



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**Estudi del Comportament Magnètic
en Complexes Trinuclears
[Cu(II)Cu(II)Cu(II)],
[Ni(II)Cu(II)Ni(II)] i [Mn(II)Cu(II)Mn(II)]**

Ramon Costa i Sala

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.

Estudi del Comportament Magnètic en
Complexes Trinuclears
[Cu(II)Cu(II)Cu(II)], [Ni(II)Cu(II)Ni(II)]
i [Mn(II)Cu(II)Mn(II)]



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

CRAI Biblioteca de Física i Química
Diagonal, 645 - 08028 Barcelona

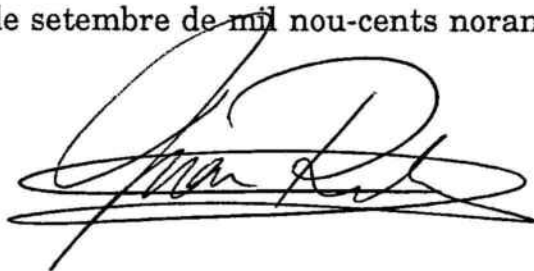
Memòria presentada per En Ramon Costa i
Sala, en la Facultat de Ciències Químiques
de la Universitat de Barcelona, per aspirar
al grau de Doctor en Ciències Químiques.

JOAN RIBAS i GISPERT, Catedràtic de Química
Inorgànica de la Facultat de Ciències Químiques de la
Universitat de Barcelona,

CERTIFICA:

Que aquesta Memòria, de títol "Estudi del
Comportament Magnètic en Complexes Trinuclears
[Cu(II)Cu(II)Cu(II)] , [Ni(II)Cu(II)Ni(II)] i
[Mn(II)Cu(II)Mn(II)]", realitzada per En Ramon
Costa i Sala per aspirar al grau de Doctor en Ciències
Químiques, ha estat realitzada sota la meva direcció
en el Departament de Química Inorgànica d'aquesta
Facultat.

I per a que així consti, signa el present Certificat en Barcelona,
el dia cinc de setembre de mil nou-cents noranta.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Joan Ribas i Gispert', written over a horizontal line.

Vull expressar els meus agraïments:

Al Dr. Joan Ribas, Director d'aquesta Tesi, per la seva dedicació, ajuda i estímul en la realització d'aquest treball.

A la Dra. Carmen Diaz per la seva cooperació i caliu humà especialment en els moments difícils.

Als Drs. Andrea Dei, Olivier Kahn i molt especialment al Dr. Yves Journaux per les seves contribucions i bons consells.

Al Dr. Santiago Alvarez per la seva col.laboració en els estudis Orbital Molecular dels capítols IV i VIII.

Al Dr. Jaume Puy pel seu interès en la discussió i aportació d'idees en els aspectes teòrics del capítol VII.

Als Drs. Xavier Solans i Alain Gleizes per la resolució de les estructures cristal.lines.

I a tots els meus professors, companys i amics de fora i dins el Departament, dels quals he rebut amiatat, cooperació i bons ensenyaments.

*A tota la meua família,
els que hi són i els que no,
que tots m'heu acompanyat.*

Gràcies, Joan, per ser el millor Director .

INTRODUCCIO

L'objectiu de la present Memòria per aspirar al grau de Doctor en Química s'emmarca dins la línia de recerca del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona sobre ESTRUCTURA I PROPIETATS MAGNETIQUES DE COMPOSTOS DE COORDINACIO POLINUCLEARS DE METALLS DE TRANSICIO.

Es pot fer una divisió, encara que purament acadèmica, dels diferents tipus de compostos de coordinació dels quals han estat estudiades en la bibliografia les relacions estructura-propietats magnètiques.

En primer lloc, i com a més senzills, hi ha tota la sèrie de compostos dinuclears, molt desenvolupada en els darrers 15 anys. Cal destacar l'estudi gairebé exhaustiu sobre dinuclears de Cu(II), Ni(II) i Cr(III). Darrerament, es troba en la bibliografia un gran interès en compostos heterodinuclears, com Cu-Ni, Cu-Mn, etc., ja que, en tenir els dos centres paramagnètics spin diferents, les noves espècies trobades presenten l'interessant fenomen de l'acoblament ferrimagnètic.

