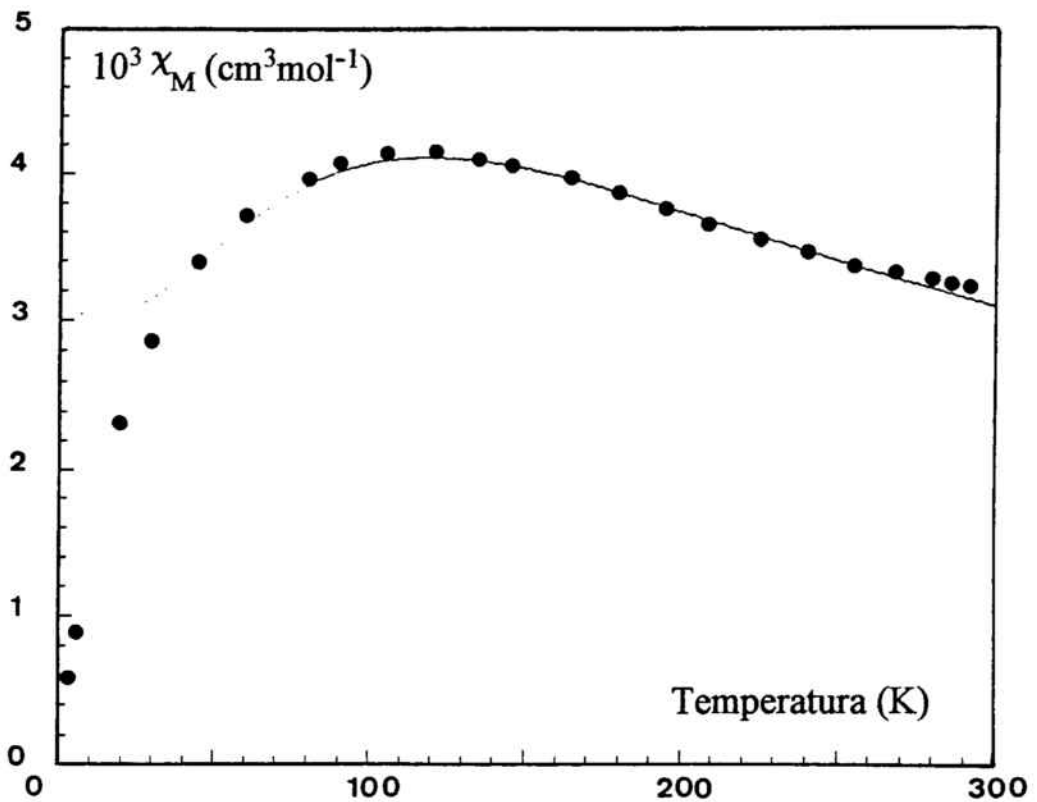


Figura III.10 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el compuesto (2).
(●) exp. y (-) calc.

III.1.3 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n(\text{ClO}_4)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (3).

III.1.3.1 Estudio estructural

La estructura consiste en cadenas $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]^{n+}$ dirigidas según el eje cristalográfico [010], separadas por aniones perclorato y moléculas de agua de cristalización tal como se muestra en la figura III.11. En esta estructura es reseñable la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones perclorato.

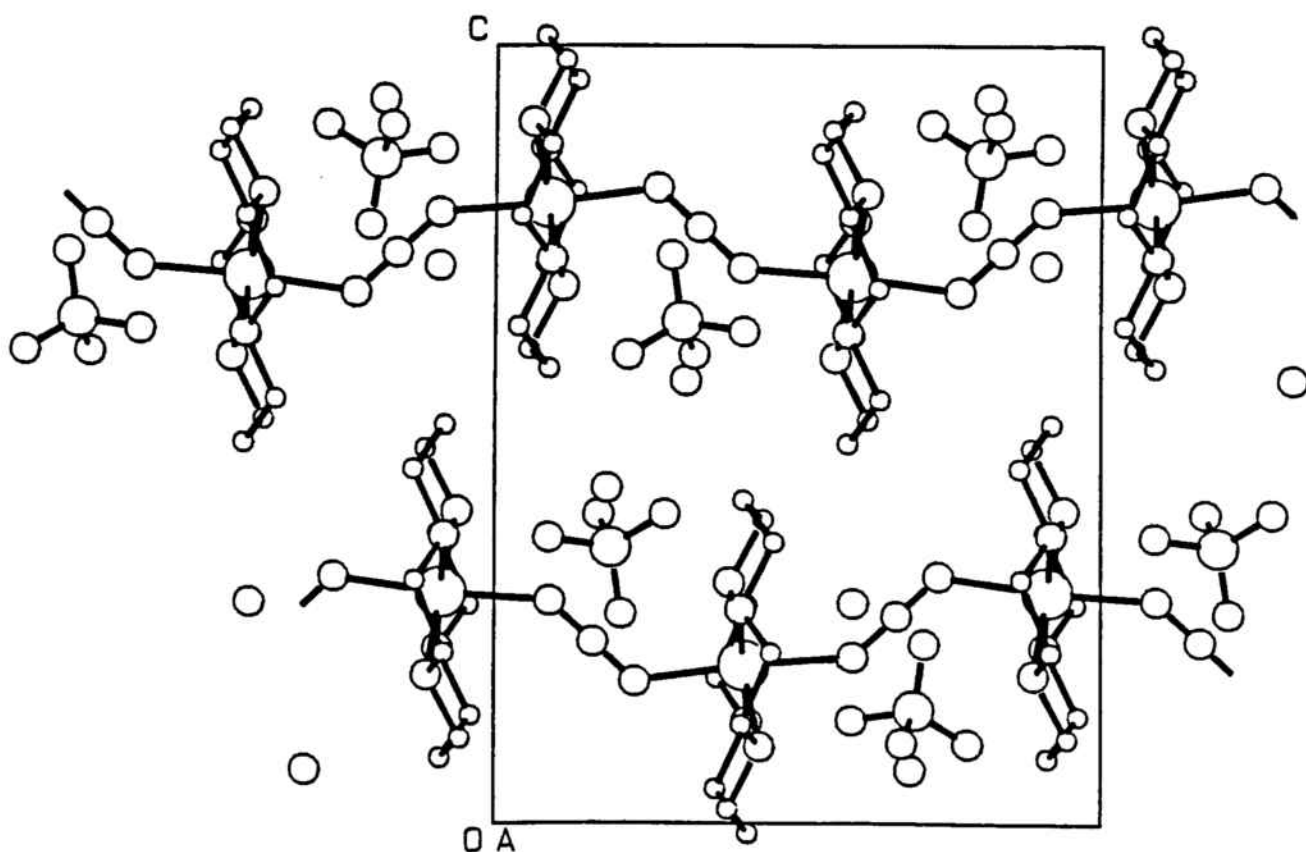


Figura III.11 Vista según la proyección [010] de la celda elemental del complejo (3).

Cada átomo de Ni(II) está situado en un entorno octaédrico distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando cyclam en un plano y a dos ligandos puente aziduro, mediante sus nitrógenos extremos, en una disposición trans.

En la figura III.12 se da una vista en perspectiva de un fragmento monomérico de la cadena, con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen representados en las Tablas V y VI.

Tabla V Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (3).

N(1)-Ni	2.165(3)	N(3)-Ni	2.172(4)
N(4)-Ni	2.060(4)	N(5)-Ni	2.073(4)
N(6)-Ni	2.059(3)	N(7)-Ni	2.059(4)
N(2)-N(1)	1.178(5)	N(3)-N(2)'	1.138(5)
Ni-Ni'	6.149		

Tabla VI Ángulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (3).

N(3)-Ni-N(1)	176.5(2)	N(4)-Ni-N(1)	91.6(2)
N(4)-Ni-N(3)	90.5(2)	N(5)-Ni-N(1)	92.7(1)
N(5)-Ni-N(3)	89.8(2)	N(5)-Ni-N(4)	93.7(2)
N(6)-Ni-N(1)	87.5(1)	N(6)-Ni-N(3)	90.4(2)
N(6)-Ni-N(4)	178.4(2)	N(6)-Ni-N(5)	85.0(2)
N(7)-Ni-N(1)	87.2(2)	N(7)-Ni-N(3)	90.3(2)
N(7)-Ni-N(4)	87.2(2)	N(7)-Ni-N(5)	179.1(1)
N(7)-Ni-N(6)	94.1(2)	N(2)-N(1)-Ni	140.7(3)
N(2)'-N(3)-Ni	128.2(3)	N(1)-N(2)-N(3)'	176.4(5)

El entorno del átomo de Ni(II) en el complejo cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n (\text{ClO}_4)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ se caracteriza por cuatro distancias Ni-N(cyclam) muy parecidas: 2.060(4), 2.059(3), 2.073(4) y 2.059(4) Å, y dos distancias Ni-N(aziduro) más largas: 2.165(3) y 2.172(4) Å, por lo que puede describirse el octaedro de coordinación como axialmente elongado en la dirección de la cadena.

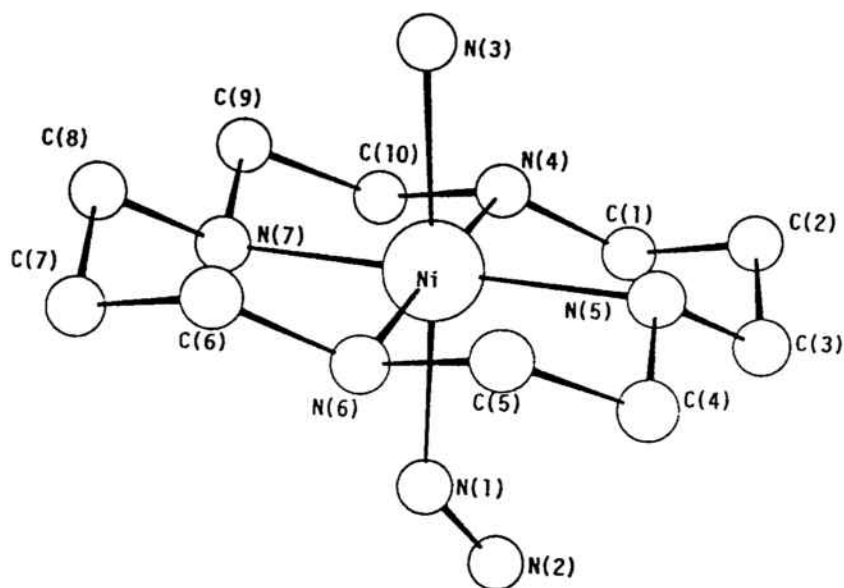


Figura III.12 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (3).

Los átomos de nitrógeno del ligando (cyclam) y el átomo de níquel son coplanares (la desviación máxima fuera del plano se registra para el átomo N(6), 0.009 Å). Por otra parte, se observa una fuerte asimetría en la coordinación del puente aziduro: los dos ángulos de coordinación Ni-N-N son respectivamente de 140.7(3)° y de 128.2(3)°. El ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni es de 13.1°. En consecuencia, el siguiente plano Ni-N(cyclam) se sitúa a un ángulo de 17.3° respecto al primero (figura III.13 A), mientras que el tercer plano Ni-N(cyclam) se coloca paralelamente al primero. El ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 9.7°, como se muestra en la figura III.13 B.

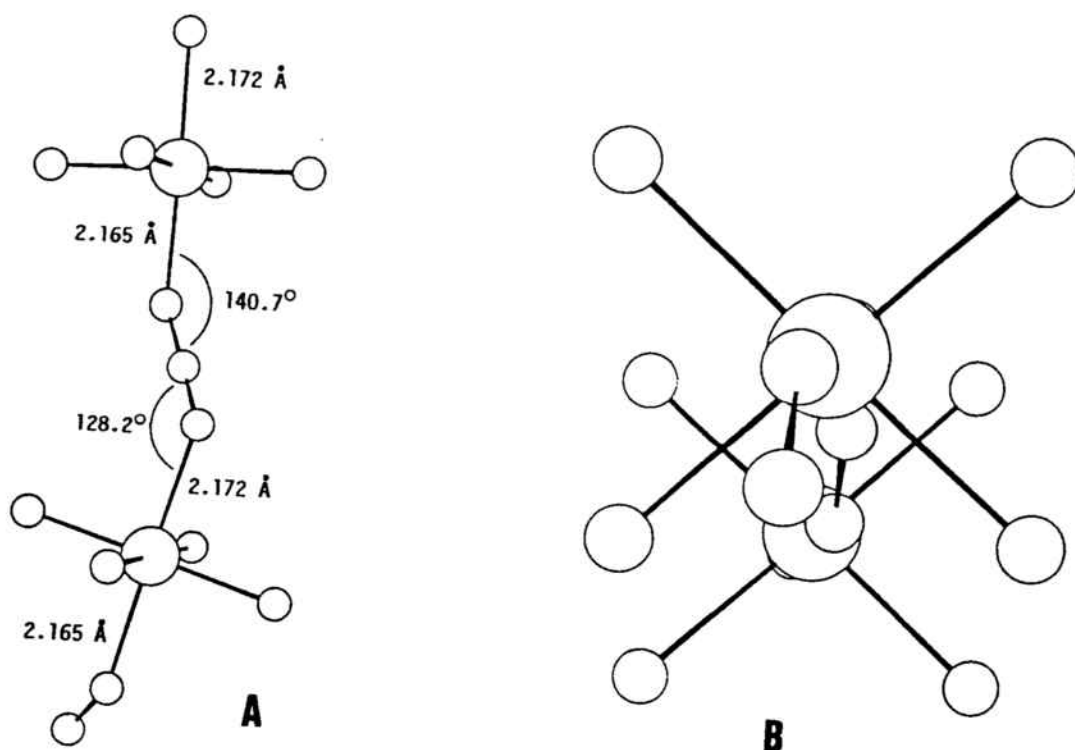


Figura III.13 A) Vista lateral de un fragmento del complejo (3) donde se observa la no-coplanaridad entre planos vecinos $[\text{Ni-cyclam}]^{2+}$.
 B) Vista axial del mismo fragmento mostrando las posiciones relativas del ligando cyclam y del puente aziduro.
 Para una mejor claridad se muestra solamente el esqueleto níquel(II)-nitrógeno.

III.1.3.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura desde temperatura ambiente hasta 4K para el complejo cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n(\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$. La curva de χ_M frente a la temperatura se muestra en la figura III.14. A temperatura ambiente se registró un valor de la χ_M de $3.33 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este valor aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta $T = 75 \text{ K}$ donde se registra un máximo de $5.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

La posición del máximo indica claramente un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de níquel a través del puente N_3^- . La curva del producto $\chi_M T$ frente a la

temperatura decrece continuamente para alcanzar el valor cero a temperaturas muy bajas.

El mejor ajuste de los datos experimentales, obtenido mediante la ecuación de Weng, proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -39.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.22$$

$$R = 1.14 \times 10^{-4}$$

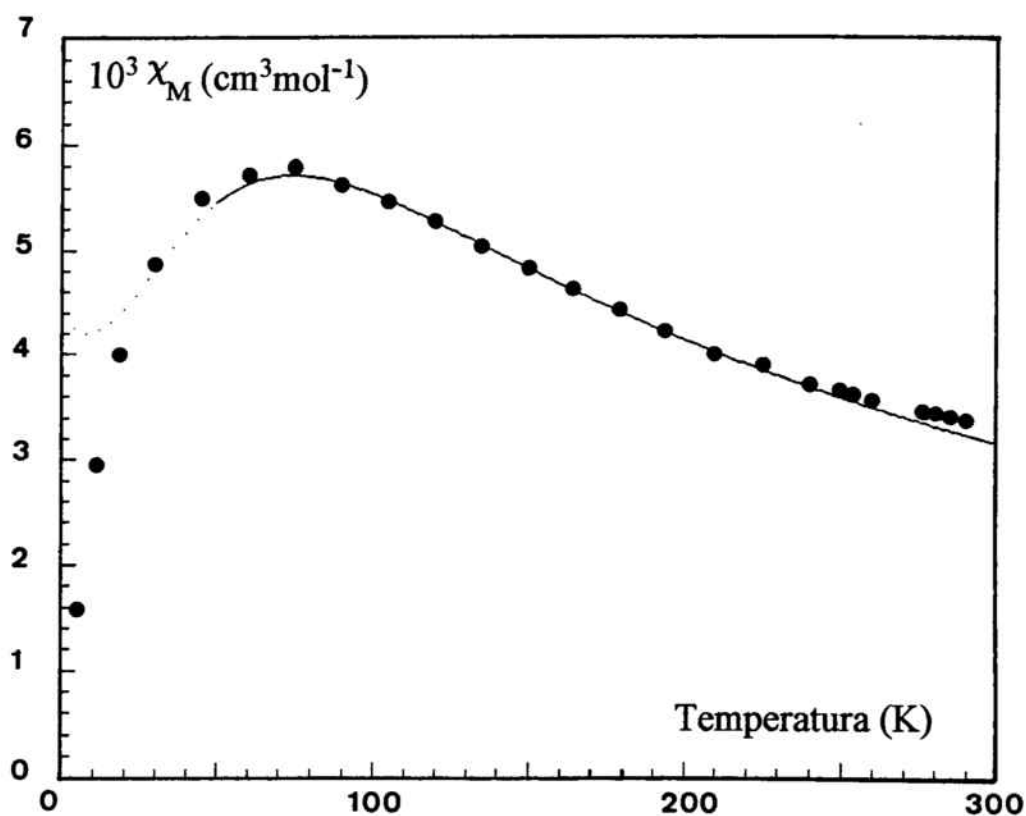


Figura III.14 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el compuesto (3).
(●) exp. y (-) calc

III.1.4 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (4).

III.1.4.1 Estudio estructural

La estructura consiste en cadenas de Ni(II)-aziduro dirigidas según el eje cristalo-
gráfico [100] (figura III.15) separadas por aniones perclorato y sin que haya ningún tipo de
enlace entre ellas.

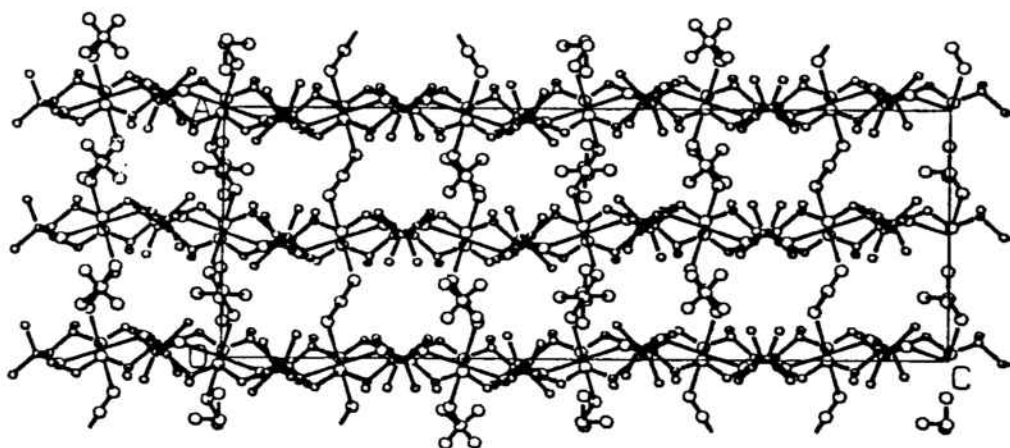


Figura III.15 Celda elemental del complejo (4).

Es oportuno señalar que, al hacer un análisis estructural detallado de la celda elemen-
tal, se observa la existencia de dos tipos de cadenas con la misma fórmula pero diferentes a
nivel estructural, a las que llamaremos cadenas tipo **A** y tipo **B**. A es una cadena asimétrica y
B simétrica; A y B están en la proporción 2:1 (figura III.16).

Tanto en la cadena A como en la cadena B el átomo de Ni(II) está en un entorno
octaédrico distorsionado. Está coordinado, en ambas cadenas, a los cuatro nitrógenos del
macrociclo (meso-cth) en un plano y a dos puentes aziduro mediante sus nitrógenos extremos
en una disposición trans.

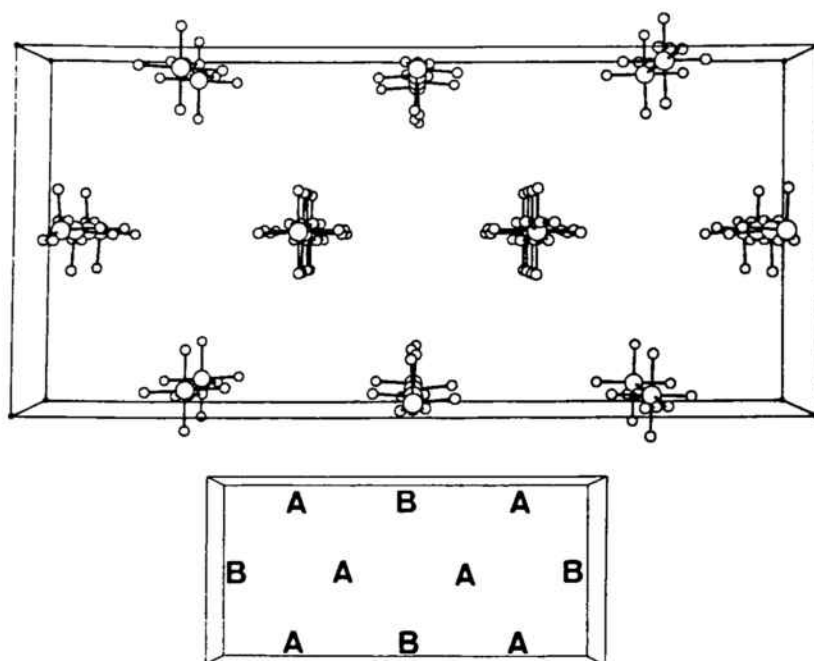
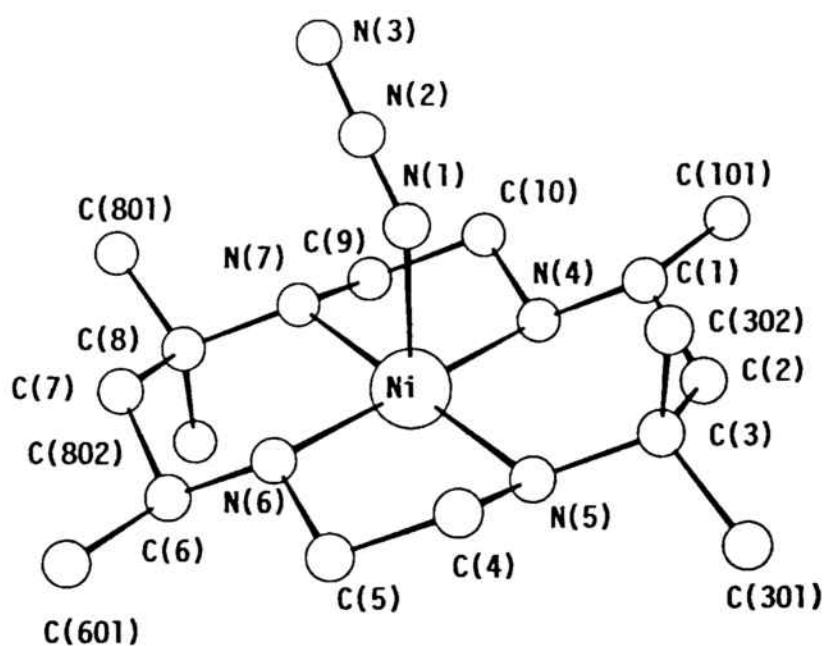


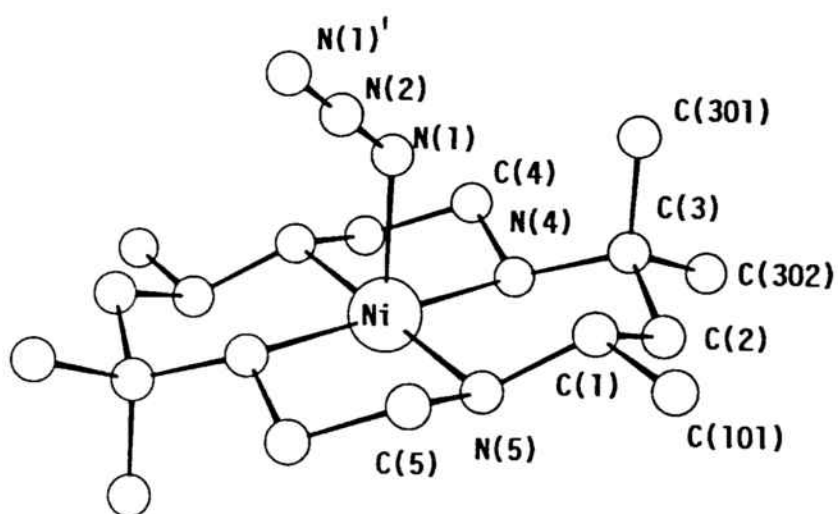
Figura III.16 Vista axial de la celda elemental del complejo (4) donde se observa la disposición de las dos cadenas A y B.
Para facilitar la visión, se muestra solamente el esqueleto de las dos cadenas.

En la figura III.17 se da una visión en perspectiva de un fragmento monomérico de cada cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes de cada una de ellas aparecen en las Tablas VII, VIII, IX y X.

El entorno del átomo de níquel en la cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (tipo A) se caracteriza por cuatro distancias Ni-N(meso-cth) muy parecidas: 2.062(4), 2.061(3), 2.112(4) y 2.103(4) Å y distancias Ni-N(aziduro) más largas: 2.185(5) y 2.170(4) Å, por lo cual se produce una elongación axial del octaedro en la dirección de la cadena.



A



B

Figura III.17 Vista en perspectiva de los fragmentos monoméricos A y B del complejo (4).

Tabla VII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en la cadena (4 A).

N(1)-Ni	2.188(5)	N(6)-Ni	2.061(4)
N(4)-Ni	2.062(4)	N(7)-Ni	2.103(4)
N(5)-Ni	2.112(4)	N(3)'-Ni	2.170(4)
N(2)-N(1)	1.168(6)	N(3)-N(2)	1.175(6)
Ni-Ni'	6.067		

Tabla VIII Angulos de enlace (°) más relevantes en la cadena (4 A).

N(3)'-Ni-N(1)	179.4(2)	N(7)-Ni-N(4)	85.7(2)
N(4)-Ni-N(1)	92.2(2)	N(7)-Ni-N(5)	179.8(1)
N(4)-Ni-N(3)	87.3(2)	N(7)-Ni-N(3)'	92.1(2)
N(5)-Ni-N(1)	91.9(2)	N(2)-N(1)-Ni	128.5(4)
N(5)-Ni-N(3)'	87.8(2)	N(3)-N(2)-N(1)	178.1(5)
N(6)-Ni-N(1)	87.5(2)	N(5)-Ni-N(4)	94.5(2)
N(6)-Ni-N(3)'	93.1(2)	N(6)-Ni-N(4)	179.6(1)
N(7)-Ni-N(1)	88.2(2)	N(3)'-N(2)-Ni	130.6(4)
N(6)-Ni-N(5)	85.4(2)	N(7)-Ni-N(6)	94.5(2)

Tabla IX Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en la cadena (4 B).

N(1)-Ni	2.170(4)	N(2)-N(1)	1.170(4)
N(4)-Ni	2.096(4)	Ni-Ni'	6.066
N(5)-Ni	2.063(4)		

Tabla X Angulos de enlace ($^{\circ}$) más relevantes en la cadena (4 B).

N(4)-Ni-N(1)	87.9(2)	N(5)-Ni-N(1)	92.2(2)
N(5)-Ni-N(4)	85.3(2)	N(2)-N(1)-Ni	131.4(3)
N(1)-N(2)-N(1)'	178.8(4)		

Los átomos de nitrógeno del ligando (meso-cth) y el átomo de níquel están situados en un mismo plano (la máxima desviación fuera de este plano se registra para el átomo N(4): 0.004 Å). Por otra parte, se observa una fuerte asimetría en la coordinación del puente aziduro: los dos ángulos de coordinación Ni-N-N son de 130.6(3) $^{\circ}$ y de 128.5(4) $^{\circ}$, respectivamente. El ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni es de 29.5 $^{\circ}$. En consecuencia, el siguiente plano Ni-N₄(meso-cth) se sitúa a un ángulo de 17.2 $^{\circ}$ respecto al primero. Por otra parte, el ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 1.6 $^{\circ}$ para formar una cadena casi planar, mientras que un tercer plano Ni-N₄(meso-cth) es paralelo al primero (figura III.18).

En el entorno del átomo de níquel en la cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n \cdot (\text{ClO}_4)_n$ (tipo B) las cuatro distancias Ni-N(meso-cth) son equivalentes entre sí dos a dos, (2.063(4) y 2.096(4) Å) debido al hecho de la existencia de un centro de simetría sobre el átomo de Ni(II) y un eje de simetría C₂ sobre el átomo central del grupo aziduro. Las dos distancias Ni-N(aziduro) son más largas y equivalentes (2.170(4) Å), por lo que puede describirse el octaedro de coordinación como axialmente elongado en la dirección de la cadena.

Los átomos de nitrógeno del ligando (meso-cth) y el átomo de níquel son coplanares. Debido a que los dos ángulos Ni-N-N son de 131.4(3) $^{\circ}$ y el ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni es de 33.8 $^{\circ}$, el siguiente plano Ni-N₄(meso-cth) se sitúa a un ángulo de 20.9 $^{\circ}$ respecto al primero. Por otra parte, el ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 0 $^{\circ}$, lo que da lugar a una cadena planar tal como se muestra en la figura III.18. El tercer plano Ni-N₄(meso-cth) se coloca a un ángulo de 0 $^{\circ}$ respecto al primero.

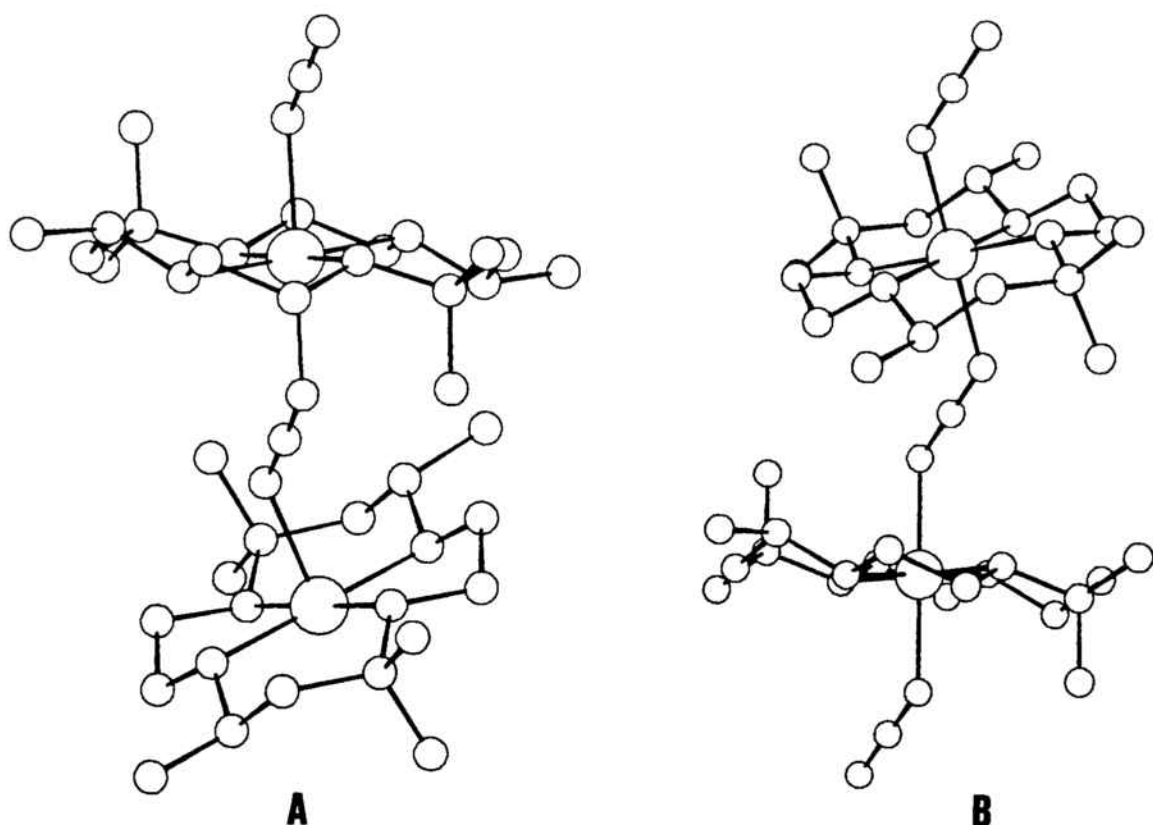


Figura III.18 Vista lateral de dos fragmentos de las dos cadenas **A** y **B** del complejo (4) mostrando la no-coplanaridad entre dos planos vecinos Ni-(meso-cth). El ángulo de torsión entre dos grupos aziduro en el fragmento **B** es nulo.

III.1.4.2 Propiedades magnéticas.

Con la intención de estudiar el comportamiento magnético del complejo $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$, se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura desde temperatura ambiente hasta 4K. La representación gráfica de χ_M frente a T se muestra en la figura III.19.

A temperatura ambiente, el complejo exhibe una susceptibilidad magnética molar del orden de $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este valor aumenta a medida que se sigue el enfriamiento del complejo, registrándose un máximo a 70 K ($6.03 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Este máximo indica un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de níquel(II) a través del puente N_3^- .

Los valores experimentales, sin tener en cuenta los dos tipos de cadena existentes, han sido ajustados mediante la ecuación de Weng hasta 68 K.

Los valores de J_T y g_T correspondientes al mejor ajuste son:

$$J_T = -42.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_T = 2.38$$

$$R = 1.5 \times 10^{-4}$$

Se ha indicado que en este compuesto se presentan dos tipos de cadenas, A y B, en proporciones de 2:1 respectivamente. Debe indicarse, además, que se registra una pequeña transición en la curva de la χ_M frente a la temperatura a 130 K, aproximadamente.

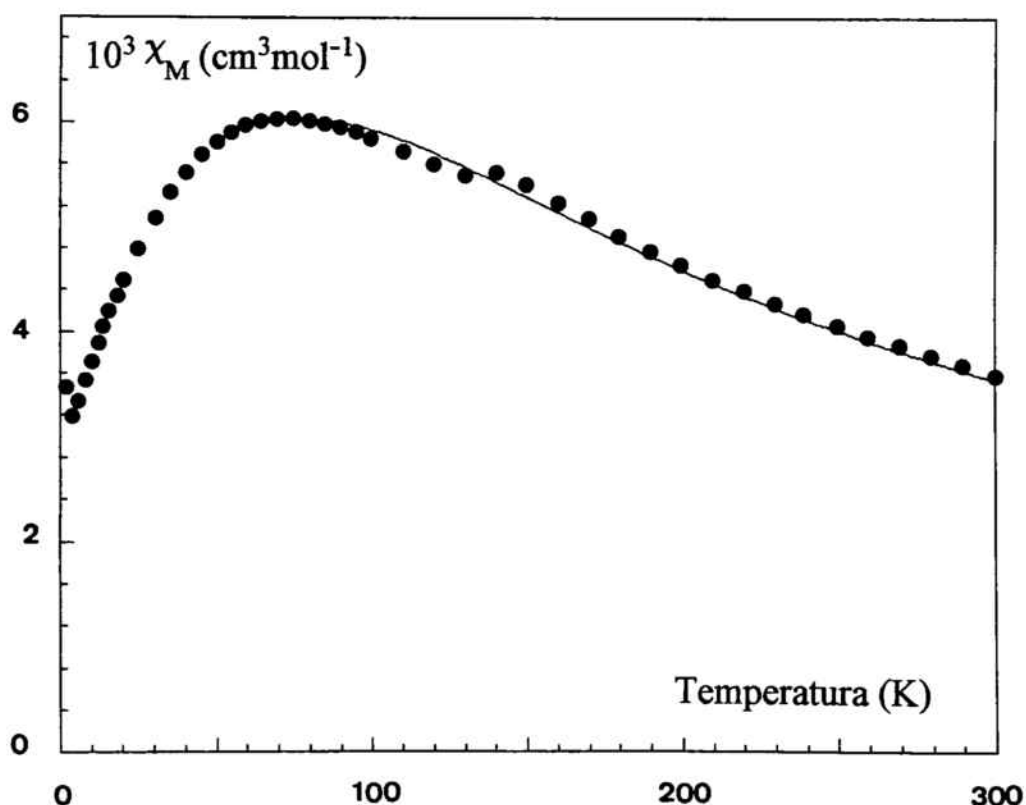


Figura III.19 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (4).
(●) exp. y (-) calc

La existencia simultánea de dos tipos de cadenas implica modificar la ecuación de la susceptibilidad magnética hallada por Weng para mejorar el ajuste de los datos experimentales, asumiendo que la susceptibilidad magnética total del compuesto es aditiva y por tanto, es la suma de las susceptibilidades magnéticas de las cadenas A y B aisladas, en una proporción 2:1 de manera que:

$$\chi_M(T) = (2 \chi_M(A) + \chi_M(B)) / 3$$

donde A y B representan las poblaciones relativas de los dos tipos de cadena en el cristal.

Los valores de J_A , J_B , g_A y g_B obtenidos en un mejor ajuste han sido los siguientes:

$$J_A = -44.56 \text{ cm}^{-1} \quad J_B = -39.8 \text{ cm}^{-1} \quad g_A = 2.40 \quad g_B = 2.35 \quad R = 1.4 \times 10^{-4}$$

Con estos valores se verifica que:

$$J_T = (2J_A + J_B)/3$$

$$g_T = (2g_A + g_B)/3$$

III.1.5 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n (\text{PF}_6)_n$ (5).

III.1.5.1 Estudio estructural.

La estructura consiste en cadenas Ni(II)-aziduro, paralelas al eje cristalográfico *c*, y separadas por aniones hexafluorofosfato, sin que haya ningún tipo de enlaces entre las cadenas (figura III.20). En esta cadena, el átomo de Ni(II) está en un entorno octaédrico distorsionado, coordinándose a los cuatro átomos de nitrógeno del macrociclo meso-cth, que forman un plano entre ellos, y a dos puentes aziduro mediante sus nitrógenos extremos, en una disposición *trans*. En términos generales es similar a 4 B.

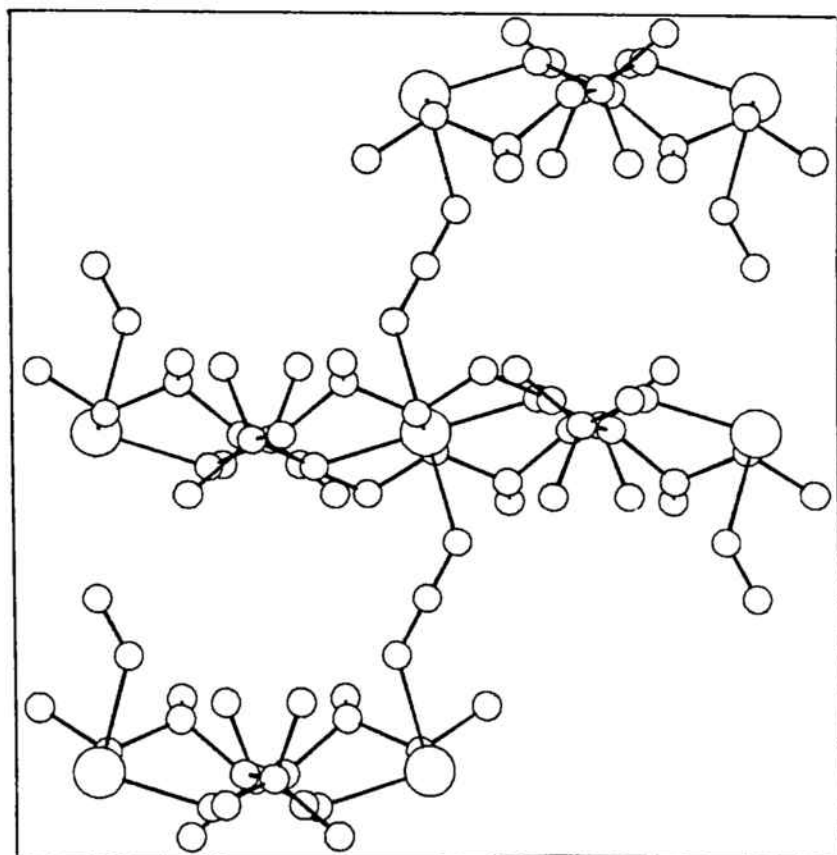


Figura III.20 Celda elemental del complejo (5).

En la figura III.21 se da una vista en perspectiva de un fragmento monomérico de la cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes de estas dos cadenas aparecen en las Tablas XI y XII.

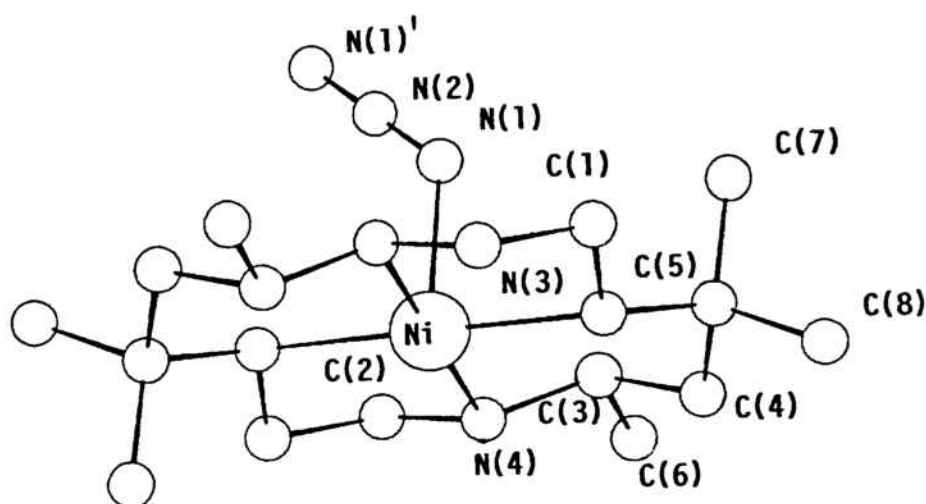


Figura III.21 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (5).

En el entorno del átomo de níquel en el complejo $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n \cdot (\text{PF}_6)_n$, las cuatro distancias Ni-N(meso-cth) son equivalentes entre sí dos a dos (2.072(3) y 2.101(3) Å) debido a la existencia de un centro de simetría sobre el átomo de Ni (II) y de un eje de simetría C_2 sobre el átomo central del grupo aziduro. Las dos distancias Ni-N(aziduro) son equivalentes y más largas que las anteriores, siendo de 2.167(3) Å, por lo que se produce una elongación axial en el octaedro en la dirección de la cadena.

Tabla XI Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (5).

N(1)-Ni	2.167(3)	N(2)-N(1)	1.164(3)
N(4)-Ni	2.072(3)	Ni-Ni'	6.15(3)
N(3)-Ni	2.101(3)		

Tabla XII Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (5).

N(4)-Ni-N(1)	91.5(12)	N(3)-Ni-N(1)	91.7(12)
N(3)-Ni-N(4)	94.3(11)	N(2)-N(1)-Ni	135.6(2)
N(1)-N(2)-N(1)'	179.4(5)		

Por otra parte, los dos ángulos de coordinación Ni-N-N son de $135.6(2)^\circ$ y el ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni es de 35.13° . En consecuencia, el siguiente plano Ni-N₄(meso-cth) se sitúa un ángulo de 21.6° respecto al primero. Por otra parte, el ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 0° , lo que da lugar a una cadena planar tal como se muestra en la figura III.22, mientras que un tercer plano Ni-N₄(meso-cth) se coloca de forma paralela respecto al primero.

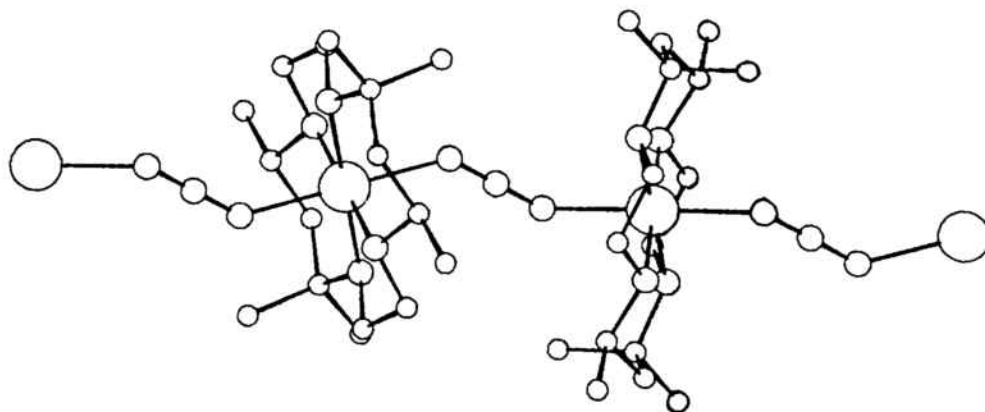


Figura III.22 Vista lateral de un fragmento del complejo (5).

III.1.5.2 Propiedades magnéticas.

Las medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura para la cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n (\text{PF}_6)_n$ se llevaron a cabo en el intervalo 290-4 K. La curva de χ_M frente a T se muestra en la figura III.23.

A temperatura ambiente se obtiene un valor de susceptibilidad molar χ_M igual a $3.90 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. El valor de la susceptibilidad magnética aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo a $T = 30 \text{ K}$ ($1.11 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Este máximo es característico de un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Ni(II) a través el puente N_3^- .

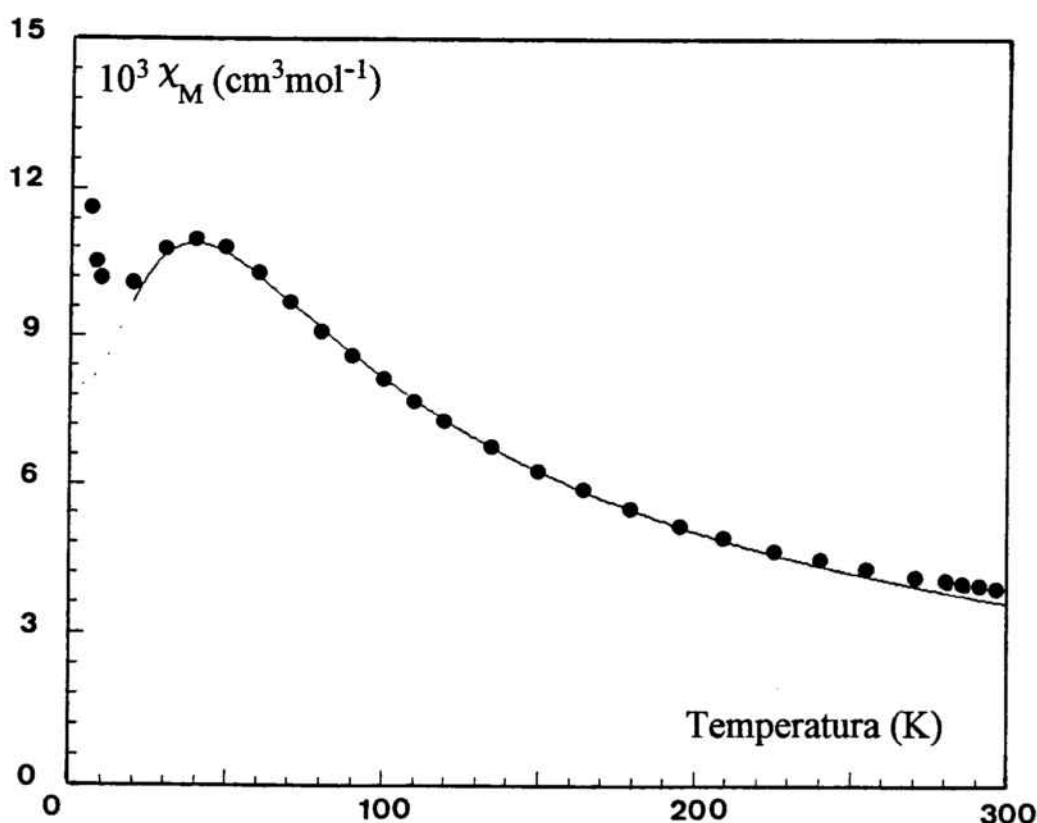


Figura III.23 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (5).