En segon lloc, posteriorment i de forma més sistemàtica, s'ha desenvolupat l'estudi de compostos trinuclears i, àdhuc, de més alta nuclearitat. Quan es tracta d'homotrinuclears, com seria el cas de Cu-Cu-Cu o Ni-Ni-Ni, allò que es pretén és aprofundir en l'estudi de les relacions estructura molecular-propietats magnètiques, conegudes moltes vegades en els corresponents dinuclears.

En el cas dels compostos heterotrinuclears, l'interès pot ser un altre. Efectivament, donat un acoblament antiferromagnètic (que és el més freqüent i natural) entre dos centres paramagnètics veïns, el magnetisme del conjunt serà, un cop més, ferrimagnètic i, depenent de la seqüència de cations, podrem sintetitzar espècies d'spin molecular alt. Per exemple un trinuclear Mn(II)-Cu(II)-Mn(II) tindria un estat fonamental d'spin total $9/2$. Aquest és el primer pas per a sintetitzar nous compostos amb una magnetització gran si es pogués arribar a trobar unes interaccions intermoleculares adients.

En ambdós casos, homo- i heteropolinuclears, hi ha a més un altre interès molt actual: l'estudi del comportament magnètic de models bioinorgànics. En molts dels centres actius de proteïnes i enzims que tenen ions de transició, sovint n'hi ha més de dos. L'estudi del magnetisme i, molt especialment, de la Ressonància Paramagnètica Electrònica d'aquests compostos, és de gran utilitat per a conèixer millor els centres biològics actius.

Finalment, el tercer camp en què es treballa actualment dins la Química de Coordinació és la síntesi i estudi magnètic de noves espècies monodimensionals (cadena) ja siguin homo o heteronuclears. En el primer cas l'interès és més aviat teòric, car no sempre existeixen les fórmules matemàtiques que ens donen el valor de la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura. De vegades es troben nous fenòmens que venen a posar en dubte conclusions que fins el moment semblaven molt assentades: això podria ser, per exemple, els estudis molt recents sobre l'anomenat "gap d'Haldane" en cadenes de Ni(II).

En el cas de cadenes heteronuclears, allò que es pretén fonamentalment és, una vegada més, la síntesi d'espècies ferrimagnètiques, precursors dels anomenats "imants moleculars".

En aquesta Memòria ens hem centrat en la síntesi, caracterització estructural i estudi magnètic de compostos trinuclears en la doble vessant d'homo i heterotrinuclears. Els objectius generals han estat els abans esmentats: aprofundiment dels estudis teòrics estructura-magnetisme en els homotrinuclears i formació de nous sistemes d'alt spin en els compostos heterotrinuclears. En ambdós casos s'ha partit d'espècies ja conegudes en les quals hi és preexistent el catió paramagnètic Cu(II).

A partir d'un mononuclear bisbidentat de Cu(II) s'ha sintetitzat una sèrie de trinuclears de Cu-Cu-Cu i s'han estudiat teòricament (mitjançant càlculs d'Orbital Molecular amb el mètode Extended Huckel) les relacions entre les estructures resoltes per difracció de raigs X i llurs propietats magnètiques. Aquest estudi - que havia estat fet pel cas de dinuclears de Cu(II) - és nou, i ha permès comparar aquests resultats amb els descrits per a dinuclears similars. Per a dur a terme aquest estudi s'han emprat diversos lligands blocadors dels dos ions Cu(II) terminals, a fi i efecte de variar llurs entorns i geometries.

En el cas dels nous compostos heterotrinuclears, s'han sintetitzat noves espècies dels tipus Ni(II)-Cu(II)-Ni(II) i Mn(II)-Cu(II)-Mn(II). En el primer cas, l'spin total de l'estat fonamental, donat un acoblament ferrimagnètic, és de $3/2$; en el segon cas és de $9/2$. A més de l'interès propi en el coneixement d'aquests sistemes, molt poc estudiats en la bibliografia i sense cap estructura cristal·lina descrita fins ara, la interpretació de les dades magnètiques ens ha permès aprofundir en el fenomen anomenat "desdoblament a camp nul" (Zero Field Splitting). Això ha obligat, en el cas dels compostos Mn-Cu-Mn, a resoldre teòricament la fórmula corresponent de la susceptibilitat envers la temperatura tenint en compte aquest efecte, molt important en la zona de baixes temperatures.