(●) exp. y (-) calc

El mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos mediante la ecuación de Weng hasta 30 K proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -20.75 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.23$$

$$R = 3.1 \times 10^{-4}$$

III.1.6 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-}1,3\text{-diene N}_4)\}]_n (\text{ClO}_4)_n$ (6).

III.1.6.1 Estudio estructural

La estructura de este complejo consiste en cadenas de Ni(II)-aziduro separadas por aniones perclorato. En esta estructura se observa un hecho interesante que diferencia este complejo del resto de cadenas descritas anteriormente. Las cadenas se colocan en paralelo en un mismo plano y perpendicularmente en dos planos sucesivos tal como se muestra en las figuras III.24 y III.25.

Se observa también la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o mediante aniones perclorato.

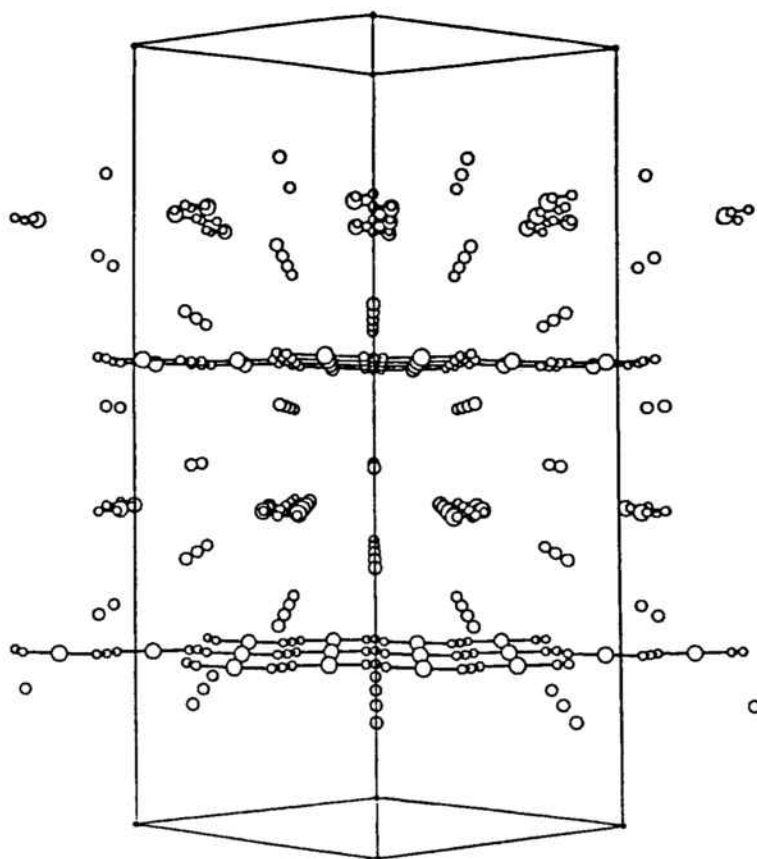


Figura III.24 Vista en perspectiva según la dirección [011] del esqueleto níquel-aziduro del complejo (6). Para una mejor visión solamente se han dibujado los átomos de cloro del anión perclorato.

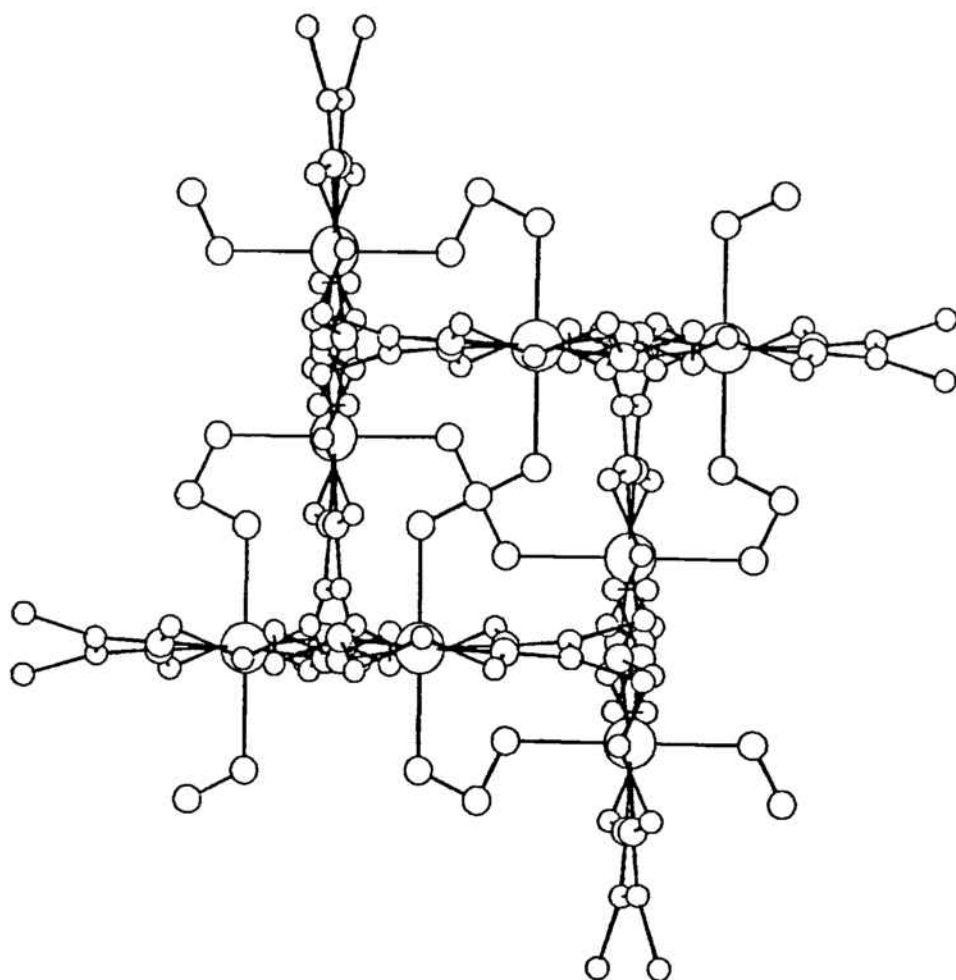


Figura III.25 Vista según la dirección [100] de la celda elemental del complejo (6).

Cada átomo de Ni(II) se sitúa en un entorno octaédrico distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando (Me₂[14]-1,3-dieneN₄) en un plano y a dos nitrógenos extremos de los grupos aziduro en una disposición trans.

En la figura III.26 se muestra una vista en perspectiva de un fragmento monomérico de la cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen representados en las Tablas XIII y XIV.

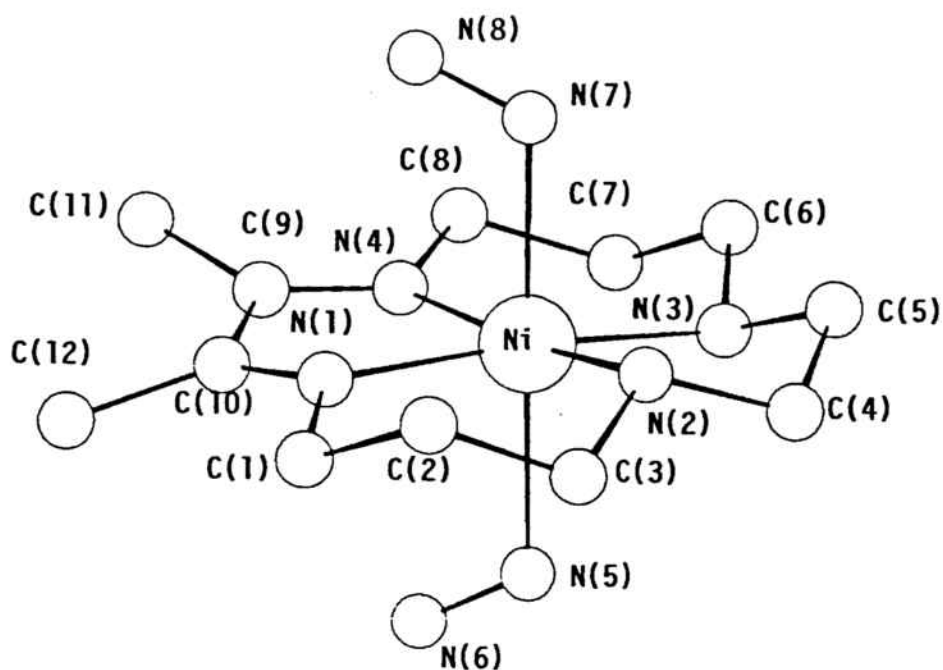


Figura III.26 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (6).

Tabla XIII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (6).

N(1)-Ni	2.017(3)	N(2)-Ni	2.034(3)
N(4)-Ni	2.020(3)	N(7)-Ni	2.167(2)
N(3)-Ni	2.033(3)	N(5)-Ni	2.169(2)
N(5)-N(6)	1.187(2)	N(7)-N(8)	1.167(2)
Ni-Ni'	5.767	Ni-Ni''	5.771

Tabla XIV Angulos de enlace ($^{\circ}$) más relevantes en el complejo (6).

N(4)-Ni-N(1)	79.11(11)	N(1)-Ni-N(5)	86.05(11)
N(1)-Ni-N(3)	172.33(12)	N(4)-Ni-N(5)	94.31(10)
N(4)-Ni-N(3)	98.6(2)	N(3)-Ni-N(5)	86.84(12)
N(1)-Ni-N(2)	98.10(14)	N(2)-Ni-N(5)	92.43(11)
N(4)-Ni-N(2)	172.5(12)	N(7)-Ni-N(5)	179.6(2)
N(3)-Ni-N(2)	85.09(10)	N(6)-N(5)-Ni	115.67(14)
N(1)-Ni-N(7)	93.83(11)	N(8)-N(7)-Ni	116.8(2)
N(4)-Ni-N(7)	86.08(11)	N(8)-N(7)-Ni	117.9(2)
N(3)-Ni-N(7)	93.29(2)	N(5)-N(6)-N(5)'	179.0(5)
N(2)-Ni-N(7)	87.17(12)	N(7)-N(8)-N(7)'	179.2(6)

El entorno del átomo de níquel en la cadena $[(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-1,3-dieneN}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ se caracteriza por cuatro distancias Ni-N($\text{Me}_2[14]\text{-1,3-dieneN}_4$) similares (2.017(3), 2.020(3), 2.033(3) y 2.034(3) Å), y dos distancias Ni-N(aziduro) más largas (2.167(2) y 2.169(2) Å), con lo que se produce una elongación axial del octaedro en la dirección de la cadena.

Los átomos de N del ligando ($\text{Me}_2[14]\text{-1,3-diene N}_4$) y el átomo de níquel pertenecen a un mismo plano (se registra una desviación máxima fuera del plano para el átomo de N(1) de -0.128 Å; la desviación del átomo de Ni(II) es de 0.030 Å). Por otra parte, se registra simetría en la coordinación del puente aziduro: los dos ángulos de coordinación Ni-N(5)-N(6) y Ni-N(7)-N(8) son respectivamente de $115.67(14)^{\circ}$ y de $116.8(2)^{\circ}$. También se registra simetría en el puente aziduro y una pequeña diferencia respecto al grupo aziduro vecino: las distancias N(5)-N(6) y N(7)-N(8) son respectivamente de 1.187(2) y de 1.167(2) Å. El ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni es de 8.75° . En consecuencia, el siguiente plano Ni-

$\text{N}(\text{Me}_2[14]\text{-}1,3\text{-diene } \text{N}_4)$ es casi paralelo respecto al primero con un ángulo de 6.17° y girado 90° respecto al primer plano. Por otra parte, el ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos es de 4.3° dando lugar a una cadena casi planar, mientras que un tercer plano $\text{Ni-N}(\text{Me}_2[14]\text{-}1,3\text{-diene } \text{N}_4)$ sucesivo se coloca en paralelo respecto al primer plano (figura III.27).

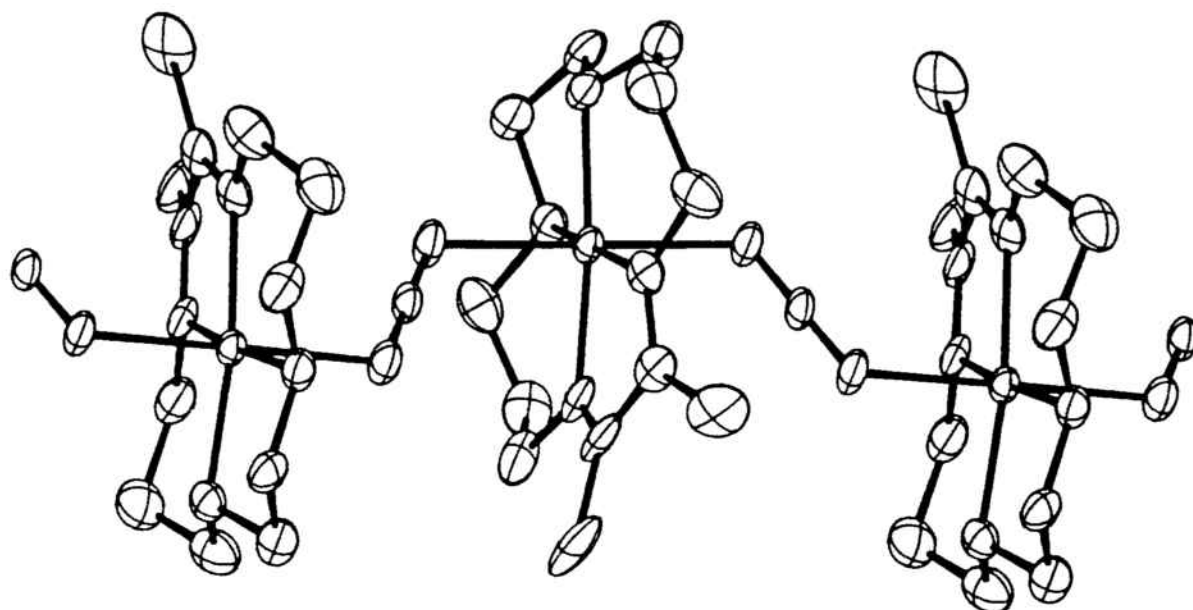


Figura III.27 Vista lateral de una cadena del complejo (6).

III.1.6.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura para el complejo $[(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-}1,3\text{-diene } \text{N}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ desde temperatura ambiente hasta 4K. La curva de χ_M frente a T se muestra en la figura III.28.

A temperatura ambiente se registró un valor de susceptibilidad molar χ_M de $2.26 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. El valor de la susceptibilidad magnética aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta $T = 180 \text{ K}$, donde se registra el máximo de χ_M de $2.43 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

La elevada temperatura a la que aparece el máximo implica una fuerte interacción antiferromagnética entre dos $\text{Ni}(\text{II})$ a través del puente N_3^- . La curva de χ_M frente a la tempe-

ratura sigue decreciendo continuamente para alcanzar un valor mínimo de $8.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 12 K. Para temperaturas inferiores a 12 K, la curva de χ_M aumenta indicando la presencia de una ligera cantidad de impurezas paramagnéticas.

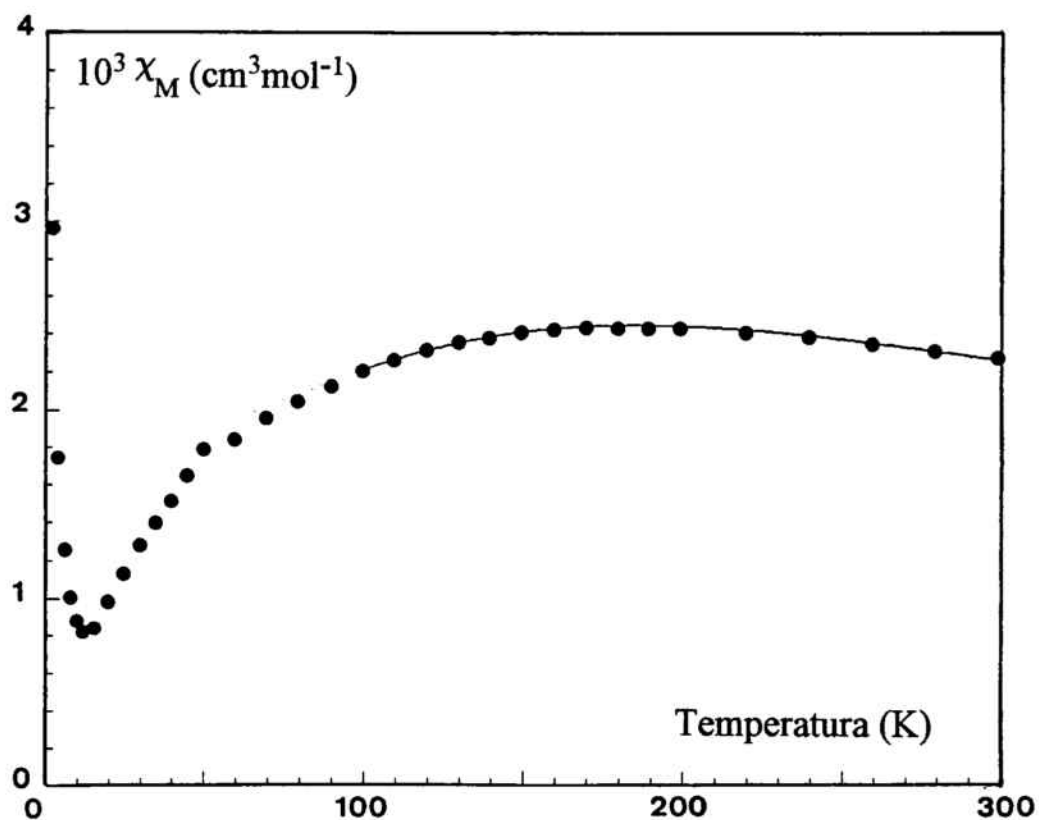


Figura III.28 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (6).
 (●) exp. y (-) calc.

Los valores experimentales se han ajustado mediante la ecuación de Weng hasta 180 K. El mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -97.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.29$$

$$R = 8.5 \times 10^{-4}$$

III.1.7 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (7).

III.1.7.1 Estudio estructural.

La estructura consiste en cadenas $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]^{n+}$ dirigidas según la dirección [001], y separadas por aniones hexafluorofosfato tal como se muestra en la figura III.29. En esta estructura debe destacarse la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones PF_6^- .

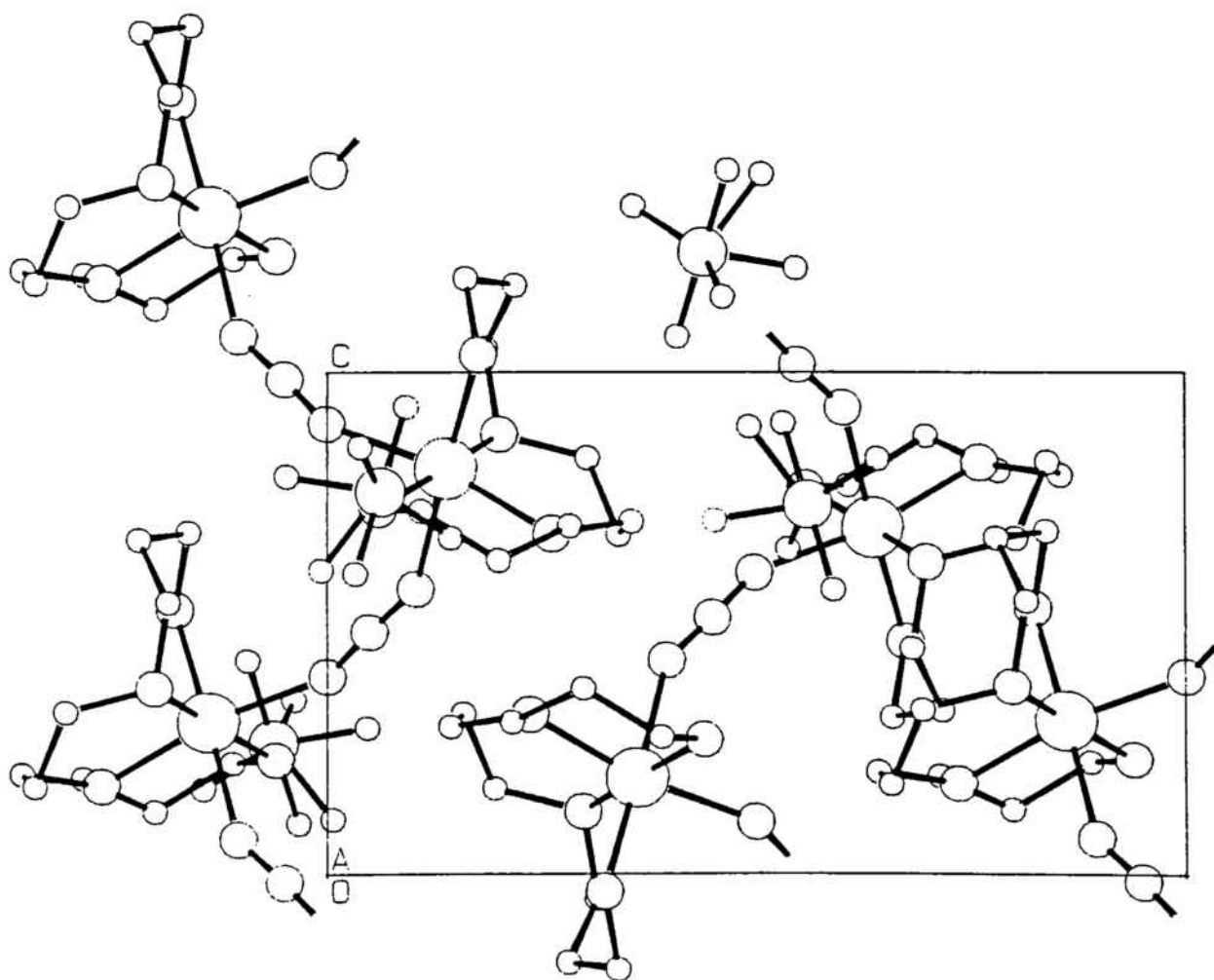


Figura III.29 Celda elemental del complejo (7).

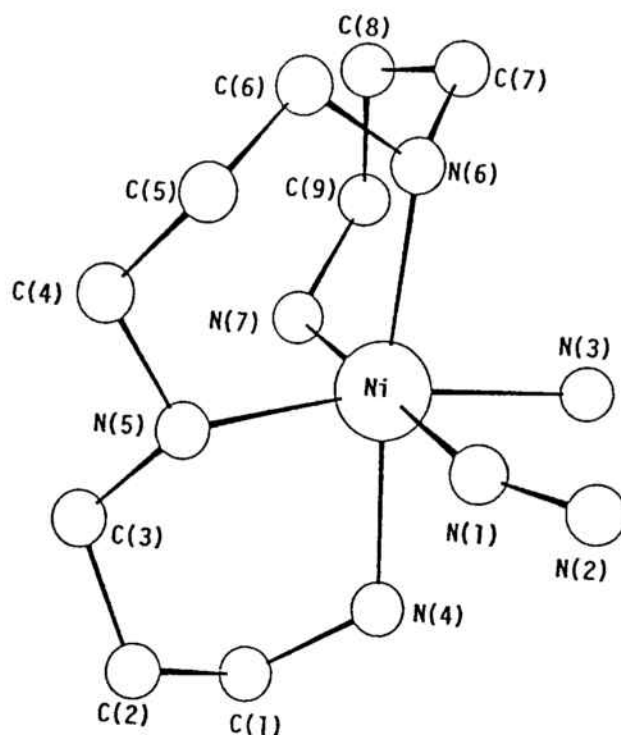


Figura III.30 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (7).

En la figura III.30 se muestra una vista en perspectiva de un fragmento monomérico de la cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen representados en las Tablas XV y XVI.

Tabla XV Distancias de enlace (Å) de la mayor importancia en el complejo (7).

N(1)-Ni	2.164(13)	N(3)-Ni	2.102(11)
N(4)-Ni	2.136(11)	N(5)-Ni	2.112(10)
N(6)-Ni	2.143(10)	N(7)-Ni	2.091(10)
N(2)-N(1)	1.19(2)	N(3)'-N(2)	1.17(2)
Ni-Ni'	6.182(6)		

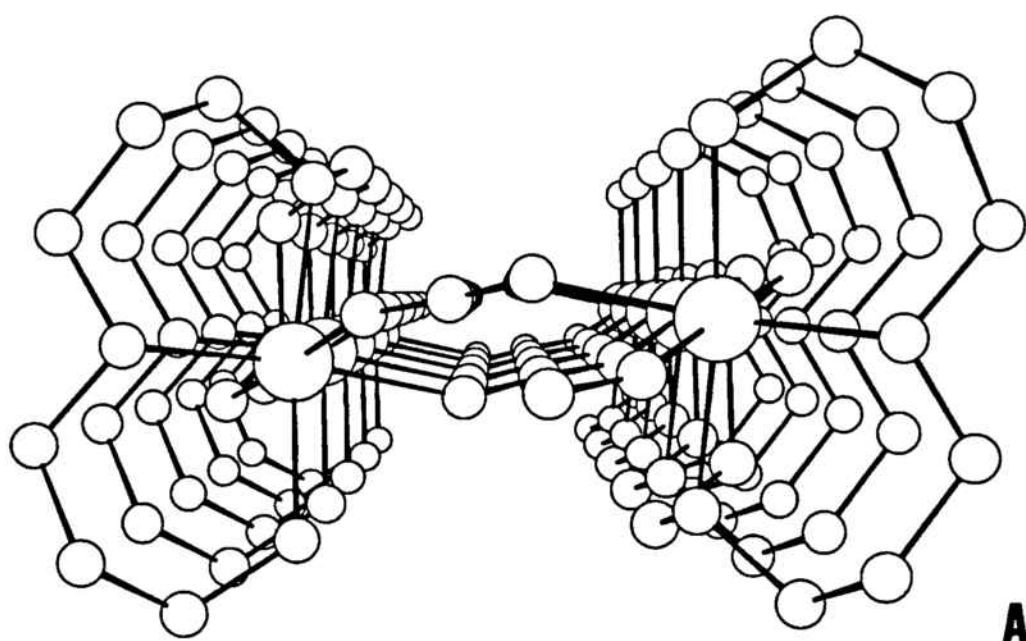
Tabla XVI Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (7).

N(3)-Ni-N(1)	89.5(5)	N(4)-Ni-N(1)	87.2(5)
N(4)-Ni-N(3)	83.4(5)	N(5)-Ni-N(1)	83.3(5)
N(5)-Ni-N(3)	169.3(5)	N(5)-Ni-N(4)	88.2(4)
N(6)-Ni-N(1)	87.8(5)	N(6)-Ni-N(3)	91.4(5)
N(6)-Ni-N(4)	172.8(4)	N(6)-Ni-N(5)	96.3(4)
N(7)-Ni-N(1)	179.6(5)	N(7)-Ni-N(3)	90.8(5)
N(7)-Ni-N(4)	93.2(4)	N(7)-Ni-N(5)	96.5(4)
N(7)-Ni-N(6)	91.9(4)	N(2)-N(1)-Ni	151.8(11)
N(2)'-N(3)-Ni	151.3(12)	N(1)-N(2)-N(3)'	177.9(14)

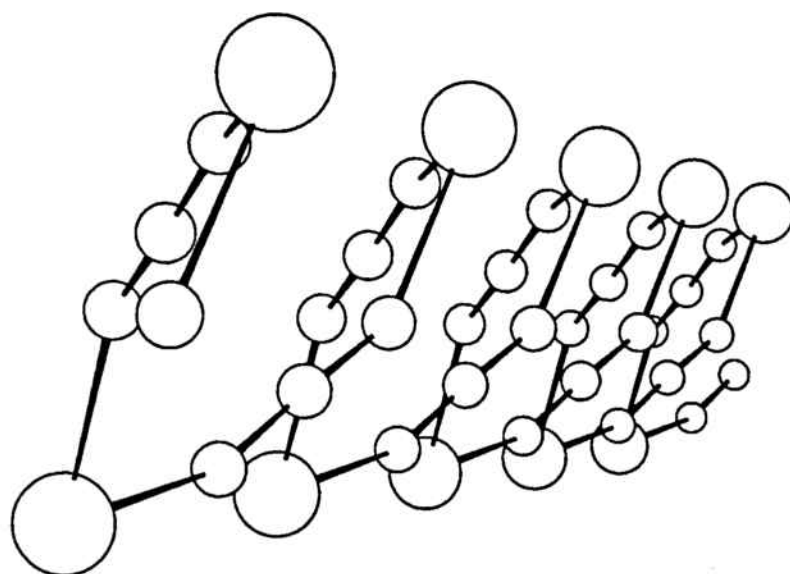
Cada átomo de Ni(II) está situado en un entorno octaédrico. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno de la tetraamina (333-tet) y a dos puentes aziduro mediante sus nitrógenos extremos en una disposición cis. Esta disposición deja la tetraamina en una posición plegada (figura III.31 A)

El entorno del átomo de níquel en el complejo cadena cis $[(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(333\text{-tet})]]_n \cdot (\text{PF}_6)_n$ se caracteriza por tres distancias Ni-N(4), Ni-N(5) y Ni-N(6) muy similares (2.136(11), 2.112(10) y 2.143(10) Å respectivamente), mientras que el cuarto átomo de nitrógeno, N(7), está separado del átomo de Ni(II) por 2.091(10) Å. Las dos distancias Ni-N(1) y Ni-N(3) son, respectivamente, de 2.164(13) y 2.102(11) Å.

En esta estructura se registra un hecho significativo: el elevado valor de los dos ángulos de coordinación del puente aziduro con el átomo de níquel Ni-N(1)-N(2) y Ni-N(3)-N(2)' de 151.8(11)° y de 151.3(12)° respectivamente. El ángulo de torsión Ni-N(1)-N(3)-Ni' es de 37.2°. En consecuencia, al extender esta torsión a lo largo de la cadena se obtiene el esqueleto helicoidal níquel-aziduro de la figura III.31 B.



A



B

Figura III.31 A) Vista axial de una del complejo (7). En el octaedro de coordinación del átomo de níquel, los ligandos (333-tet) y (N_3^-) se sitúan en disposición (cis).
 B) Esqueleto níquel-aziduro helicoidal del mismo complejo.

III.1.7.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura desde temperatura ambiente hasta 4K del complejo cadena cis $[(\mu-N_3)\{Ni(333-tet)\}]_n(PF_6)_n$. La curva de χ_M frente a la temperatura se muestra en la figura III.32.

A temperatura ambiente se registró un valor de susceptibilidad molar χ_M igual a $4.01 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. El valor de la susceptibilidad magnética aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta $T = 39 \text{ K}$, en la que se registra un máximo ($1.29 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Este máximo indica un comportamiento antiferromagnético débil del compuesto.

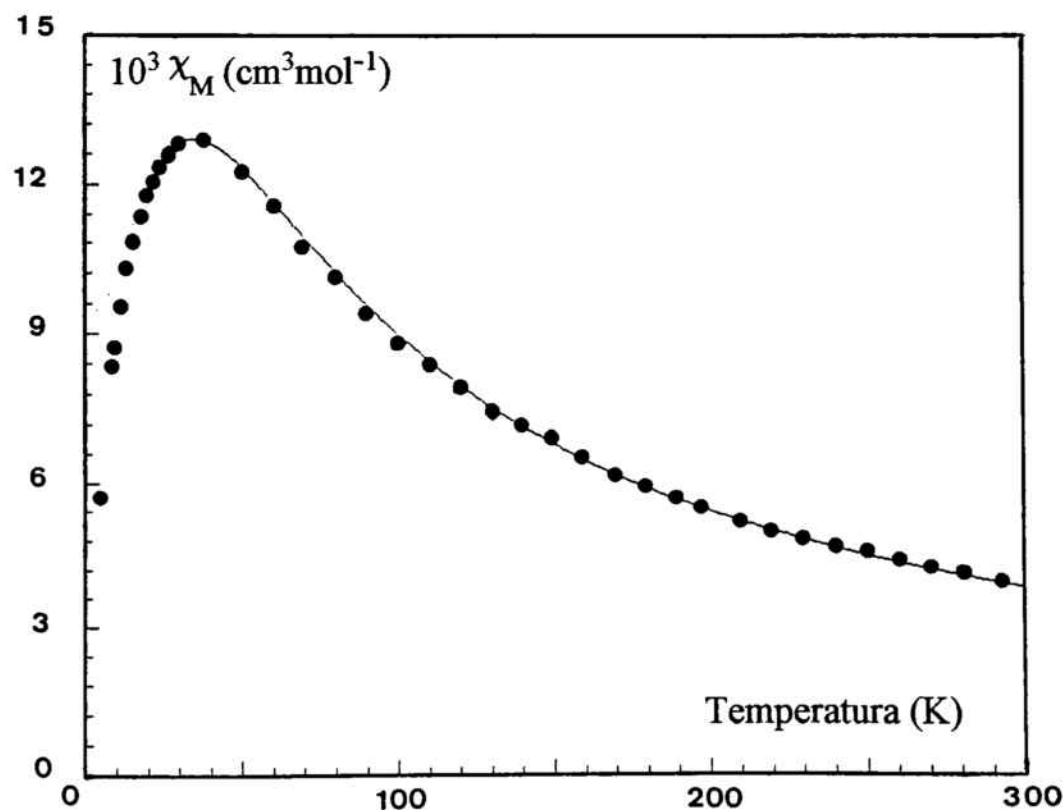


Figura III.32 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (7).
(●) exp. y (-) calc.

Los valores experimentales han sido ajustados mediante la ecuación de Weng hasta 30 K. El mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -18.5 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.29 \quad R = 1.41 \times 10^{-4}$$

III.1.8 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n (\text{ClO}_4)_n$ (8).

III.1.8.1 Estudio estructural.

La estructura consiste en cadenas $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]^n+$ dirigidas según el eje cristalográfico [001] y separadas por aniones perclorato, tal como se muestra en la figura III.33. En esta estructura se observa la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones perclorato.

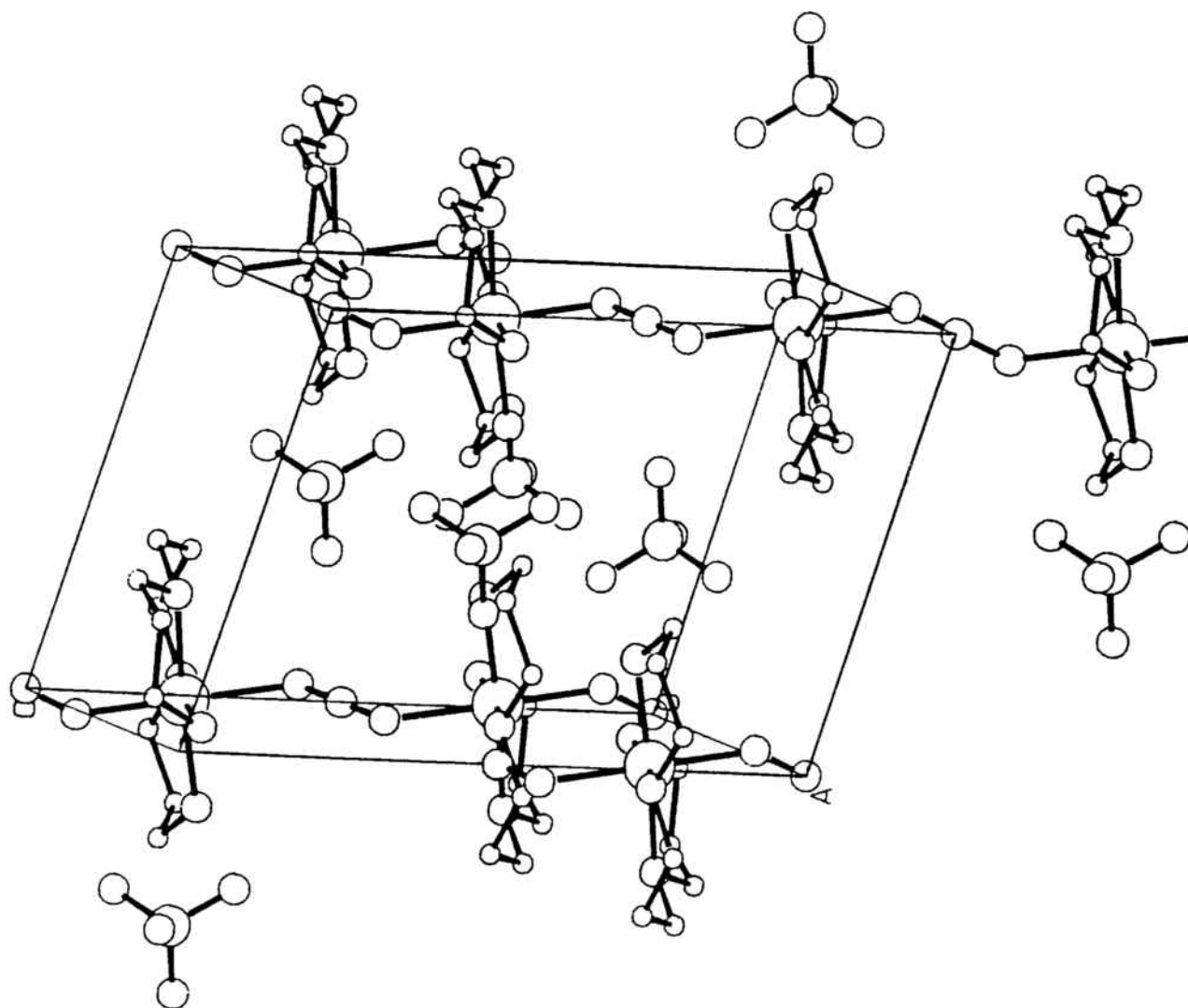


Figura III.33 Celda elemental del complejo (8).

En esta estructura debe destacarse un hecho cristalográfico muy significativo: la presencia de un único centro de inversión sobre el átomo central del grupo aziduro puente, hecho que da lugar a una cadena alternada (dos entornos de coordinación diferentes Ni-aziduro (figura III.34)).

Cada átomo de Ni(II) se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro nitrógenos de la amina tetradentada en un plano y a dos nitrógenos extremos de los grupos puente aziduro en una disposición trans. En la figura III.35 se da una vista en perspectiva de la estructura de la cadena junto a la numeración empleada para diferenciar los átomos. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen en las Tablas XVII y XVIII.

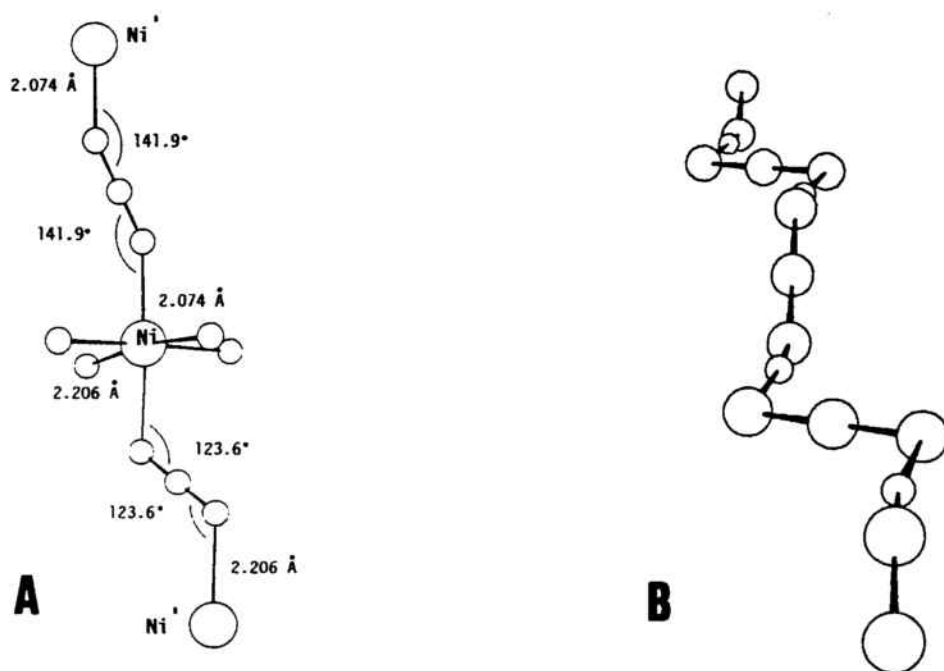


Figura III.34 A) Vista lateral de un fragmento del complejo (8) mostrando las distancias y ángulos de enlace. Para una mejor claridad solamente está representado el esqueleto níquel-aziduro.
 B) Vista axial del mismo fragmento mostrando la torsión entre dos grupos aziduro vecinos. El tamaño del átomo de níquel se ha reducido.

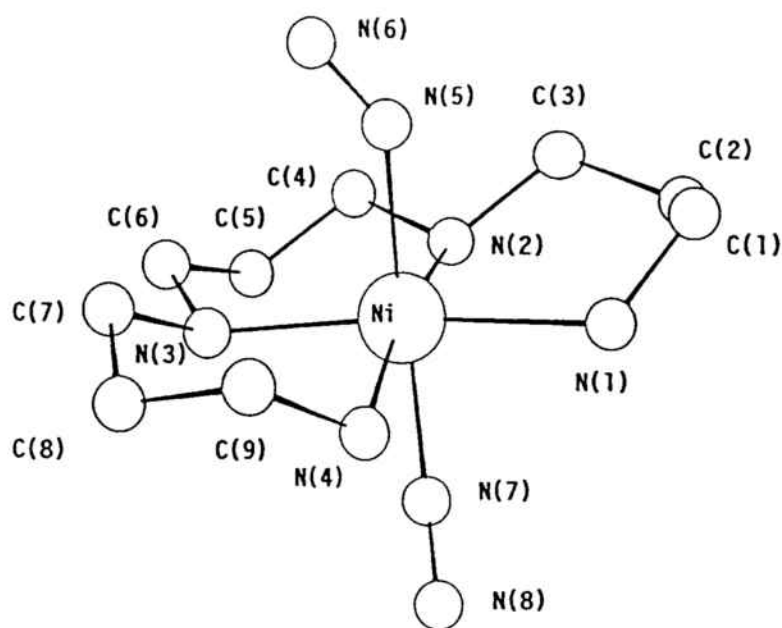


Figura III.35 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (8).

Tabla XVII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (8).

N(1)-Ni	2.117(3)	N(2)-Ni	2.152(3)
N(3)-Ni	2.150(3)	N(4)-Ni	2.121(3)
N(5)-Ni	2.077(3)	N(7)-Ni	2.204(3)
N(5)-N(6)	1.143(3)	N(8)-N(7)	1.155(3)
Ni-Ni'	6.003)	Ni'-Ni''	6.128(1)

Tabla XVIII Angulos de enlace ($^{\circ}$) más relevantes en el complejo (8).

N(2)-Ni-N(1)	89.2(1)	N(3)-Ni-N(1)	172.3(1)
N(3)-Ni-N(2)	97.1(1)	N(4)-Ni-N(1)	86.6(1)
N(4)-Ni-N(2)	170.8(1)	N(4)-Ni-N(3)	86.5(1)
N(5)-Ni-N(1)	89.9(1)	N(5)-Ni-N(2)	92.8(2)
N(5)-Ni-N(3)	94.2(1)	N(5)-Ni-N(4)	95.4(2)
N(7)-Ni-N(1)	88.9(1)	N(7)-Ni-N(2)	81.3(1)
N(7)-Ni-N(3)	87.7(1)	N(7)-Ni-N(4)	90.4(1)
N(7)-Ni-N(5)	174.0(1)	N(6)-N(5)-Ni	142.4(3)
N(8)-N(7)-Ni	123.6(2)	N(5)-N(6)-N(5)'	180.0
N(7)-N(8)-N(7)'	180.0		

Los átomos de nitrógeno de la amina (333-tet) se sitúan en un plano (la desviación máxima fuera del plano se registra para el átomo N(4) y es de 0.047 \AA). El átomo de níquel se encuentra también en el mismo plano (su desviación es de 0.112 \AA).

El entorno del átomo de níquel en la cadena alternada $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(333\text{-tet})\}]_n \cdot (\text{ClO}_4)_n$ se caracteriza por cuatro distancias Ni-N(333-tet), siendo dos de ellas cortas: Ni-N(1) igual a $2.117(3) \text{ \AA}$ y Ni-N(4) igual a $2.121(3) \text{ \AA}$, y las otras dos Ni-N(2) y Ni-N(3) más largas, de $2.152(3)$ y $2.150(3) \text{ \AA}$, respectivamente. Las distancias de coordinación Ni-N(aziduro) son fuertemente asimétricas, siendo de $2.077(3) \text{ \AA}$ en el caso Ni-N(5) y de $2.204(3) \text{ \AA}$ en el caso Ni-N(7).

Por otra parte, se registra una fuerte asimetría en los parámetros de enlace del puente aziduro: los dos ángulos de coordinación Ni-N(5)-N(6) y Ni-N(7)-N(8) son de $142.4(3)^{\circ}$ y $123.6(2)^{\circ}$ respectivamente, correspondiendo el ángulo mayor a la distancia Ni-N(aziduro) más corta. El ángulo de torsión Ni-aziduro-Ni es de 0° como consecuencia de que cada fragmento de cinco átomos Ni-N₃-Ni es coplanar. El ángulo de torsión entre dos grupos aziduro vecinos

es de 93.4°, tal como se muestra en la figura III.34.B

III.1.8.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura desde temperatura ambiente hasta 4 K para el complejo cadena alternada $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(333\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$. La curva de χ_M frente a la temperatura se muestra en la figura III.36.

A temperatura ambiente se registró un valor de χ_M igual a $3.31 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Este valor aumenta a medida que se sigue el enfriamiento del complejo hasta 115 K donde registra un máximo ($4.40 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$). La elevada temperatura a la que se registra el máximo indica claramente un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de níquel(II) a través del puente N_3^- . La curva del producto $\chi_M T$ frente la temperatura decrece continuamente para alcanzar el valor cero a temperaturas muy bajas.

Se ha realizado un ajuste de los valores experimentales obtenidos mediante la ecuación de Weng hasta 100 K. El mejor ajuste de estos datos proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -62.1 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.45 \quad R = 9.01 \times 10^{-4}$$

Hemos visto que, en este complejo, se observa una alternancia estructural debida a un centro de inversión sobre el átomo de nitrógeno central del grupo aziduro. Este hecho cristalográfico deberá dar lugar a una alternancia en la interacción entre los centros magnéticos, lo que significa tener en cuenta dos interacciones diferentes: una interacción J entre S_{2i-1} y S_{2i} , y otra J' entre S_{2i} y S_{2i+1} , tal como hemos visto en el momento de desarrollar la ecuación de Borrás.

Un ajuste mediante dicha ecuación hasta bajas temperaturas proporciona los valores de J , J' y g siguientes:

$$J = -80.7 \text{ cm}^{-1} \qquad J' = -37.4 \text{ cm}^{-1} (\alpha = 0.46) \qquad g = 2.45$$
$$R = 9.5 \times 10^{-5}$$

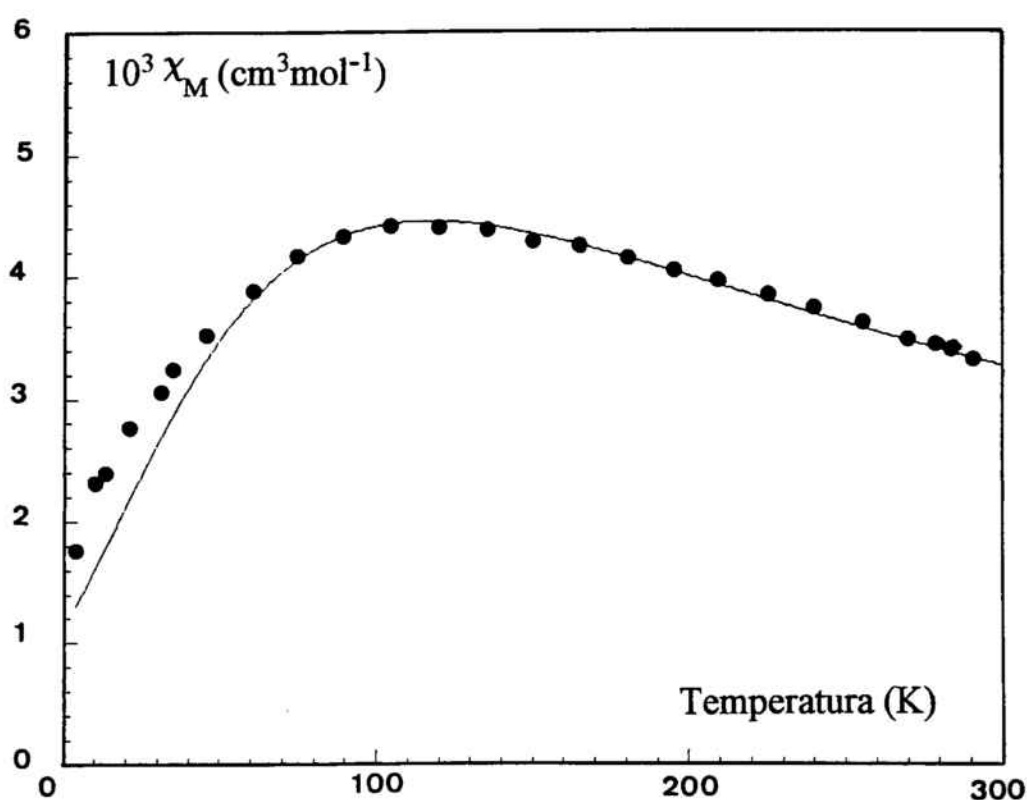


Figura III.36 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (8).
(●) exp. y (-) calculado a partir de un ajuste con la ecuación de Borrás.

III.2 Correlaciones magneto-estructurales en compuestos monodimensionales de Níquel(II) con puente aziduro (1,3).

Al adoptar un esqueleto estructural similar (octaedro elongado en la dirección de la cadena), los sistemas monodimensionales de níquel(II) presentados anteriormente permiten abordar en buenas condiciones una correlación magneto-estructural. El estudio magnético realizado sobre estos sistemas muestra que en todos ellos existe un acoplamiento de tipo anti-ferromagnético, pero con una variación muy importante en cuanto al valor de la constante del acoplamiento J , oscilando entre -18.5 y -97.8 cm^{-1} . Esto lleva a examinar muy de cerca los parámetros estructurales de cada complejo, especialmente los relacionados con el enlace entre el níquel(II) y el puente aziduro, dado que si existe una vía de superintercambio entre dos átomos de Ni(II) vecinos, ésta debe ser necesariamente a través del puente aziduro.

Efectivamente, se observan variaciones en los siguientes parámetros que probablemente son responsables de las diferentes intensidades observadas en cuanto a acoplamiento magnético:

1) Las distancias d_1 y d_2 entre el átomo de Ni(II) y el átomo extremo del aziduro (Ni-N y Ni-N') presentan ligeras diferencias.

2) Los ángulos de coordinación Ni-N₁-N₂ (θ_1) y entre Ni-N₁'-N₂' (θ_2), varían fuertemente (entre 116° y 152°).

3) El ángulo de torsión τ entre dos átomos de Ni(II) a través del grupo aziduro varía apreciablemente (entre 0 y 37.6°).

En la Tabla XIX se dan los distintos valores de los parámetros d_1 , d_2 , θ_1 , θ_2 , y τ para cada complejo aislado, acompañado del valor del parámetro de acoplamiento magnético J registrado (J ha sido calculada a partir del Hamiltoniano $H = -J \sum S_i S_{i+1}$).

Tabla XIX Parámetros estructurales y magnéticos de la serie de complejos monodimensionales de níquel(II) sintetizados con acoplamiento antiferromagnético.

Compuesto	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\tau(^{\circ})$	$J(\text{cm}^{-1})$
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{232-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (1)	2.156	2.151	134.6	124.1	37.6	-26.9
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (2)	2.129	2.181	135.8	119.8	10.7	-62.7
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n(\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$ (3)	2.165	2.172	140.7	128.2	13.1	-39.2
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (4 A)	2.170	2.185	130.6	128.5	29.5	-44.1
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (4 B)	2.170	2.170	131.4	131.4	33.8	-39.8
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (5)	2.167	2.167	135.6	135.6	35.1	-20.7
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]-1,3\text{-dieneN}_4)\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (6)	2.167	2.169	115.7	116.8	8.7	-97.8
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (7)	2.102	2.164	151.3	151.8	37.2	-18.5
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (8A)	2.204	2.204	123.6	123.6	0.0	-80.7
$[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (8B)	2.077	2.077	142.4	142.4	0.0	-37.4

Es oportuno recordar que la magnitud del acoplamiento magnético, parametrizada por la constante de acoplamiento J , es la suma de dos contribuciones: una antiferromagnética J_{AF} y otra ferromagnética J_F . En general, el valor de J_{AF} supera el valor de J_F salvo cuando existen condiciones estructurales que hacen que J_{AF} tienda a 0 (Ver Cap. II.1).

Por eso es lógico suponer que el valor final de J dependerá siempre del valor de J_{AF} , el cual viene determinado por el valor de la integral de solapamiento S entre los orbitales magnéticos ϕ_1 y ϕ_2 o, de otra manera, dependerá del equilibrio entre las zonas positivas y negativas de dicho solapamiento. Cuanto mayor sea el solapamiento entre los orbitales magnéticos mayor será el salto energético entre el orbital molecular antienlazante y el orbital enlazante correspondiente.

Apoyándose en esto, se ha intentado interpretar semi-cuantitativamente el fenómeno magnético observado en los compuestos aislados en este trabajo.

Para el cálculo de los niveles de energía de los orbitales moleculares se ha utilizado el programa CACAO de los Profesores Mealli y Proserpio,¹² el cual se basa en el método extended Hückel. El cálculo ha sido realizado sobre el fragmento dímero trans $[(N_3)(NH_3)_4-Ni-N_3-Ni-(NH_3)_4(N_3)]$, presentado en la figura III.37, como modelo idealizado de estos compuestos.

Este modelo, asume las siguientes aproximaciones:

1) Las distancias Ni-N(aziduro) y Ni-N(amina) se han tomado constantes e iguales a un valor medio de 2.10 Å, salvo en el caso donde se ha recurrido al cálculo de las energías variando las distancias $d_{1,2} = Ni-N_{\text{aziduro}}$. Esta aproximación se basa en que las distancias experimentales observadas oscilan alrededor de este valor.

2) Los grupos aziduro se consideran simétricos: las distancias N-N utilizadas en el cálculo son de 1.17 Å.

3) Se ha substituido cada nitrógeno del ligando tetraaminado por el nitrógeno de una molécula de amoníaco (NH_3), dado que la influencia electrónica de los diferentes ligandos en el cálculo de las energías puede suponerse despreciable.

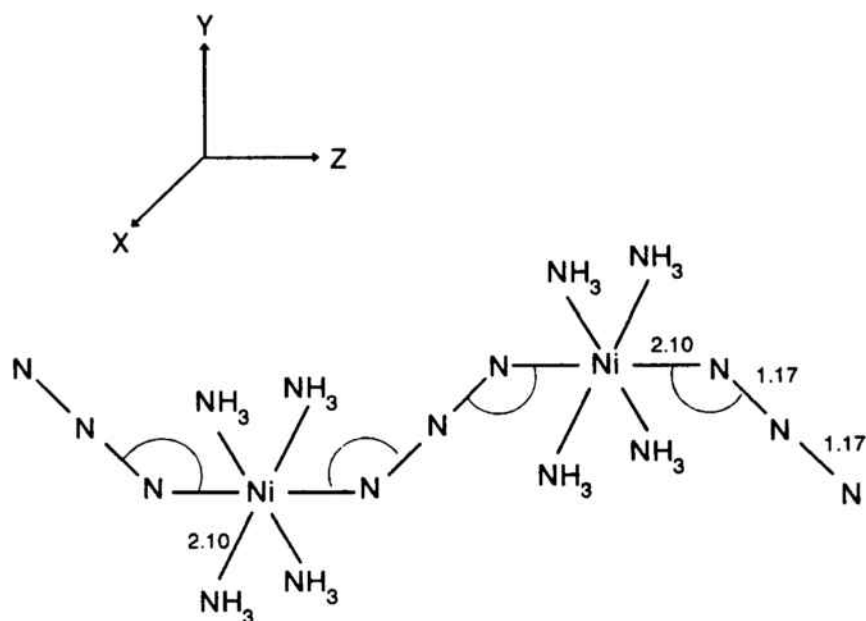


Figura III.37 Esquema del fragmento que idealiza los complejos sintetizados de tipo $\text{trans} [(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(\text{L})]_n(\text{X})_m(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Se han efectuado varios cálculos variando cada vez uno de los parámetros presuntamente responsables de la variación del acoplamiento y manteniendo los demás parámetros fijos.

Así se han variado los ángulos θ_1 y θ_2 simétricamente y antisimétricamente en el intervalo $[90\text{-}180^\circ]$, manteniendo el ángulo de torsión τ fijo a 0° ; después se ha variado el ángulo de torsión entre 0 y 90° manteniendo los ángulos de coordinación fijos a 120° y a 140° ; y, finalmente, se han variado las distancias d_1 y d_2 en el intervalo $[2.05\text{-}2.20 \text{ \AA}]$ manteniendo constante los ángulos θ_1 , θ_2 a 120° , 120° y el ángulo de torsión τ a 0° .

Por otra parte, y debido a que una de las cadenas presentadas es de tipo cis, se ha necesitado diseñar un segundo modelo en el cual se han conservado las mismas aproximaciones anteriores, pero situando los dos grupos aziduro en una posición cis, tal como se muestra en la figura III.38.

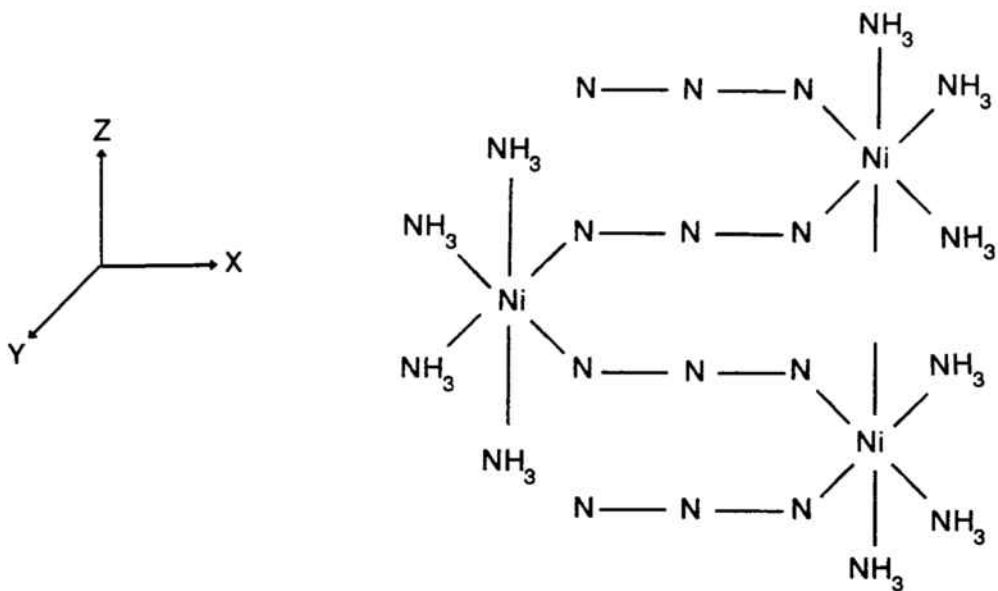


Figura III. 38 Esquema del fragmento que idealiza el complejo $cis\ [(\mu-N_3)\{Ni(333-tet)\}]_n(PF_6)_n$.

Discusión e interpretación.

En el modelo trans [Ni-Ni], se ha observado que los orbitales moleculares $\Phi_{xy(s)}$ y $\Phi_{xy(a)}$ se mantienen degenerados y la diferencia de energía entre ellos es nula (figura III.39). Es un hecho lógico, dado que el puente aziduro se encuentra dirigido en la dirección del eje z y por tanto el solapamiento con los orbitales del ion N_3^- tiene que ser despreciable. Con ello, la componente antiferromagnética J será proporcional solamente al cuadrado de la diferencia entre la energía del orbital molecular $\Phi_{z^2(s)}$ y la energía del orbital molecular $\Phi_{z^2(a)}$. Como consecuencia, se puede escribir, de acuerdo con los resultados de Hoffman y col.¹³ que:

$$\Delta^2 = |E(\Phi_{z^2(s)}) - E(\Phi_{z^2(a)})|^2$$

El orbital molecular $\Phi_{z^2(s)}$ presenta contribuciones de los orbitales del grupo aziduro $\pi_{(s)}$ y $\sigma_{(s)}$, y del orbital z^2 del metal; en cambio el orbital molecular $\Phi_{z^2(a)}$ tiene contribuciones del orbital antienlazante $\pi^*_{(a)}$ y del orbital $\sigma_{(a)}$ del grupo aziduro y de el orbital z^2 del metal.

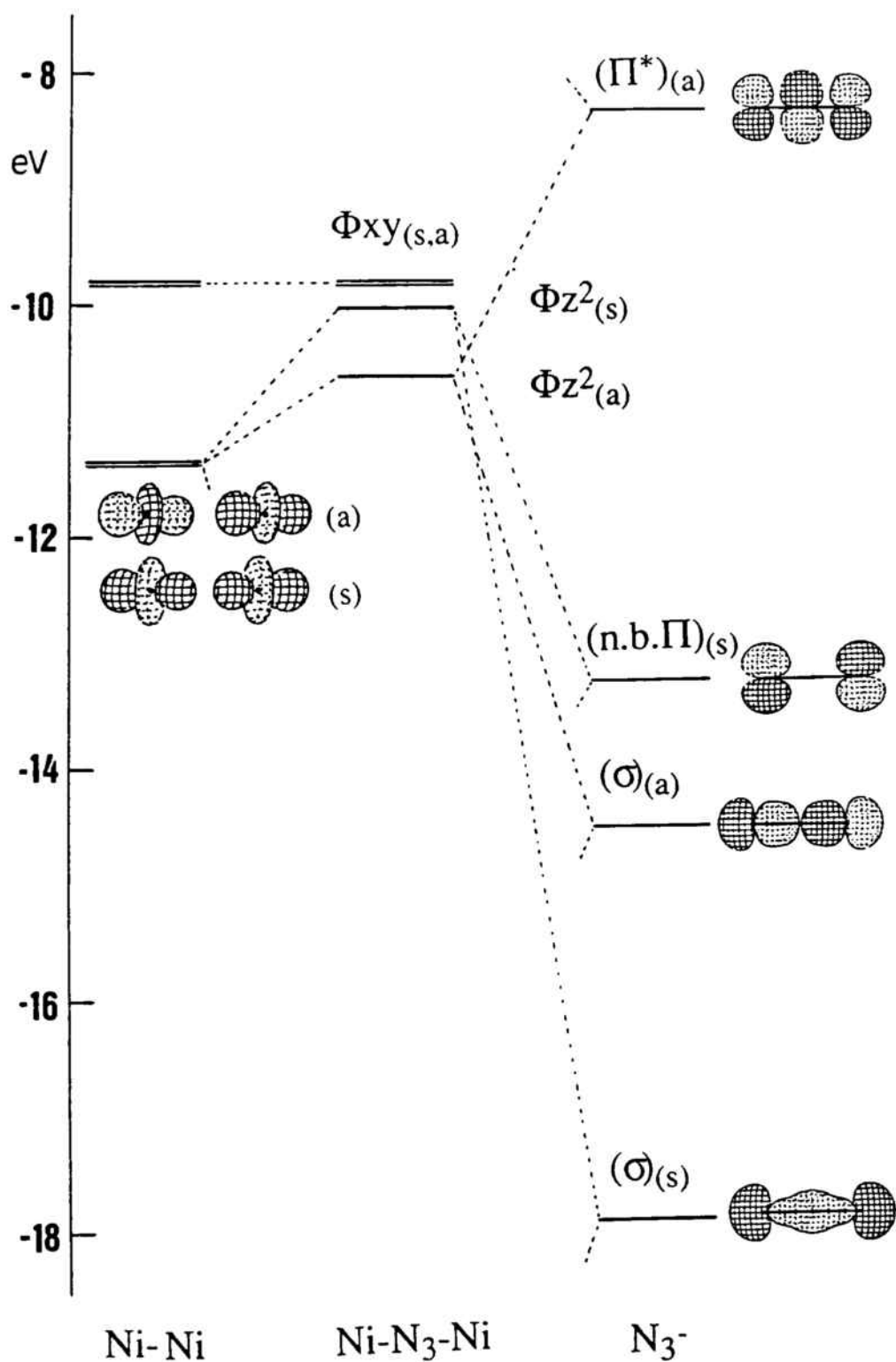


Figura III.39 Diagrama de O.M. para el fragmento $L_5Ni-N_3-NiL_5$ utilizando valores de 120° para el ángulo Ni-N-N y de 0° para el ángulo de torsión. Las contribuciones significativas de los fragmentos aziduro y Ni-Ni se presentan de forma esquemática.

A continuación se puede ver con claridad, en los diagramas de Walsh de la figura III.40, cómo varían los valores de las energías $E(\Phi_{z^2(s)})$ y $E(\Phi_{z^2(a)})$ de los orbitales moleculares $\Phi_{z^2(s)}$ y $\Phi_{z^2(a)}$.

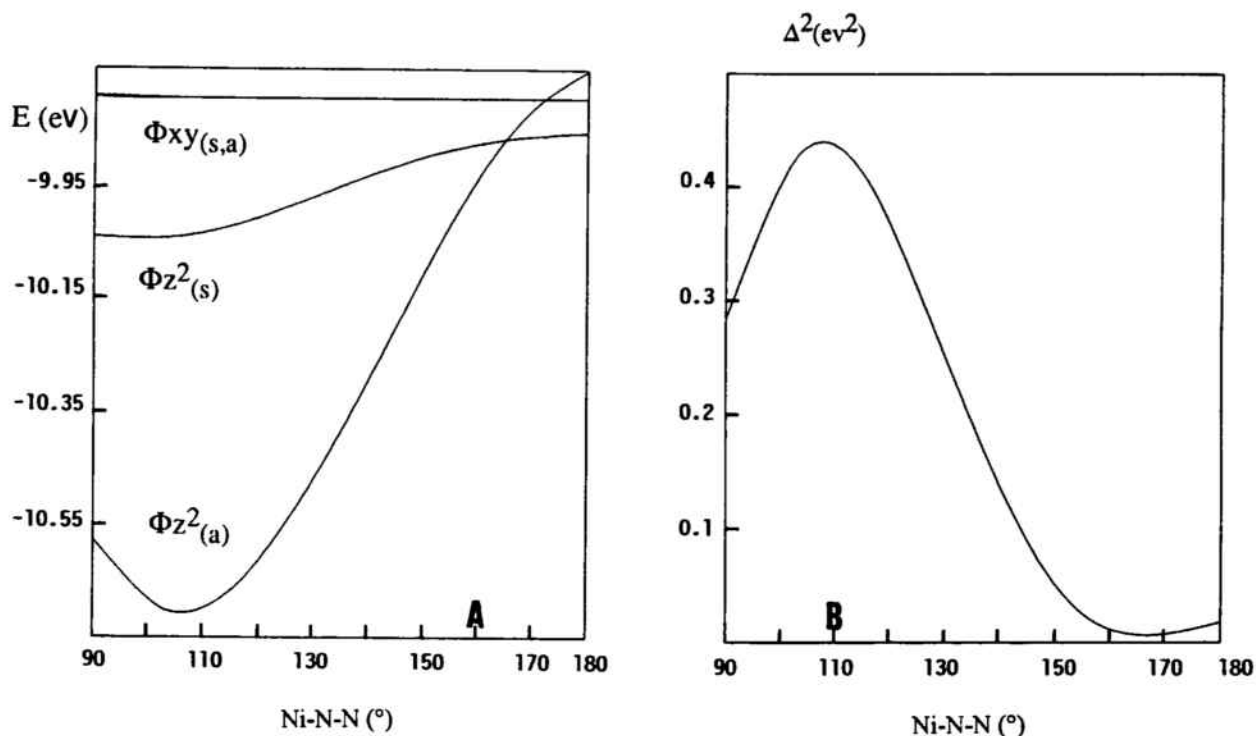
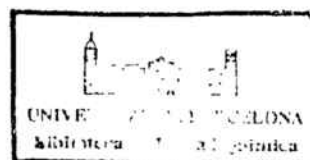


Figura III.40 A) Diagrama de Walsh mostrando cómo varían los valores de las energías de los orbitales moleculares frente al ángulo Ni-N-N entre 90 y 180°. B) Representación gráfica de la variación de Δ^2 frente al ángulo Ni-N-N.

La energía $E(\Phi_{z^2(s)})$ registra un valor casi constante dado que la interacción antienlazante en el orbital $\Phi_{z^2(s)}$ es prácticamente constante; mientras que la energía $E(\Phi_{z^2(a)})$ registra un valor variable, siendo mínimo cuando los ángulos $\theta(\text{Ni-N-N})$ son cercanos a 108°, debido a que la interacción antienlazante es muy diferente según cual sea el el ángulo θ .



Para ilustrar el mecanismo del solapamiento y su origen se han dibujado los dos orbitales moleculares $\Phi_{z^2(a)}$ y $\Phi_{z^2(s)}$, siguiendo sus variaciones frente a los ángulos de coordinación Ni-N-N para un ángulo de torsión Ni-N₃-Ni ($\tau = 0^\circ$). Se han elegido los ángulos θ iguales a 90, 120 y 180° (figura III.41).

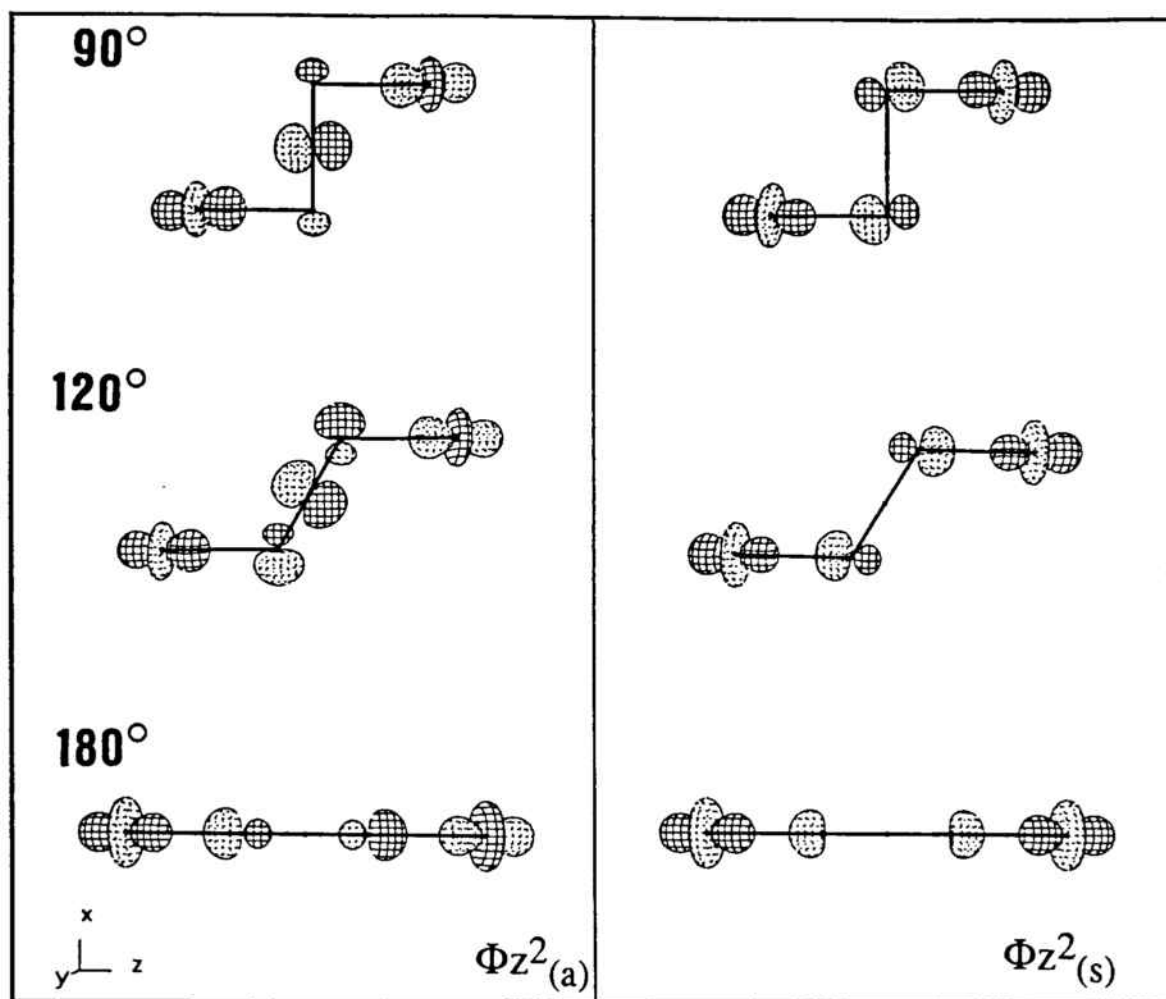


Figura III.41 Representación de los O.M. seleccionados $\Phi_{z^2(s,a)}$ presentando las principales vías de superintercambio.

De esta figura puede extraerse la conclusión de que si los ángulos $\theta_{1,2}$ son cercanos a 90° el solapamiento procede principalmente de sistemas π del grupo aziduro, y de sistemas σ si estos ángulos son cercanos a 180° . En cambio, si los ángulos se limitan entre 120° y 140° , valores que son experimentalmente muy frecuentes, el solapamiento debe ser una mezcla de ambos sistemas ($\sigma + \pi$).

Por otra parte, los resultados de los cálculos de O.M. con el método Extended Hückel cuando se ha variado el ángulo de torsión τ en el intervalo $[0-90^\circ]$ fijando los ángulos $\theta_{1,2}$ a 120° y a 140° muestran que la diferencia entre los dos orbitales moleculares $\Phi_{z^2(s)}$ y $\Phi_{z^2(a)}$ es constante entre 0° y 10° , pero que decrece a medida que el valor del ángulo de torsión τ aumenta (figura III.42), registrando una disminución del 40 % en el valor de Δ^2 cuando el ángulo τ pasa de ser 0° a ser 50° y alcanza el valor 0 cuando τ se acerca a 90° .

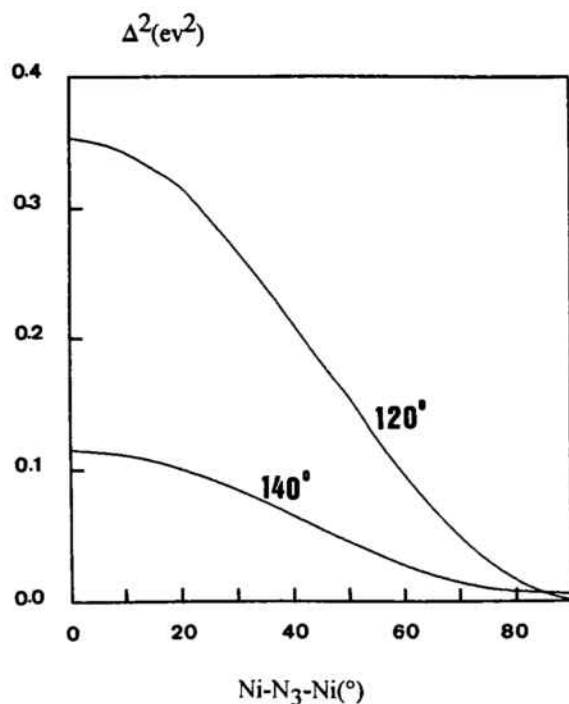


Figura III.42 Representación gráfica de la variación de Δ^2 frente al ángulo de torsión $\text{Ni-N}_3\text{-Ni}$ entre 0 y 90° en el fragmento $\text{L}_5\text{Ni-N}_3\text{-NiL}_5$. El ángulo Ni-N-N se fija a 120 y 140° .

Finalmente se registran valores elevados de Δ^2 cuando las distancias $d_{1,2}$ son cortas. La variación del acoplamiento magnético frente las distancias d_1 y d_2 es parecida a la que se observa cuando se varía el ángulo de torsión Ni-N₃-Ni. Así la variación de $d_{1,2}$ entre 2.09 y 2.21 Å, por ejemplo, reduce el valor de Δ^2 en un 35 % aproximadamente.

Tal como se ha comentado en el apartado III.2, el estudio de la cadena Cis requiere un modelo diferente. En este caso, la componente antiferromagnética J es proporcional a la suma del cuadrado de la diferencia entre la energía del orbital molecular $\Phi_{z^2(s)}$ y la energía del orbital molecular $\Phi_{z^2(a)}$ con el cuadrado de la diferencia entre la energía del orbital $\Phi_{xy(s)}$ y la energía del orbital $\Phi_{xy(a)}$:

$$J \propto \Delta^2 = |E(\Phi_{z^2(s)}) - E(\Phi_{z^2(a)})|^2 + |E(\Phi_{xy(s)}) - E(\Phi_{xy(a)})|^2$$

En este caso se ha registrado un comportamiento antiferromagnético similar al caso anterior, aunque con valores más débiles. Este resultado se muestra en la gráfica de la de la figura III.43.

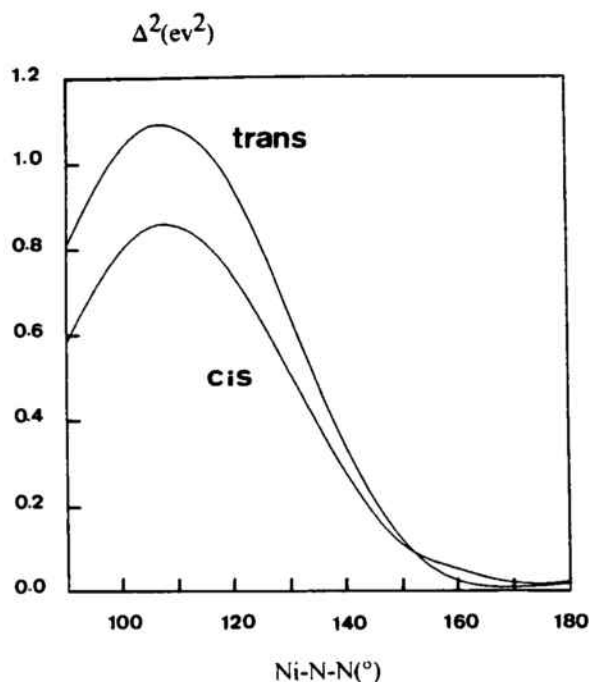


Figura III.43 Representación gráfica de la variación de Δ^2 frente al ángulo Ni-N-N para los fragmentos trans y cis.

Por otra parte, se ha calculado el valor de la alternancia α ($=J/J'$) que caracteriza la cadena alternada trans $[(\mu-N_3)\{Ni(333-tet)\}]_n(ClO_4)_n$, mediante el método de calculos extendido Hückel basándose en la idea de que esta cadena es una sucesión de dos fragmentos A y B distintos. Un cálculo de las diferencias energéticas de estos fragmentos por separado conduce al valor α (α sería su relación), siendo muy similar al determinado mediante la ecuación de Borrás.

Para cada fragmento se han fijado los valores reales de las distancias $d_{1,2}$, los ángulos de coordinación $\theta_{1,2}$ y el ángulo de torsión τ . En la Tabla XX vienen listados estos valores, los resultados de las diferencias energéticas calculadas y el valor de la alternancia α .

Tabla XX Parámetros estructurales y magnéticos de los fragmentos (A) y (B) del complejo $[\mu-(N_3)\{Ni(333-tet)\}]_n(ClO_4)_n$

	$d_1 = d_2(\text{Å})$	$\theta_1 = \theta_2(^{\circ})$	$\tau(^{\circ})$	Δ^2	$J(\text{cm}^{-1})$
Fragmento (A)	2.206	123.6	0.0	0.219	-80.7
Fragmento (B)	2.074	141.9	0.0	0.113	-37.4
α				0.52	0.46

En la figura III.44 puede comprobarse la correlación que se establece entre los parámetros estructurales de los complejos aislados de este capítulo y el comportamiento antiferromagnético J .

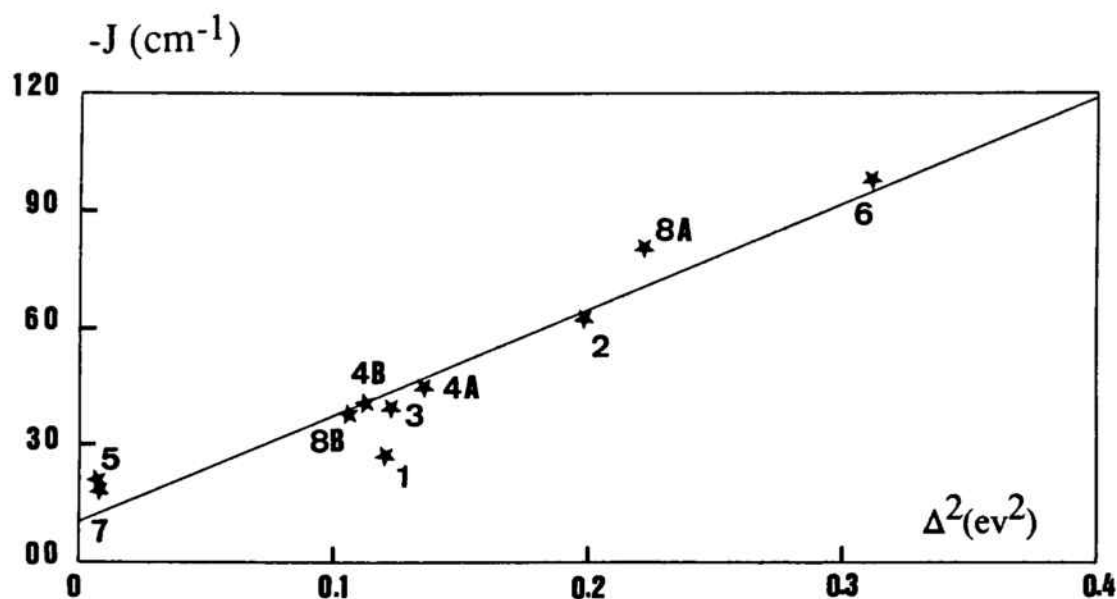


Figura III.44 Representación gráfica de $-J$ frente a Δ^2 .

Conclusión.

Las variaciones de los ángulos $\theta(\text{Ni-N-N})$ y del ángulo de torsión $\tau(\text{Ni-N}_3\text{-Ni})$ son los factores más significativos en el solapamiento. Los demás parámetros son de menor importancia.

Para un ángulo de torsión $\tau = 0$, y para un ángulo $\theta = 108^\circ$ se puede esperar el máximo acoplamiento antiferromagnético; por el contrario, se puede esperar un acoplamiento nulo o bien un acoplamiento ferromagnético, causado por la ortogonalidad accidental de los orbitales magnéticos, si los ángulos de coordinación θ_1 y θ_2 fueran cercanos a 164° (figura III.45).

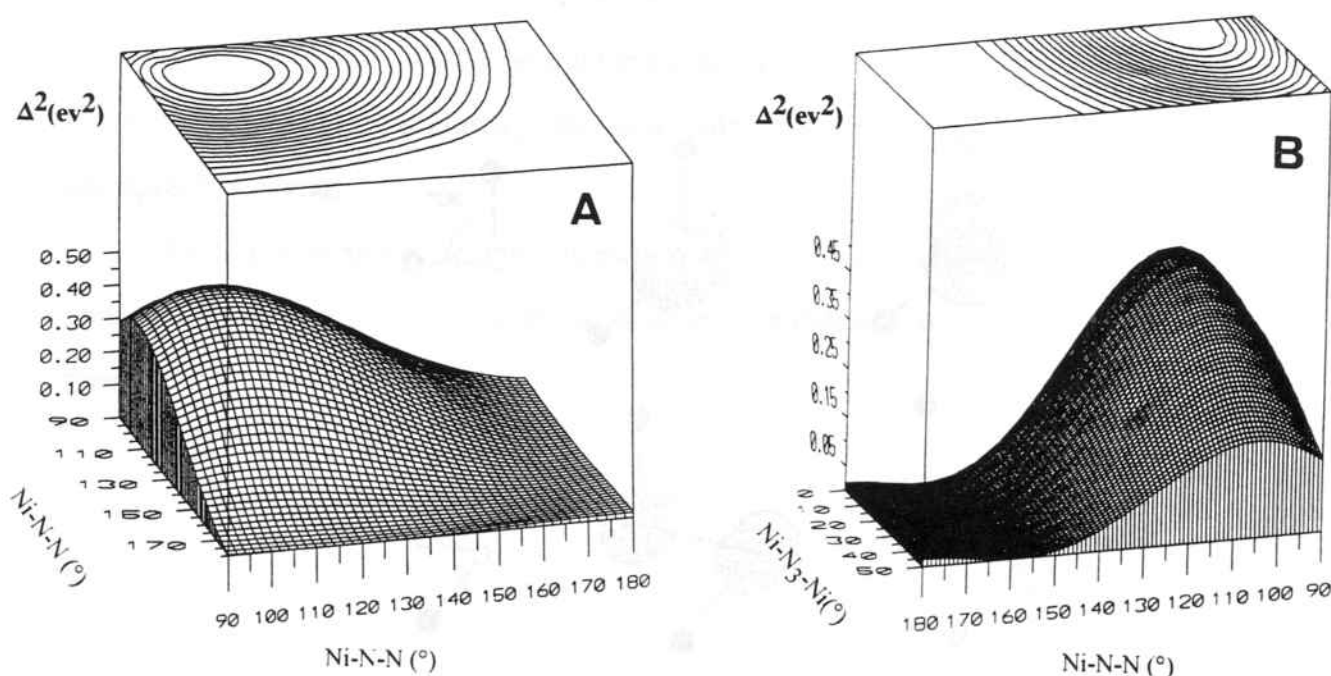


Figura III.45 Mapas tridimensionales representando las variaciones de Δ^2 frente a:
A) los ángulos θ_1 y θ_2 en el fragmento [Ni-Ni].
B) los ángulos $\theta_1 (= \theta_2)$ y τ en el mismo fragmento.

La misma ortogonalidad puede obtenerse si el ángulo de torsión τ es de 90° . Teóricamente se podría llegar a sistemas monodimensionales de Ni(II) con un puente aziduro (1,3) con comportamientos ferromagnéticos, si el ángulo τ fuera del orden de 90° .

Esta constatación es sorprendente, pero puede razonarse a partir de los datos bibliográficos sobre un anillo MX_2M , donde X es un puente monoatómico ¹³: la ortogonalidad accidental se observa para un ángulo M-X-M cercano a 90° (este ángulo puede ser relativamente mayor en función de la contribución del orbital S del átomo X). Como resultado de ello los complejos dinucleares con este ángulo M-X-M presentan un comportamiento ferromagnético.

Es la misma situación que se observaba en el caso del fragmento $[Ni-N_3-Ni]$ de la cadena: los dos átomos de Ni se sitúan en dos planos diferentes formando el uno respecto al otro un ángulo de 90° (figura III.46)

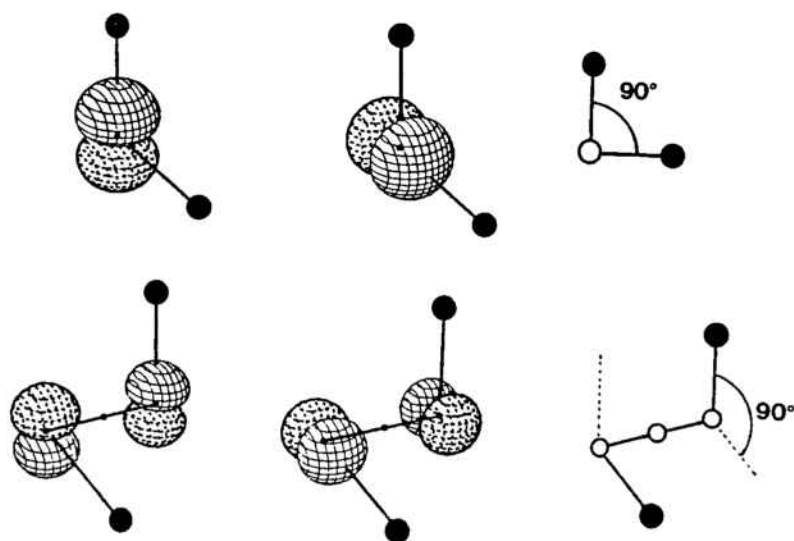


Figura III.46 Representación esquemática de las dos situaciones que conducen a una ortogonalidad accidental para sistemas M-X-M y M-N₃-M (M: Cu, Ni).

III.3 Estudio de sistemas momodimensionales de níquel (II) con el ligando puente cianato (1,3)

El interés de las propiedades magnéticas observadas en los sistemas monodimensionales de Ni(II) con el puente aziduro (1,3) lleva a extender su estudio a otros tipos de sistemas con el ligando pseudohaluro cianato, dado que este ligando actúa de forma similar al ligando aziduro, aunque se observa en la bibliografía que el puente cianato da interacciones magnéticas más débiles que el puente aziduro.

En los ensayos de síntesis se ha seguido la misma estrategia adoptada para el caso del aziduro, pero sólo se ha podido obtener, hasta el momento el complejo monodimensional $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$.

Por otra parte, se ha establecido una correlación magneto-estructural en sistemas monodimensionales de Ni(II) con puente cianato (1,3), basada en un modelo parecido al utilizado en el caso del aziduro, y que ha servido para efectuar una comparación entre los dos tipos de sistemas.

En este apartado se presenta la estructura y el estudio magnético de este complejo, mientras que la síntesis y la caracterización de este complejo se describen en la parte experimental.

III.3.1 Cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (9).

Estudio estructural.

La estructura consiste en cadenas de $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]^{n+}$ dirigidas según el eje cristalográfico [010], y separadas por aniones perclorato tal como se muestra en la figura III.47. En esta estructura debe destacarse la ausencia de cualquier tipo de enlace entre las cadenas mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones perclorato.

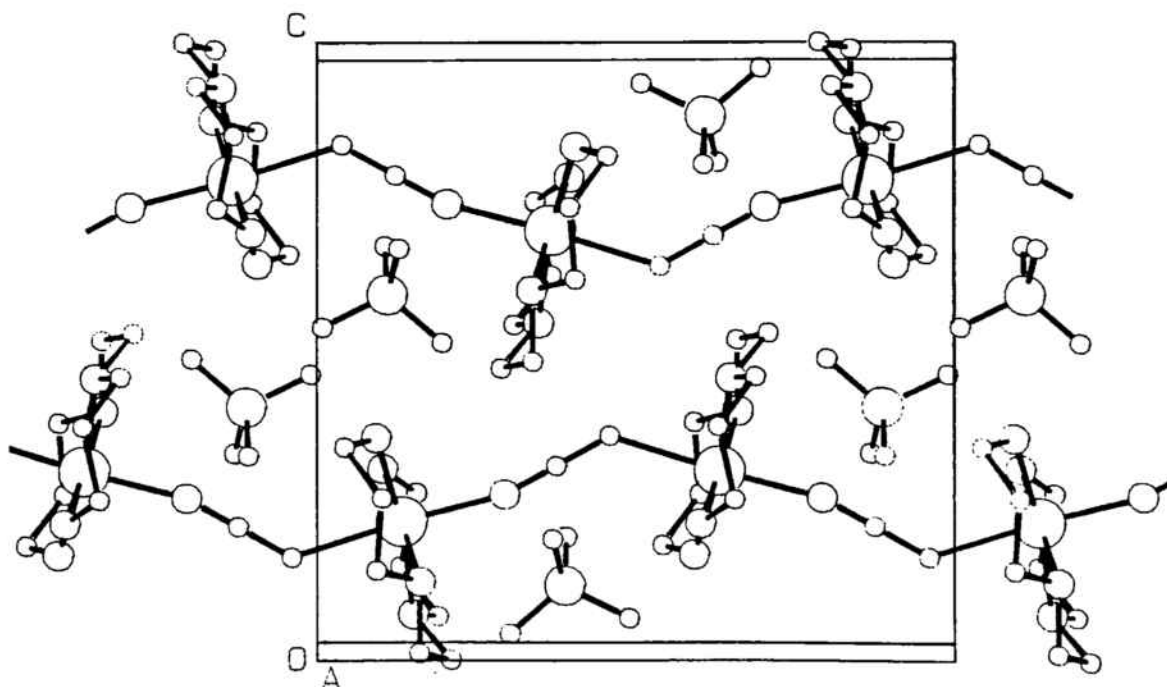


Figura III.47 Celda elemental del complejo (9).

Cada átomo de Ni(II) está situado en un entorno octaédrico distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno de la tetraamina (323-tet) en un plano (la máxima desviación es de -0.089 \AA para el átomo N(4)) y a dos puentes cianato mediante sus átomos extremos (el nitrógeno y el oxígeno) en una disposición trans.

En la figura III.48 se da una visión en perspectiva de un fragmento monomérico de la cadena con la numeración de los átomos referenciada. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen en las Tablas XXI y XXII.

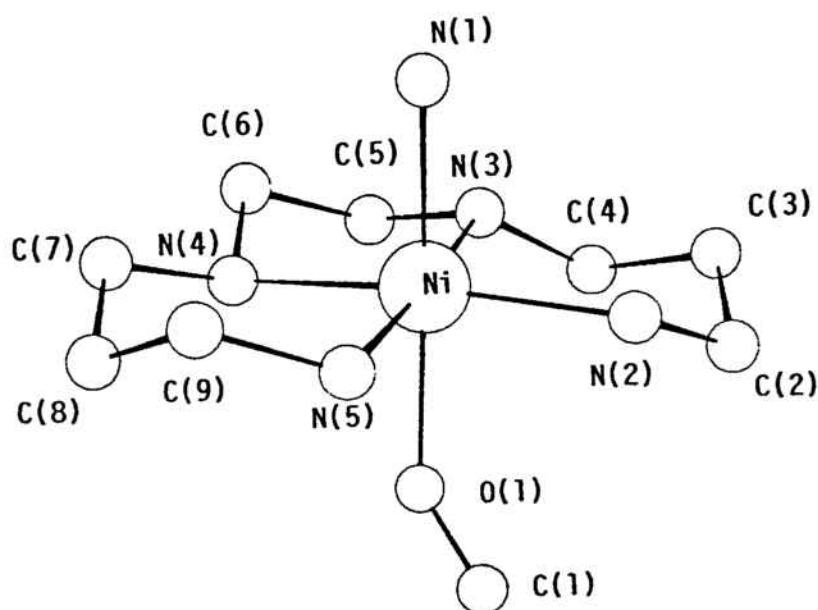


Figura III.48 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (9).