S'ha arribat a fer cristal·litzar dos compostos Ni-Cu-Ni. D'un d'ells s'ha resolt l'estructura molecular i cristal·lina, essent la primera descrita fins el present. Dissortadament, en el cas dels compostos de Mn-Cu-Mn, no s'ha pogut arribar a fer-los cristal·litzar adequadament per a poder resoldre llur estructura. Ara bé, totes les dades espectroscòpiques i magnètiques confirmen l'existència de les espècies.

INDEX

	pag.
CAPITOL I	
1.1.- Propietats magnètiques de la matèria	1
1.1.1.- Interacció matèria - camp magnètic	1
1.1.2.- La susceptibilitat magnètica	1
1.1.3.- El tensor susceptibilitat	3
1.1.4.- Dimensions de la susceptibilitat	4
1.2.- Càlcul de la susceptibilitat	5
1.2.1.- Esquema energètic de l'àtom lliure	5
1.2.2.- Interacció amb el camp magnètic: efecte Zeeman	6
1.3.- Diamagnetisme	8
1.4.- Paramagnetisme	9
1.4.1.- L'equació de Van Vleck	10
1.4.2.- Llei de Curie i TIP	12
1.4.3.- Moment magnètic i constant de Curie	13
1.4.4.- Llei de Curie Weiss	14
1.4.5.- Llei de Brillouin - Langevin	14
1.5.- Magnetisme en complexos d'ions metàl·lics 3d	16
1.5.1.- Efecte del camp cristal·lí	17
1.5.2.- Efecte spin - òrbita sobre un terme fonamental T	17
1.5.3.- Efecte spin - òrbita sobre un terme fonamental A o E	18
1.5.4.- Quenching del moment orbital: equació spin - only	18
1.5.5.- Reducció del moment magnètic i efectes de segon ordre	19

1.6.- Hamiltonià d' spin i efectes Zero Field Splitting	20
1.6.1.- Transformació de la pertorbació spin - òrbita	21
1.6.2.- Interacció spin - spin	22
1.6.3.- Desenvolupament dels tensors D : doblets de Kramer	23

CAPITOL II

2.1.- Ordenaments magnètics	25
2.1.1.- Ferromagnetisme	26
2.1.2.- Antiferromagnetisme	27
2.1.3.- Ferrimagnetisme	29
2.2.- Models d'interacció magnètica en aïllants	29
2.2.1.- Bases quàntiques de la interacció de bescanvi	30
2.2.2.- Model d'Anderson	34
2.2.3.- Model orbital molecular de Hay - Thibeault - Hoffmann	39
2.2.4.- Model d'OM no ortogonals	42
2.3.- Hamiltonià d' spin del bescanvi	49
2.3.1.- Formulació de l'hamiltonià d' spin	49
2.3.2.- Bescanvi isòtrop	51
2.3.3.- Bescanvi anisòtrop	52
2.3.4.- Bescanvi antisimètric	54
2.3.5.- Bescanvi biquadràtic	55
2.4.- Model vectorial del càlcul de susceptibilitats	56

CAPITOL III

3.1.- Dinuclears de Cu(II) amb ponts extensos	59
3.1.1.- Estudis anteriors sobre dinuclears de Cu(II)	59
3.1.2.- Dinuclears de Cu(II) amb ponts tipus oxalato	60
3.2.- Síntesi i caracterització de	
$\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	66
3.2.1.- Anàlisis químiques	66
3.2.2.- Espectroscòpia infrarroja	66
3.3.- Estructura cristal·lina de	
$\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	69
3.4.- Estudis magnètics del dinuclear	71
3.4.1.- Estudi magnètic del dinuclear	
$\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	74
3.4.2.- Estudi magnètic comparat amb altres dinuclears similars	74
3.5.- Estudi d'espectres d'EPR dels dinuclears	77
3.5.1.- Estudi de l'espectre d'EPR de	
$\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	78
3.5.2.- Espectres EPR dels altres dinuclears	80
3.6.- Estudi OM-EH del dinuclear	
$\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	82

CAPITOL IV

4.1.- Trinuclears de Cu(II) amb ponts tipus oxalato	89
4.2.- Síntesis i anàlisis elementals dels trinuclears $[\text{CuCuCu}]$	90
4.2.1.- Síntesi de $\{ [\text{Cu}(\text{tmen})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$	90
4.2.2.- Síntesi de $\{ [\text{Cu}(\text{bapa})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} (\text{PF}_6)_2$	90

4.2.3.- Síntesi de { [Cu(pmdien)] ₂ [Cu(pba)] } [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ .CH ₃ CN	91
4.2.4.- Síntesi de { [Cu(ettmdien)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ . H ₂ O	91
4.2.5.- Síntesis de { [Cu(petdien)] ₂ [Cu(pba)] } [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ i { [Cu(petdien)] ₂ [Cu(pba)] } (S ₂ O ₆) . 6 H ₂ O	91
4.2.6.- Anàlisis elementals dels trinuclears	92
4.3.- Descripció de les estructures dels trinuclears [CuCuCu]	92
4.3.1.- Estructura de { [Cu(tmen)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂	92
4.3.2.- Estructura de { [Cu(bapa)] ₂ [Cu(pba)(H ₂ O)] } (PF ₆) ₂	97
4.3.3.- Estructura de { [Cu(pmdien)] ₂ [Cu(pba)] } [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ .CH ₃ CN	101
4.3.4.- Estructura de { [Cu(ettmdien)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ . H ₂ O	105
4.3.5.- Possibles estructures de { [Cu(petdien)] ₂ [Cu(pba)] } [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ i { [Cu(petdien)] ₂ [Cu(pba)] } (S ₂ O ₆) . 6 H ₂ O	106
4.4.- Comportament magnètic dels trinuclears [CuCuCu]	107
4.4.1.- Model vectorial de Kambe	107
4.4.2.- Nivells espectroscòpics EPR dels trinuclears [CuCuCu]	109
4.4.3.- Susceptibilitat magnètica de { [Cu(tmen)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂	113
4.4.4.- Susceptibilitat magnètica de { [Cu(bapa)] ₂ [Cu(pba)(H ₂ O)] } (PF ₆) ₂	114
4.4.5.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear { [Cu(pmdien)] ₂ [Cu(pba)] } [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ .CH ₃ CN	117
4.4.6.- Susceptibilitat magnètica del producte { [Cu(ettmdien)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ . H ₂ O	117
4.4.7.- Susceptibilitat magnètica dels trinuclears { [Cu(petdien)] ₂ [Cu(pba)] } [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ i { [Cu(petdien)] ₂ [Cu(pba)] } (S ₂ O ₆) . 6 H ₂ O	117

4.5.- Interpretació Orbital Molecular de la variació de l'acoblament magnètic amb l'estructura	121
4.5.1.- Estudi OM - EH de $\{ [Cu(tmen)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2$	123
4.5.2.- Estudi OM - EH de la variació de la constant de bescanvi amb la distorsió sbp - tbp	126
4.5.3.- Estudi OM - EH de la variació de la constant de bescanvi amb la distorsió tetraèdrica de l'ió Cu(II) central	135
4.5.4.- Breu estudi de la variació d'estabilitat del catió trinuclear amb les diferents distorsions	139

CAPITOL V

5.1.- Compostos heterodinuclears [Ni(II) Cu(II)] amb ponts extensos tipus oxalato	141
5.1.1.- Compostos heterodinuclears	141
5.2.- Síntesi i caracterització de $\{ [Ni(bapa)(H_2O)] [Cu(pba)] \} \cdot 2 H_2O$	142
5.3.- Estudis magnètics del dinuclear	143
5.3.1.- Estats energètics dels dinuclears (Ni(II) Cu(II))	143
5.3.2.- Estudi de la susceptibilitat magnètica	146

CAPITOL VI

6.1.- Compostos heterotrinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)] amb ponts extensos	147
--	-----