Tabla XXI Distancias de enlace (Å) de la mayor importancia en el complejo (9).

O(1)-Ni	2.258(1)	N(3)-Ni	2.098(2)
N(1)-Ni	2.068(2)	N(4)-Ni	2.099(2)
N(2)-Ni	2.105(2)	N(5)-Ni	2.072(2)
C(1)-O(1)	1.220(2)	C(1)'-N(1)	1.160(3)
Ni-Ni'	6.284		

Tabla XXII Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (9).

O(1)-Ni-N(1)	176.9(1)	N(1)-Ni-N(5)	91.4(1)
O(1)-Ni-N(2)	90.5(1)	N(2)-Ni-N(3)	91.7(1)
O(1)-Ni-N(3)	88.4(1)	N(2)-Ni-N(4)	169.7(1)
O(1)-Ni-N(4)	80.8(1)	N(2)-Ni-N(5)	92.2(1)
O(1)-Ni-N(5)	90.1(1)	N(3)-Ni-N(4)	82.6(1)
N(1)-Ni-N(2)	92.2(1)	N(3)-Ni-N(5)	175.8(1)
N(1)-Ni-N(3)	89.9(1)	N(4)-Ni-N(5)	93.4(1)
N(1)-Ni-N(4)	96.4(1)	C(1)'-N(1)-Ni	163.3(1)
C(1)-O(1)-Ni	132.0(1)	N(1)'-C(1)-O(1)	179.6(2)

El entorno del átomo de níquel en el complejo cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n$ $(\text{ClO}_4)_n$ se caracteriza por tres distancias Ni-N(323-tet) (Ni-N(2), Ni-N(3) y Ni-N(4)) muy parecidas y una distancia, Ni-N(5), corta, con valores de 2.105(2), 2.098(2), 2.099(2) y 2.072(2) Å, respectivamente. Las otras dos distancias Ni-N(1) y Ni-O(1) son muy asimétricas: 2.068(2) y 2.258(1) Å respectivamente; por lo que puede describirse el octaedro de coordinación como axialmente elongado en la dirección de la cadena.

Los dos ángulos de coordinación Ni-N(1)-C(1)' y Ni-O(1)-C(1) son $163.3(3)^\circ$ y $132.0(3)^\circ$ respectivamente. El ángulo de torsión Ni-cianato-Ni es de 22.65° . En consecuencia, el siguiente plano Ni-N(323-tet) se sitúa a un ángulo de 27.8° respecto al primero. (figura III.49).

Por otra parte, el ángulo de torsión entre dos grupos cianato vecinos es de 22.4° . El tercer plano formado por el Ni(II) y los cuatro átomos de nitrógeno del ligando (323-tet) se coloca en paralelo respecto al primero.

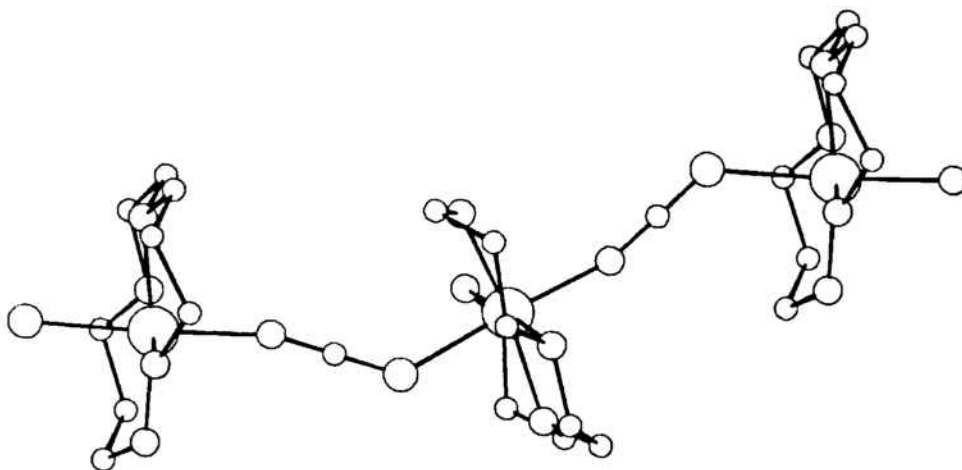


Figura III.49 Vista lateral de una cadena del complejo (9).

Propiedades magnéticas.

Se realizaron las medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura en el rango 290-4 K para el complejo $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$. Estas medidas indican la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los dos átomos de Ni(II) vecinos.

La dependencia del producto $\chi_M T$ frente a la temperatura se muestra en la figura III.50. El valor de este producto registrado a temperatura ambiente es de $1.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Este valor aumenta muy levemente a medida que se disminuye la temperatura hasta $T = 8 \text{ K}$ donde se registra un máximo de $1.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Por debajo de esta temperatura, $\chi_M T$ decrece continuamente como consecuencia de las interacciones intermoleculares y del desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental ($S=2$).

Los valores de J , D y g obtenidos tras un proceso de ajuste de los valores experimentales mediante la ecuación de De Neef hasta 8 K son los siguientes:

$$J = 2.21 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.14 \quad D = -3.8 \quad R = 1.95 \times 10^{-2}$$

Por otra parte, y utilizando la fórmula empírica¹⁴ que relaciona las dos interacciones intra y intermoleculares J y J' :

$$KT_N = Z' \sqrt{|J_{\text{intra}} \times J'_{\text{intre}}|} S^2$$

se ha calculado un valor $Z'J'$ de 1.09 cm^{-1} , donde Z' es el número de las cadenas vecinas más próximas.

Como se ha explicado anteriormente, tanto el efecto Z.F.S. como el efecto $Z'J'$ son dos efectos que se correlacionan entre sí, de manera que se puede hablar de un valor D donde se reflejan mutuamente los dos efectos. Por otra parte, la ecuación de De Neef no da cuenta del efecto $Z'J'$. Con ello se ha optado por otro proceso de ajuste de los datos experimentales del complejo cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$, esta vez sin el parámetro D . Los valores obtenidos son:

$$J = 1.318 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.17 \quad R = 9.68 \times 10^{-2}$$

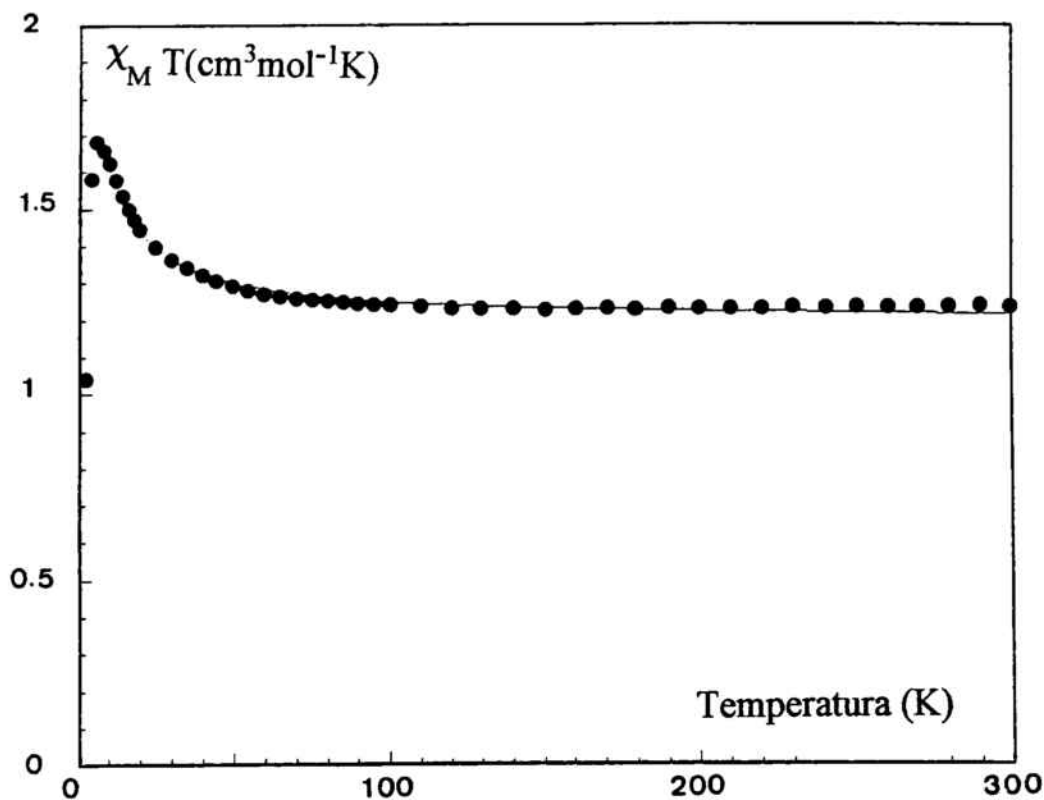


Figura III.50 Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a la temperatura para el complejo (9).
 (●) exp. (-) calc.

Con la intención de ampliar la caracterización magnética del compuesto, se han realizado medidas de magnetización isotérmicas (15 y 2 K) frente al campo magnético. Estas medidas se han llevado a cabo hasta campos de 51.000 Gauss en el servicio de medidas magnéticas de Toulouse CNRS/LCC.

En la figura III.51 se muestra la curva de magnetización por ion magnético ($M/N\mu_B$) frente a H/T . En esta figura se observa que el complejo no está saturado, ni siquiera a 2K ($M/N\mu_B = 1.91$). Este comportamiento indica la anisotropía del ión aislado.

Por otra parte, y mediante un ajuste de los resultados de magnetización a 15 K, se

observó que el complejo sigue la fórmula de Brillouin,¹⁵ mostrando un valor S superior a 1 (1.15) como consecuencia de las interacciones ferromagnéticas dentro de la cadena. El valor de g es de 2.22, un valor aproximado al calculado a partir de la ecuación de de Neef suponiendo $D = 0$.

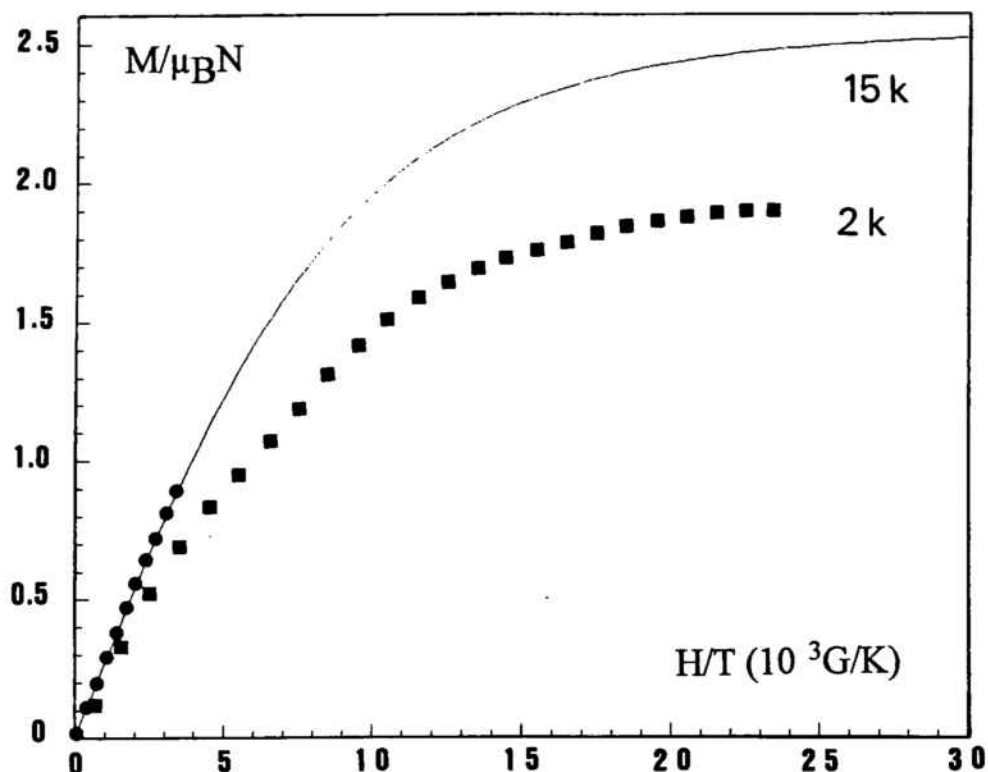


Figura III.51 Representación gráfica de $M/\mu_B N$ a 15 k y a 2 K frente H/T para el complejo (9). La línea continua muestra el mejor ajuste con la fórmula de Brillouin.

A 2 K la curva de $M/N\mu_B$ frente H/T se desvía claramente de la fórmula de Brillouin indicando un efecto que se puede asignar a un orden antiferromagnético intercadenas a larga distancia que se produce a bajas temperaturas.

III.3.2 Correlación magneto-estructural en compuestos monodimensionales de Ni(II) con el puente cianato (1,3)

Una vez se ha establecido la correlación magnetismo estructura en los compuestos monodimensionales de Ni(II) con el puente aziduro (1,3), puede ampliarse la correlación a sistemas con el puente cianato.

Para ello se ha seguido la misma estrategia adoptada en el caso del aziduro para el cálculo de los orbitales moleculares participantes en el intercambio. Sólo se ha cambiado, naturalmente, el ligando puente en el fragmento modelo de la figura III.52. Las distancias O-C y C-N consideradas son de 1.21 y 1.15 Å respectivamente.

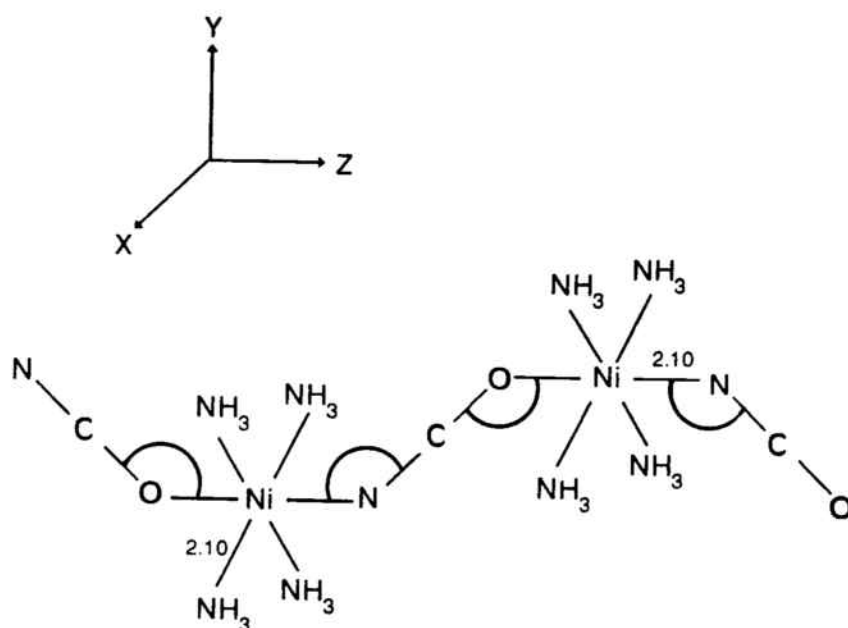


Figura III. 52 Esquema del fragmento que idealiza el complejo (9).

Los resultados son similares a los observados en los sistemas monodimensionales con el puente aziduro en lo que se refiere al aspecto del comportamiento antiferromagnético y a cómo evoluciona frente a los parámetros distancia, ángulo de enlace y ángulo de torsión.

La diferencia está en que los valores de Δ^2 para los mismos parámetros en el caso del ligando puente cianato son menores que en el caso del ligando puente aziduro lo que implicaría una menor intensidad de acoplamiento para el ligando puente cianato.

Este resultado se refleja con claridad en los dibujos de la figura III.53.

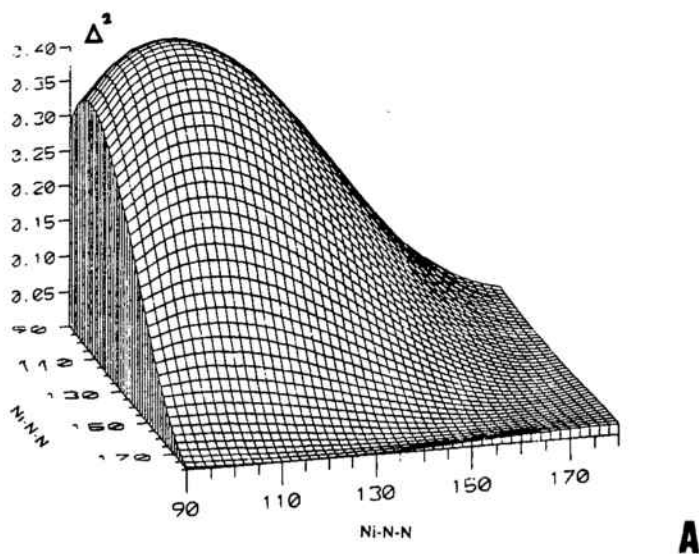
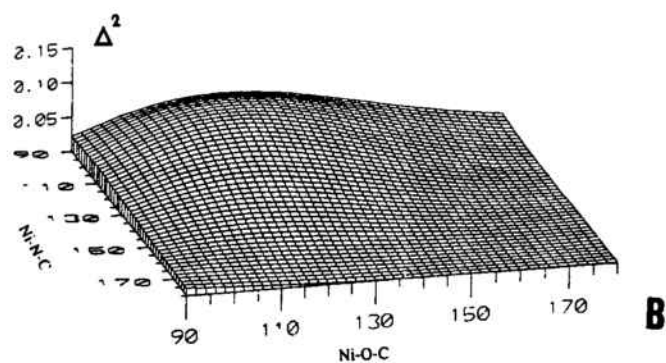


Figura III. 53 Mapas tridimensionales representando las variaciones Δ^2 frente a los ángulos de enlace:
(A) En el caso del ligando aziduro.
(B) En el caso del ligando cianato.

El puente cianato en su estructura presenta dos distancias muy asimétricas (C-O y C-N), lo que provoca distancias y ángulos de enlace con el átomo de Ni(II) mayores que en el caso del aziduro. Esto hace que el solapamiento en el caso del cianato se deba principalmente a los sistemas σ y no de una mezcla de los dos sistemas (σ y π) como se ha comentado en el caso del aziduro.

Por otro lado, el complejo cianato monodimensional sintetizado presenta la sorprendente característica de que manifiesta un comportamiento ferromagnético cuando lo habitual en coordinaciones (1,3) es el antiferromagnetismo.

En la Tabla XXIII se presentan los parámetros estructurales del complejo, junto con los valores de la diferencia energética al cuadrado y del parámetro de intercambio J.

Tabla XXIII Parámetros estructurales importantes y magnéticos para el complejo (9).

Ni-N _{cianato}	Ni-O _{cianato}	Ni-N-C(°)	Ni-O-C(°)	Ni-OCN-Ni(°)	Δ^2	J (cm ⁻¹)
2.068	2.258	163.3	132.0	22.65	0.0061	+2.2

La presencia de acoplamiento ferromagnético puede razonarse según lo expuesto anteriormente: el comportamiento ferromagnético puede manifestarse si el solapamiento S entre los orbitales magnéticos es nulo y los orbitales magnéticos son ortogonales entre sí, lo cual ocurre si el ángulo de coordinación es del orden de 160°.

Este resultado es de gran importancia debido a que es el único caso en el que un modo de coordinación (1,3) da un acoplamiento ferromagnético.

En el presente caso se dan una serie de parámetros estructurales que presentan un efecto aditivo sobre el parámetro J_{AF} : la distancia Ni-O es muy larga (2.258 Å), los ángulos de enlace Ni-O-C y Ni-N-C son muy altos (132.0, 163.3 °) y se presenta una fuerte torsión Ni-OCN-Ni.

En consecuencia, según el modelo planteado y de forma cualitativa, puede justificarse adecuadamente el carácter ferromagnético del compuesto en función de la combinación de los parámetros reseñados que rebajan fuertemente J_{AF} .

Bibliografía del capítulo III

- 1** Endres, H.; Z. anorg. allg. Chem., **1984**, 513, 78. Coronado, E.; Drillon, M.; Fuertes, A.; Beltran, D.; Mosset, A.; Galy, J.; J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 900.
- 2** Soules, R.; Dahan, F.; Laurent, J.-P.; Castan, P.; J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1988**, 587.
- 3** Meyer, A.; Gleizes, A.; Girerd, J.-J.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Inorg. Chem., **1982**, 21, 1729.
- 4** Bkouche-Waksman, I.; L'Haridon, P.; Bull. Soc. Chim. Fr., **1983**, 25, 30.
- 5** Hasegawa, T.; Nishikiori, S.; Iwamoto, T.; Chem. Lett. **1985**, 1659.
- 6** Turpeinen, U.; Ahlgren, M.; Finn. Chem. Lett., **1977**, 75, 274.
- 7** Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; Solans, X.; Inorg. Chem., **1992**, 31, 1726.
- 8** Nakanishi, K.; Solomon, P.H. "Infrared absorption Spectroscopy" 2nd edition, Páginas (14, 8-33, 23, 56).
- 9** Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination compounds" 4th edition, A Wiley-Interscience Publication Wiley J. & Sons (Toronto) P (108, 116, 290).
- 10** Duggan, D.M.; Hendrickson, N., Inorg. Chem. **1973**, 12, 2422.
- 11** Pavkovic, S.F.; Meek, D.M., Inorg. Chem. **1975**, 4, 1091.
- 12** Mealli, C.; Proserpio, M. CACAO program (Computed Aided Composition of Atomic Orbitals). J. Chem. Educ. **1990**, 67, 339.
- 13** Hay, P. J.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R.; J. Am. Chem. Soc. **1975**, 97, 4884.
- 14** a) Renard, J.P.; Regnault, L.P.; Verdaguer, M. Proc. Int. Cong. Magn., **1988** J. Phys. Colloq. **1988**, 49, 1425. b) Ricahrd, P. M. Phys. Rev. **1974**, B 10, 4687.
- 15** Carlin P.L. Magnetochemistry, Spring-Verlag. Berlin **1986**.

CAPITULO IV
COMPLEJOS
DINUCLEARES DE NI(II)

Como se ha reseñado en la Introducción, el objetivo de esta Memoria estaba enfocado a la obtención de complejos monodimensionales de níquel (II) que se forman al mezclar sales de níquel(II), ligandos tetraaminados y ligandos pseudohaluro (N_3^- , OCN^-). Esta misma mezcla puede conducir sin embargo a la formación de complejos de diferente nuclearidad o de diferente estructura. Este fenómeno ha tenido lugar durante nuestro trabajo experimental debido a que los ligandos tetraaminados presentan la particular característica de dar especies plano cuadradas y derivados octaédricos o bien trans o bien cis en función de las condiciones de síntesis o condiciones de cristalización, que no hemos podido controlar.

En este capítulo se presenta el estudio estructural y magnético de una serie de nuevos complejos dinucleares de níquel(II) con los ligandos pseudohaluro N_3^- o OCN^- de fórmula general $(\mu-P)_2[Ni(L)]_2(X)_2$ donde L es un ligando tetraaminado, P es N_3^- o OCN^- y X es ClO_4^- o PF_6^- .

Es particularmente reseñable el compuesto $(\mu-OCN)_2[Ni(dl-cth)]_2(ClO_4)_2$ ya que en la bibliografía se encuentra caracterizado solamente un compuesto con doble puente cianato (1,3).

IV.1 Sistemas dinucleares de níquel(II) con puente doble aziduro.

IV.1.1 Dinuclear antiferromagnético $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (10).

IV.1.1 Estudio estructural.

La celda unidad de este complejo está formada por cuatro unidades dímeras de $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2^{2+}$ separadas por ocho aniones perclorato.

En cada unidad, los átomos de Ni(II) están en un entorno octaédrico distorsionado. Cada Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando (dl-cth) y a dos átomos de nitrógeno de los puentes aziduro en una disposición cis. El ligando aziduro presenta un modo de coordinación (1,3)

En la figura IV.1 se muestra una vista en perspectiva de la unidad dinuclear, junto con la numeración de los átomos empleada. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen listados en las Tablas XXIV y XXV.

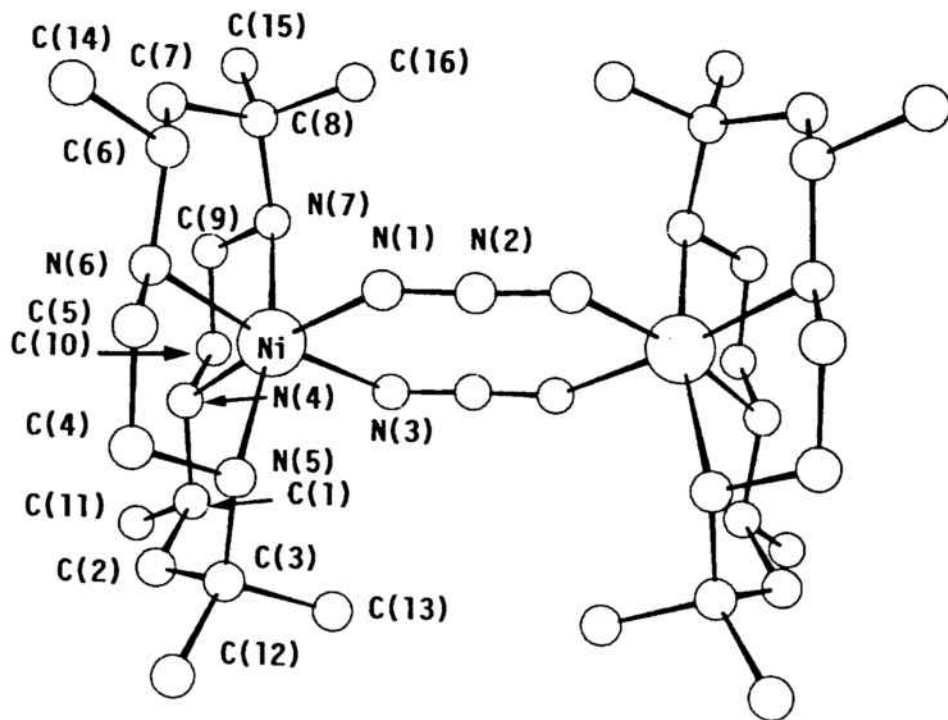


Figura IV.1 Vista en perspectiva de la estructura dinuclear del complejo (10).

Tabla XXIV Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (10).

N(1)-Ni	2.141(4)	N(6)-Ni	2.102(3)
N(3)-Ni	2.098(3)	N(7)-Ni	2.209(4)
N(4)-Ni	2.112(3)	N(2)-N(1)	1.154(5)
N(5)-Ni	2.167(4)	N(3)'-N(2)	1.162(5)
Ni-Ni'	5.36		

Tabla XXV Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (6).

N(3) -Ni-N(1)	87.7(1)	N(6)-Ni-N(4)	99.5(1)
N(4)-Ni-N(1)	173.9(1)	N(6)-Ni-N(5)	84.0(2)
N(4)-Ni-N(3)	87.8(1)	N(7)-Ni-N(1)	101.0(2)
N(5)-Ni-N(1)	87.5(2)	N(7)-Ni-N(3)	86.6(1)
N(5)-Ni-N(3)	101.6(2)	N(7)-Ni-N(4)	82.8(1)
N(5)-Ni-N(4)	89.4(1)	N(7)-Ni-N(5)	168.4(1)
N(6)-Ni-N(1)	85.4(1)	N(7)-Ni-N(6)	88.8(1)
N(6)-Ni-N(3)	170.9(2)	N(2)-N(1)-Ni	141.6(3)
N(3)'-N(2)-N(1)	176.8(3)	N(2)'-N(3) -Ni	127.4(3)

Las longitudes de enlace en el entorno de los átomos de níquel son desiguales: los enlaces al macrociclo presentan dos distancias cortas: Ni-N(6) y Ni-N(4) de 2.102(3) y 2.112(3) Å, respectivamente, y dos largas Ni-N(5), Ni-N(7) de 2.167(4) 2.209(4) Å respectivamente. Las dos distancias Ni-N(aziduro), Ni-N(1) y Ni-N(3) son de 2.098(3) y 2.141(4) Å, respectivamente. El ligando macrociclo (dl-cth) se encuentra plegado en forma cis. Los dos átomos N(4) y N(6) se encuentran en el plano formado por el anillo Ni-(N₃)₂-Ni, donde la máxima desviación es de 0.037 Å para el átomo N(1).

Por otro lado, los átomos del dímero están relacionados por un centro de inversión, siendo la unidad puente $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ Ni casi plana. La coordinación de los dos puentes aziduro es asimétrica: los ángulos de coordinación $\text{Ni}-\text{N}(1)-\text{N}(2)$ y $\text{Ni}-\text{N}(3)-\text{N}(2)'$ son de $141.6(3)$ y $127.4(3)$ Å respectivamente. El ángulo $\text{N}(3)-\text{Ni}-\text{N}(1)$ es de $87.7(1)^\circ$ y la distancia $\text{Ni}-\text{Ni}'$ es de 5.361 Å. El grupo aziduro puente es lineal: el ángulo $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{N}(3)'$ es de $176.8(3)^\circ$. Las distancias $\text{N}(1)-\text{N}(2)$ y $\text{N}(2)-\text{N}(3)'$ son de $1.154(5)$ y 1.162 Å respectivamente.

En el anillo $\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}$ los dos grupos aziduro están en un mismo plano: el ángulo diedro $\text{N}(1)-\text{N}(3)-\text{N}(1)'\text{-N}(3)'$ es nulo, y el ángulo de torsión $\text{Ni}-\text{N}(1)-\text{N}(3)-\text{Ni}'$ es de 7° . En cambio el ángulo Γ entre los dos planos formados por $(\text{N}_3)_2$ y $\text{N}-\text{Ni}-\text{N}$ es de 2.8° , (figura IV.2)

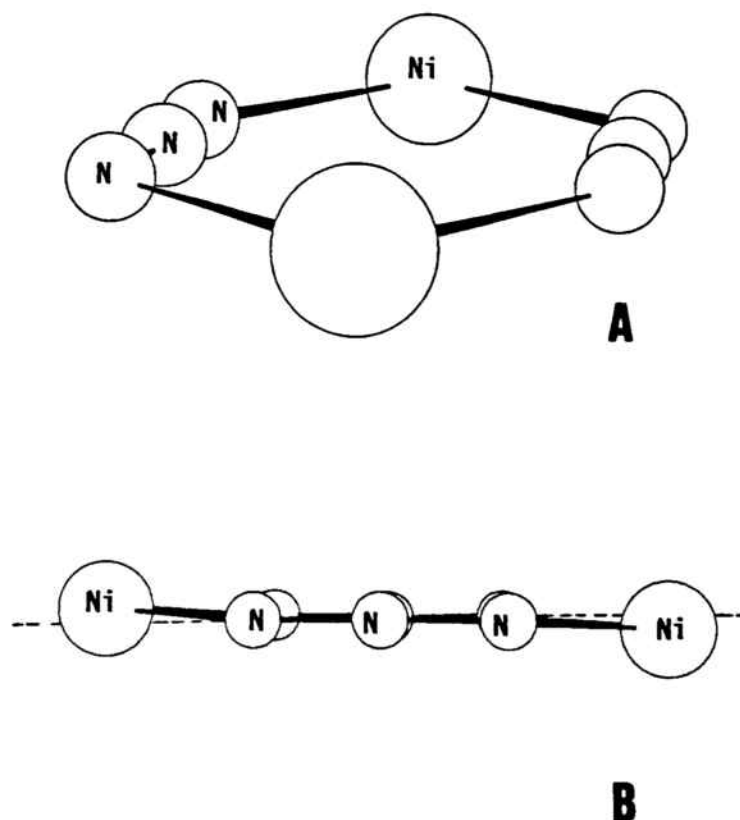


Figura IV.2 Vista axial (A) y lateral (B) del anillo $\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}$ mostrando la unión de los iones $\text{Ni}(\text{II})$ mediante dos puentes aziduro (N_3) en un plano para el complejo (10).

IV.1.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura entre 290 y 4 K para el complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$. La curva de χ_M se muestra en la figura IV.3.

A temperatura ambiente se registró un valor de susceptibilidad molar χ_M igual a $6.29 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Este valor aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta $T = 70 \text{ K}$ donde se observa un máximo ($1.00 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$). Este máximo indica claramente el fuerte acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Ni(II) a través del doble puente aziduro.

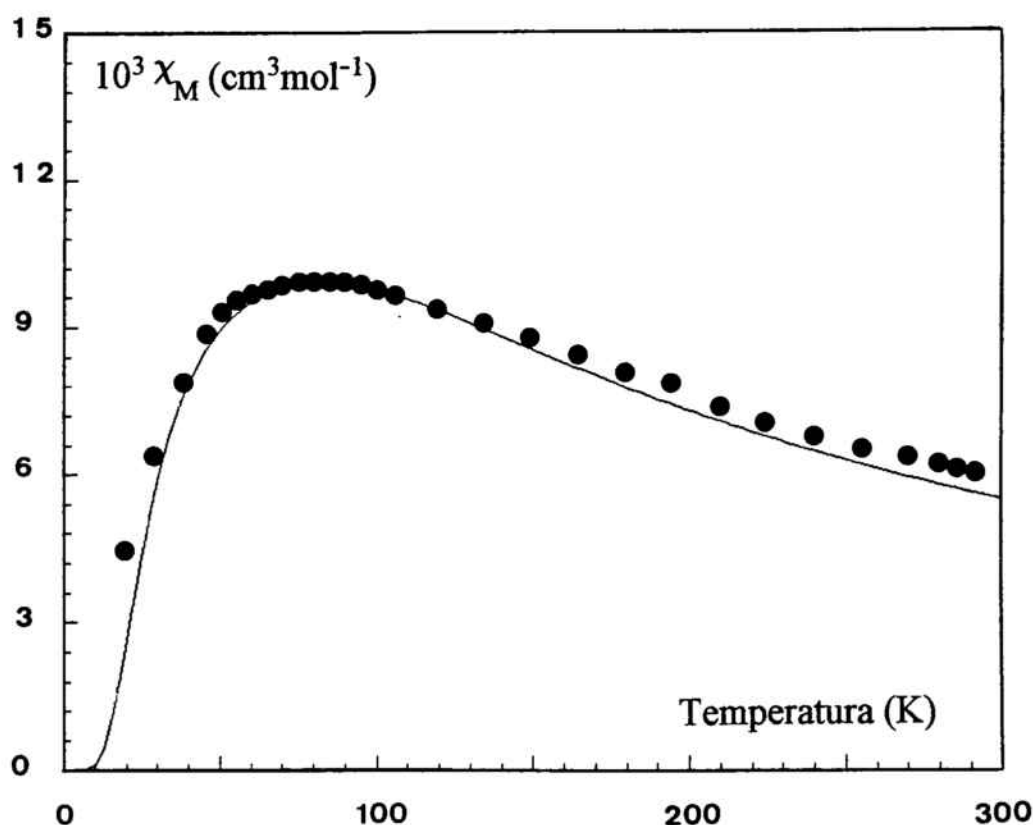


Figura IV.3 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (10).
(●) exp. y (-) calc.

La curva del producto $\chi_M T$ frente a la temperatura decrece continuamente desde $1.83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, tendiendo a alcanzar el valor cero a 0 K .

Los datos experimentales han sido ajustados mediante la ecuación del apartado II.3.1.1. El mejor ajuste proporciona los valores de J y g siguientes:

$$J = -55.6 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.05 \quad R = 6.7 \times 10^{-3}$$

IV.2 Dinucleares Ferromagnéticos $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (11) y $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$ (12).

IV.2.1 Estudio estructural

Son dos estructuras muy similares: cada una de ellas consiste en unidades dímeras centrosimétricas $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2$, aisladas por aniones perclorato en el complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ y hexafluorofosfato en el complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{323-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$, tal como se muestra en la figura IV.4.

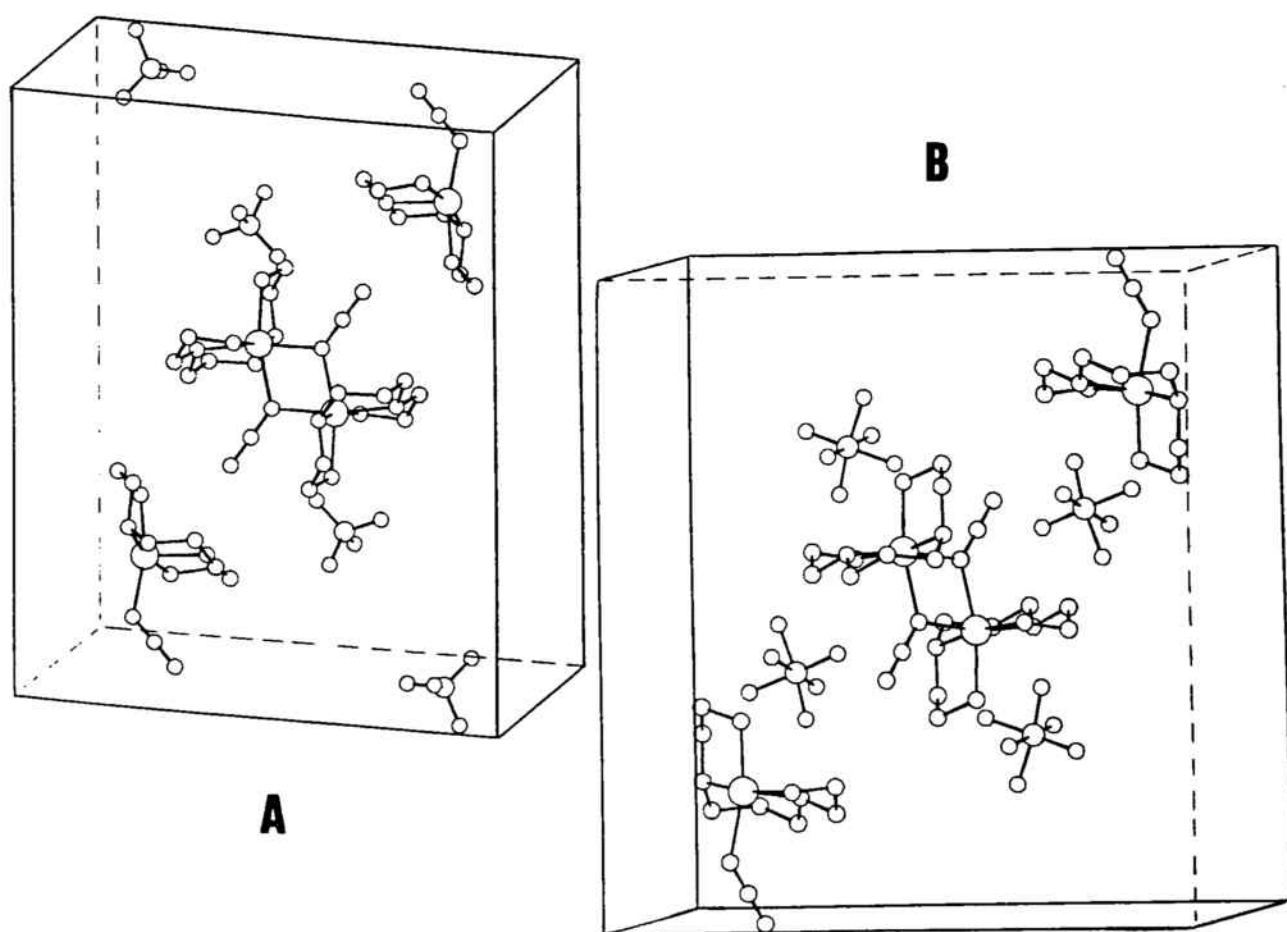


Figura IV.4 Celdas elementales de los complejos (11) (A) y (12) (B).

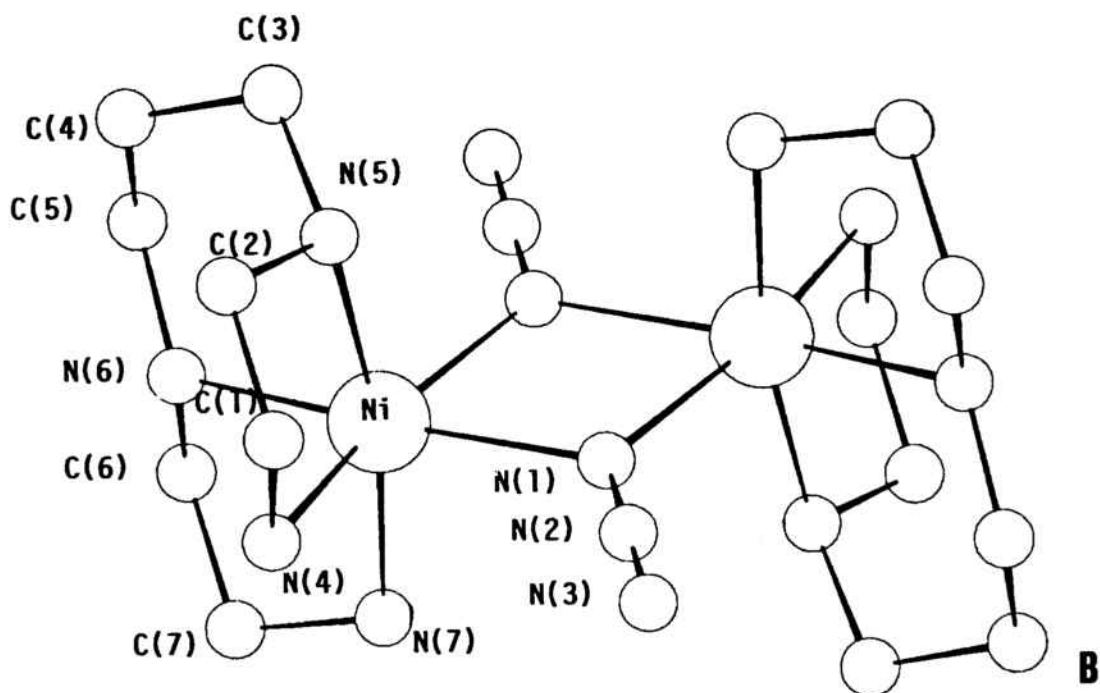
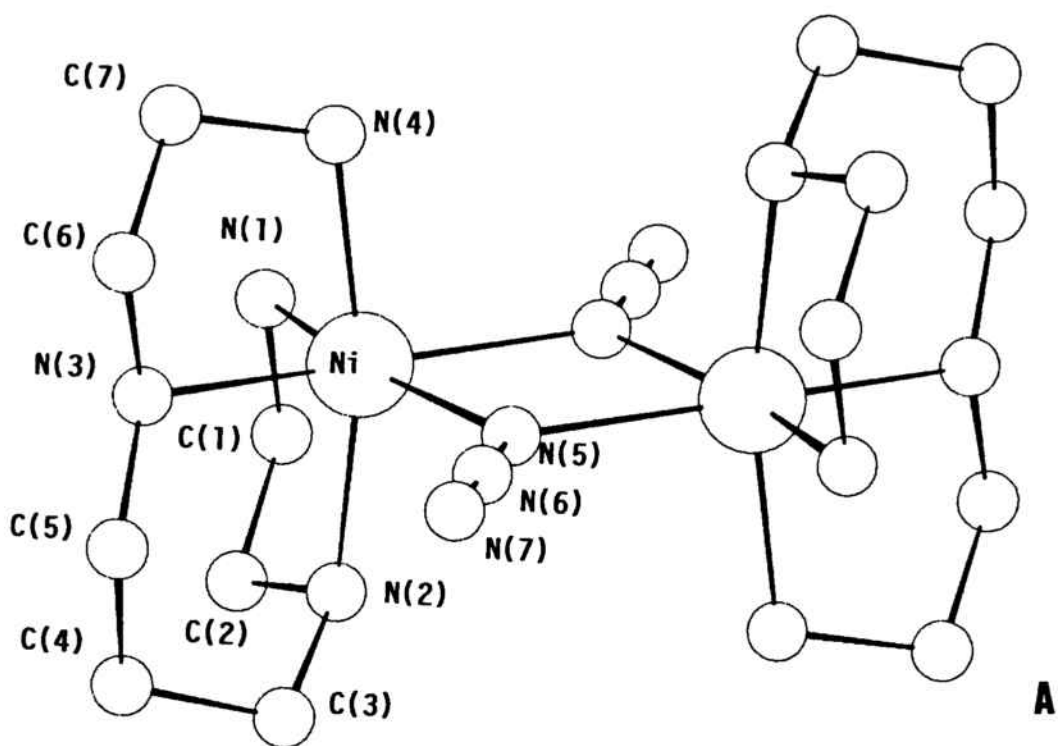


Figura IV.5 Vista en perspectiva de los fragmentos dímeros de los complejos (11) (A) y (12) (B).

En cada unidad dímica, el poliedro de coordinación de cada átomo de Ni(II) es un octaedro distorsionado. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando tetraaminado (232-tet) en configuración cis y a dos átomos de los grupos aziduro que están actuando como puente en su modo de coordinación (1,1).

En la figura IV.5 se muestra una vista en perspectiva de cada estructura junto con la numeración empleada para los átomos. Las distancias y ángulos más relevantes se dan en las Tablas XXVI, XXVII, XXVIII y XXIX.

Tabla XXVI Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (11).

N(1)-Ni	2.119(3)	N(5)'-Ni	2.166(2)
N(2)-Ni	2.109(3)	N(6)-N(5)	1.190(4)
N(3)-Ni	2.106(3)	N(7)-N(6)	1.144(4)
N(4)-Ni	2.090(3)	Ni-Ni'	3.434(1)

Tabla XXVII Ángulos de enlace (°) más relevantes en el complejo(11).

N(5)-Ni-N(5)'	75.1(1)	N(5)-Ni-N(1)	165.8(1)
Ni'-N(5)-Ni	104.9(2)	N(5)-Ni-N(2)	95.6(1)
N(2)-Ni-N(1)	81.9(1)	N(5)-Ni-N(3)	95.8(1)
N(3)-Ni-N(1)	98.1(1)	N(5)-Ni-N(4)	93.7(1)
N(3)-Ni-N(2)	89.6(1)	N(5)'-Ni-N(1)	91.1(1)
N(4)-Ni-N(1)	90.7(1)	N(5)'-Ni-N(2)	94.8(1)
N(4)-Ni-N(2)	168.4(1)	N(5)'-Ni-N(3)	170.2(1)
N(4)-Ni-N(3)	82.5(1)	N(5)'-Ni-N(4)	94.3(1)

Las distorsiones del octaedro del átomo del Ni(II) son debidas tanto a distancias como ángulos de enlace. Así, en el dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(232\text{-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ las cuatro distancias Ni-N(232-tet) son muy similares, oscilando entre 2.119(3) y 2.090(3) Å, mientras que las dos distancias Ni-N(aziduro) son más largas siendo 2.167(3) y 2.182(3) Å.

Los átomos del dímero están relacionados por un centro de inversión, siendo la unidad puente $\text{Ni}_2(\text{N}_3)_2$ plana. La coordinación de los dos puentes aziduro es ligeramente asimétrica: las dos distancias Ni-N(aziduro) son de 2.167(3) y 2.182(3) Å. El ángulo N(5)-Ni-N(5)' de la unidad puente es de 75.1(1)°, mientras que el ángulo puente Ni'-N(5)-Ni es de 104.8(2)°. La distancia Ni-Ni' es de 3.434 Å. El grupo aziduro puente es lineal con un valor del ángulo N(5)-N(6)-N(7) igual a 179.5(3)°. Las distancias N(5)-N(6) y N(6)-N(7) son de 1.190 y 1.144 Å respectivamente.

En el caso del dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(323\text{-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$, las cuatro distancias de enlace son similares al del caso anterior siendo 2.116(5), 2.108(5), 2.123(6) y 2.099(5) Å para Ni-N(4), Ni-N(5), Ni-N(6) y Ni-N(7) respectivamente. La coordinación de los dos puentes aziduro es ligeramente asimétrica: las dos distancias Ni-N(aziduro) son de 2.177(4) y 2.183(4) Å respectivamente. Por otro lado, los átomos del dímero están relacionados por un centro de inversión, siendo la unidad puente Ni_2N_2 plana. En esta unidad, el ángulo N(5)-Ni-N(5)' es de 75.4(2)°, mientras que el ángulo puente Ni'-N(5)-Ni es de 104.6(3)°. La distancia Ni-Ni' es de 3.449 Å. El grupo aziduro puente es lineal con un valor de ángulo N(1)-N(2)-N(3) de 179.4(5)°. Las distancias N(1)-N(2) y N(2)-N(3) son de 1.192(6) y 1.137(7) Å respectivamente.

Tabla XXVIII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (12).

N(1)-Ni	2.177(4)	N(1)'-Ni	2.183(4)
N(4)-Ni	2.116(5)	N(2)-N(1)	1.192(6)
N(5)-Ni	2.108(5)	N(3)-N(2)	1.137(7)
N(6)-Ni	2.123(6)	Ni-Ni'	3.449(1)
N(7)-Ni	2.099(5)		

Tabla XXIX Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (12).

N(4)-Ni-N(1)	166.7(2)	N(5)-Ni-N(1)	95.6(2)
Ni'-N(1)-Ni	104.6(3)	N(5)-Ni-N(4)	81.7(2)
N(2)-Ni-N(1)	131.9(3)	N(6)-Ni-N(4)	97.4(2)
N(7)-Ni-N(6)	82.4(3)	N(6)-Ni-N(5)	90.1(2)
N(7)-Ni-N(1)	93.0(2)	N(1)'-Ni-N(4)	91.8(2)
N(7)-Ni-N(4)	91.4(2)	N(1)'-Ni-N(5)	91.4(2)
N(7)-Ni-N(5)	169.0(2)	N(1)'-Ni-N(6)	170.4(2)
N(1)'-Ni-N(7)	94.7(3)	N(3)-N(2)-N(6)	179.4(5)
N(1)'-Ni-N(1)	75.4(2)	N(2)-N(1)-Ni'	123.5(3)

IV.2.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura desde temperatura ambiente hasta 4K para los dos dinucleares. Estos dos complejos mostraron un comportamiento ferromagnético similar, como era de esperar dada la similitud en cuanto a parámetros estructurales.

Las curvas de $\chi_M T$ se muestran en la figura IV.6. A temperatura ambiente se registraron valores de $\chi_M T$ iguales a $2.76 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ en el complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ y de $2.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ en el complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$. El valor de $\chi_M T$ frente a la temperatura aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta $T = 25 \text{ K}$ en las dos curvas, registrando valores de $3.77 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y de $3.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Por debajo de esta temperatura, $\chi_M T$ cae para alcanzar valores de $2.99 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ en el dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ y de $3.39 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ en el dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ como consecuencia de la presencia de interacciones interdímeros y consecuencia del efecto de desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental ($S = 2$).

Los valores experimentales se han ajustado mediante la ecuación de Ginsberg. En el mejor ajuste se obtuvieron los siguientes valores:

$$J = 32.7 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.27 \quad D = -10.42 \text{ cm}^{-1} \quad Z'J = -0.04 \text{ cm}^{-1}$$

$$R = 5.11 \times 10^{-4} \text{ para el complejo (11).}$$

$$J = 30.6 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.33 \quad D = 3.47 \text{ cm}^{-1} \quad Z'J' = -0.036 \text{ cm}^{-1}$$

$$R = 5.4 \times 10^{-4} \text{ para el complejo (12).}$$

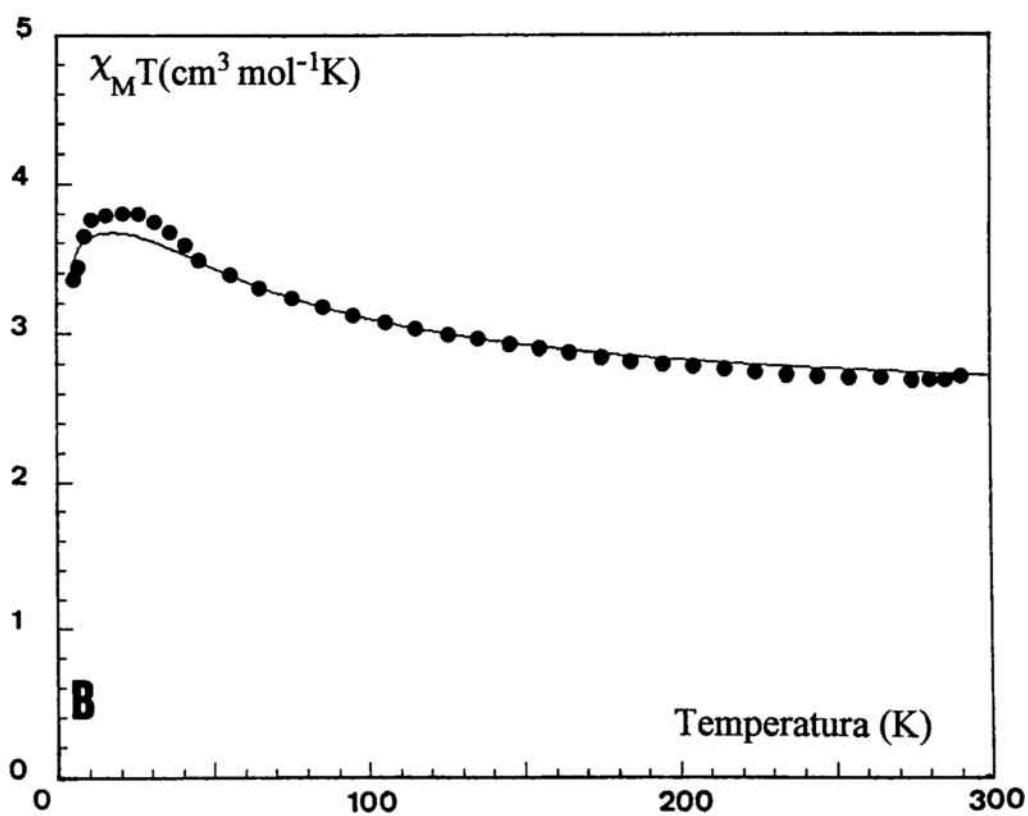
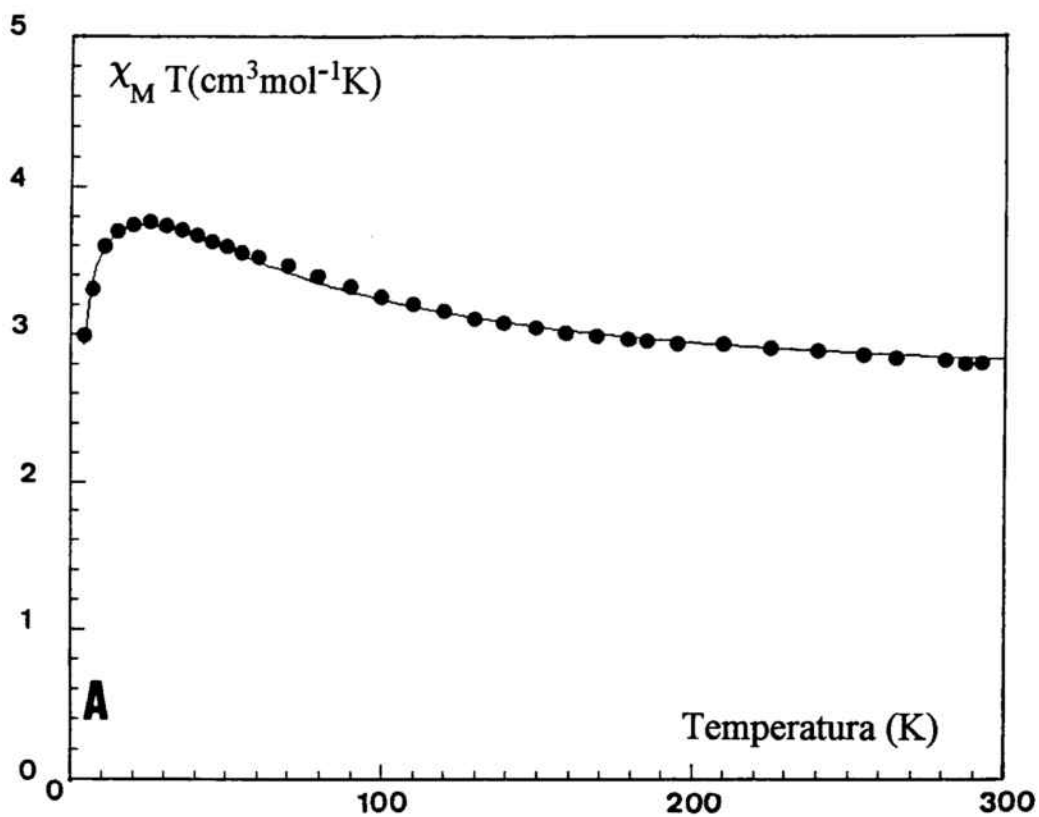


Figura IV.6 Representaciones gráficas de $\chi_M T$ frente a la temperatura de los complejos (11) (A) y (12) (B).
 (●) exp. y (-) calc.

IV.2 Correlaciones magneto-estructurales en compuestos dinucleares de Ni(II) con puente doble aziduro.

El grupo aziduro (N_3^-) actuando como ligando puente puede generar complejos dinucleares tanto antiferromagnéticos (coordinación (1,3)), como ferromagnéticos (coordinación (1,1)).

Las interacciones magnéticas transmitidas a través de este puente en complejos de cobre(II) han sido extensamente estudiadas por O. Kahn y sus colaboradores¹. Fruto de ello se ha establecido la teoría de la polarización de spin que explica los dos tipos de acoplamiento magnético que se observan para los dos diferentes modos de coordinación del grupo aziduro. En cambio, el estudio de estos sistemas con el catión Ni(II) es muy escaso.

IV.2.1 Coordinación (1,3)

Los estudios de correlación magnetismo-estructura en sistemas $[M(\mu-N_3)_2M]$ con otros metales diferentes al cobre son muy escasos. A. Bencini y col.², han estudiado las correlaciones magneto-estructurales en un complejo dinuclear de Co(II) con el puente aziduro (1,3) e intentaron extrapolar los resultados a complejos de Ni(II), pero sin poseer datos experimentales.

Recientemente, en nuestro grupo se han establecido nuevas correlaciones magneto-estructurales en sistemas dinucleares de Ni(II) con doble puente aziduro (1,3) basados en cálculos extended-Hückel³. Se ha observado en una serie de compuestos dinucleares Ni(II)-aziduro (1,3) una variación muy significativa del valor de $|J|$ que decrece al mismo tiempo que el ángulo diedro Γ aumenta. Γ está definido como el ángulo entre los dos planos formados por $(N_3)_2$ y N-Ni-N (figura IV.7). Este ángulo diedro varía entre 0° y 45° en los complejos estudiados.

A pesar de que esta correlación da muy buenos resultados con los datos experimentales obtenidos, no justifica la intensidad del acoplamiento en el dinuclear antiferromagnético $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$. Para este complejo se registra un acoplamiento antiferromagnético con un valor de $J = -55.6 \text{ cm}^{-1}$, valor que debería corresponder a un ángulo diedro Ni-N₃-Ni del orden de 30° según la correlación establecida. Este valor es muy superior a los 2.8° del ángulo Γ del complejo dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$.

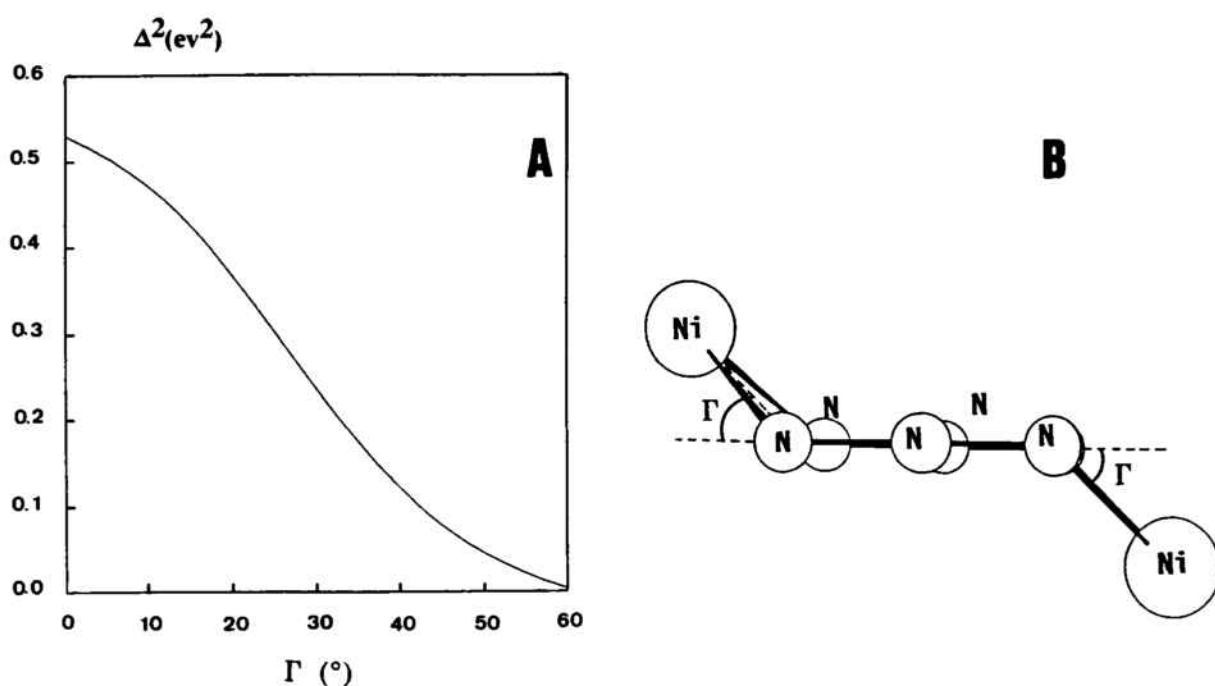


Figura IV.7 A) Representación gráfica de la variación de Δ^2 frente el ángulo Γ .

B) Γ está definido como el ángulo entre los dos planos formados por $(\text{N}_3)_2$ y N-Ni-N.

Esta aparente contradicción lleva a estudiar atentamente otros detalles estructurales que también pueden influir en la magnitud de la interacción magnética.

Con esta intención, se ha realizado un estudio estructural comparativo entre el complejo dinuclear citado y el compuesto dinuclear $(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(1,3\text{-pn})_2]_2[\text{BPh}_4]_2^3$, dado que estos dos dinucleares presentan parámetros estructurales similares siendo importante el ángulo

diedro Γ que es de 2.8° y 3° , respectivamente.

Si se consideran los parámetros de enlace (Γ , α , θ_1 , θ_2 , d_1 y d_2) y los correspondientes valores de J recogidos en la Tabla XXX puede comprobarse que las pequeñas desviaciones registradas en estos valores no podrían rebajar la intensidad del acoplamiento magnético hasta un 50 % aproximadamente.

Por otra parte, se ha observado una clara diferencia entre los entornos del Ni(II) en cada complejo: el poliedro de coordinación del Ni(II) es un octaedro comprimido en el complejo dinuclear $(\mu_{1,3}\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(1,3\text{-pn})_2]_2[\text{BPh}_4]_2$ con distancias Ni-N axiales iguales a 2.089 y 2.056 Å, y un octaedro elongado en el complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ con distancias Ni-N axiales de 2.209 y 2.167 Å.

Apoyándose en esta diferencia estructural, se han calculado mediante el programa CACAO las diferencias energéticas entre los orbitales moleculares determinantes del acoplamiento antiferromagnético, tal como se ha explicado en el capítulo II.1, elongando el octaedro de Ni(II) en las dos direcciones axiales en un modelo donde se idealiza un dímero de Ni(II)-aziduro (figura IV.8).

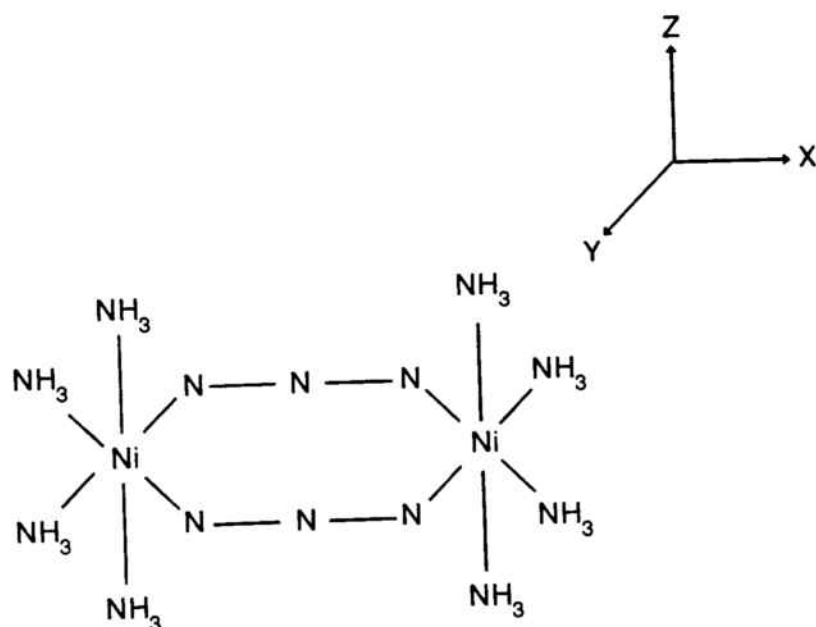


Figura IV.8 Esquema del modelo que idealiza un complejo dinuclear (1,3)

Tabla XXX Parámetros estructurales y magnéticos para dos complejos dimeros ($\mu\text{-N}_3$)₂[L-Ni(II)]₂

Compuesto	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	θ ₁ (°)	θ ₂ (°)	α (°)	Γ (°)	J (cm ⁻¹)
($\mu_{1,3}\text{-N}_3$) ₂ [Ni(1,3-pn) ₂][BPh ₄] ₂	2.167	2.144	127.7	139.0	91.3	3.0	-114.5
($\mu\text{-N}_3$) ₂ [Ni(di-ctn)] ₂ (ClO ₄) ₂	2.141	2.098	127.4	141.6	87.7	2.8	-55.6

Abreviatura: pn = propanodiamina

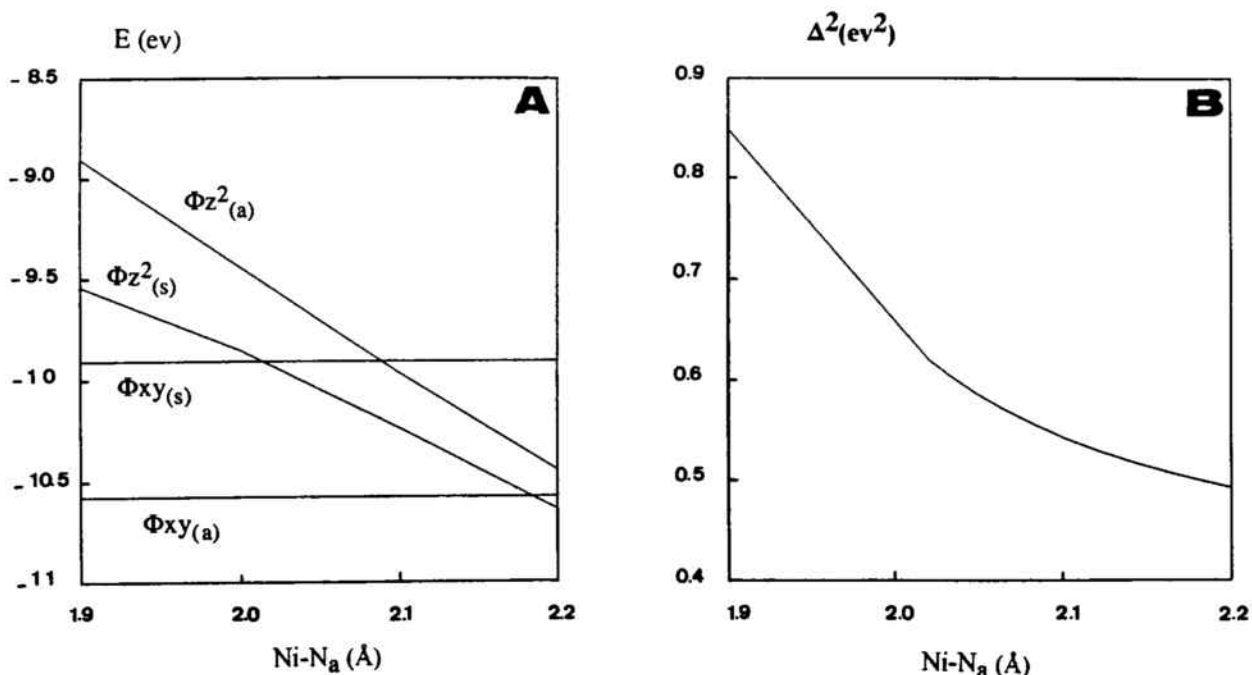


Figura IV.9 A) Diagrama de Walsh mostrando cómo varían los valores de las energías de los orbitales moleculares $\Phi_{z^2(s)}$ y $\Phi_{z^2(a)}$ frente la distancia Ni-N_a. Los valores correspondientes a los orbitales moleculares $\Phi_{xy(s)}$ y $\Phi_{xy(a)}$ son constantes. B) Representación gráfica de la variación de Δ^2 frente la distancia Ni-N_a.

Los resultados obtenidos mostraron una disminución significativa en el valor de Δ^2 . Se observa una disminución del 57 % cuando el octaedro de Ni(II) pasa de ser comprimido (Ni-N = 1.9 Å) a ser elongado (Ni-N = 2.2 Å). Esta disminución es coherente con la registrada en los parámetros de acoplamiento magnético J de los dos dinucleares (48.5%) (figura IV.9).

Para ilustrar este resultado, se ha representado en la figura IV.10 el diagrama de las variaciones de energías de los orbitales moleculares $\Phi_{xy(a)}$, $\Phi_{xy(s)}$, $\Phi_{z^2(a)}$ y $\Phi_{z^2(s)}$ frente la variación de las distancias axiales en el octaedro de Ni(II) para los valores extremos del anterior diagrama.

Los valores energéticos de los orbitales $\Phi_{xy(a)}$, $\Phi_{xy(s)}$ se mantienen constantes. No son afectados por la elongación en la dirección del eje z. En cambio los orbitales moleculares

$\Phi_{z^2(a)}$ y $\Phi_{z^2(s)}$ se estabilizan con la elongación axial. El orbital molecular $\Phi_{z^2(a)}$ se estabiliza rápidamente debido a que la mayor parte de su contribución viene del orbital z^2 del metal (80-86 %), hecho lógico puesto que cualquier estabilización del orbital z^2 implica directamente la del orbital molecular antisimétrico $\Phi_{z^2(a)}$, mientras que el orbital $\Phi_{z^2(s)}$ es una combinación del orbital z^2 del metal con un 59 % y con un 31% del orbital no enlazante (π^*) del anión N_3^- . Esto provoca que la estabilización del orbital molecular $\Phi_{z^2(s)}$ se haga suavemente en un comienzo para que después las contribuciones pasen a ser de 86% como contribución del metal y de 4% como participación del anión N_3^- cuando el octaedro es ya elongado.

Así, se puede resumir que la variación del ángulo diedro Γ no es el único factor responsable en modificar el acoplamiento magnético sino que también hay que tener en cuenta otros factores como es la distorsión del octaedro de Ni(II).

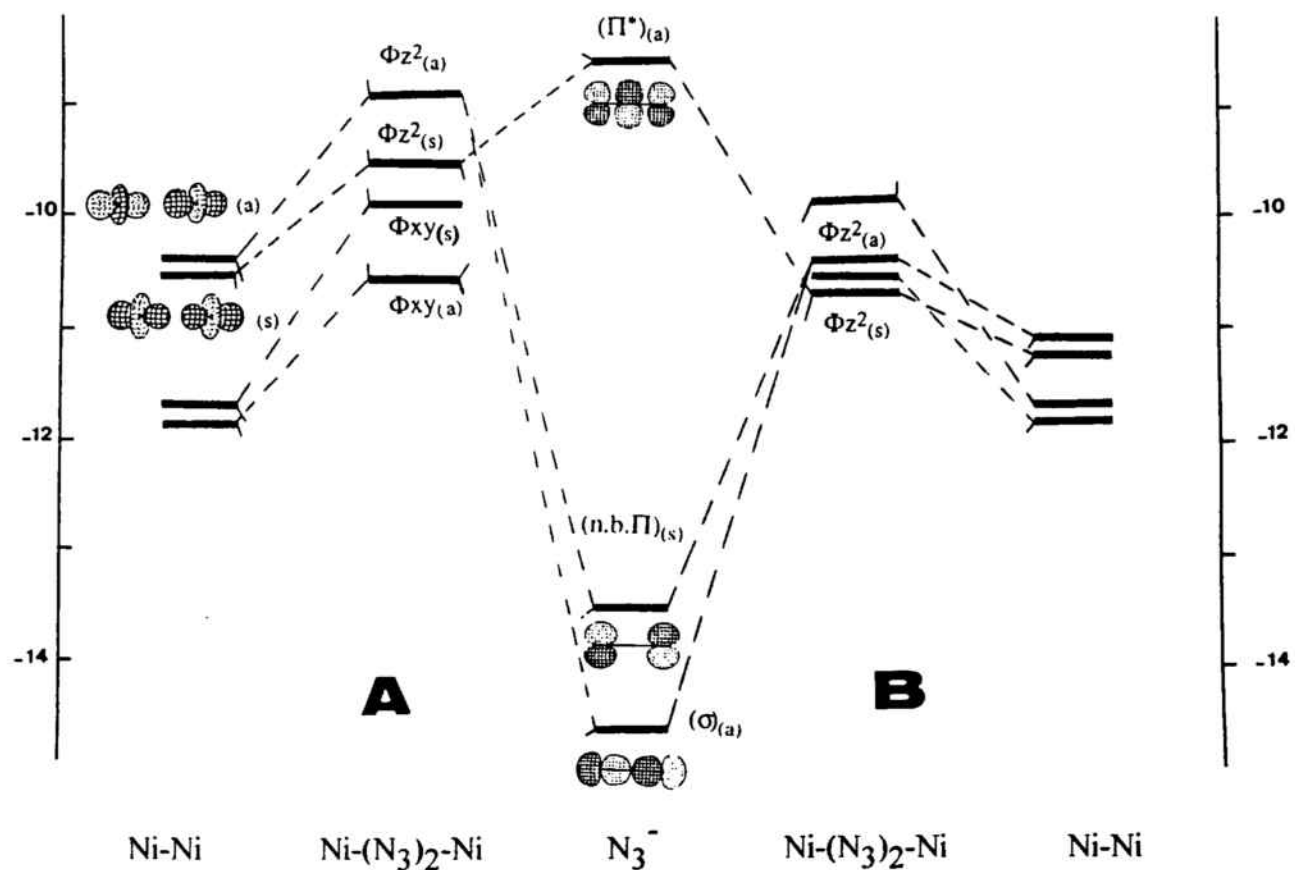


Figura IV.10 Diagrama de O.M. para el fragmento $L_5Ni-N_3-NiL_5$ utilizando los siguientes valores:
 A) ángulo Ni-N-N = 120° , ángulo de torsión = 0° , distancia Ni-N = 2.1 Å y distancia Ni-Na = 1.9 Å.
 B) ángulo Ni-N-N = 120° , ángulo de torsión = 0° , distancia Ni-N = 2.1 Å y distancia Ni-Na = 2.2 Å.
 Las contribuciones significativas de los fragmentos aziduro y Ni-Ni se presentan de forma esquemática.

IV.2.2 Coordinación (1,1)

Un estudio de correlación magnetismo estructura en complejos dinucleares de Ni(II) con puentes (1,1) análogo al realizado sobre los mismos sistemas con puente (1,3), mediante los cálculos de O.M. EH es imposible. En la teoría de los O.M. no intervienen los efectos de repulsiones electrónicas que son los responsables inmediatos del comportamiento ferromagnético.

Posiblemente, la idea basada en que cuando menor se hace la contribución antiferromagnética en una interacción magnética, mejor se manifiesta la contribución ferromagnética, es la única aproximación a los cálculos O.M. EH.

Basándose en este hecho, se ha querido ver como varía la componente antiferromagnética en el anillo mostrado en la figura IV.11, variando el ángulo Ni-N-Ni, mediante los cálculos de O.M. EH.

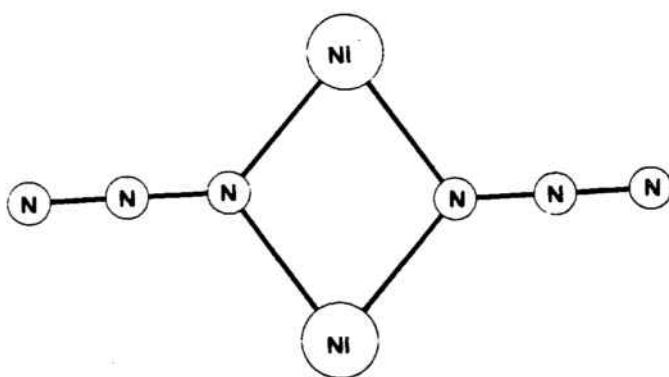


Figura IV.11 Representación de la entidad puente $Ni_2(N_3)_2$ en el modo (1,1).

Los resultados obtenidos (figura IV.12) han mostrado que cuando el ángulo Ni-N-Ni es del orden de 110° el comportamiento antiferromagnético es mínimo, lo que lógicamente favorece a la componente ferromagnética. Es un resultado que se sitúa en el mismo sentido

del estudio realizado por Kahn y sus col.⁴: el parámetro de la interacción magnética depende del ángulo Cu-X-Cu en una serie de complejos dinucleares de Cu(II) y que la ortogonalidad ocurre cuando este ángulo es cerca de 90° como es el caso de un puente hidroxilo, y cerca 103° para el caso de un nitrógeno puente de un aziduro por ejemplo.

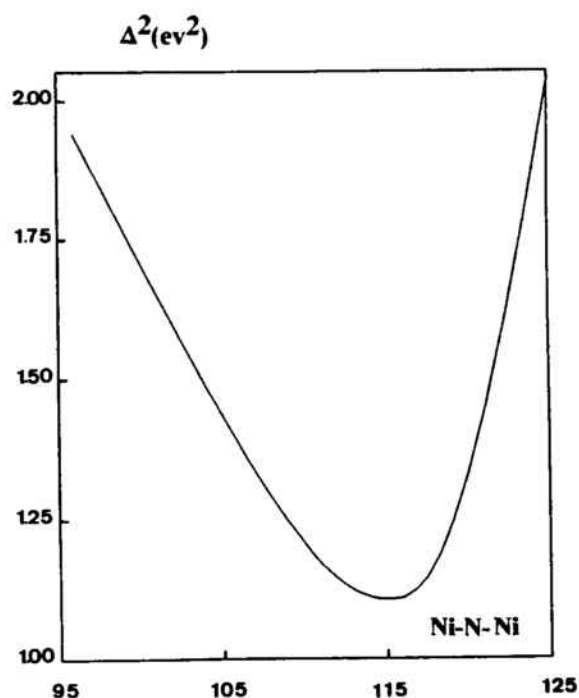


Figura IV.12 Representación gráfica de la variación Δ^2 frente al ángulo Ni-N-Ni.

Si se considera este ángulo en la serie de compuestos dinucleares de Ni(II) con puente aziduro y cianato haciendo de puente (1,1) y los correspondientes valores de J recogidos en la Tabla XXXI puede observarse que el acoplamiento ferromagnético crece al mismo tiempo que lo hace el ángulo Ni-N-Ni. Harían falta más estructuras, sobre todo con ángulos Ni-N-Ni con valores inferiores a 95° o superiores a 105° (si es posible experimentalmente), para ver hasta que límite esta correlación es buena.

Tabla XXXI Parámetros estructurales y magnéticos de compuestos dímeros de níquel(II) con ligando puente aziduro y cianato y acoplamiento ferromagnético.

Compuesto	Ni-Ni (Å)	Ni-N (Å)	Ni-N' (Å)	Ni-N-Ni (°)	J (cm ⁻¹)	Ref.
(μ -N ₃) ₂ [Ni(Me ₃ [12]N ₃) ₂ (ClO ₄) ₂]	3.273	2.068	2.092	103.8	42.4	5
(μ -N ₃) ₂ [Ni(Medpt)(N ₃) ₂]	3.448	2.217	2.169	103.7	49.1	6
(μ -N ₃) ₂ [Ni(terpy)(N ₃) ₂]	3.276	2.038	2.198	101.3	20.1	7
(μ -OCN) ₂ [Ni(terpy)(H ₂ O)] ₂ (PF ₆) ₂	3.193	2.044	2.195	97.7	4.6	8
(μ -N ₃) ₂ [Ni(232-tet)] ₂ (ClO ₄) ₂	3.434	2.167	2.182	104.8	32.7	5
(μ -N ₃) ₂ [Ni(232-tet)] ₂ (PF ₆) ₂	3.449	2.177	2.183	104.6	30.6	--

Abreviaturas: Me₃[12]N₃ = 2,4,4-trimetilo-1,5,9-triazaciclododec-1-ene

Medpt = 3,3'-Diamino-N-metilo-Dipropilamina

terpy = 2,2' : 6',2''-terpiridina

Como ya se ha comentado anteriormente, el ligando pseudohaluro cianato puede actuar como puente entre dos metales para generar compuestos polinucleares, aunque este ligando da lugar a interacciones magnéticas más débiles que el puente aziduro.

En los ensayos de síntesis que se han llevado a cabo en esta memoria, se ha obtenido el complejo dinuclear $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$.

En este apartado se estudia la estructura y el comportamiento magnético de este complejo.

IV.3 Dinuclear antiferromagnético $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (13).

IV.3.1 Estudio estructural

La celda unidad de este complejo está formada por cuatro unidades dimeras de $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2^{2+}$ separadas por ocho aniones perclorato.

En cada unidad, los átomos de Ni(II) están en un entorno octaédrico distorsionado. Cada Ni(II) está coordinado a cuatro átomos de nitrógeno del ligando (dl-cth) y a dos puentes átomos extremos (oxígeno y nitrógeno) de los puentes cianato en una disposición cis. El ligando cianato presenta un modo de coordinación (1,3).

En la figura IV.13 se muestra una vista en perspectiva de la estructura dinuclear, junto con la numeración de los átomos empleada. Las distancias y ángulos más relevantes aparecen listados en las Tablas XXXIII y XXXIV

Tabla XXXIII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (13).

N(5)-Ni	2.193(3)	N(1)-Ni	2.075(3)
N(2)-Ni	2.096(3)	O-Ni	2.211(3)
N(4)-Ni	2.110(3)	O-C(17)	1.208(4)
N(3)-Ni	2.172(3)	C(17)-N(1)'	1.159(5)
Ni-Ni'	5.360		

Tabla XXXIV Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (13).

N(1)-Ni-N(2)	88.62(12)	N(3)-Ni-N(5)	169.56(11)
N(4)-Ni-N(1)	170.00(12)	N(2)-Ni-O	171.54(12)
N(4)-Ni-N(2)	100.75(11)	N(4)-Ni-O	85.26(10)
N(3)-Ni-N(1)	87.96(13)	N(3)-Ni-O	101.84(12)
N(2)-Ni-N(3)	84.28(12)	N(5)-Ni-O	84.65(11)
N(3)-Ni-N(4)	89.49(12)	C(17)-O-Ni	122.0(3)
N(5)-Ni-N(1)	100.76(13)	C(17)-Ni-N(1)'	150.1(3)
N(2)-Ni-N(5)	90.16(11)	N(1)'-C(17)-O	177.8(4)
N(4)-Ni-N(5)	82.85(11)	N(1)-Ni-O	85.80(12)

Las longitudes de enlace en el entorno del átomo de níquel en el compuesto dinuclear son desiguales: los enlaces al macrociclo Ni-N(dl-cth) presentan dos distancias cortas: (Ni-N(2) y Ni-N(4), 2.096(3) y 2.1102(3) Å respectivamente) y dos largas (Ni-N(3) y Ni-(5), 2.172(3) y 2.193(3) Å respectivamente) así como las dos distancias Ni-N(cianato) y Ni-O(cianato) siendo 2.075(3) y 2.211(3) Å respectivamente. Los dos átomos N(2) y N(4) se sitúan en el mismo plano del anillo Ni-(OCN)₂-Ni: la máxima desviación es de 0.102 Å para el átomo de oxígeno del ligando cianato.

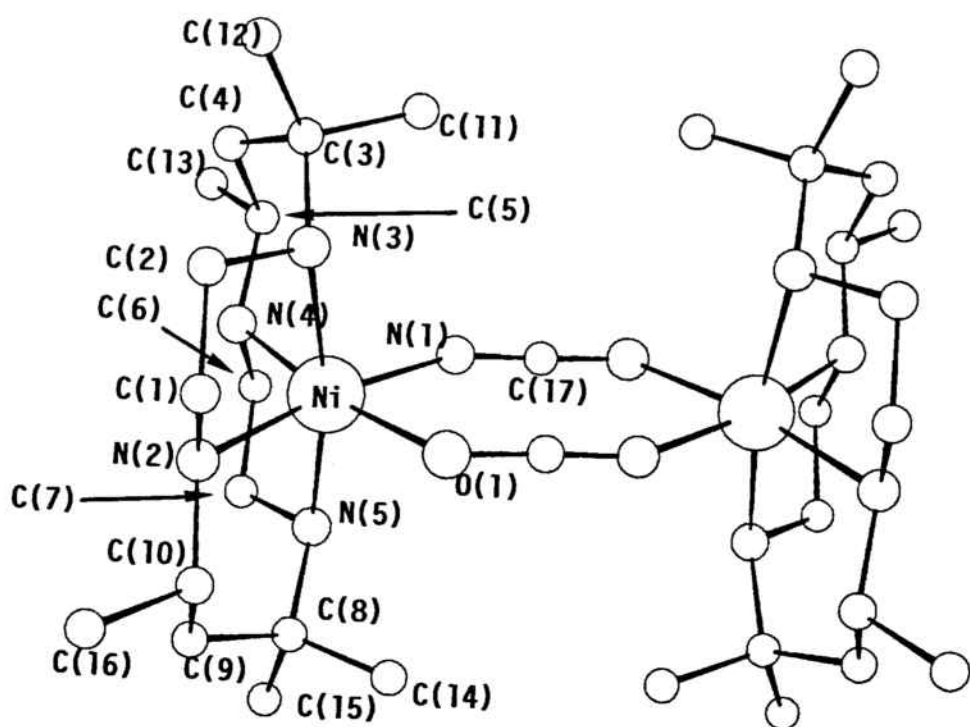


Figura IV.13 Vista en perspectiva de la estructura dinuclear del complejo (13).

Por otro lado, los átomos del dímero están relacionados por un centro de inversión, siendo la unidad puente $\text{Ni}_2(\text{OCN})_2$ casi plana. La coordinación de los dos puentes aziduro es asimétrica: los ángulos de coordinación $\text{Ni}-\text{O}-\text{C}(17)$ y $\text{Ni}-\text{N}(1)-\text{C}(17)'$ son de $122.0(3)$ y $150.1(3)^\circ$, respectivamente, mientras que el ángulo de la unidad puente $\text{N}(1)-\text{Ni}-\text{O}$ es de $85.8(12)^\circ$. La distancia $\text{Ni}-\text{Ni}'$ es de 5.451 \AA . El grupo cianato puente es casi lineal con un ángulo $\text{N}(1)'\text{-C}(17)\text{-O}$ de $177.8(4)^\circ$. Las distancias $\text{O}-\text{C}(17)$ y $\text{C}(17)\text{-N}(1)'$ son de $1.208(4)$ y 1.159 \AA respectivamente.

En el anillo $\text{Ni}(\text{OCN})_2\text{Ni}$, los dos grupos cianato están en un mismo plano: el ángulo diedro $\text{N}(1)\text{-O}'\text{-O}-\text{N}(1)'$ es nulo, mientras que el ángulo de torsión $\text{Ni}-\text{N}(1)\text{-O}'\text{-Ni}'$ es de 11.6° . El ángulo Γ entre los dos planos formados por $(\text{OCN})_2$ y $\text{O}-\text{Ni}-\text{N}^*$ es de 4.8° .

IV.3.2 Propiedades magnéticas.

Se han realizado medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M frente a la temperatura desde 290 a 4 K del complejo $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$. La curva de χ_M frente a la temperatura se muestra en la figura IV.14. A temperatura ambiente el complejo dinuclear exhibe una susceptibilidad molar χ_M del orden de $9.99 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. El valor de la susceptibilidad magnética aumenta a medida que disminuye la temperatura hasta $T = 15 \text{ K}$ donde se registra un máximo ($6.47 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$). Este máximo indica un acoplamiento antiferromagnético muy débil entre dos átomos de níquel a través del puente cianato.

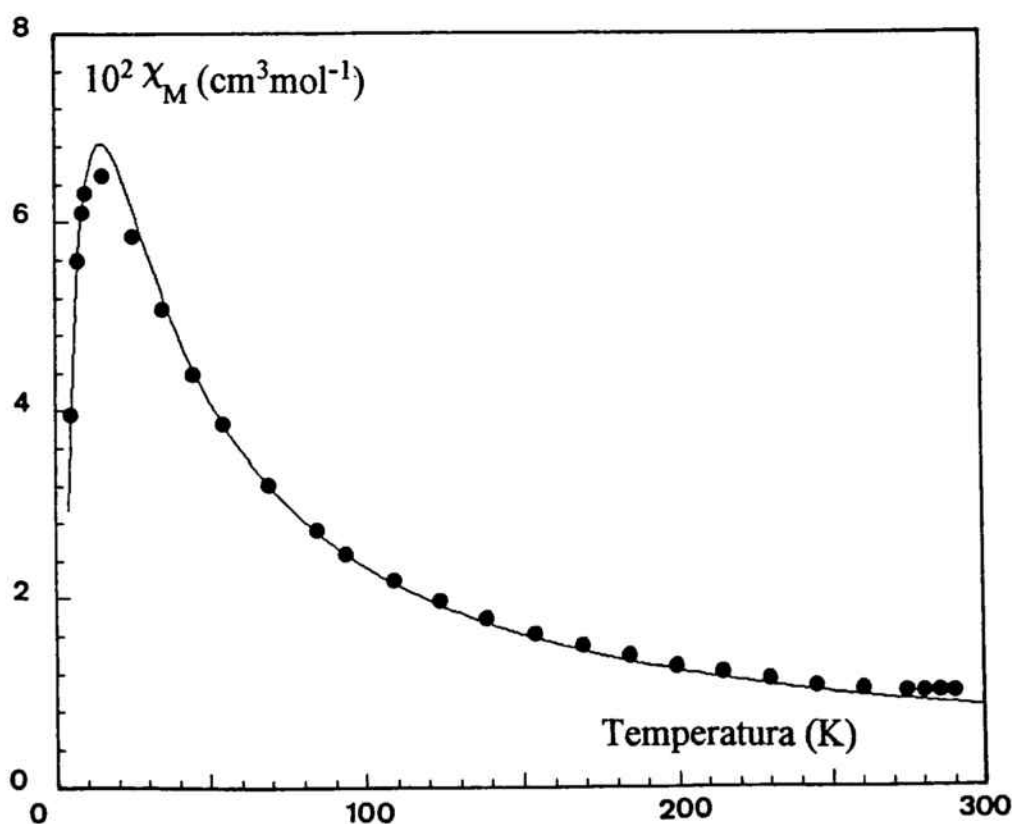


Figura IV.14 Representación gráfica de χ_M frente a la temperatura para el complejo (13).
(●) exp. y (-) calc.

Los valores experimentales han sido ajustado mediante la ecuación de O'Connor. El mejor ajuste de los datos experimentales proporciona los valores siguientes:

$$J = -10.67 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.30$$

$$R = 5.1 \times 10^{-4}$$

La intensidad del acoplamiento antiferromagnético registrada en este complejo es bastante razonable en correlación con la estructura, que posee parámetros de enlace muy similares al del complejo de Duggan y Hendrickson $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{tren})]_2(\text{BPh}_4)_2$ ⁹ (Tabla XXXV).

Por otra parte, un estudio de correlación magnétismo estructura se sitúa en el mismo sentido del estudio realizado sobre los mismos sistemas con puente doble aziduro (1,3), la diferencia es que el cianato da comportamientos débiles por la razón comentada en el apartado III.4.

Tabla XXXV Parámetros estructurales y magnéticos para dos complejos dimeros $[\mu\text{-cianato-Ni(II)}]_2$.

Compuesto	$(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$	$(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{tren})]_2(\text{BPh}_4)_2$
Ni-Ni* (Å)	5.451	5.385
Ni-O (Å)	2.211	2.336
Ni-N* (Å)	2.075	2.018
O-C (Å)	1.208	1.220
C-N (Å)	1.159	1.128
N*-Ni-O (°)	85.8	87.0
Ni-O-C (°)	122.0	117.1
Ni-N*-C* (°)	150.1	155.0
O-C-N (°)	177.8	178.5
$\tau(\text{Ni-OCN-Ni})$ (°)	11.6	7.1
$\tau(\text{OCN/OCN})$ (°)	180	180
$J(\text{cm}^{-1})$	-10.67	-8.8
g	2.30	2.28

Abreviatura:

tren = 2,2',2''-triaminotrietilamina

Bibliografía del capítulo IV

- 1 Charlot, M. F.; Kahn, O. Chaillet, M.; Larrieu, C. J. Am. Soc. **1986**, 108, 2574
- 2 Bencini, A.; Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Orlandini, A. Inorg. Chem. **1989**, 28, 1958
- 3 Ribas, J.; Monfort, M.; Bastos, C.; Diaz, C.; Solans, X. Inorg. Chem. **1993**, 32, 3557
- 4 Comarmond, J.; Plumeré, P.; Lehn, J. M.; Agnus, Y.; Louis, R.; Weiss, R.; Kahn, O.; Morgesten-Badarau, I. J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 6330.
- 5 Vicente, R.; Escuer, A.; Ribas, J.; El Fallah, M. S.; Solans, X. Inorg. Chem., **1993**, 32, 1920.
- 6 Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J. Magn. Mater. **1992**, 110, 181.
- 7 Arriortua, M.I.; Cortes, R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Solans, X.; Font-Bardia, M., Inorg. Chim. Acta **1990**, 174, 263
- 8 Cortes, R.; Arriortua, M.I.; Rojo, T.; Beltran, D.; Debaerdemaeker, T. Transition Met. Chem. (London) **1986**, 11, 238.
- 9 Duggan, D.M.; Hendrickson, D.N., J. Chem. Soc. Chem. Com. **1973**, 411; Inorg. Chem. **1974**, 13, 2056; Inorg. Chem. **1974**, 13, 2929.

CAPITULO V
COMPLEJOS
MONONUCLEARES DE NI(II)

En determinados casos las reacciones entre el catión níquel(II), el ligando tetraaminado bloqueante y el pseudohaluro correspondiente han dado lugar a compuestos monoméricos en los que el ligando pseudohaluro actúa como ligando monodentado.

En principio este resultado se produjo al azar, pero una vez caracterizado un cierto número de compuestos, se pudo comprobar que responde a criterios constantes que permiten preveer o al menos justificar su formación.

La formación de compuestos monoméricos puede responder a dos motivos principales: uno, atribuible directamente al ligando tetradentado empleado, como es el caso del macrociclo tetrametilcyclam, para el que el isómero utilizado en las síntesis realizadas en la presente Memoria presenta una elevada tendencia a la pentacoordinación, adoptando una geometría muy próxima a la pirámide de base cuadrada en la que el pseudohaluro ocupa la posición apical. En esta coordinación se dificulta la formación de especies de nuclearidad superior debido a la elevada carga positiva resultante. En segundo lugar, la solubilidad de los compuestos juega un papel determinante en el compuesto final ya que en solución el ligando pseudohaluro no se encuentra coordinado al catión níquel(II), formándose el producto final al cristalizar. Se ha observado la tendencia general a la formación de compuestos de baja nuclearidad con el ligando aziduro si el contraanión es poco precipitante, como es el caso de los aniones Cl^- o NO_3^- . De forma invariable, los compuestos de mayor nuclearidad se han obtenido con los aniones perclorato o hexafluorofosfato. Esta tendencia ya había sido observada previamente en sistemas parecidos de níquel con el ligando puente nitrito.¹ Para el ligando cianato, se ha observado que los ligandos tetraaminados conducen a la formación de cadenas siguiendo la misma tónica que el ligando aziduro, pero también de forma invariable dan lugar a compuestos monoméricos con los sistemas níquel-macrosciclo, independientemente del contraanión empleado.

¹ Meyer, A.; Gleizes, A.; Girerd, J.-J.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1729

Es de reseñar que los compuestos obtenidos a lo largo del trabajo desarrollado en la presente Memoria, se da de una forma general la fórmula empírica $\{Ni(L)(L')X\}_n$, siendo L el correspondiente pseudohaluro, L' el ligando tetraaminado y X el contraión, para $n = 1, 2$, o infinito.

A continuación describimos alguna de las estructuras más representativas para esta nuclearidad.

V.1 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})(\text{N}_3)](\text{PF}_6)$ (14).

V.1.1 Estudio estructural.

La estructura de este complejo consiste en unidades catiónicas que contienen el ion $\text{Ni}(\text{II})$ rodeado por cuatro átomos de nitrógeno del macrociclo Me_4cyclam , y un átomo de nitrógeno del grupo aziduro. Estas unidades se encuentran aisladas por aniones hexafluorofosfato tal como se muestra en la figura V.1, impidiendo cualquier posibilidad de enlaces entre estas unidades. Esta estructura es similar al del complejo mononuclear de M.J. D'Aniello, y col² precipitado con el perclorato.

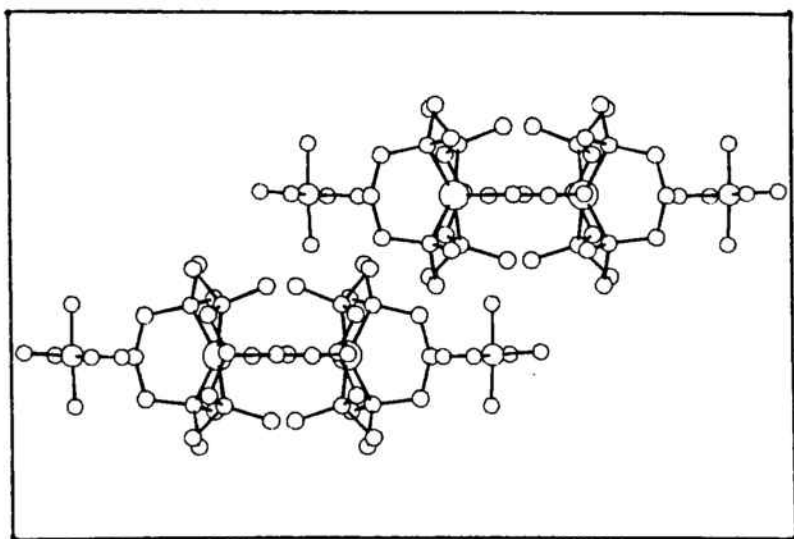


Figura V.1 Celda elemental del complejo mononuclear (14).

2 M.J. D'Aniello y col, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 192.

En la figura V.2 se muestra una vista en perspectiva de la estructura del mononuclear, junto con la numeración de los átomos empleada. Las distancias y ángulos más relevantes se dan en las Tablas XXXVI y XXXVII.

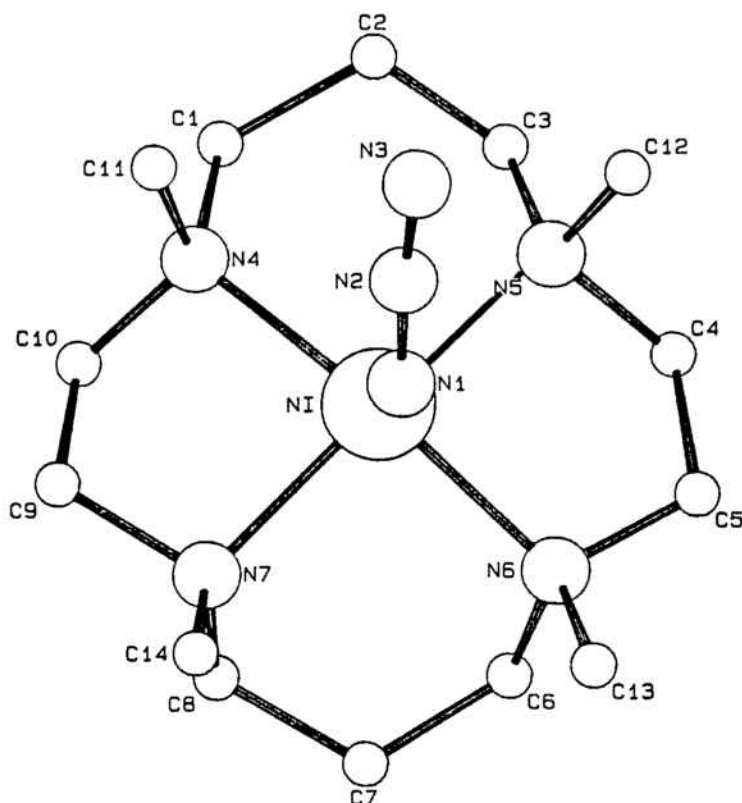


Figura V.2 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (14).

Las longitudes de enlace en el entorno de Ni(II) son desiguales, las distancias de enlace Ni-N(4), Ni-N(7), Ni-N(5) y Ni-N(6) son respectivamente de 2.110(9), 2.137(9), 2.154(7) y 2.148(8) Å, mientras que la distancia Ni-N(aziduro) es más corta (1.988(3) Å). La sexta posición de coordinación al átomo de Ni(II) está vacante.

Los cuatro átomos de nitrógeno del ligando (Me₄cyclam) se encuentran en un mismo plano: la desviación máxima fuera de este plano es de 0.003 Å, en cambio el átomo de níquel se sitúa fuera del plano medio anterior hacia el ligando aziduro 0.138 Å, por lo que puede describirse el entorno del átomo central como una pirámide de base cuadrada deformada.

Tabla XXXVI Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (14).

N(1)-Ni	1.988(3)	N(1)-N(2)	1.177(4)
N(4)-Ni	2.110(9)	N(2)-N(3)	1.141(5)
N(7)-Ni	2.137(9)	N(5)-Ni	2.154(7)
N(6)-Ni	2.148(8)		

Tabla XXXVII Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (14).

N(1)-Ni-N(4)	102.0(4)	N(1)-Ni-N(6)	95.2(4)
N(1)-Ni-N(7)	94.6(3)	N(4)-Ni-N(6)	162.6(4)
N(4)-Ni-N(7)	85.0(4)	N(7)-Ni-N(6)	91.5(2)
N(1)-Ni-N(5)	102.1(3)	N(5)-Ni-N(6)	83.6(4)
N(4)-Ni-N(5)	94.78(14)	N(2)-N(1)-Ni	133.8(3)
N(7)-Ni-N(5)	163.0(3)	N(3)-N(2)-N(1)	175.0(2)

V.1.2 Propiedades magnéticas.

Las medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M a temperatura variable realizadas sobre este complejo entre 120 y 4 K indicaron su mononuclearidad. El producto $\chi_M T$ permanece prácticamente constante a medida que se disminuye la temperatura entre 120 y 15 K registrando un valor de $1.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (figura V.3). Sin embargo, este producto decrece desde 1.00 hasta $0.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ cuando se enfria desde 15 a 4 K. Esta variación indica claramente el efecto Z.F.S. del ion Ni(II) aislado.

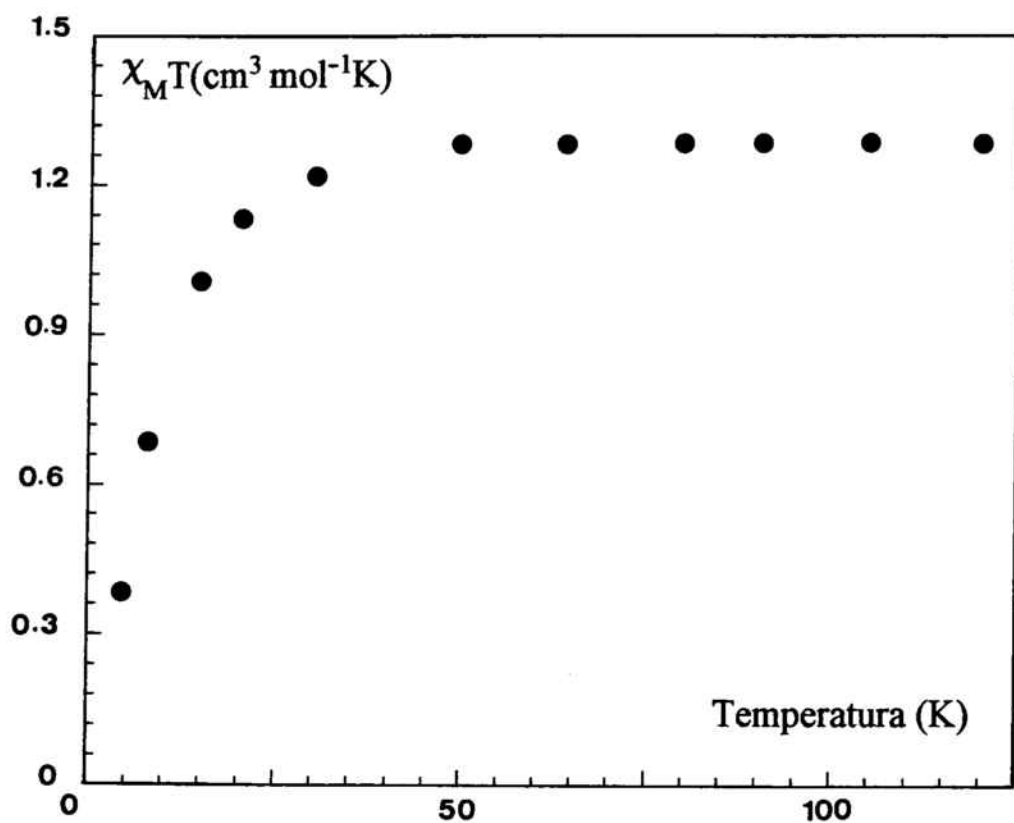


Figura V.3 Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a la temperatura para el complejo (14).

V.2 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{323-tet})(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (15)

V.2.1 Estudio estructural.

La estructura de este complejo consiste en unidades discretas $[\text{Ni}(\text{323-tet})(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$, aisladas por aniones cloruro y moléculas de agua tal como se muestra en la figura V.3, y sin que haya posibilidad de enlaces intermoleculares mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones cloruro.

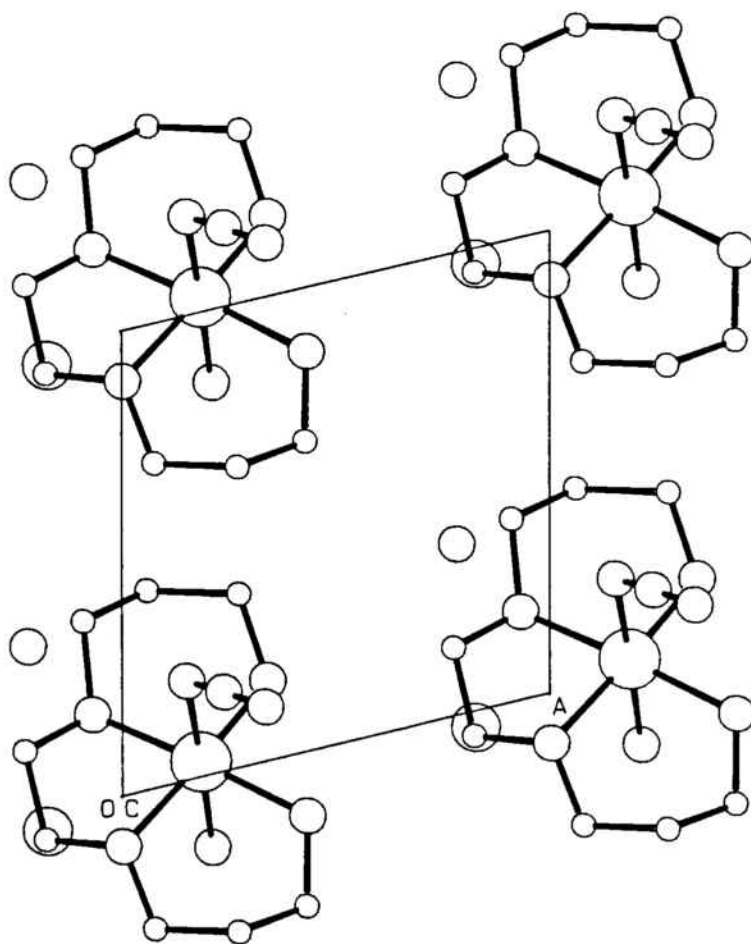


Figura V.4 Celda elemental del complejo (15).

En la estructura del monómero, el poliedro de coordinación del átomo de Ni(II) es un octaedro. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del ligando tetraaminado 323-tet formando un plano y a un nitrógeno del grupo aziduro y un oxígeno de la molécula de agua en las posiciones axiales.

En la figura V.5 se da una vista en perspectiva de la estructura del monómero junto a la numeración de los átomos empleada. Las distancias y ángulos más relevantes se dan en las Tablas XXXVIII y XXXIX.

En el entorno del Ni(II) de este monómero, las distancias de enlace Ni-N(1), Ni-N(2), Ni-N(3) y Ni-N(4) son desiguales siendo, respectivamente, de 2.128(13), 2.156(14), 2.103(10) y 2.031(14) Å. Las distancias Ni-N(aziduro) y Ni-OW son de 2.154(15) y de 2.183(8) Å respectivamente.

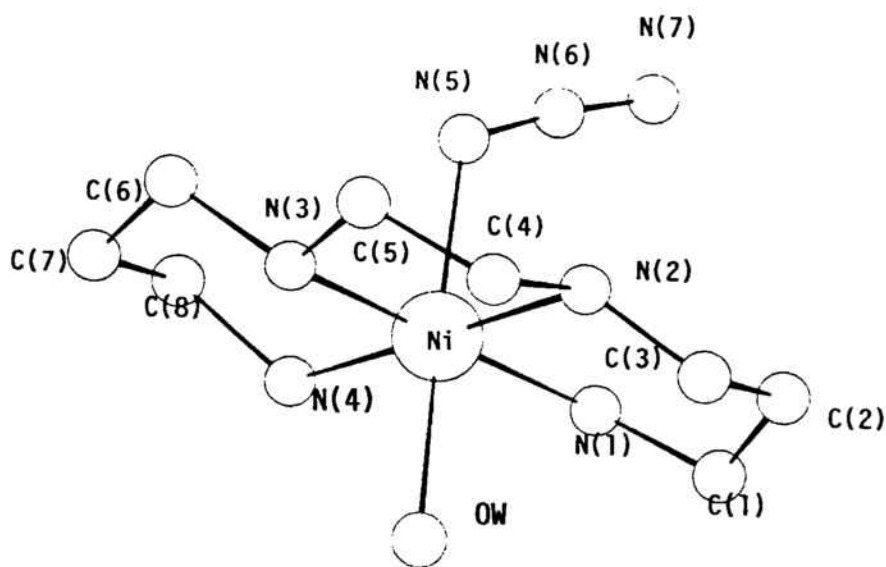


Figura V.5 Vista en perspectiva del fragmento monomérico del complejo (15).

Los cuatro átomos de nitrógeno del ligando (323-tet) y el átomo de níquel forman entre sí un plano (la desviación máxima fuera del plano ha sido observada para el átomo de níquel siendo del orden 0.016 Å.) Por otro lado, el ángulo de coordinación Ni-N-N registra un valor de 120.4(11)°.

Tabla XXXVIII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (15).

N(1)-Ni	2.128(13)	N(6)-N(5)	1.164(18)
N(2)-Ni	2.156(14)	N(7)-N(6)	1.142(16)
N(3)-Ni	2.103(10)	OW(1)-Ni	2.183(8)
N(4)-Ni	2.031(14)		
N(5)-Ni	2.154(15)		

Tabla XXXIX Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (15).

N(2)-Ni-N(1)	91.1(5)	N(5)-Ni-N(1)	91.2(5)
N(3)-Ni-N(1)	176.9(6)	N(5)-Ni-N(2)	87.9(5)
N(3)-Ni-N(2)	85.9(6)	N(5)-Ni-N(3)	89.7(5)
N(4)-Ni-N(1)	92.5(6)	N(5)-Ni-N(4)	93.2(5)
N(4)-Ni-N(2)	176.2(6)	N(6)-N(5)-Ni	120.4(11)
N(4)-Ni-N(3)	90.5(5)	N(7)-N(6)-N(5)	173.7(15)
OW(1)-Ni-N(1)	88.7(4)	OW(1)-Ni-N(4)	89.3(4)
OW(1)-Ni-N(2)	89.5(4)	OW(1)-Ni-N(5)	177.5(6)
OW(1)-Ni-N(3)	90.3(4)		

V.2.2 Propiedades magnéticas.

Las medidas de la susceptibilidad magnética χ_M a temperatura variable realizadas sobre este complejo entre 100 y 4 K indican su mononuclearidad. El producto $\chi_M T$ permanece prácticamente constante a medida que disminuye la temperatura entre 100 y 20 K siguiendo la ley de Curie, registrando un valor $1.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (figura V.6). Sin embargo, este producto decrece desde 1.10 hasta $0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ cuando se enfría de 20 a 4 K. Esta varia-

ción indica claramente el efecto Z.F.S. en el ion Ni(II) aislado.

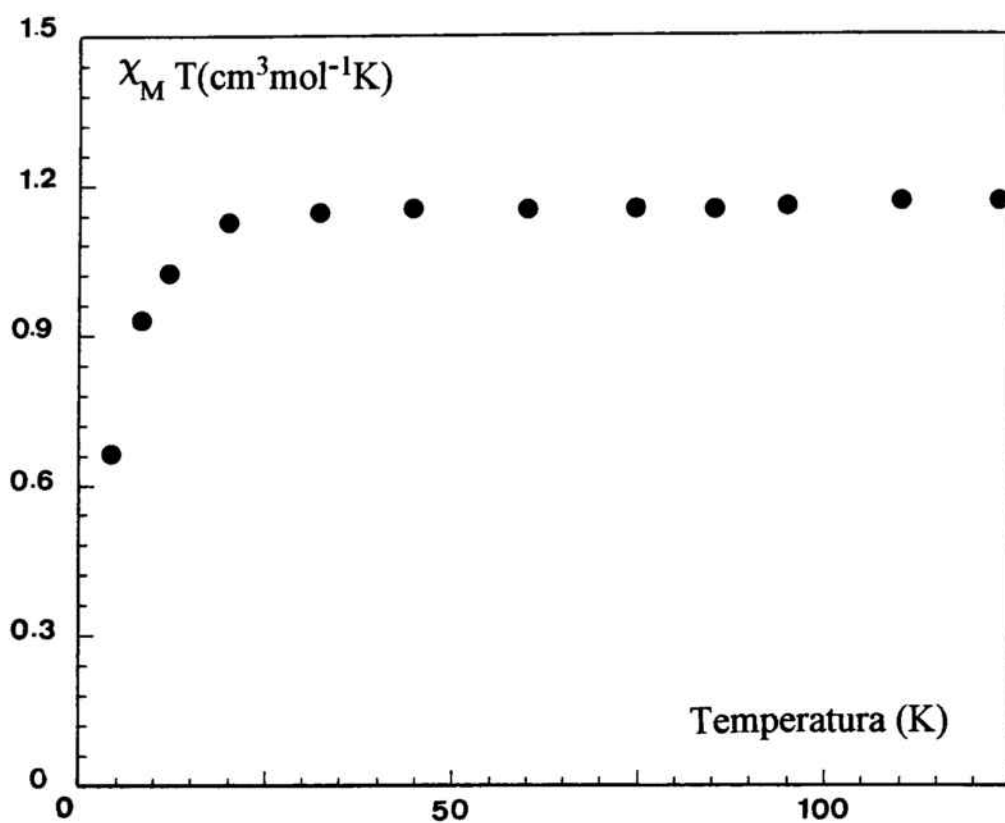


Figura V.6 Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a la temperatura para el complejo (15).

V.3 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{OCN})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ (16).

V.3.1 Estudio estructural.

La estructura de este complejo consiste en unidades catiónicas $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{OCN})(\text{H}_2\text{O})]^+$ aisladas por aniones perclorato y moléculas de agua tal como se muestra en la figura V.7, y sin que haya una posibilidad de enlaces intermoleculares mediante puentes de hidrógeno o a través de los aniones perclorato. En la estructura del monómero, el poliedro de coordinación del átomo de Ni(II) es un octaedro. El átomo de Ni(II) está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno del macrociclo cyclam en un plano, a un nitrógeno del grupo cianato y a un oxígeno de la molécula de agua en las posiciones trans.

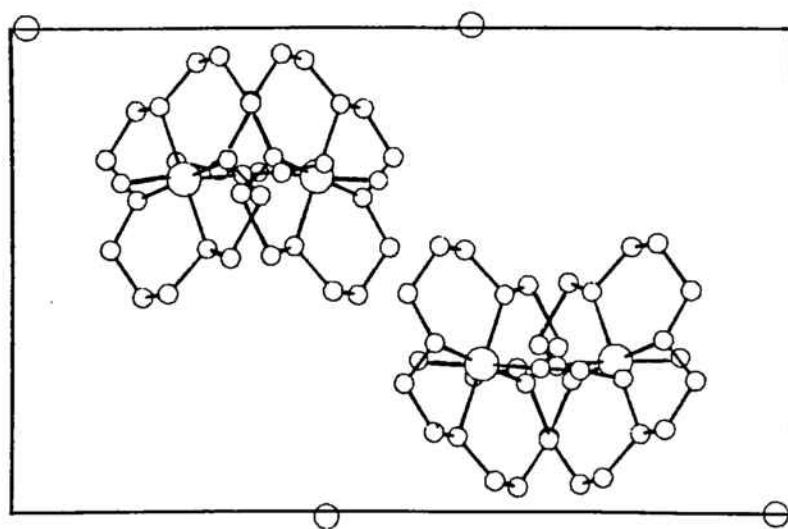


Figura V.7 Celda elemental del complejo (16).

En la figura V.8 se da una vista en perspectiva de la estructura del monómero junto con la numeración de los átomos empleada. Las distancias y ángulos más relevantes se dan en las Tablas XXXX y XXXXI.

Tabla XXXX Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (16).

N(1)-Ni	2.063(18)	C(16)-N(15)	1.119(9)
N(4)-Ni	2.110(20)	O(17)-C(16)	1.225(10)
N(8)-Ni	2.040(20)	OW-Ni	2.258(4)
N(11)-Ni	2.037(22)	N(15)-Ni	2.100(6)

Tabla XXXXI Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (16).

N(11)-Ni-N(1)	97.3(16)	N(15)-Ni-N(1)	88.8(4)
N(4)-Ni-N(1)	84.2(16)	N(15)-Ni-N(4)	91.4(5)
N(8)-Ni-N(1)	177.2(13)	N(15)-Ni-N(8)	93.8(5)
N(8)-Ni-N(4)	96.8(22)	N(15)-Ni-N(11)	90.0(6)
N(11)-Ni-N(4)	178.0(3)	C(16)-N(15)-Ni	156.2(6)
N(11)-Ni-N(8)	81.7(22)	O(17)-C(16)-N(15)	171.8(24)
OW-Ni-N(1)	91.6(4)	OW-Ni-N(11)	90.6(4)
OW-Ni-N(4)	87.9(4)	OW-Ni-N(1)	179.1(6)
OW-Ni-N(8)	85.8(4)	OW-Ni-N(15)	179.1(6)

En el entorno de Ni(II) de este complejo las cuatro distancias al ligando bloqueante, Ni-N(1), Ni-N(4), Ni-N(8) y Ni-N(11) son bastante similares siendo, respectivamente, de 2.063(18), 2.110(20), 2.040(20) y 2.037(22) Å. Las distancias Ni-N(cianato) y Ni-OW son de 2.100(6) y 2.258(4) Å respectivamente. Por otro lado, el ángulo de coordinación Ni-N(15)-C(16) es de 156.2(6)°

Los cuatro átomos N del ligando cyclam y el átomo de níquel forman entre sí un plano (la desviación máxima fuera del plano ha sido observada para el átomo de níquel, 0.029 Å).

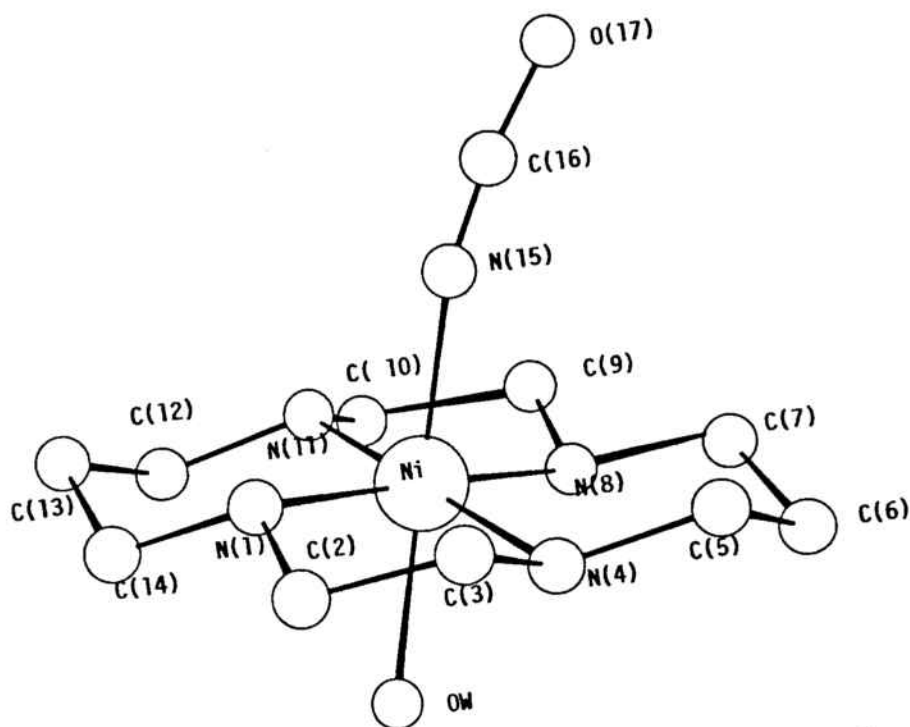


Figura V.8 Vista en perspectiva de un fragmento monomérico del complejo (16).

V.3.2 Propiedades magnéticas.

Las medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M realizadas sobre este complejo en el intervalo 130-4 K indican su mononuclearidad. El producto $\chi_M T$ permanece prácticamente constante a medida que se disminuye la temperatura entre 130 y 20 K registrando el valor de $1.13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (figura V.9). Sin embargo, este producto decrece desde 1.10 hasta $0.725 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ cuando se enfría desde 20 a 4 K. Esta variación indica claramente el efecto Z.F.S. en el ion Ni(II) aislado.

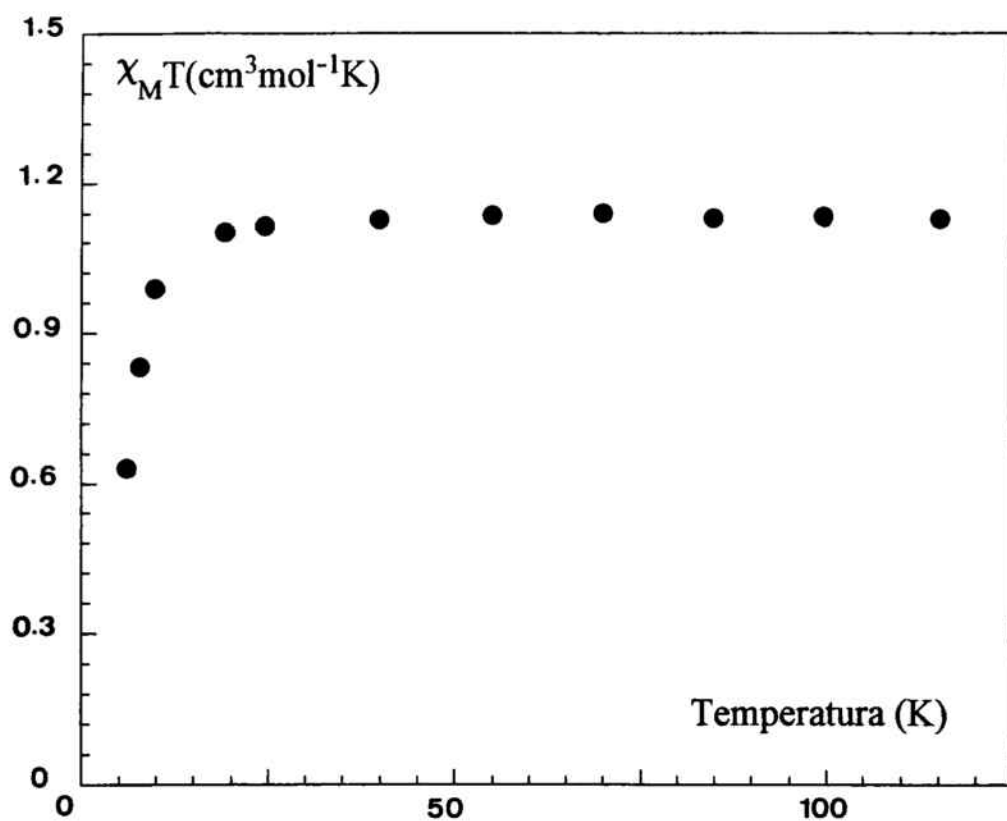


Figura V.9 Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a la temperatura para el complejo (16).

V.4 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})(\text{OCN})](\text{ClO}_4)$ (17).

V.4.1 Estudio estructural.

La estructura de este complejo consiste en unidades $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})(\text{OCN})]^+$ aisladas por aniones perclorato que se encuentran en el espacio intermoleculas, tal como se muestra en la figura V.10, y sin que haya una posibilidad de enlaces intermoleculares mediante puente de hidrógeno o a través de aniones perclorato.

En la figura V.11 se da una vista en perspectiva de la estructura del monómero, junto a la numeración de los átomos empleada. Las distancias y ángulos más relevantes se dan en las Tablas XXXXII y XXXXIII.

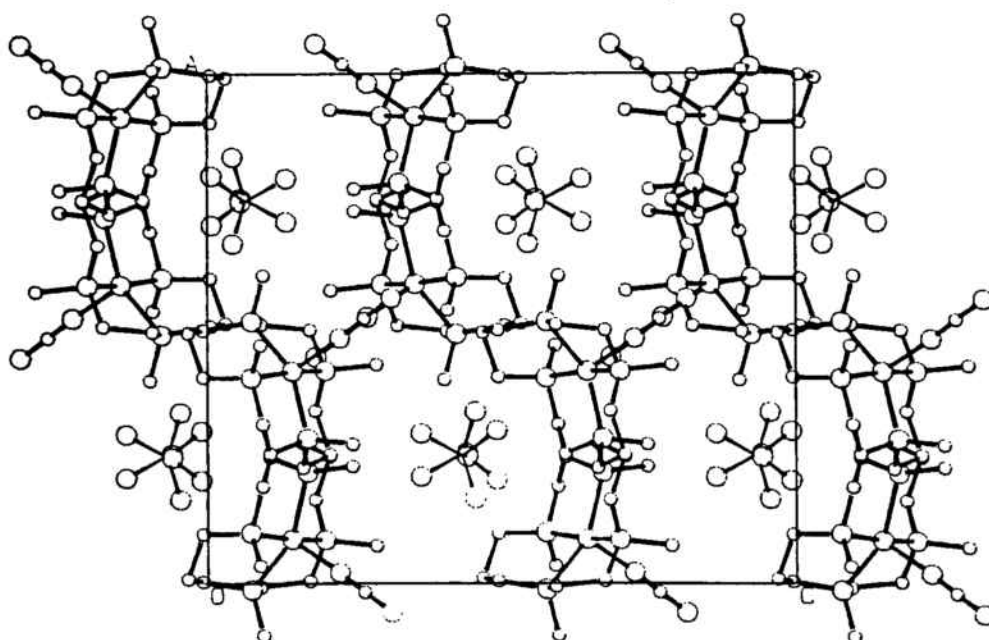


Figura V.10 Celda elemental del complejo (17).

Tabla XXXXII Distancias de enlace (Å) de mayor importancia en el complejo (17).

N(1)-Ni	1.937(1)	C(1)-N(1)	1.131(2)
N(2)-Ni	2.099(1)	O(1)-C(1)	1.190(2)
N(3)-Ni	2.141(1)	N(4)-Ni	2.105(1)
N(5)-Ni	2.151(1)		

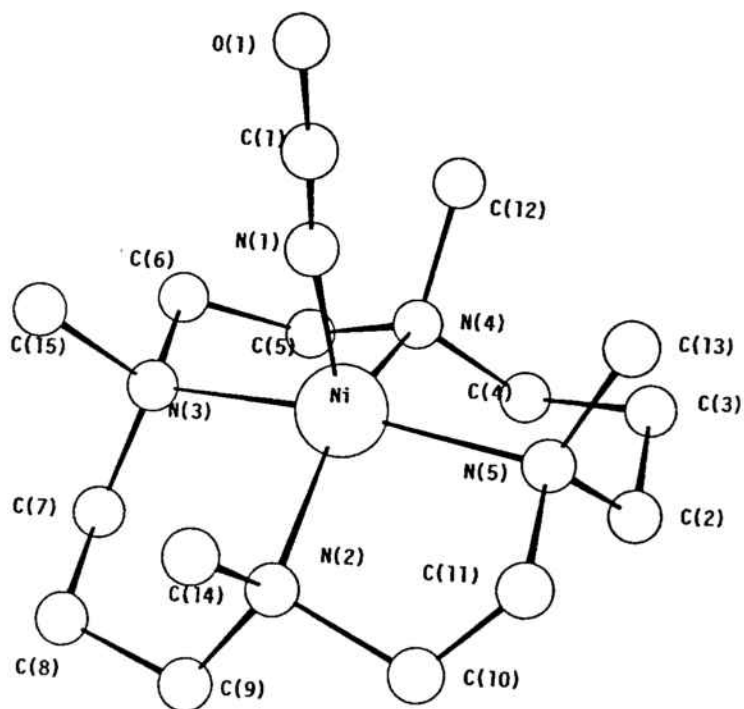


Figura V.11 Vista en perspectiva de un fragmento del complejo (17).

Tabla XXXXIII Angulos de enlace (°) más relevantes en el complejo (17).

N(2)-Ni-N(1)	104.7(1)	N(4)-Ni-N(3)	84.6(1)
N(3)-Ni-N(1)	93.0(1)	N(5)-Ni-N(1)	95.9(1)
N(3)-Ni-N(2)	93.3(1)	N(5)-Ni-N(2)	84.1(1)
N(4)-Ni-N(1)	103.6(1)	N(5)-Ni-N(4)	93.6(1)
N(4)-Ni-N(2)	151.7(1)	C(1)-N(1)-Ni	172.0(2)
O(1)-C(1)-N(1)	177.7(2)	N(5)-Ni-N(3)	171.1(1)

En la estructura del monómero, el átomo de níquel está coordinado a cuatro átomos de nitrógeno del ligando bloqueante Me_4cyclam y a un átomo de nitrógeno del grupo cianato.

En el entorno del átomo central de este complejo las cuatro distancias de enlace al átomo de níquel Ni-N(2), Ni-N(3), Ni-N(4) y Ni-N(5) son respectivamente, de 2.099(1), 2.141(1), 2.105(1), y 2.151(1) Å. La distancia Ni-N(cianato) es de 1.937(1) Å.

Los átomos de nitrógeno del ligando bloqueante son coplanares, las desviaciones fuera del plano de estos átomos tienen un máximo de 0.17 Å. En cambio el átomo de Ni(II) está fuera del plano hacia el grupo cianato de 0.27 Å. Por otro lado, el ángulo de coordinación Ni-N(1)-C(1) es de 172.0(2)°.

V.4.2 Propiedades magnéticas.

Las medidas de la susceptibilidad magnética molar χ_M realizadas sobre este complejo entre 100 y 4 K se corresponden con su estructura monómera. El producto $\chi_M T$ permanece prácticamente constante a medida que disminuye la temperatura desde 100 hasta 20 K registrando el valor de 1.34 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ (figura V.12). Sin embargo, este producto decrece desde 1.09 hasta 0.43 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ cuando se enfria desde 20 a 4 K. Esta variación indica claramente

te la presencia del efecto Z.F.S. en el ion Ni(II) aislado.

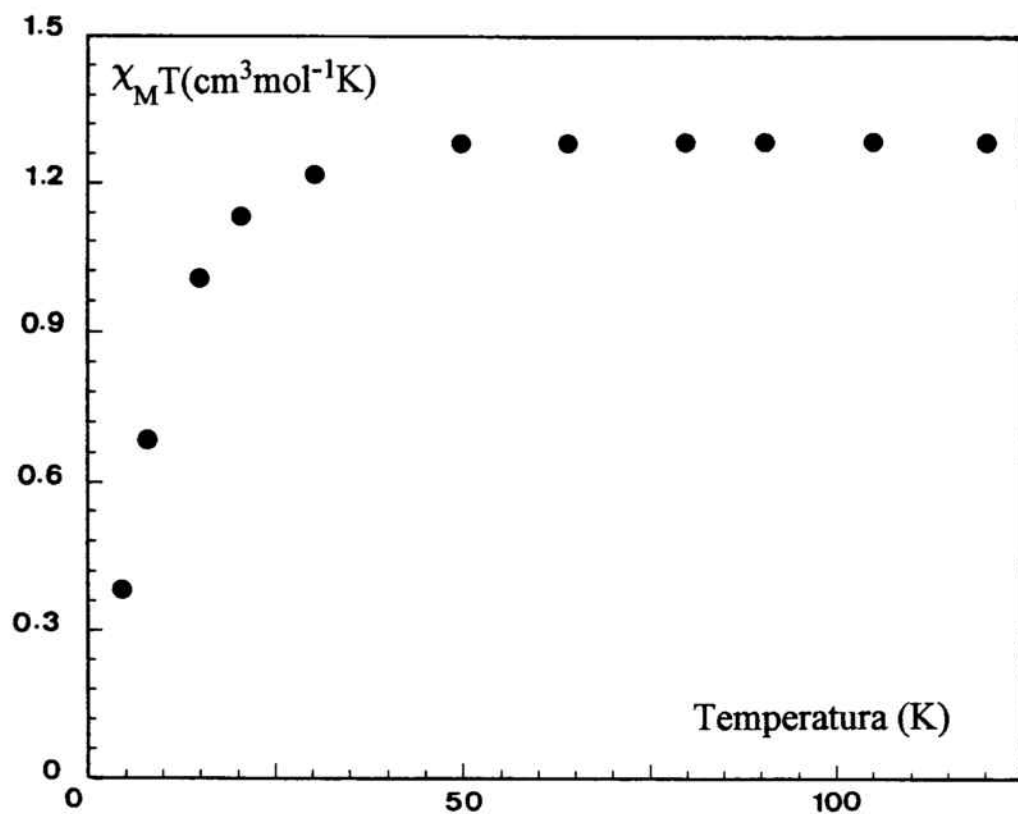


Figura V.12 Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a la temperatura para el complejo (17).

CAPITULO VI
EXPERIMENTAL

VI.1 Técnicas utilizadas.

VI.1.1 Análisis Elementales.

Los análisis elementales han sido realizados en el Patronato Juan de la Cierva, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Barcelona.

VI.1.2 Espectroscopia Infrarroja.

Los espectros infrarrojos han sido realizados en un espectrofotómetro de Transformada de Fourier Nicolet 520 FT-IR, en un intervalo variable entre 4000 y 400 cm^{-1} . Las muestras han sido preparadas siguiendo la técnica habitual de las pastillas de KBr, bajo presión. Las condiciones del trabajo han sido generalmente las de rutina.

VI.1.3 Medidas de la susceptibilidad magnética.

Las medidas de las susceptibilidades magnéticas han sido realizadas en el intervalo 290-4 K mediante un susceptómetro automático Manics DSM8 equipado con un criostato de flujo de Helio continuo Oxford CF 1200S, y con un electro-magneto DRUSCH EAF 16 UE. El campo magnético de trabajo ha sido de 1.5 Tesla aproximadamente. Las medidas de magnetización hasta 50000 G y las medidas de susceptibilidad entre 300 y 2 K trabajando a un campo de 1000 G han sido realizadas en un aparato SQUID del CNRS de Toulouse. Las correcciones diamagnéticas han sido calculadas a partir de las constantes de Pascal¹ y han sido restadas de los resultados de las susceptibilidades magnéticas experimentales.

VI.2.1 Síntesis y caracterización de los complejos monodimensionales de níquel(II).

VI.2.1.1 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(232\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (1).

Se prepara en primer lugar una disolución del complejo de níquel(II) a partir de 2 mmol de 232-tet y 2 mmol de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de agua. A esta solución se le añaden, mientras se agita, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar a cristales violetas de la cadena que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Hemos de señalar que en la evaporación de la solución madre se han obtenido junto con los cristales violetas, cristales azules del complejo dinuclear ferromagnético $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(232\text{-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (11) estudiado en el apartado (IV.2)

Los análisis elementales de C, H, N y Cl del compuesto están de acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_7\text{O}_4\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 23.32(23.3)

% H: 5.59(5.4)

% N: 27.20(27.1)

% Cl: 9.83(9.8)

Espectroscopia infrarroja.

ver apartado III.1.1.2

VI.2.1.2 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (2).

Se prepara primero una disolución del complejo de níquel(II) partiendo de 2 mmol de 323-tet y 2 mmol de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua. A esta solución se le añaden, mien-

tras se agita, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar a cristales violetas de la cadena válidos para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N, y Cl del compuesto están de acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_7\text{O}_4\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 25.65(25.6)	% H: 5.92(5.9)
% N: 26.18(26.1)	% Cl: 9.46(9.5)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro de este complejo se registraron las bandas de los grupos NH_2 : (ν_{as} : 3326, ν_{s} : 3277, δ : 1595 cm^{-1}); y CH_2 : (ν_{as} : 2944, ν_{s} : 2874, δ : 1471, 1436) cm^{-1} característicos de la tetraamina (323-tet); las bandas del grupo aziduro, (N_3^-): (ν_{as} : 2055-2080, ν_{s} : 1330, δ : 624) cm^{-1} y las bandas del grupo perclorato, ClO_4^- : (ν_{s} : 1096, ν_{as} : 943, δ : 600) cm^{-1} , También se registraron dos bandas asignadas a los enlaces $\text{M-N}_{\text{amina}}$: 490 cm^{-1} y $\text{M-N}_{\text{aziduro}}$: 400 cm^{-1} .

VI.2.1.3 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n(\text{ClO}_4)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (3).

Se preparó una disolución acuosa concentrada (2 mmol) del complejo $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$. A esta disolución se le añadieron, mientras se agitaba, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución final dió lugar a cristales violetas de la cadena, que se utilizaron para el estudio estructural mediante difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N y Cl están de acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{O}_4\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 28.69(29.0)

% H: 6.26(6.0)

% N: 23.43(23.6)

% Cl: 18.47(9.2)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro IR de este complejo se registraron las bandas de los grupos NH_2 : (ν_{as} : 3263, ν_{s} : 3212, δ : 1595) cm^{-1} y CH_2 : (ν_{as} : 2936, ν_{s} : 2859, δ : 1455, 1427) cm^{-1} características del macrociclo (cyclam); las bandas del grupo aziduro, (N_3^-): (ν_{as} : 2034, ν_{s} : 1332 cm^{-1}) y las bandas del grupo perclorato, ClO_4^- : (ν_{s} : 1146-1004, ν_{as} : 946 δ : 627) cm^{-1} . También se registraron dos bandas asignadas a los enlaces $\text{M-N}_{\text{amina}}$: 510 cm^{-1} y $\text{M-N}_{\text{aziduro}}$: 427 cm^{-1} .

VI.2.1.4 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (4).

En primer lugar se preparó el complejo $[\text{Ni}(\text{meso-cth})](\text{ClO}_4)_2$ siguiendo el método descrito en la bibliografía ³. A continuación, a una suspensión del complejo mononuclear $[\text{Ni}(\text{meso-cth})](\text{ClO}_4)_2$ (3.7 mmol, 2 g) en 50 ml de agua mantenida en agitación a 60°C, se le añadió un exceso de NaN_3 sólido (18 mmol, 1.19g). Se observa un cambio inmediato del color de la disolución (paso del color amarillo a un color rosado). 15 minutos después se para la agitación y se deja enfriar la disolución. Se obtiene un precipitado rosa soluble en agua caliente que se filtra y se lava con agua y después con acetona. Para recrystalizar este compuesto lo disolvemos en agua caliente. Una evaporación lenta de la disolución final amarilla, da lugar a cristales violetas de la cadena que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N y Cl están de acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_7\text{O}_4\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados:

% C: 39.65(39.6)	% H: 7.49(7.5)
% N: 20.23(20.2)	% Cl: 7.31(7.3)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro IR de este compuesto se observan las bandas características del macrociclo (meso-cth) a 3225, 2975, 2925, 1310, 1285, 1273 y 1228 cm^{-1} asignadas a las elongaciones N-H y C-H, una banda desdoblada asignada al grupo N_3^- a 2020 cm^{-1} y otras dos bandas: una ancha entre 1146-1004 cm^{-1} y fina a 627 cm^{-1} , asignadas al grupo ClO_4^- .

VI.2.1.5 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (5).

En primer lugar se preparó una suspensión del complejo $[\text{Ni}(\text{meso-cth})](\text{PF}_6)_2$ a partir de una mezcla del complejo mononuclear $[\text{Ni}(\text{meso-cth})](\text{ClO}_4)_2$ (3.7 mmol, 2 g) en 50 ml de agua y un exceso del KPF_6 (6 mmol, 1 g), sobre la que se añadió un exceso de NaN_3 sólido (20 mmol, 1.3 g). La mezcla se agitó a una temperatura de 60°C durante una hora. En ese periodo se obtiene una disolución amarilla que se deja enfriar. Luego se filtra y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Varios días después se obtuvieron cristales de color violeta de la cadena, los cuales se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H y N están de acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{PF}_6\text{Ni}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 36.25(36.4)	% H: 6.84(6.8)
% N: 18.49(18.5)	

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro infrarrojo de este complejo se han registrado las bandas del macrociclo (meso-cth) a 3225, 2975, 2925, 1310, 1285, 1273 y 1228 cm^{-1} asignadas a las elongaciones N-H y C-H, una banda desdoblada asignada al grupo N_3^- a 2020 cm^{-1} y otras dos bandas: una ancha entre 827-847 cm^{-1} y otra fina a 558 cm^{-1} asignadas al grupo PF_6^- .

VI.2.1.6 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-}1,3\text{-dieneN}_4)\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (6).

Se mezclan 2 mmol del complejo $[\text{NiMe}_2[14]\text{-}1,3\text{-dieneN}_4][\text{ZnCl}_4]^{4-}$ disueltos en 30 ml de agua con 4 mmol de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sólido. Se añaden a continuación, con agitación, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución final da lugar a cristales rojos-marrones oscuros del complejo que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N, y Cl están en acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{O}_4\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 33.95(33.8)

% H: 5.69(5.6)

% N: 23.09(23.0)

% Cl: 8.35(8.3)

Espectroscopia Infrarroja.

En el espectro IR de este complejo se han registrado las bandas características del macrociclo a 3350, 3270, 2960, 2890 cm^{-1} y entre 1600-800 las correspondientes a las elongaciones $\nu_{\text{N-H}}$ y $\nu_{\text{C-H}}$. Las bandas típicas del grupo perclorato aparecen en forma de una banda centrada a 1090 cm^{-1} y de otra fina a 625 cm^{-1} . La única banda que se ha podido separar

de las tres vibraciones características del grupo aziduro se ha registrado a 2060 cm^{-1} . Esta banda está desdoblada, lo que significa que el ligando aziduro está coordinado.

VI.2.1.7 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (7).

Se prepara en primer lugar una disolución acuosa del complejo de níquel(II) partiendo de 2 mmol de 333-tet y 2 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A esta solución se le añaden, mientras se agita, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua y después 2.5 mmol de KPF_6 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución final da lugar a cristales azules del complejo que pudieron utilizarse para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, y N, están en acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_7\text{PF}_6\text{Ni}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 24.90(24.9)

% H: 5.57(5.6)

% N: 22.59(22.6)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro infrarrojo de este complejo se muestran las bandas representativas de las elongaciones $\nu_{\text{N-H}}$ de NH_2 en la tetraamina (333-tet) a $3355\text{-}3300$ y 1594 cm^{-1} . Las bandas típicas del grupo PF_6^- aparecen en forma de una banda ancha situada entre 975 y 780 cm^{-1} y otra fina a 557 cm^{-1} . La banda asignada al grupo aziduro se registra desdoblada a 2127 y 2088 cm^{-1} .

VI.2.1.8 Cadena $[(\mu\text{-}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (8).

Se prepara en primer lugar una disolución acuosa del complejo de níquel(II) partiendo de 2 mmol de 333-tet y 2 mmol de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A esta solución se le añaden, mientras se agita, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución final da lugar a cristales azules de la cadena trans que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N, y Cl están en acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_7\text{O}_4\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 27.82(28.0)

% H: 6.22(6.0)

% N: 25.23(25.3)

% Cl: 9.12(9.2)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro infrarrojo de este complejo se observan las bandas representativas de las elongaciones $\nu_{\text{N-H}}$ de NH_2 en la tetraamina (333-tet) a 3336-3281 y 1606 cm^{-1} . Las bandas típicas del grupo perclorato aparecen en forma de una banda ancha centrada a 1089 cm^{-1} y otra fina a 625 cm^{-1} . La banda asignada al grupo aziduro se registra desdoblada a 2058 y 2104 cm^{-1} .

VI.2.2 Cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (9).

Se prepara una disolución a partir de 2 mmol de la tetraamina 323-tet en 10 ml de agua y 2 mmol de $\text{NiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mientras se agita, se añaden 2 mmol de NaOCN disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución final da lugar a cristales violetas de la

cadena con cianato puente que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N y Cl están de acuerdo con la fórmula prevista $[\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_5\text{ClNi}]_n$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 28.86(29.0)

% H: 5.92(5.9)

% N: 18.70(18.7)

% Cl: 8.46(9.5)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro infrarrojo de este complejo se registraron las bandas características de la tetraamina (323-tet) siguientes: 3326, 3277 y 1595 cm^{-1} asignadas al enlace N-H y a 2944, 2874, 1471 y 1436 cm^{-1} asignadas al enlace C-H. La banda más intensa del grupo cianato aparece a 2200 cm^{-1} , que corresponde al stretching ν_{as} de C-O. Las bandas del grupo perclorato aparecen a 1096 y a 600 cm^{-1} .

VI.2.3 Síntesis y caracterización de los complejos dinucleares de níquel(II)

VI.2.3.1 Dinuclear antiferromagnético $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (10).

En primer lugar se preparó el complejo $[\text{Ni}(\text{dl-cth})](\text{ClO}_4)_2$ siguiendo el método descrito en la bibliografía ⁵. Luego, a una suspensión de este complejo (3.7 mmol, 2 g) en 50 ml de agua mantenida en agitación a 60°C, se le añadió un exceso de NaN_3 sólido (18 mmol, 1.19g). Inmediatamente se forma un precipitado de color verde de $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ que se separa y se lava con agua y acetona. Se han podido conseguir monocristales verdes del complejo, que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X, a partir de la evaporación lenta de una disolución del complejo en dimetilformamida.

Los análisis elementales de C, H, N y Cl están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ni}_2$. Los resultados experimentales se presentan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 39.65(39.4)	% H: 7.48(7.4)
% N: 20.23(19.5)	% Cl: 7.31(7.4)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro IR de este complejo se registraron las bandas siguientes: bandas de absorción que caracterizan el macrociclo (dl-cth) a 3225, 2975, 2925, 1310, 1270, y a 1230 cm^{-1} debidas a las elongaciones N-H y C-H, bandas típicas del grupo perclorato que aparecen a 1100 cm^{-1} y a 625 cm^{-1} y una banda única separada del grupo aziduro a 2050 cm^{-1} .

VI.2.3.2 Dinucleares ferromagnéticos $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (11) y $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$ (12).

VI.2.3.2.1 Dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$.

Ver apartado VI.2.1.1

VI.2.3.2.2 Dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$.

Se prepara una disolución a partir de una mezcla en 50 ml de agua en proporciones 1:1:1:1: de la tetraamina (232-tet), el aziduro de sodio y de las sales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y KPF_6 . Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar a cristales azules. De éstos pudieron seleccionarse monocristales que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, y N realizados sobre el compuesto $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$ están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ni}_2$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C :20.71(20.7)

% H: 4.96(5.0)

% N: 24.15(24.2)

Espectroscopia infrarroja.

Las bandas más significativas registradas en los espectros IR de estos dos complejos aparecen entre $3404\text{-}3256\text{ cm}^{-1}$ y $2978\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$, que se asignan a los grupos NH_2 y CH_2 , de la tetraamina.

En lo que se refiere al complejo $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ las bandas típicas del

grupo perclorato aparecen en forma de una banda ancha centrada a $1100\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ y otra fina a $625\text{ cm}^{-1}(\text{m})$, mientras que las del grupo hexafluorofosfato aparecen en una región amplia entre $885\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y a 545 cm^{-1} . La única banda significativa que hemos podido asignar al grupo aziduro en los dos complejos se registró a 2060 cm^{-1} .

VI.2.3.3 Dinuclear antiferromagnético $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (13).

En primer lugar se preparó el complejo $[\text{Ni}(\text{dl-cth})](\text{ClO}_4)_2$ siguiendo el método descrito en la bibliografía ³. Luego, a una suspensión del complejo mononuclear $[\text{Ni}(\text{dl-cth})](\text{ClO}_4)_2$ (3.7 mmol, 2 g) en 50 ml de agua mantenida en agitación a 60°C , se le añadió un exceso de NaOCN sólido (18 mmol, 1.19 g). Inmediatamente se formó un precipitado de color verde que se separó y se lavó con agua y acetona. A partir de una evaporación lenta de una disolución del complejo en acetonitrilo pudieron obtenerse cristales verdes del complejo que se utilizaron para el estudio estructural mediante difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N y Cl están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$. Los resultados experimentales se dan a continuación, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 42.12(42.1)

% H: 7.48(7.4)

% N: 14.45(14.3)

% Cl: 7.31(6.9)

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro IR de este complejo se registraron las bandas siguientes: bandas de absorción que caracterizan el macrociclo (dl-cth) a 3225 , 2975 , 2925 , 1310 , 1270 , y a 1230 cm^{-1} , debidas a las elongaciones N-H y C-H; bandas típicas del grupo perclorato que aparecen a 1100 cm^{-1} y a 625 cm^{-1} y la banda debida al grupo cianato a 2235 cm^{-1} asignada al stretching ν_{as} de C-O.

V.2.4 Síntesis y caracterización de los complejos mononucleares de níquel(II).

VI.2.4.1 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{N}_3](\text{PF}_6)$ (14).

En un proceso de síntesis prácticamente similar al los anteriores se ha podido separar el complejo $(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})](\text{PF}_6)$, partiendo de una mezcla en agua en proporciones 1:1:1:1: del macrociclo Me_4cyclam , el aziduro de sodio y las sales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y KPF_6 . Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar a cristales verdes que se utilizaron posteriormente para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H y N están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{PF}_6\text{Ni}$. A continuación, se dan los resultados experimentales, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 33.48(33.7)

% H: 6.42(6.5)

% N: 19.52(19.4)

Espectroscopia infrarroja.

Este complejo ha sido caracterizado mediante su espectro infrarrojo, en el cual se registraron las bandas stretching y bending de H-C-H del macrociclo Me_4cyclam a 2947, 2864 y 1471 cm^{-1} . La banda correspondiente al stretching asimétrico del grupo aziduro se sitúa entre 2055 y 2066 cm^{-1} . Las bandas típicas del grupo hexafluorofosfato se observan a 850 cm^{-1} y a 557 cm^{-1} .

VI.2.4.2 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{323-tet})(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{Cl})\cdot(\text{H}_2\text{O})(15)$.

En primera lugar se prepara una disolución acuosa del complejo de níquel(II) partiendo de 2 mmol de 323-tet y 2 mmol de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A esta disolución se le añaden, mientras se agita, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar a cristales violetas del complejo mononuclear que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N, Cl en el compuesto están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_7\text{O}_2\text{ClNi}$. A continuación se dan los resultados experimentales, entre paréntesis, al lado de los valores calculados.

% C: 27.73(26.3)

% H: 7.56(7.7)

% N: 28.29(27.3)

% Cl: 10.23(10.9)

Espectroscopia infrarroja.

El espectro IR de este complejo presenta una banda amplia asignada a la molécula de agua a 3420 cm^{-1} . Junto a esta banda se sitúan las bandas stretching del grupo NH_2 a 3200 cm^{-1} y 3260 cm^{-1} , la correspondiente al bending se registró a 1600 cm^{-1} . Las bandas asignadas al grupo CH_2 se sitúan a 2920 , 2840 , 1450 y 1420 cm^{-1} . La banda correspondiente al stretching asimétrico del grupo aziduro se sitúa a 2020 cm^{-1} . En este espectro no se pudo asignar ninguna banda al enlace M-Cl.

VI.2.4.3 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{OCN}](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})(16)$.

En primera lugar se prepara una disolución acuosa del complejo de níquel(II) $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ a partir de 2 mmol del complejo disueltos en 50 ml de agua. A esta

disolución se le añaden, mientras se agita, 2 mmol de NaN_3 disueltos en 10 ml de agua. Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar cristales de color violeta oscuro del complejo que se utilizaron para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N, Cl en el compuesto están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_2\text{ClNi}$. A continuación se dan los resultados experimentales, entre paréntesis, al lado de los valores calculados:

% C: 33.01(32.0)	% H: 6.04(6.1)
% N: 17.49(16.6)	% Cl: 8.86(8.7)

Espectroscopia infrarroja.

El espectro IR de este complejo presenta una banda amplia asignada a la molécula de agua a 3468 cm^{-1} . Las bandas stretching del grupo NH_2 se observan a 3260 cm^{-1} y a 3192 cm^{-1} . La banda correspondiente al bending se registró a 1600 cm^{-1} . Las bandas asignadas al grupo CH_2 se sitúan a 2954 , 2874 y entre 1475 y 1428 cm^{-1} . La banda correspondiente al stretching asimétrico del grupo aziduro se registra a 2007 cm^{-1} . El espectro registra también las bandas típicas del perclorato entre 1089 y 1143 cm^{-1} y a 630 cm^{-1} .

VI.2.4.4 Mononuclear $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{OCN}](\text{ClO}_4)$ (17).

En un proceso de síntesis similar al del complejo $(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})](\text{PF}_6)$, se ha podido obtener el complejo $(\mu\text{-OCN})[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{cyclam})](\text{ClO}_4)$. La diferencia en este caso, es que se ha partido de la sal NaOCN en vez de NaN_3 y de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en lugar de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y KPF_6 . Una evaporación lenta de la disolución resultante da lugar a cristales verdes que se utilizaron posteriormente para el estudio estructural por difracción de Rayos X.

Los análisis elementales de C, H, N, Cl en el compuesto están de acuerdo con la fórmula prevista $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{O}_5\text{ClNi}$. A continuación se dan los resultados experimentales, entre

paréntesis, al lado de los valores calculados:

% C: 39.45(39.5)

% H: 7.06(7.1)

% N: 15.33(15.3)

% Cl: 7.76(8.1)

Espectroscopia infrarroja:

El espectro IR de este complejo presenta las bandas asignadas al grupo CH_2 que indican la presencia del macrociclo que se sitúan sobre 2990, 2865, 1450, 1420 cm^{-1} . La banda correspondiente al grupo cianato se registra a 2225 cm^{-1} . Las bandas del grupo perclorato se observan en sus posiciones habituales: a 1060 cm^{-1} y 590 cm^{-1} .

VI.3 Datos cristalográficos, resolución y refinamiento de las estructuras.

En este apartado se muestran los principales datos cristalográficos y los métodos de resolución y refinamiento de las estructuras de todos los compuestos para los cuales fué posible la determinación estructural mediante la difracción de rayos X.

La resolución de las estructuras fué realizada por los Drs. Xavier Solans y Mercé Font-Bardía, en el Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales de la Facultad de geología, Universidad de Barcelona.

VI.3.1 Resolución y refinamiento.

En la mayor parte de los casos, se seleccionó un cristal prismático que fué montado o en un difractor automático PHILIPS PW-1100 o en un difractor automático ENRAF-NONIUS CAD4.

Los parámetros cristalográficos que se recogen en las siguientes tablas, se determinaron a partir de 25 reflexiones, afinando los parámetros mediante mínimos cuadrados. Las intensidades fueron recogidas con radiación $K\alpha$ de Mo, monocromatizada por grafito. Las técnicas de medida fueron la de ω -scan o bien la de $\omega/2\theta$ -scan.

Se midieron tres reflexiones cada dos horas para controlar la intensidad y la orientación, sin que se observaran variaciones significativas en ningun caso.

Se recogieron un número de reflexiones independientes N, como medidas dentro un intervalo de θ adecuado. Un número de reflexiones N' ($N' < N$) se consideraron como observadas aplicando la condición $I = 2.5 \sigma(I)$. Se efectuaron las correcciones de Lorentz y de polarización.



Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos (Patterson en la mayor parte de los casos) mediante el programa SHELXS ⁵ y se refinaron por el método de mínimos cuadrados en un bloque completo utilizando los programas SHELX76 ⁶ o bien SHELX93 ⁷.

En los casos en que los átomos de oxígeno del anión perclorato o los átomos de flúor del hexafluorofosfato estuvieron desordenados, se localizaron a partir de la diferencia de síntesis. Igualmente, las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron obtenidas a partir de la diferencia de síntesis y se afinaron con un factor isotrópico global de temperatura.

VI.3.2 Datos Cristalográficos.

VI.3.2.1 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{232-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (1).

Fórmula	$[\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_7\text{Ni}]_n n(\text{ClO}_4)$
Color	violeta
Masa molecular (g)	360.44
Grupo espacial	P21/a
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	11.806(3)
b (Å)	13.154(3)
c (Å)	9.598(2)
β (°)	97.90(2)
V(Å ³)	1476(1)
Z	4
d_{calc} (g/cm ³)	1.621
F(000)	752.0
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	15.17
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	ω -scan
Reflexiones totales (N)	2218
Reflexiones observadas (N')	2124
R	0.045
R_w	0.055
Tipo difractómetro	Philips PW-1100

La función minimizada es $\sum w [[F_o] - [F_c]]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0063 [F_o]^2)^{-1}$. f , f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 260. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.3 y -0.3 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.2 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (2).

Fórmula	$[\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_7\text{Ni}]_n n(\text{ClO}_4)$
Color	violeta
Masa molecular (g)	374.47
Grupo espacial	Pbca
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	17.151(2)
b (Å)	16.267(2)
c (Å)	11.478(2)
V(Å ³)	3203(1)
Z	8
d_{calc} (g/cm ³)	1.553
F(000)	1568.0
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	14.03
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	ω -scan
Reflexiones totales (N)	2324
Reflexiones observadas (N')	1947
R	0.049
R_w	0.058
Tipo difractómetro	Philips PW-1100

La función minimizada es $\sum w [[F_o] - [F_c]]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.021[F_o]^2)^{-1}$. f, f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 293. EL máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.5 y -0.6 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.3 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n(\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$ (3).

Fórmula	$[\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_7\text{Ni}]_n n(\text{ClO}_4) n(\text{H}_2\text{O})$
Color	violeta
Masa molecular (g)	418.49
Grupo espacial	P212121
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	9.932(2)
b (Å)	11.940(2)
c (Å)	15.443(3)
V(Å ³)	1831(1)
Z	4
d_{calc} (g/cm ³)	1.503
F(000)	864.0
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	12.39
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	1955
Reflexiones observadas (N')	1764
R	0.048
R_w	0.047
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [[F_o] - [F_c]]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0044[F_o]^2)^{-1}$. f, f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 227. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.3 y -0.3 e Å⁻³

VI.3.2.4 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (4).

Fórmula	$[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{Ni}]_n(\text{ClO}_4)_n$
Color	violeta
Masa molecular (g)	480.64
Grupo espacial	Pnab
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	12.134(3)
b (Å)	16.107(4)
c (Å)	34.527(7)
V(Å ³)	6478(5)
Z	12
d_{calc} (g/cm ³)	1.419
F(000)	3048.0
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	10.17
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	10499
Reflexiones observadas (N')	4292
R	0.065
R_w	0.070
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.015[F_o]^2)^{-1}$. f, f', f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 407. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.3y -0.3 e Å⁻³.

VI.3.2.5 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso cth})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (4).

Fórmula	$[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{Ni}]_n n(\text{PF}_6)$
Color	violeta
Masa molecular (g)	530.20
Grupo espacial	Pcnb
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	11.756(3)
b (Å)	12.292(4)
c (Å)	16.381(3)
V(Å ³)	2367(11)
Z	4
d_{calc} (g/cm ³)	1.488
F(000)	1112.0
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	9.52
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	3442
Reflexiones observadas (N')	3392
R	0.046
R_w	0.127
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La estructura fue resuelta mediante el método de Patterson y se refinó por el método de mínimos cuadrados en un bloque completo, utilizando el programa SHELX93.⁷

La función minimizada es $\sum w [(F_o^2) - (F_c^2)]^2$, donde $w = (\sigma^2 + (0.1254 P)^2 + 2.1781 P)^{-1}$, el valor de $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. f , f' f'' fueron recogidos de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 154. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.6 y -0.4 e Å⁻³ respectivamente.

VI.3.2.6 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-1,3-dieneN}_4)\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (6).

Fórmula	$[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_7\text{Ni}]_n n(\text{ClO}_4)$
Color	marrón
Masa molecular (g)	426.55
Grupo espacial	I-4
Sistema cristalino	tetragonal
a (Å)	10.748(5)
c (Å)	34.360(5)
V(Å ³)	3969(3)
Z	8
d_{calc} (g/cm ³)	1.280
F(000)	1608
$\mu(\text{Mo K}\alpha)(\text{cm}^{-1})$	11.31
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)(\text{Å})$	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	3200
Reflexiones observadas (N')	3150
R	0.023
R_w	0.060
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La estructura fue resuelta mediante el método de Patterson y se refinó por el método de mínimos cuadrados en un bloque completo, utilizando el programa SHELX93⁷.

La función minimizada es $\sum w [|F_o| - |F_c|]^2$, donde $w = [\sigma^2(I) + (0.0983 P)^2 + 0.0538 P]^{-1}$, el valor de $P = [(F_o^2 + 2F_c^2)/3]$. f , f' y f'' fueron recogidos de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 248. El máximo cambio/e.s.d = 0.30, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.531 y -0.304 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.7 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(333\text{-tet})\}](\text{PF}_6)$ (7).

Fórmula	$[\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_7\text{Ni}]_n(\text{PF}_6)$
Color	azul
Masa molecular (g)	434.01
Grupo espacial	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	15.736(3)
b (Å)	13.607(3)
c (Å)	8.182(2)
V(Å ³)	1751.9(7)
Z	4
d_{calc} (g/cm ³)	1.646
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	12.70
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.7169
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	1848
Reflexiones observadas (N')	1176
R	0.054
R_w	0.055
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La estructura fue resuelta mediante el método de la de Patterson y se refinó por el método de mínimos cuadrados en un bloque completo, utilizando el programa SHELX93⁷.

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = \sigma^2 + (0.125 P)^2 + 2.1781P$, el valor de $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. f, f', f'' fueron recogidos de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 214. El máximo cambio/e.s.d = 0.09, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.6 y -0.6 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.8 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (8).

Fórmula	$[\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_7\text{Ni}]_n(\text{ClO}_4)_n$
Color	azul
Masa molecular (g)	388.50
Grupo espacial	P-1
Sistema cristalino	triclínico
a (Å)	8.765(1)
b (Å)	8.976(1)
c (Å)	11.995(2)
α (°)	106.65(1)
β (°)	110.06(1)
γ (°)	91.11(1)
V(Å ³)	842.0(2)
Z	2
d_{calc} (g/cm ³)	1.532
F(000)	392.0
μ (Mo K α)(cm ⁻¹)	13.37
λ (Mo K α)(Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	2934
Reflexiones observadas (N')	2757
R	0.052
R_w	0.059
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0052[F_o]^2)^{-1}$. f, f', f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 276. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.609 y -0.544 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.9 Cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (9).

Fórmula	$[\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_5\text{Ni}]_n n(\text{ClO}_4)$
Color	violeta
Masa molecular (g)	374.47
Grupo espacial	P21/n
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	10.587(2)
b (Å)	12.395(2)
c (Å)	11.871(2)
β (°)	92.00(1)
V(Å ³)	1556.8(8)
Z	4
d_{calc} (g/cm ³)	1.597
F(000)	784.0
μ (Mo K α)(cm ⁻¹)	14.44
λ (Mo K α)(Å)	0.71069
T(°C)	25
método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	4952
Reflexiones observadas (N')	4033
R	0.038
R_w	0.041
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [|F_o| - |F_c|]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0003 |F_o|^2)^{-1}$. f , f' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 281. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.3 y -0.3 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.10 Dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (10).

Fórmula	$[\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{Ni}_2] 2(\text{ClO}_4)$
Color	verde
Masa molecular (g)	969.34
Grupo espacial	Pbca
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	14.784(2)
b (Å)	15.371(2)
c (Å)	19.9541(3)
V(Å ³)	4534(2)
Z	8
d_{calc} (g/cm ³)	1.419
F(000)	2064
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	10.10
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	4476
Reflexiones observadas (N')	2410
R	0.041
R_w	0.044
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [[F_o] - [F_c]]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0007[F_o]^2)^{-1}$ f, f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 398. El máximo cambio/e.s.d = 0.06, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han ha sido 0.3 y -0.2 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.11 Dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(232\text{-tet})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (11).

Fórmula	$[\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{Ni}_2] 2(\text{ClO}_4)$
Color	azul
Masa molecular (g)	720.89
Grupo espacial	P21/n
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	11.892(2)
b (Å)	13.611(3)
c (Å)	9.340(1)
β (°)	106.03
V(Å ³)	1435(7)
Z	2
d_{calc} (g/cm ⁻³)	1.647
F(000)	750.0
μ (Mo K α)(cm ⁻¹)	15.42
λ (Mo K α)(Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	2840
Reflexiones observadas (N')	2482
R	0.045
R_w	0.049
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [|F_o| - |F_c|]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0002 |F_o|^2)^{-1}$. f , f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 242. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.3 y -0.3 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.12 Dinuclear (μ -N₃)₂[Ni(232-tet)]₂(PF₆)₂ (12).

Fórmula	[C ₁₄ H ₄₀ N ₁₄ Ni ₂] 2(PF ₆)
Color	azul
Masa molecular (g)	911.92
Grupo espacial	Pb21/n
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	12.237(4)
b (Å)	13.657(4)
c (Å)	9.970(3)
β (°)	107.95
V(Å ³)	1585(3)
Z	2
d _{calc} (g/cm ³)	1.700
F(000)	832.0
μ (Mo K α)(cm ⁻¹)	13.97
λ (Mo K α)(Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	3531
Reflexiones observadas (N')	2033
R	0.063
R _w	0.064
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.009[F_o]^2)^{-1}$. f, f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 236. El máximo cambio/e.s.d.= 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.5 y -0.6 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.13 Dinuclear $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (13).

Fórmula	$[\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{Ni}_2] 2(\text{ClO}_4)$
Color	verde
Masa molecular (g)	969.34
Grupo espacial	Pbca
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	14.879(5)
b (Å)	15.385(4)
c (Å)	19.990(4)
V(Å ³)	4576(2)
Z	8
d_{calc} (g/cm ³)	1.407
F(000)	2064
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	10.01
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	$\omega/2\theta$
Reflexiones totales (N)	6700
Reflexiones observadas (N')	3149
R	0.047
R_w	0.115
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La estructura fue resuelta mediante métodos directos como es de la de Patterson y se refinó por el método de mínimos cuadrados en un bloque completo, utilizando el programa SHELX93⁷.

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = [\sigma^2(I) + (0.0806 P)^2 + 2.0959 P]^{-1}$, el valor de $P = [(F_o^2 + 2F_c^2)/3]$. f , f' f'' fueron recogidos de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 300. El máximo cambio/e.s.d = 0.3, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han sido 0.397 y -0.4012 e Å⁻³, respectivamente.

VI.3.2.14 Mononuclear [Ni(Me₄cyclam)(N₃)](PF₆) (14).

Fórmula	[C ₁₄ H ₃₂ N ₇ Ni].(PF ₆)
Color	verde
Masa molecular (g)	502.15
Grupo espacial	P21nb
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	9.953(2)
b (Å)	14.593(3)
c (Å)	14.594(3)
V(Å ³)	2119.7(7)
Z	4
d _{calc} (g/cm ³)	1.573
F(000)	788.0
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	10.58
λ(Mo Kα) (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	ω/2θ
Reflexiones totales (N)	6444
Reflexiones observadas (N')	3199
R	0.039
R _w	0.072
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = (\sigma^2(F_o + (0.1254 \cdot P)^2 + 2.1781)P^{-1})$, y $P = (F_o^2 + 2f_c^2)/3$. f, f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 262. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han ha sido 0.8 y -0.8 e. Å⁻³ respectivamente.

VI.3.2.15 Mononuclear [Ni(323-tet)(N₃(H₂O))(Cl)(H₂O) (15).

Fórmula	[C ₈ H ₂₄ N ₇ Ni](Cl) ₂ (H ₂ O)
Color	violeta
Masa molecular (g)	346.501
Grupo espacial	P1
Sistema cristalino	triclínico
a (Å)	7.628(3)
b (Å)	7.756(3)
c (Å)	7.714(3)
α(°)	80.55(2)
β(°)	70.84(2)
γ(°)	73.70(2)
V(Å ³)	412.5(5)
Z	1
d _{calc} (g/cm ³)	1.395
F(000)	184.0
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	13.45
λ(Mo Kα)(Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	ω/2θ
Reflexiones totales (N)	2129
Reflexiones observadas (N')	1417
R	0.054
R _w	0.059
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = (\sigma^2 + [F_o]^2)^{-1}$. f, f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 170. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han ha sido 0.3 y -0.3 e Å⁻³ respectivamente

VI.3.2.16 Mononuclear [Ni(cyclam)(OCN)(H₂O)](ClO₄) (16).

Fórmula	[C ₁₁ H ₂₆ N ₅ O ₂ Ni](ClO ₄)(H ₂ O)
Color	violeta
Masa molecular (g)	418.52
Grupo espacial	P21/a
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	11.277(5)
b (Å)	16.070(6)
c (Å)	9.873(4)
B(°)	90.68(3)
V(Å ³)	1789(2)
Z	4
d _{calc} (g/cm ³)	1.553
F(000)	880.0
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	12.70
λ(Mo Kα) (Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	ω-scan
Reflexiones totales (N)	1422
Reflexiones observadas (N')	1114
R	0.062
R _w	0.069
Tipo difractómetro	Philips PW-1100

La función minimizada es $\sum w [|F_o| - |F_c|]^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.028 |F_o|^2)^{-1}$. f, f', f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 227. El máximo cambio/e.s.d = 0.1, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han ha sido 0.5 y -0.5 e Å⁻³ respectivamente.

VI.3.2.17 Mononuclear [Ni(Me₄cyclam)(OCN)](ClO₄) (17).

Fórmula	[C ₁₅ H ₃₂ N ₅ ONi](ClO ₄)
Color	verde
Masa molecular (g)	456.62
Grupo espacial	Pbca
Sistema cristalino	ortorrómbico
a (Å)	15.296(3)
b (Å)	15.772(3)
c (Å)	17.521(3)
V(Å ³)	4227(2)
Z	8
d _{calc} (g/cm ³)	1.435
F(000)	1936.0
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	10.79
λ(Mo Kα)(Å)	0.71069
T(°C)	25
Método scan	ω/2θ
Reflexiones totales (N)	3116
Reflexiones observadas (N')	2691
R	0.027
R _w	0.033
Tipo difractómetro	Enraf Nonius CAD4

La función minimizada es $\sum w [(F_o] - [F_c])^2$, donde $w = (\sigma^2 + 0.0006 [F_o]^2)^{-1}$. f , f' f'' fueron tomados de las Tablas Internacionales de cristalografía⁸.

El número de parámetros refinados es 246. El máximo cambio/e.s.d = 0.06, los picos máximos y mínimos en la diferencia final de síntesis han ha sido 0.6 y -0.6 e Å⁻³, respectivamente.

VI.4 Tablas de coordenadas cristalográficas.

VI.4.1 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(232\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (1).

átomo	x/a	y/b	z/c	B_{eq}^*
Ni	0.14280(4)	0.22179(4)	0.25010(5)	2.39(3)
N(1)	-0.0328(3)	0.1770(4)	0.1939(4)	3.80(19)
N(2)	-0.1084(3)	0.2061(3)	0.2514(4)	2.92(16)
N(3)	-0.1813(4)	0.2352(5)	0.3114(5)	4.60(23)
N(4)	0.1025(4)	0.3212(4)	0.4080(5)	3.59(19)
N(5)	0.1646(3)	0.1157(3)	0.4142(4)	3.08(17)
N(6)	0.1863(4)	0.1169(4)	0.1034(5)	3.53(18)
N(7)	0.1288(4)	0.3224(4)	0.0806(5)	3.70(20)
C(1)	0.1404(6)	0.2704(5)	0.5407(6)	4.45(28)
C(2)	0.1077(5)	0.1601(5)	0.5285(6)	4.03(24)
C(3)	0.1307(5)	0.0105(5)	0.3802(7)	4.55(27)
C(4)	0.1864(6)	-0.0324(5)	0.2606(7)	4.46(27)
C(5)	0.1447(6)	0.0111(4)	0.1187(7)	4.48(27)
C(6)	0.1453(6)	0.1622(5)	-0.0368(5)	4.37(26)
C(7)	0.1791(5)	0.2704(5)	-0.0346(6)	4.25(26)
Cl	0.09156(12)	-0.41795(11)	0.24733(18)	4.93(7)
O(1)	0.1907(4)	-0.4784(4)	0.2580(7)	7.61(29)
O(2)	-0.0110(4)	-0.4697(5)	0.2235(7)	8.06(33)
O(3)	0.0923(13)	-0.3425(10)	0.1489(24)	10.24(104)
O(3)'	0.0955(19)	-0.3129(13)	0.2378(33)	6.07(120)
O(3)''	0.1021(20)	-0.4095(25)	0.0813(22)	8.02(127)
O(4)	0.0957(8)	-0.3886(11)	0.3938(11)	18.72(89)

VI.4.2 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (2).

átomo	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Ni	0.08770(3)	0.20009(3)	0.16982(5)	2.64(3)
N(1)	-0.0335(3)	0.1982(4)	0.1892(6)	4.69(26)
C(2)	-0.0751(4)	0.1315(5)	0.1302(8)	5.19(33)
C(3)	-0.0514(5)	0.0490(5)	0.1767(6)	5.49(34)
C(4)	0.0303(4)	0.0232(4)	0.1470(6)	4.63(31)
N(5)	0.0894(3)	0.0727(3)	0.2059(4)	3.31(18)
C(6)	0.1683(4)	0.0444(3)	0.1804(6)	4.26(27)
C(7)	0.2268(3)	0.1087(4)	0.2156(6)	4.43(28)
N(8)	0.2080(3)	0.1846(3)	0.1534(4)	3.22(19)
C(9)	0.2594(4)	0.2533(4)	0.1891(7)	4.92(31)
C(10)	0.2382(4)	0.3306(4)	0.1254(7)	5.19(31)
C(11)	0.1661(5)	0.3721(4)	0.1717(7)	5.05(33)
N(12)	0.0933(3)	0.3280(3)	0.1357(5)	3.85(21)
N(13)	0.0782(3)	0.1734(3)	-0.0159(4)	3.63(20)
N(14)	0.0890(3)	0.2258(3)	-0.0842(4)	3.44(19)
N(15)	0.1018(4)	0.2794(3)	-0.1482(4)	4.76(25)
Cl	-0.1214(1)	0.1008(1)	0.5523(2)	5.16(8)
O(1)	-0.0755(10)	0.1238(15)	0.6611(19)	5.86(73)
O(1)'	-0.1004(11)	0.1154(18)	0.6578(26)	6.95(90)
O(2)	-0.2001(9)	0.1048(20)	0.5597(22)	10.46(135)
O(2)'	-0.1979(18)	0.1409(23)	0.5627(18)	14.28(189)
O(3)	-0.0814(20)	0.1420(17)	0.4517(25)	9.33(115)
O(3)'	-0.0960(21)	0.1466(30)	0.4782(28)	14.82(205)
O(4)	-0.1357(26)	0.0196(18)	0.5321(27)	19.62(254)
O(4)'	-0.0995(17)	0.0166(11)	0.5434(21)	12.36(132)

VI.4.3 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{cyclam})\}]_n(\text{ClO}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_n$ (3).

átomo	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Ni	-0.0941(5)	0.8826(3)	0.79724(3)	2.61(2)
N(1)	-0.0254(4)	-0.0920(2)	0.7858(3)	3.68(14)
N(2)	-0.9824(3)	-0.1637(2)	0.7336(2)	3.01(13)
N(3)	1.0031(5)	0.2681(3)	0.8169(3)	4.92(19)
N(4)	0.8692(4)	0.1120(3)	0.6907(3)	4.06(15)
N(5)	1.1671(4)	0.0933(3)	0.7257(3)	3.38(13)
N(6)	1.1154(4)	0.0618(3)	0.9017(2)	3.71(14)
N(7)	0.8170(4)	0.0825(3)	0.8700(3)	4.08(15)
C(1)	0.9080(6)	0.0561(4)	0.6090(3)	4.57(21)
C(2)	0.0456(8)	0.0896(4)	0.5844(3)	5.37(24)
C(3)	1.1599(7)	0.0387(5)	0.6385(3)	5.44(24)
C(4)	1.2692(5)	0.0427(4)	0.7812(4)	4.87(21)
C(5)	1.2526(4)	0.0922(4)	0.8739(4)	4.33(18)
C(6)	1.0750(7)	0.1148(4)	0.9814(3)	4.86(21)
C(7)	0.9360(9)	0.0817(6)	1.0122(3)	6.09(28)
C(8)	0.8149(7)	0.1347(5)	0.9549(3)	5.41(22)
C(9)	0.7073(5)	0.1332(4)	0.8125(5)	5.80(26)
C(10)	0.7322(5)	0.0830(6)	0.7194(4)	5.80(27)
Cl	0.5776(1)	-0.1922(1)	0.8547(1)	4.73(5)
O(1)	0.5246(8)	-0.0899(5)	0.8669(5)	10.80(42)
O(2)	0.5198(10)	-0.2815(7)	0.8982(5)	11.59(47)
O(3)	0.5990(13)	-0.2093(6)	0.7693(4)	12.19(48)
O(4)	0.6977(7)	-0.1679(9)	0.8991(6)	13.24(55)
OW(1)	-0.2109(4)	0.3144(3)	0.5688(3)	6.05(19)

VI.4.4 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (4).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
NiA	0.47506(5)	-0.00130(4)	0.16510(2)	2.52(3)
N(1)A	0.6442(4)	-0.0273(3)	0.1467(2)	3.70(22)
N(2)A	0.7247(3)	-0.0260(3)	0.1652(1)	2.70(18)
N(3)A	0.8074(4)	-0.0257(3)	0.1830(2)	3.89(24)
N(4)A	0.5015(4)	0.1252(3)	0.1642(1)	3.17(21)
N(5)A	0.4167(4)	-0.0067(3)	0.1075(1)	3.38(20)
N(6)A	0.4494(4)	-0.1278(3)	0.1658(1)	3.04(19)
N(7)A	0.5328(4)	0.0038(3)	0.2225(1)	3.15(19)
C(1)A	0.5454(5)	0.1556(4)	0.1263(2)	3.95(27)
C(2)A	0.4645(5)	0.1411(4)	0.0954(2)	4.28(30)
C(3)A	0.4529(5)	0.0545(4)	0.0770(2)	3.98(29)
C(4)A	0.4237(6)	-0.0956(4)	0.0974(2)	4.22(31)
C(5)A	0.3834(5)	-0.1459(4)	0.1314(2)	4.10(28)
C(6)A	0.4061(5)	-0.1609(4)	0.2033(2)	3.60(25)
C(7)A	0.4884(5)	-0.1430(4)	0.2355(2)	4.36(31)
C(8)A	0.4945(5)	-0.0558(4)	0.2535(2)	4.19(28)
C(9)A	0.5285(5)	0.0922(4)	0.2327(2)	4.31(31)
C(10)A	0.5702(5)	0.1436(4)	0.1981(2)	3.96(27)
C(101)A	0.5787(6)	0.2486(4)	0.1278(2)	5.75(38)
C(301)A	0.3625(7)	0.0582(4)	0.0450(2)	5.77(39)
C(302)A	0.5633(6)	0.0288(5)	0.0590(2)	5.70(39)
C(601)A	0.3786(6)	-0.2532(4)	0.2012(2)	5.65(37)
C(801)A	0.5802(7)	-0.0585(5)	0.2858(2)	6.11(41)
C(801)A	0.3819(6)	-0.0279(5)	0.2695(2)	5.28(36)
NiB	0.50000	0.50000	0.00000	2.42(3)
N(1)B	0.3327(3)	0.5294(3)	-0.0174(1)	3.59(21)
N(2)B	0.2500	0.5302(3)	0.0000	2.68(26)
N(4)B	0.4420(4)	0.4899(3)	0.0570(1)	3.06(19)
N(5)B	0.4707(4)	0.3740(2)	-0.0034(1)	3.26(20)
C(1)B	0.4252(5)	0.3458(3)	-0.0415(2)	3.68(24)
C(2)B	0.4904(5)	-0.3627(4)	0.0741(2)	3.95(28)
C(3)B	0.4822(5)	0.5455(4)	0.0898(2)	3.84(27)
C(4)B	0.4438(5)	0.4015(4)	0.0653(2)	3.97(27)
C(5)B	0.4024(5)	0.3541(3)	0.0300(2)	3.88(26)
C(101)B	0.3979(6)	0.2522(4)	-0.0426(2)	5.64(36)
C(301)B	0.5929(5)	0.5162(4)	0.1052(2)	4.51(30)
C(302)B	0.3958(6)	0.5485(5)	0.1222(2)	5.56(37)

CIA	0.7680(1)	0.2205(1)	0.6679(1)	4.29(7)
O(1)A	0.2935(7)	0.3267(6)	0.1431(3)	6.97(55)
O(2)A	0.6662(10)	-0.2222(7)	0.1480(3)	7.05(59)
O(3)A	0.2954(11)	0.2326(9)	0.1925(4)	9.48(84)
O(4)A	0.1616(8)	0.3322(6)	0.1879(3)	6.92(57)
CIB	0.75000	0.2208(1)	0.0000	4.76(11)
O(1)B	0.1444(26)	0.2584(20)	0.4988(19)	9.51(316)
O(2)B	0.2652(33)	0.3592(7)	0.4975(17)	11.09(147)
O(3)B	0.2474(47)	0.2352(27)	0.4667(12)	5.70(370)

VI.4.5 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{meso-cth})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (5).

átomo	x/a	y/b	z/c	U_{eq} **
Ni	0.00000	0.00000	0.00000	32(1)
N(1)	0.0467(3)	0.1665(2)	0.0280(2)	48(1)
N(2)	0.0000	0.2500	0.0284(3)	35(1)
N(4)	0.1693(2)	0.0525(2)	0.0123(2)	42(1)
N(5)	0.0134(2)	0.0291(2)	-0.1242(2)	40(1)
C(1)	0.1907(3)	-0.0495(4)	0.1002(3)	56(1)
C(2)	-0.0881(3)	-0.0936(3)	-0.1453(2)	51(1)
C(3)B	0.1283(3)	0.0750(3)	-0.1504(2)	47(1)
C(4)	0.2195(3)	-0.0046(3)	-128753(3)	55(1)
C(5)	0.2644(3)	-0.0116(3)	-0.0418(3)	52(1)
C(10)	0.1261(5)	0.1046(4)	-0.2416(3)	71(1)
C(301)	0.3619(4)	-0.0949(4)	-0.0408(4)	80(2)
C(302)	0.3074(4)	0.0981(4)	-0.0119(3)	62(1)
P	0.5000	0.7500	0.2184(1)	57(1)
F(1)	0.5372(4)	0.8720(3)	0.2207(4)	138(2)
F(2)	0.3753(7)	0.7678(7)	0.1797(8)	115(3)
F(2)'	0.4476(10)	0.7788(8)	0.1380(6)	139(4)
F(3)	0.5869(6)	0.7217(5)	0.2858(5)	206(3)

VI.4.6 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]\text{-1,3-dieneN}_4)\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (6).

átomo	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	0.2501(1)	0.4023(1)	0.8750(1)	37(1)
Cl(1)	0.0	0.0	0.2026(1)	63(1)
Cl(2)	0.5	1.0	0.9524(1)	63(1)
N(1)	0.2443(2)	0.5464(4)	0.9126(1)	50(1)
N(2)	0.2677(3)	0.2628(3)	0.9147(1)	49(1)
N(3)	0.2319(3)	0.2630(3)	0.8354(1)	48(1)
N(4)	0.2551(2)	0.5477(3)	0.8378(1)	54(1)
N(5)	0.0487(2)	0.4009(2)	0.8793(1)	53(1)
N(6)	0.0	0.5	0.8790(1)	44(1)
N(7)	0.4513(2)	0.4030(2)	0.8712(1)	55(1)
N(8)	0.5	0.5	0.8714(1)	45(1)
C(1)	0.2170(4)	0.5297(4)	0.9541(1)	73(1)
C(2)	0.2678(5)	0.4064(5)	0.9698(1)	79(1)
C(3)	0.2125(4)	0.2894(4)	0.9524(1)	71(1)
C(4)	0.2239(3)	0.1493(3)	0.8954(1)	58(1)
C(5)	0.2769(3)	0.1494(3)	0.8553(1)	62(1)
C(6)	0.2869(4)	0.2907(4)	0.7967(1)	70(1)
C(7)	0.2318(5)	0.4067(5)	0.7795(1)	80(1)
C(8)	0.2850(4)	0.5306(5)	0.7960(1)	74(1)
C(9)	0.2637(3)	0.6522(3)	0.8541(2)	64(1)
C(10)	0.2367(3)	0.6537(3)	0.8962(1)	61(1)
C(11)	0.3002(6)	0.7723(4)	0.8337(2)	103(2)
C(12)	0.1993(5)	0.7713(4)	0.9158(2)	100(2)
O(1)	-0.0096(4)	0.1094(3)	0.2258(1)	93(1)
O(2)	0.1249(14)	0.0106(14)	0.1876(4)	91(4)
O(2')	0.0878(16)	0.111(18)	0.1724(5)	112(5)
O(3)	0.6109(4)	0.9898(4)	0.9752(1)	97(1)
O(4)	0.4956(20)	0.8714(13)	0.9363(5)	97(4)
O(4')	0.4898(19)	0.9157(13)	0.9230(5)	107(5)

VI.4.7 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{PF}_6)_n$ (7)

átomo	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	0.8362(1)	0.1381(1)	0.8077(2)	33(1)
N(1)	0.7800(8)	0.1027(10)	0.5736(16)	58(4)
N(2)	0.7399(7)	0.0502(9)	0.4862(13)	45(3)
N(3)	0.7992(8)	-0.0005(9)	0.8959(16)	57(3)
N(4)	0.9465(6)	0.0603(8)	0.7277(15)	46(3)
N(5)	0.8820(6)	0.2625(7)	0.6810(14)	39(2)
N(6)	0.7165(6)	0.2008(9)	0.8767(13)	44(3)
N(7)	0.8901(7)	0.1732(9)	1.0339(12)	45(3)
C(1)	1.0300(9)	0.1070(12)	0.7263(18)	60(4)
C(2)	1.0310(8)	0.1997(11)	0.6284(18)	52(4)
C(3)	0.9760(8)	0.2831(10)	0.6953(17)	46(3)
C(4)	0.8327(10)	0.3555(10)	0.7084(19)	58(3)
C(5)	0.7437(9)	0.3400(9)	0.6778(20)	52(4)
C(6)	0.6965(11)	0.3054(13)	0.8303(22)	72(5)
C(7)	0.6930(8)	0.1813(11)	1.0483(14)	43(3)
C(8)	0.7558(9)	0.2195(12)	1.1706(17)	51(4)
C(9)	0.8394(8)	0.1609(10)	1.1860(14)	49(3)
P	0.0204(3)	-0.0623(3)	0.2626(5)	48(1)
F(1)	0.0732(14)	-0.1433(19)	0.1678(27)	89(7)
F(2)	0.0339(17)	0.0086(19)	0.1072(29)	100(8)
F(3)	0.0008(17)	-0.1400(23)	0.4123(32)	108(8)
F(4)	-0.0338(25)	0.0160(32)	0.3553(47)	151(13)
F(5)	0.0981(18)	-0.0328(23)	0.3714(35)	123(11)
F(6)	-0.0616(19)	-0.0984(23)	0.1488(37)	118(10)
F(1)'	0.0354(15)	0.0474(17)	0.2981(31)	91(8)
F(2)'	0.1072(19)	-0.0797(22)	0.1881(41)	114(9)
F(3)'	-0.0674(13)	-0.0406(17)	0.3414(27)	74(7)
F(4)'	0.0540(19)	-0.0906(22)	0.4315(34)	103(9)
F(5)'	-0.0230(21)	-0.0337(25)	0.1004(37)	117(10)
F(6)'	-0.0065(19)	-0.1691(20)	0.2453(37)	115(11)

VI.4.8 Cadena $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{333-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (8).

átomo	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	1.0545(1)	1.0159(1)	0.2697(1)	34(1)
N(1)	1.1099(4)	1.2599(3)	0.3647(3)	50(1)
N(2)	1.3128(3)	0.9984(4)	0.3269(3)	51(1)
N(3)	0.9704(3)	0.7694(3)	0.1808(3)	46(1)
N(4)	0.8065(4)	1.0449(4)	0.2443(3)	56(1)
N(5)	1.0455(6)	1.0572(5)	0.1059(3)	86(1)
N(6)	1.00000	1.0000	0.00000	43(1)
N(7)	1.0922(3)	0.9755(4)	0.4495(3)	50(1)
N(8)	1.0000	1.0000	0.5000	37(1)
C(1)	1.2458(6)	1.3508(4)	0.3586(4)	67(1)
C(2)	1.4065(5)	1.2893(5)	0.4113(5)	74(1)
C(3)	1.4218(5)	1.1309(5)	0.3328(5)	74(1)
C(4)	1.3619(5)	0.8501(5)	0.2680(5)	71(1)
C(5)	1.2594(6)	0.7047(5)	0.2592(5)	74(1)
C(6)	1.0913(6)	0.6662(4)	0.1545(5)	69(1)
C(7)	0.8155(5)	0.7237(5)	0.0678(4)	63(1)
C(8)	0.6673(5)	0.7923(6)	0.0872(4)	70(1)
C(9)	0.6791(5)	0.9669(6)	0.1192(4)	63(1)
Cl	0.7294(1)	1.4801(1)	0.2799(1)	58(1)
O(1)	0.7672(5)	1.3965(4)	0.3706(4)	89(1)
O(2)	0.7966(8)	1.6387(5)	0.3406(4)	141(2)
O(3)	0.7975(7)	1.4112(6)	0.1907(5)	125(2)
O(4)	0.5607(5)	1.4678(7)	0.2204(6)	138(2)

VI.4.9 Cadena $[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ (9).

átomo	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Ni	0.23747(2)	0.13367(2)	0.20725(2)	2.22(1)
Cl	-0.16950(5)	-0.11156(4)	0.38603(5)	3.55(2)
N(1)	0.2332(2)	0.2948(1)	0.2519(2)	3.55(7)
N(2)	0.3505(2)	0.0935(2)	0.3506(2)	3.42(7)
N(3)	0.3972(2)	0.1627(1)	0.1120(1)	2.91(6)
N(4)	0.1429(2)	0.1517(1)	0.0500(1)	3.09(7)
N(5)	0.0722(2)	0.1037(2)	0.2904(2)	3.26(7)
C(1)	0.2541(2)	-0.1244(1)	0.1997(2)	2.75(7)
C(2)	0.4762(2)	0.0441(2)	0.3391(2)	3.99(9)
C(3)	0.5557(2)	0.1033(2)	0.2560(2)	4.22(11)
C(4)	0.5086(2)	0.0943(2)	0.1343(2)	3.59(9)
C(5)	0.3581(3)	0.1613(3)	-0.0077(2)	4.32(11)
C(6)	0.2279(3)	0.2107(2)	-0.0229(2)	4.25(10)
C(7)	0.0109(2)	0.1902(2)	0.0433(2)	4.18(10)
C(8)	-0.0718(3)	0.1316(2)	0.1231(3)	4.42(11)
C(9)	-0.0438(2)	0.1574(2)	0.2465(2)	3.92(10)
O(1)	0.2415(2)	-0.0395(1)	0.1486(1)	4.09(7)
O(2)	-0.0726(11)	-0.1085(7)	0.3082(9)	9.52(51)
O(3)	-0.1836(2)	-0.0094(2)	0.4399(2)	5.73(10)
O(4)	-0.1748(9)	-0.1978(6)	0.4660(7)	5.340(28)
O(5)	-0.2680(10)	-0.1298(7)	0.3056(6)	7.28(37)
O(2)'	0.5528(7)	0.3808(6)	0.1666(10)	7.46(37)
O(4)'	0.1497(13)	0.1927(9)	0.5301(10)	9.12(54)
O(5)'	0.2830(9)	0.1350(10)	0.6708(13)	11.58(70)

VI.4.10 Dinuclear ($\mu\text{-N}_3$)₂[Ni(dl-cth)]₂(ClO₄)₂ (10).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Ni	0.12141(3)	0.11106(3)	0.05134(3)	3.28(2)
N(1)	0.1161(3)	-0.0165(3)	0.0083(3)	5.60(23)
N(2)	0.0655(2)	-0.0674(2)	-0.0117(2)	3.50(17)
N(3)	-0.0180(2)	0.1208(3)	0.0332(2)	4.54(19)
N(4)	0.1137(2)	0.2336(2)	0.0990(2)	3.32(17)
N(5)	0.1237(3)	0.0490(2)	0.1488(2)	4.49(20)
N(6)	0.2621(2)	0.0919(2)	0.0545(2)	4.20(19)
N(7)	0.1401(2)	0.1917(2)	-0.0392(2)	4.03(19)
C(1)	0.0546(3)	0.2419(3)	0.1588(3)	4.42(23)
C(2)	0.0855(4)	0.1812(4)	0.2142(3)	5.07(29)
C(3)	0.0699(4)	0.0840(3)	0.2066(3)	5.13(28)
C(4)	0.2219(4)	0.0391(4)	0.1639(4)	5.86(32)
C(5)	0.2750(4)	0.0213(3)	0.1031(3)	5.34(29)
C(6)	0.3051(3)	0.0742(3)	-0.0115(3)	5.12(27)
C(7)	0.2987(3)	0.1530(4)	-0.0562(4)	5.41(30)
C(8)	0.2094(3)	0.1717(4)	-0.0910(3)	5.22(28)
C(9)	0.1451(4)	0.2813(3)	-0.0143(3)	4.74(27)
C(10)	0.0862(4)	0.2938(3)	0.0457(3)	4.28(24)
C(11)	0.0524(6)	0.3347(4)	0.1855(4)	7.14(41)
C(12)	0.0962(6)	0.0406(5)	0.2723(4)	7.53(45)
C(13)	-0.0277(5)	0.0626(5)	0.1931(4)	6.54(38)
C(14)	0.4036(4)	0.0484(5)	-0.0044(5)	8.02(43)
C(15)	0.2228(6)	0.2496(6)	-0.1387(4)	7.49(44)
C(16)	0.1747(5)	0.0959(6)	-0.1319(5)	8.04(47)
Cl	0.38430(9)	0.22132(8)	0.64758(8)	5.61(8)
O(1)	0.4528(8)	0.3351(10)	0.1398(8)	8.20(76)
O(2)	0.3567(9)	0.2698(17)	0.2110(5)	15.40(123)
O(3)	0.3066(13)	0.3015(17)	0.1169(16)	18.85(187)
O(4)	0.4432(8)	0.2128(9)	0.1186(7)	10.77(79)
O(1)'	0.4288(15)	0.3512(10)	0.1629(12)	17.03(153)
O(2)'	0.3208(10)	0.2870(9)	0.0965(6)	16.89(64)
O(3)'	0.3815(16)	0.2055(9)	0.1754(12)	16.93(145)

VI.4.11 Dinuclear (μ -N₃)₂[Ni(232-tet)]₂(ClO₄)₂ (11).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Ni	0.10182(3)	0.08744(2)	0.08097(4)	1.86(2)
Cl	0.30839(9)	0.83141(7)	0.77527(11)	3.81(4)
N(1)	0.0975(3)	0.2408(2)	0.0402(4)	2.50(12)
N(2)	0.0220(3)	0.1314(2)	0.2462(3)	2.67(12)
N(3)	0.2645(3)	0.0811(2)	0.2436(4)	2.95(13)
N(4)	0.2059(3)	0.0657(2)	-0.0636(4)	3.01(13)
N(5)	0.0616(3)	-0.0673(2)	0.0903(3)	2.47(11)
N(6)	0.1147(2)	-0.1339(2)	0.1598(3)	2.48(11)
N(7)	0.1660(3)	-0.1981(2)	0.2257(4)	4.45(15)
C(1)	0.0148(3)	0.2849(3)	0.1132(4)	3.13(15)
C(2)	0.0334(4)	0.2396(3)	0.2644(4)	3.08(16)
C(3)	0.0576(5)	0.0782(3)	0.3889(5)	4.33(22)
C(4)	0.1882(5)	0.0850(3)	0.4665(5)	4.57(21)
C(5)	0.2663(4)	0.0345(3)	0.3873(4)	3.78(17)
C(6)	0.3478(3)	0.0373(3)	0.1730(5)	3.76(18)
C(7)	0.3300(4)	0.0813(3)	0.0208(6)	3.96(20)
O(1)	0.2569(3)	0.8433(2)	0.8957(4)	5.70(18)
O(2)	0.2184(4)	0.8117(6)	0.6446(6)	13.20(41)
O(3)	0.3900(6)	0.7574(4)	0.7978(6)	10.38(32)
O(4)	0.3607(5)	0.9188(3)	0.7458(7)	9.74(35)

VI.4.12 Dinuclear $(\mu\text{-N}_3)_2[\text{Ni}(\text{232-tet})]_2(\text{PF}_6)_2$ (12).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Ni	0.10125(5)	0.08518(4)	0.08662(7)	2.26(3)
P	0.1769(2)	0.3315(1)	-0.2807(2)	4.36(9)
N(1)	0.0646(4)	-0.0711(3)	0.0764(5)	2.90(19)
N(2)	0.1177(4)	-0.1390(3)	0.1387(6)	2.96(19)
N(3)	0.1674(5)	-0.2044(4)	0.1976(8)	5.16(29)
N(4)	0.0960(4)	0.2397(3)	0.0699(5)	3.15(21)
N(5)	0.0283(5)	0.1153(4)	0.2480(6)	3.48(22)
N(6)	0.2660(5)	0.0737(3)	0.2389(7)	4.16(24)
N(7)	0.1977(5)	0.0749(4)	-0.0542(7)	3.95(25)
C(1)	0.0119(6)	0.2752(4)	0.1417(8)	3.63(26)
C(2)	0.0346(6)	0.2215(5)	0.2771(7)	3.87(28)
C(3)	0.0708(11)	0.0559(6)	0.3809(9)	6.38(48)
C(4)	0.2000(12)	0.0649(6)	0.4506(8)	7.00(50)
C(5)	0.2793(4)	0.0222(5)	0.3698(9)	5.20(34)
C(6)	0.3410(6)	0.0344(5)	0.1634(11)	5.26(37)
C(7)	0.3180(6)	0.0884(5)	0.0258(10)	5.24(37)
F(1)	0.0934(8)	0.3615(9)	-0.4269(7)	12.49(61)
F(2)	0.2670(20)	0.4140(11)	-0.2462(14)	10.17(104)
F(2)'	0.1379(16)	0.4398(8)	-0.2631(19)	8.62(83)
F(3)	0.2511(7)	0.3049(7)	-0.1287(10)	13.50(56)
F(4)	0.0687(14)	0.2914(29)	-0.2396(21)	13.40(155)
F(4)'	0.1088(14)	0.3722(20)	-0.1894(16)	10.30(103)
F(5)	0.1960(43)	0.2274(10)	-0.2994(25)	18.19(228)
F(5)'	0.0964(23)	0.2456(22)	-0.3100(44)	16.97(222)
F(6)	0.2712(21)	0.3700(28)	-0.3351(48)	20.10(247)
F(6)'	0.2485(16)	0.2778(25)	-0.3582(29)	14.92(158)

VI.4.13 Dinuclear $(\mu\text{-OCN})_2[\text{Ni}(\text{dl-cth})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (13).

átomo	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ni	0.12144(3)	0.11106(3)	0.0514(1)	36(2)
O	-0.0214(2)	0.1256(2)	0.0327(2)	61(1)
C(17)	-0.0662(2)	0.0667(2)	0.0107(2)	44(1)
N(1)	0.1112(2)	-0.0108(2)	0.0088(2)	55(1)
N(2)	0.2638(2)	0.0922(2)	0.0544(2)	46(1)
N(3)	0.1260(2)	0.0487(2)	0.1487(2)	49(1)
N(4)	0.1140(2)	0.2335(2)	0.0991(2)	40(1)
N(5)	0.1395(2)	0.1922(2)	-0.0384(1)	44(1)
C(1)	0.2760(3)	0.0208(3)	0.1025(2)	60(1)
C(2)	0.2230(3)	0.0387(3)	0.1641(2)	66(1)
C(3)	0.0714(3)	0.0828(3)	0.2060(2)	55(1)
C(4)	0.0868(3)	0.1811(3)	0.2143(2)	56(1)
C(5)	0.0563(3)	0.2412(3)	0.1596(2)	53(1)
C(6)	0.0860(3)	0.2937(2)	0.0459(2)	50(1)
C(7)	0.1443(3)	0.2819(2)	-0.0141(2)	53(1)
C(8)	0.2098(3)	0.1720(3)	-0.0904(2)	56(1)
C(9)	0.2993(3)	0.1540(3)	-0.0571(2)	58(1)
C(10)	0.3055(2)	0.0748(3)	-0.0119(2)	56(1)
C(11)	-0.0256(3)	0.0627(3)	0.1920(2)	72(1)
C(12)	0.0974(4)	0.0388(3)	0.2721(2)	81(2)
C(13)	0.0550(4)	0.3346(3)	0.1867(4)	82(2)
C(14)	0.1758(3)	0.0955(4)	-0.1312(2)	77(1)
C(15)	0.2232(3)	0.2496(4)	-0.1386(2)	80(2)
C(16)	0.4038(3)	0.0483(3)	-0.0056(3)	90(2)
Cl	0.3851(1)	0.2779(1)	0.1481(8)	65(1)
O(1)	0.4537(7)	0.3338(10)	0.1401(8)	114(6)
O(2)	0.3210(15)	0.2868(15)	0.0962(10)	96(5)
O(3)	0.3485(17)	0.2997(20)	0.2112(11)	232(12)
O(4)	0.4080(17)	0.1966(8)	0.1544(15)	223(15)
O(1)'	0.4348(12)	0.3503(7)	0.1585(10)	158(9)
O(2)'	0.3095(14)	0.2971(19)	0.1147(13)	149(9)
O(3)'	0.3629(14)	0.2340(14)	0.2014(9)	158(9)
O(4)'	0.4478(12)	0.2215(13)	0.1154(10)	180(9)

VI.4.14 Mononuclear [Ni(Me₄cyclam)N₃](PF₆) (14).

átomo	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Ni	-0.0018(5)	0.2418(1)	-0.1144(1)	29(1)
N(1)	0.0008(14)	0.2986(2)	-0.2382(2)	52(1)
N(2)	-0.0029(17)	0.2691(3)	-0.3132(2)	57(2)
N(3)	0.0025(23)	0.2442(4)	-0.3872(3)	107(2)
N(4)	-0.1587(10)	0.1454(7)	-0.1270(6)	53(2)
N(5)	0.1565(10)	0.1417(6)	-0.1247(4)	42(2)
N(6)	0.1545(9)	0.3270(7)	-0.0591(7)	58(3)
N(7)	-0.1539(10)	0.3309(6)	-0.0622(5)	47(2)
C(1)	-0.1259(16)	0.0466(10)	-0.0953(10)	66(4)
C(2)	0.0078(25)	0.0087(25)	-0.1341(3)	85(3)
C(3)	0.1256(14)	0.0498(9)	-0.0954(11)	59(4)
C(4)	0.2681(10)	0.1786(6)	-0.0647(7)	67(3)
C(5)	0.2808(11)	0.2834(9)	0.0763(10)	65(3)
C(6)	0.1232(14)	0.3450(9)	0.0381(9)	60(3)
C(7)	-0.0048(22)	0.3935(3)	0.0602(3)	75(2)
C(8)	-0.1356(15)	0.3455(11)	0.0380(9)	57(3)
C(9)	-0.2841(14)	0.2728(10)	-0.0737(9)	75(4)
C(10)	-0.2572(11)	0.1804(8)	-0.2246(9)	77(4)
C(11)	-0.2051(14)	0.1375(9)	-0.2246(9)	76(4)
C(12)	0.2135(13)	0.1394(10)	-0.2187(7)	69(3)
C(13)	0.1761(16)	0.4226(7)	-0.1086(8)	69(3)
C(14)	-0.1742(15)	0.4124(9)	-0.1074(10)	79(4)
P	0.0	0.1096(1)	0.1911(1)	44(1)
F(1)	0.0017(11)	0.0017(11)	0.2121(2)	69(1)
F(2)	-0.1578(8)	0.1135(6)	0.1867(5)	76(2)
F(3)	-0.0055(11)	0.1476(2)	0.0870(2)	63(1)
F(4)	-0.0054(15)	0.0083(2)	0.1514(2)	85(1)
F(5)	-0.0093(12)	0.0093(12)	0.2921(2)	90(1)
F(6)	0.1597(8)	0.1103(6)	0.1907(6)	85(3)

VI.4.15 Mononuclear [Ni(323-tet)N₃(H₂O)](Cl).(H₂O) (15).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Ni	0.1852	0.0334	0.1645	2.42(5)
N(1)	0.4334(15)	-0.1378(18)	0.2250(17)	3.00(56)
N(2)	0.0027(18)	-0.1081(17)	0.3803(20)	3.10(58)
N(3)	-0.0682(18)	0.1919(15)	0.1125(20)	3.45(63)
N(4)	0.3425(18)	0.1731(20)	-0.0460(14)	3.19(56)
N(5)	0.1522(20)	0.2140(20)	0.3637(23)	4.40(75)
N(6)	0.2396(16)	0.1710(15)	0.4688(16)	3.57(52)
N(7)	0.3367(21)	0.1174(17)	0.5611(21)	5.15(71)
C(1)	0.4303(22)	-0.3313(24)	0.2949(25)	4.06(81)
C(2)	0.2721(23)	-0.3521(28)	0.4484(27)	4.37(87)
C(3)	0.0764(24)	-0.3009(29)	0.4155(29)	5.05(94)
C(4)	-0.1770(19)	-0.0522(20)	0.3228(20)	3.67(63)
C(5)	-0.2249(17)	0.1484(24)	0.2638(19)	4.58(73)
C(6)	-0.0892(26)	0.3966(23)	0.0671(30)	4.53(84)
C(7)	0.0601(26)	0.4296(22)	-0.0961(28)	4.43(84)
C(8)	0.2757(24)	0.3740(20)	-0.0644(23)	3.52(74)
Cl	-0.1732(5)	-0.0348(5)	-0.1672(5)	3.73(16)
OW(1)	-0.2112(14)	-0.1565(14)	-0.0276(13)	3.01(46)
OW(2)	0.2174(13)	0.3701(11)	0.6172(18)	4.72(52)

VI.4.16 Mononuclear [Ni(cyclam)(OCN)(H₂O)](ClO₄) (16).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Ni	0.20478(8)	0.13840(6)	0.24716(43)	3.6(5)
Cl	0.2509(3)	-0.1234(2)	-0.1660(16)	6.1(9)
O	0.0721(4)	0.0333(3)	0.2557(15)	4(1)
N(1)	0.3411(8)	0.0605(6)	0.3067(63)	10(3)
C(2)	0.3711(9)	0.0083(8)	0.1669(56)	7(2)
C(3)	0.3682(9)	0.0586(11)	0.0644(58)	9(3)
N(4)	0.2476(5)	0.0982(4)	0.0503(22)	3(1)
C(5)	0.2358(9)	0.1594(8)	-0.0706(40)	4(2)
C(6)	0.1083(12)	0.1979(10)	-0.0898(55)	9(3)
C(7)	0.0764(13)	0.2500(15)	0.0383(60)	5(3)
N(8)	0.0642(9)	0.2114(8)	0.1925(85)	5(3)
C(9)	0.0428(11)	0.2662(7)	0.2895(68)	3(3)
C(10)	0.0397(9)	0.2161(12)	0.4592(69)	5(3)
N(11)	0.1573(7)	0.1768(5)	0.4355(25)	3(1)
C(12)	0.1655(11)	0.1113(7)	0.5580(35)	5(3)
C(13)	0.2889(11)	0.0693(9)	0.5702(44)	7(3)
C(14)	0.3218(11)	0.0151(11)	0.4418(47)	8(3)
N(15)	0.3276(6)	0.2363(4)	0.2362(20)	5(1)
C(16)	0.3574(5)	0.3026(5)	0.2311(24)	3(2)
O(17)	0.3879(6)	0.3743(4)	0.2080(20)	6(1)
O(1)	0.3561(7)	-0.1033(7)	-0.2154(34)	12(2)
O(2)	0.1709(7)	-0.0643(6)	-0.1553(23)	9(1)
O(3)	0.2127(7)	-0.2025(6)	-0.1704(24)	6(2)
O(4)	0.6924(14)	0.1323(22)	0.0413(100)	14(5)
O(5)	0.2760(27)	0.3648(21)	-0.1616(94)	10(4)

VI.4.17 Mononuclear [Ni(Me₄cyclam)OCN](ClO₄) (17).

átomo	x/a	y/b	z/c	B _{eq}
Ni	0.08542(1)	0.21573(1)	0.14533(1)	3.63(1)
N(1)	0.0204(1)	0.2704(1)	0.2264(1)	6.88(8)
C(1)	-0.0179(1)	0.3104(1)	0.2683(1)	4.31(6)
O(1)	-0.0577(1)	0.3503(1)	0.3143(1)	7.43(7)
N(2)	0.2171(1)	0.2385(1)	0.1719(1)	5.34(6)
N(3)	0.0842(1)	0.0953(1)	0.2018(1)	5.92(7)
N(4)	-0.0127(1)	0.1623(1)	-0.0760(1)	5.23(6)
N(5)	0.0985(1)	0.3270(1)	0.0753(1)	6.33(8)
C(2)	0.0968(2)	0.3086(2)	-0.0061(1)	7.88(11)
C(3)	0.0090(2)	0.2656(2)	-0.0322(1)	9.50(14)
C(4)	0.0038(1)	0.1738(2)	-0.0062(1)	7.25(10)
C(5)	-0.0072(1)	0.0703(1)	0.0921(1)	6.81(9)
C(6)	0.0039(1)	0.0520(1)	0.1755(1)	7.29(10)
C(7)	0.1631(1)	0.0456(1)	0.1849(1)	7.16(10)
C(8)	0.2486(1)	0.0862(1)	0.2100(1)	6.82(9)
C(9)	0.2749(1)	0.1630(2)	0.1639(1)	7.12(10)
C(10)	0.2473(1)	0.3025(2)	0.1080(1)	7.82(11)
C(11)	0.1891(2)	0.3619(7)	0.0954(1)	8.25(13)
C(12)	-0.1026(1)	0.1958(2)	0.0962(2)	8.18(12)
C(13)	0.0342(2)	0.3949(1)	0.0908(1)	9.03(14)
C(14)	0.2285(2)	0.2755(2)	0.2485(1)	7.79(11)
C(15)	0.0727(2)	0.1008(2)	0.2888(1)	8.60(13)
Cl(1)	0.25221(3)	0.06121(3)	-0.06578(3)	6.00(2)
O(2)	0.1649(2)	0.5377(4)	-0.0446(5)	20.51(48)
O(3)	-0.2074(5)	-0.0504(2)	0.1358(1)	13.21(26)
O(4)	0.2532(3)	0.1484(2)	-0.0578(3)	12.96(30)
O(5)	0.2017(2)	0.0239(2)	-0.0083(2)	7.78(14)

(*) $B_{eq} = 8/3\pi^2(U_{ij}a_i^*a_j^*a_i^*a_j^*)$.

(**) U_{eq} está definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

VI.5 Bibliografía del capítulo VI.

- 1** Pascal, P. Ann. Chim. Phys. **1910**, 19, 5.
- 2** Billo, E.J. Inorg. Chem., **1984**, 23, 2223.
- 3** Tait, A.M.; Busch, D.H. Inorg.Synth. **1976**, 18, 4.
- 4** Tait, A.M.; Busch, D.H. Inorg.Synth. **1976**, 18, 27.
- 5** Sheldrik, G.M. Acta Crystallogr. **1990**. A 46. 467.
- 6** Sheldrik, G. M. J. University of Cambridge, England, 1976.
- 7** Sheldrik, G. M. J. Appl. Crystallogr.
- 8** Internacional Tables for X-ray Crystallography; Kynoch Press: Birmingham, England, **1974**, Vol.IV, pp 99-110 y 149.

ANEXO I

Como se ha descrito en los apartados III.2 y IV.2 los cálculos de orbitales moleculares se han realizado mediante el programa CACAO¹ (Computed Aided Composition of Atomic Orbitals). Los parametros Extended Hückel utilizados se muestran en la Tabla siguiente.

átomo	orbital	H_{ii} (ev)	β_{i1}	(C_1)	β_{i2}	(C_2)	Ref.
Ni	4s	-8.86	--	2.10	--	--	2
	4p	-4.90	--	2.10	--	--	--
	3d	$5.75 \cdot 10^{-1}$	2.99	0.5683	2.0	0.629	--
N	2s	-26.0	1.95	--	--	--	3
	2p	-13.4	1.95	--	--	--	--
H	1s	-13.6	1.30	--	--	--	3

La constante de Hückel = 1.75

¹ Mealli, C.; Proserpio, M. CACAO program (Computed Aided Composition of Atomic Orbitals). *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 339.

² Lauher, J.W., Elian, M., Summerville, R.H., Hoffman, R., *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 3219

³ Hoffman, R., *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1397

ANEXO II

*GAP DE HALDANE EN COMPLEJOS
MONODIMENSIONALES DE $\mathcal{N}I(II)$*

Introducción.

Para un sistema infinito, el diagrama de las energías de los diferentes estados de spin contiene un estado fundamental donde todos los espines son antiparalelos y un estado, el más alto en energía, en el que todos los espines son paralelos. Entre los dos estados existe un continuo de energía.

Las representaciones de la susceptibilidad magnética χ frente a la temperatura de estos sistemas tienen un valor limitado de susceptibilidad magnética χ_0 cuando $T \rightarrow 0$, de manera que se cumple la relación siguiente: $\chi_0 / \chi_{\max} = 0.7$ para sistemas con $S = 1/2$, y $\chi_0 / \chi_{\max} = 0.8$ cuando el spin S de estos sistemas tiende a infinito.

Predicción del Gap de Haldane.

Haldane en el año 1983¹ predijo que para sistemas monodimensionales uniformes con acoplamiento antiferromagnético y spin local entero ($S = 1, 2, 3, \dots$), en lugar de un continuo de energía, existe una zona de energía prohibida - denominada hoy **Gap de Haldane** - entre el nivel fundamental que es un spin = 0 (estado singulete $2S+1 = 1$) y el primer nivel excitado que es un spin = 1 (triplete $2S+1 = 3$). Por encima de este estado se encuentra el continuo de energía.

Actualmente, esta predicción está siendo avalada por muchos trabajos teóricos²⁻³. Por otra parte y desde el punto de vista experimental, se ha llegado a determinar el gap de Haldane para varios compuestos de spin $S = 1$ como pueden ser $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ (NENP), $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ (NINO), $(\text{CH}_3)_4\text{NNi}(\text{NO}_2)_3$ (TMNIN) y $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{N}_3\text{ClO}_4$ (NINAZ).⁴⁻⁶

Cómo se manifiesta el Gap de Haldane físicamente.

1. Susceptibilidad magnética.

Una cadena antiferromagnética de spin $S=1$ se caracteriza con un Gap de Haldane si su susceptibilidad magnética tiende a cero cuando ($T \rightarrow 0$) independientemente de la dirección del espacio en la cual se estudia la cadena.⁴⁻⁶

2. Calor específico.

El calor específico magnético decrece para alcanzar el valor cero a muy bajas temperaturas para los sistemas monodimensionales.

$$C_m = C_0 (KT/J)^\Gamma, \text{ con } \Gamma = 1$$

Los estudios realizados sobre sistemas con el Gap de Haldane mostraron que el valor de Γ es 1.6 en lugar de 1.⁷

3. Difusión inelástica de los neutrones.

La curva de dispersión de energía obtenida a partir de la difusión inelástica de neutrones no presenta el aspecto habitual: ($E(q)$ tiende a cero cuando $q \rightarrow 0$ o bien $q \rightarrow 1$), sino que en presencia del gap de Haldane $E(q)$ tiende a $2E_g$ cuando $q \rightarrow 0$ y a E_g cuando $q \rightarrow 1$.⁴⁻⁵

4. IMANTACION.

La curva de la imantación frente el campo magnético aplicado, en el caso de una cadena caracterizada por el gap de Haldane, presenta una discontinuidad cuando el campo magnético alcanza un valor crítico $B_c = E_g / g \cdot \mu_B$. Este valor crítico se alcanza cuando la

componente ($M_s = -1$) del primer estado excitado triplete cruza el estado fundamental singulete ($M_s = 0$).⁸

Métodos de cálculo del Gap de Haldane.

Mediante métodos de cálculos Montecarlo sobre anillos de espines crecientes hasta $N = 64$, idealizando a sistemas monodimensionales de espín 1/2, 1 y 3/2, se llegó a expresar la relación:⁹

$$Eg = 0.41 |J|$$

La presencia de la anisotropía D aumenta la degeneración del primer estado excitado (triplete), en un singulete de alta energía ($M_s = 0$) y un doblete de baja energía ($M_s = -1, +1$). El gap persiste para un intervalo relativamente ancho de anisotropía local. Consecuencia de ello la expresión se convierte en:¹⁰

$$Eg = 0.41 |J| - 0.57 |D|$$

Para determinar el valor de D se utiliza la expresión siguiente:

$$D = \lambda/2 (g_{//} - g_{\perp})$$

λ es la constante de acoplamiento spin-órbita del ion metálico aislado (para Ni^{+2} , λ es 250 cm^{-1}).

Por otra parte se puede estimar el valor del gap de Haldane mediante un ajuste de los valores experimentales de las susceptibilidades magnéticas $\chi_M(//)$ y $\chi_M(\perp)$ para $T < Eg/K$, mediante la expresión:

$$\chi(T) = \chi(0) + C \exp(-Eg/KT)$$

Sistemas ideales para registrar el Gap de Haldane.

1 Cadenas de espín entero $S = 1$, por ejemplo níquel(II): la anchura del gap depende del valor del espín S del sistema monodimensional, dado que $E_g = JS^2 \exp(-\pi S)$.

2 Un buen sistema 1D con $|J'/J|$ pequeño: las cadenas deben estar preferente cargadas y aisladas por los contraaniones.

3 Pequeña anisotropía local D ; $|D/J|$ pequeña: el ion debe ser simétrico. Este término no rompe el gap, pero disminuye su anchura.

4 Estructura ordenada y con J uniforme entre S_i y S_{i+1} .

La mayor parte de los sistemas monodimensionales de Ni(II) estudiados en el capítulo III cumplen a estas condiciones, por lo que son sistemas adecuados para la determinación del gap de Haldane, E_g .

Hasta la fecha, solamente se ha determinado el valor del gap E_g en el complejo $[(\mu-N_3)\{Ni(323-tet)\}]_n(ClO_4)_n$ mediante medidas de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura sobre monocristal.

Las curvas de $\chi(\parallel)$ y $\chi(\perp)$ de la figura 1 indican la presencia del efecto de la anisotropía del complejo y de una pequeña distorsión rómbica.

Los valores experimentales obtenidos han sido ajustados mediante la ecuación de Weng. El mejor ajuste proporciona los valores de J , g_{\parallel} y g_{\perp} siguientes:

$$J = -63 \text{ cm}^{-1} \quad g_{\parallel} = 2.22 \quad g_{\perp} = 2.36.$$

Con estos valores y aplicando las expresiones descritas anteriormente se llega a los valores de D y E_g siguientes: -17 cm^{-1} y 16 cm^{-1} .

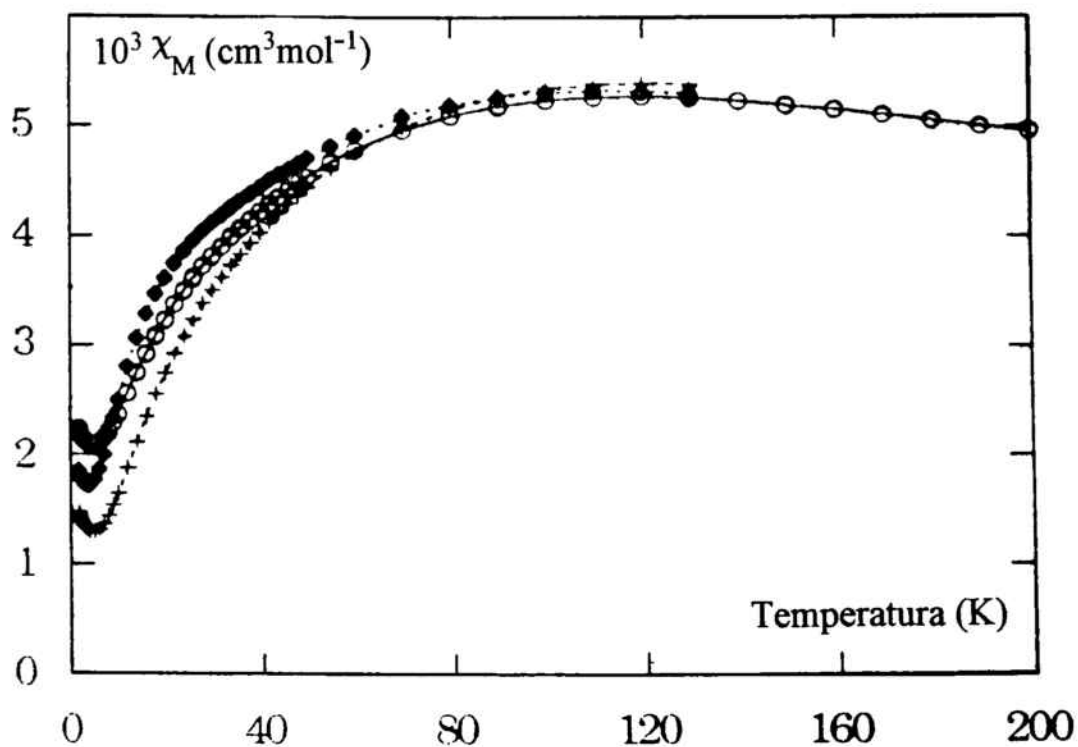


Figura 1 Representación gráfica de la susceptibilidad magnética χ_M frente a la temperatura para el complejo $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$
 (●) $B //$ al eje de la cadena, (○) y (×) $B \perp$ al eje de la cadena.

Agradezco a Gwenola Prado, Souad Merah, y Michel Verdaguer du Laboratoire de Chimie des Métaux de Transición, Université P. et M. Curie y a Pierre Veillet y Jean Pierre Renard de l'Institut Electronique Fondamentale de l'Université de Paris-sud por su colaboración en la realización de las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura sobre monocristal.

Ultimamente, y mediante medidas de magnetización a baja temperatura (4.2 K) realizadas por T. Takeuchi y col¹¹ (figura 2), también se ha conseguido calcular el gap E_g para este mismo compuesto, obteniéndose un valor muy parecido al anterior (17.6 cm^{-1}). Al mismo tiempo se han calculado los valores de la anisotropía del ion aislado D y la distorsión rómbica E (19.6 cm^{-1} y 0.76 cm^{-1} respectivamente).

Estos valores pueden determinarse, una vez se ha calculado la transición del campo mediante la derivada de la magnetización respecto al campo aplicado $\partial M / \partial B$, mediante las ecuaciones que se dan a continuación:

$$B_a = (1 / g_a \mu_B) \sqrt{(E_g - 2D/3)(E_g + D/3 - E)}$$

$$B_b = (1 / g_b \mu_B) \sqrt{(E_g + D/3 + E)(E_g + D/3 - E)}$$

$$B_c = (1 / g_c \mu_B) \sqrt{(E_g - 2D/3)(E_g + D/3 + E)}$$

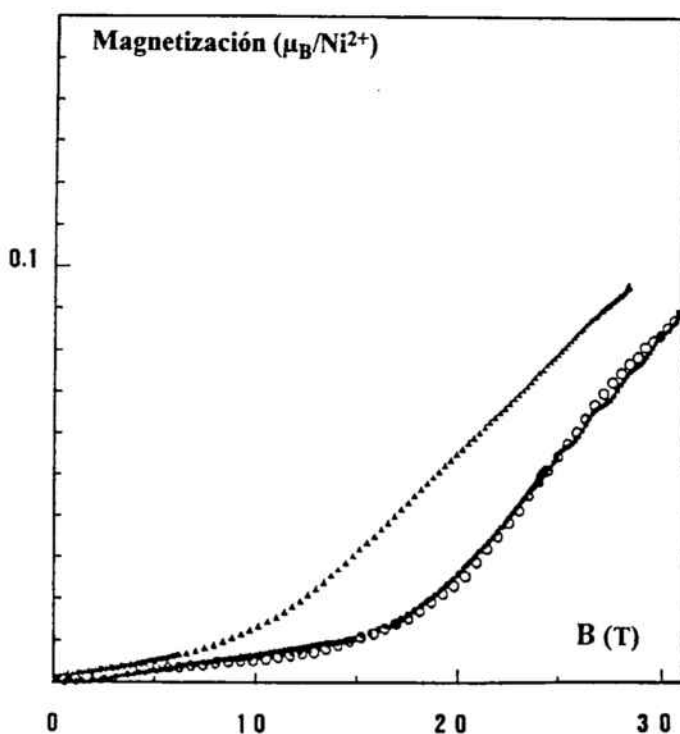


Figura 2 Representación gráfica de la magnetización M frente al campo magnético B para el complejo $[(\mu-N_3)\{Ni(323-tet)\}]_n(ClO_4)_n$
 (▲) $B //$ al eje de la cadena, (○) y (●) $B \perp$ al eje de la cadena.

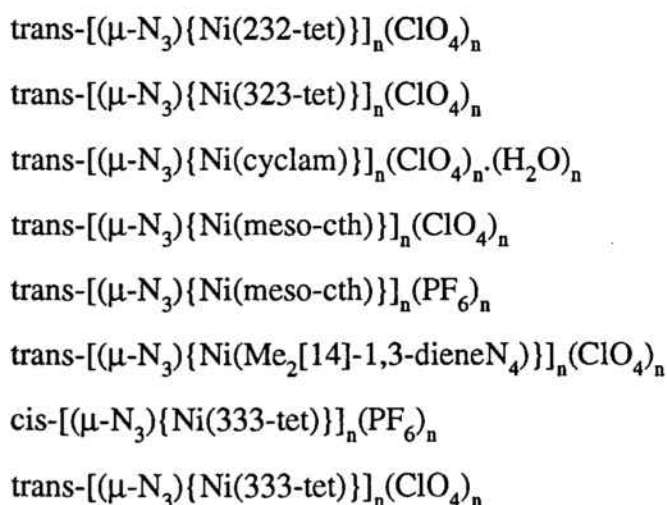
Bibliografía del anexo II.

- 1 Haldane, F.D.M, Phys.lett. **1983**, A 93,464; Phys. Rev. Lett. **1983**, 50, 1153.
- 2 Botet, R.; Jullien, R. Phys. Rev. B27 **1983**, 613
- 3 Affleck, I.; Kennedy, T.; Lieb, E.H.; Tasaki, H. Phys. Rev. Lett. **1987**, 59, 799.
- 4 Renard, J.P.; Verdaguer, M.; Regnault, L.P.; Erkelens, W.A.C.; Rossat-Mignod, J.; Stirling, W.G., Europh. Lett., 3 (8), **1987**, 945.
- 5 Renard, J.P.; Verdaguer, M.; Regnault, L.P.; Erkelens, W.A.C.; Rossat-Mignod, J.; Ribas, J.; Stirling, W.G., J.Appl. Phys. 63(8)**1988**, 3585.
- 6 Gadet, V.; Verdaguer, M.; Renard, J.P.; Ribas, J.; Diaz, C.; Monfort, M.; Solans, X.; Landee C.P.; Jamet, J.P.; Dworkin, A. Enviado para su publicación.
- 7 Igarashi, H., J. Phys.Soc. Japan **1985**, 54, 16.
- 8 Takeuchi, H.; Hori, H.; Date, M.; Yosida, T. Katsumata, K.; Renard, J.P.; Gadet, V.; Verdaguer, M.; J. Magn. Magn. Mat. 104-107, **1992**, 813.
- 9 Nightingale, M.P.; Blote, H.W., J. Phys. Rev. B, 33, **1986**, 659.
- 10 Golienelli, O.; Jolicoeur, J.; Locaze, R., Phys. Rev. B, 45,**1992**, 9798
- 11 Takeuchi, T.; Yosida, T.; Inoue, K.; Yamashita, M.; Kumada, T.; Kindo, K.; Merah, S.; Verdaguer, M.; Renard, J.P. Enviado para su publicación.

CONCLUSIONES

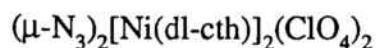
1- Los sistemas níquel-aziduro y níquel-cianato se han explorado desde el punto de vista sintético y de comportamiento magnético. Este estudio ha permitido poner en evidencia la extrema versatilidad de los ligandos aziduro y cianato puente, tanto desde el punto de vista sintético (sistemas monodimensionales regulares, monodimensionales alternados, dinucleares con coordinación (1,3) y (1,1), simple o doble grupo puente), como magnético (comportamientos tanto ferro como antiferromagnético según el tipo de sistema).

2- Se ha sintetizado y caracterizado estructuralmente la serie de sistemas monodimensionales de níquel con ligando aziduro puente (1,3) siguiente :

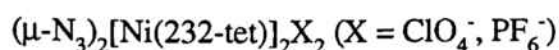


3- Se ha sintetizado y caracterizado estructuralmente un compuesto monodimensional de níquel con ligando cianato puente (1,3) de fórmula $\text{trans-}[(\mu\text{-OCN})\{\text{Ni}(323\text{-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$.

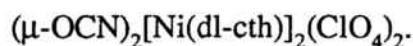
4- Se han sintetizado y caracterizado estructuralmente un compuesto dinuclear de níquel con doble ligando azido puente (1,3) de fórmula :



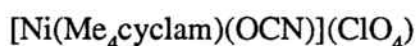
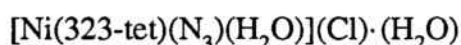
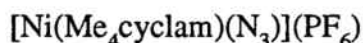
dos dinucleares de níquel con puente azido (1,1) de fórmula :



y un compuesto dinuclear de níquel con ligando cianato puente (1,3) de fórmula :



5- Se han sintetizado y caracterizado estructuralmente varios compuestos mononucleares de níquel de fórmula :



6- Se ha estudiado el comportamiento magnético de todos ellos, observándose carácter antiferromagnético para todos los sistemas monodimensionales con ligando aziduro puente. El valor del parámetro de acoplamiento J presenta una gran diversidad de valores entre los límites -18.5 y -97.8 cm^{-1} .

El compuesto dimérico con puente aziduro (1,3) presenta igualmente carácter antiferromagnético siendo $J = -55.6 \text{ cm}^{-1}$.

Los dos complejos dinucleares con puente aziduro (1,1) presentan carácter ferromagnético con valores similares de $J = +32.7$ y $+30.6 \text{ cm}^{-1}$.

El compuesto monodimensional con puente cianato presenta carácter ferromagnético débil con un valor de J de $+2.3 \text{ cm}^{-1}$.

El compuesto dinuclear con puente cianato presenta carácter antiferromagnético con un valor de $J = -10.67 \text{ cm}^{-1}$.

7- El estudio de los parámetros estructurales y su relación con la magnitud del acoplamiento magnético, parametrizada como J, ha permitido desarrollar un modelo de interacción para el sistema níquel-aziduro puente (1,3). Este modelo ha sido propuesto en base al estudio de orbitales moleculares Extended-Hückel de la variación de la energía de los orbita-

les involucrados en el intercambio magnético en función de la variación sistemática de los parámetros distancia de enlace Ni-N(aziduro), ángulo de enlace Ni-N-N y ángulo de torsión Ni-N₃-Ni. El modelo propuesto permite justificar de una forma excelente las magnitudes experimentales de J halladas en los compuestos monodimensionales.

8- Se ha introducido una modificación al modelo de interacción magnética para dinucleares con doble puente aziduro (1,3) propuesto por J. Ribas y colaboradores, en función de la distorsión del entorno de coordinación del átomo de níquel.

9- Se ha caracterizado una interacción de tipo ferromagnético para el compuesto monodimensional de níquel con puente cianato que se ha justificado por medio del desarrollo de un modelo análogo al caso del ligando aziduro puente. Este modelo también ha sido estudiado mediante el estudio de orbitales moleculares por el método Extended-Hückel del efecto en el acoplamiento magnético de los parámetros de enlace Ni-O(cianato), Ni-N(cianato), ángulos Ni-N-C, Ni-O-C y ángulo diedro Ni-(OCN)-Ni. Una extensión del mismo modelo justifica los valores comparativamente bajos del parámetro J para el dímero antiferromagnético con doble puente cianato.

10- Se ha determinado el valor del gap de Haldane en el complejo cadena trans $[(\mu\text{-N}_3)\{\text{Ni}(\text{323-tet})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$ siendo aproximadamente de 17.6 cm^{-1} .

PUBLICACIONES

El trabajo desarrollado en la presente Memória ha sido publicado parcialmente, dando lugar hasta la fecha a las siguientes publicaciones en revistas especializadas:

1- The first 1-D nickel(II) complex with single azido bridge: structure and magnetic behavior of catena- $(\mu\text{-N}_3)[\text{Ni}(1,4,8,11\text{-tetraazacyclotetradecane)}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S.El Fallah, and X.Solans

Inorganic Chemistry, 32, 1033-5, (1993).

2- New dinuclear penta- and hexacoordinated nickel(II) complexes with μ -azido bridges. Crystal structures of the ferromagnetically coupled $\mu\text{-(N}_3)_2[\text{Ni}(\text{Me}_3[12]\text{N}_3)]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\mu\text{-(N}_3)_2[\text{Ni}(232\text{-N}_4)]_2(\text{ClO}_4)_2$.

R.Vicente, A.Escuer, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Inorganic Chemistry, 32, 1920-4, (1993).

3- Two new μ -azido nickel(II) homogeneous chains : syntheses, structure and magneto-structural correlations.

A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Inorganic Chemistry, 32, 3727-32, (1993).

4- Unusual magnetic and structural one-dimensional nickel(II) azido systems.

A.Escuer, R.Vicente, M.S.El Fallah, J.Ribas, X.Solans and M.Font-Bardia.

Journal of Chemical Society, Dalton Trans., 2975, (1993).

5- $[\{\text{Ni}(3,2,3\text{-tet})(\mu\text{-NCO})\}]_n(\text{ClO}_4)_n$: structural characterization of the first monodimensional nickel(II) cyanato system with description of its ferromagnetic coupling.

A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Inorganica Chimica Acta, Preliminary Communications, 216, 5-7, (1994).

6- Trans-Catena-(μ -N₃)[Ni(333-tet)](ClO₄) and cis-catena-(μ -N₃)[Ni(333-tet)](PF₆): two novel kinds of structural nickel(II) chains with single azido bridge. Magnetic behavior of an alternating S = 1 chain with $\alpha = 0.46$.

A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S. El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Inorganic Chemistry, 33, 1842-47, (1994).

7- Polynuclear ferromagnetic Ni(II) complexes with pseudohalide as bridging ligands.

J.Ribas, M.Monfort, C.Diaz, A.Escuer, R.Vicente, M.S.El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Advanced Materials Research, Aceptado para su publicación.

8- Magneto-structural correlations in monodimensional μ -(1,3-azido)nickel(II) complexes.

A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Advanced Materials Research, Aceptado para su publicación.

9- X-Ray structure determination and magnetic behavior of the new uniform S = 1 chain [$\{\text{Ni}(\text{Me}_2[14]-1,3\text{-dieneN}_4)(\mu\text{-N}_3)\}_n(\text{ClO}_4)_n$]. Magneto-structural correlations.

R.Vicente, A.Escuer, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans and M.Font-Bardia.

Inorganic Chemistry, Enviado para su publicación.