6.2.- Síntesi dels trinuclears [NiCuNi]	149
6.2.1.- Síntesi de { [Ni(bqen)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	149
6.2.2.- Síntesi de { [Ni(bapa)(H ₂ O)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂	150
6.2.3.- Síntesi de { [Ni(333)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	150
6.2.4.- Síntesi de { [Ni(cyclam)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ · 2 H ₂ O	151
6.2.5.- Síntesi de { [Ni(tmcyclam)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	152
6.3.- Caracterització dels trinuclears [Ni Cu Ni]	152
6.4.- Descripció de l'estructura dels trinuclear [[Ni(bapa)(H ₂ O)] ₂ [Cu(pba)] } (ClO ₄) ₂	160
6.5.- Estudis teòrics de les propietats magnètiques dels trinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)]	165
6.5.1.- Càlcul dels estats energètics dels trinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)]	165
6.5.2.- Relació entre els factors g moleculars i locals	167
6.5.3.- Efecte del Z.F S en els trinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)]	196
6.5.4.- Càlcul de la susceptibilitat axial (eix Z)	170
6.5.5.- Càlcul de la susceptibilitat equatorial (pla XY)	171
6.5.6.- Càlcul de la susceptibilitat mitjana	175
6.6.- Mesures de susceptibilitat magnètica dels trinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)]	176
6.6.1.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb bapa	176
6.6.2.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb bqen	178
6.6.3.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb (333)	181
6.6.4.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb cyclam	181
6.6.5.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb tmcyclam	183

6.7.- Espectre d'EPR del trinuclear	
$\{[\text{Ni}(\text{bqen})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	185
6.7.1.- Descripció de l'espectre EPR a varies temperatures	185
6.7.2.- Interpretació dels espectres	189
6.8.- Propietats espectroscòpiques del trinuclear	
$\{[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$	191

CAPITOL VII

7.1.- Compostos heterotrinuclears $[\text{Mn}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})\text{Mn}(\text{II})]$	195
7.2.- Síntesi i caracterització de $\{[\text{Mn}(\text{CTH})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{PF}_6)_2$	196
7.3.- Estudi teòric dels nivells energètics sense anisotropia	199
7.3.1.- Equació de Van Vleck per a sistemes $[\text{Mn}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})\text{Mn}(\text{II})]$	199
7.3.2.- Relació entre els factors g moleculars i locals	201
7.4.- Efecte ZFS en el nivel fonamental	202
7.4.1.- Equació de la susceptibilitat axial	202
7.4.2.- Susceptibilitat en el pla equatorial	204
7.4.3.- Resolució numèrica del determinant secular	206
7.4.3.1.- Anàlisi de les energies per teoria de perturbacions	206
7.4.3.2.- Càlcul numèric dels coeficients de primer i segon ordre	208
7.4.4.- Equació de la susceptibilitat en el pla equatorial	216
7.5.- Estudi de la susceptibilitat magnètica de $\{[\text{Mn}(\text{CTH})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{PF}_6)_2$	217

CAPITOL VIII

8.1.- Efecte Jahn - Teller de segon ordre en l'anió [Cu(pba)] ²⁻	221
8.2.- Breu revisió de l'efecte Jahn - Teller de segon ordre	221
8.3.- Càlculs OM - EH de la distorsió tetraèdrica en el fragment [Cu(pba)] ²⁻	223
8.4.- Anàlisi Orbital Molecular de la variació energètica	225
8.4.1.- Estudi de la distorsió en el grup de simetria B	227
8.4.2.- Estudi de la distorsió en el grup de simetria A	230
8.5.- Aplicacions estructurals	235

CAPITOL IX

9.- CONCLUSIONS	239
-----------------	-----

CAPITOL X

10.- BIBLIOGRAFIA	243
-------------------	-----

- A.- Dades estructurals de $\{[Cu(tn)(H_2O)][Cu(pba)(H_2O)]\} \cdot 2 H_2 O$
- B.- Dades estructurals de $\{[Cu(tmen)]_2[Cu(pba)]\} (ClO_4)_2$
- C.- Dades estructurals de $\{[Cu(bapa)]_2[Cu(pba)(H_2O)]\} (PF_6)_2$
- D.- Dades estructurals de $\{[Cu(pmdien)]_2[Cu(pba)]\}$
 $[B(C_6H_5)_4]_2 \cdot CH_3CN$
- E.- Dades estructurals de $\{[Cu(ettmdien)]_2[Cu(pba)]\} (ClO_4)_2 \cdot H_2O$
- F.- Dades estructurals de $\{[Ni(bapa)(H_2O)]_2[Cu(pba)]\} (ClO_4)_2$
- G.- Programa de càlcul dels nivells del Zero Field Splitting
- H.- Dades estructurals de $\{[Cu(dmtn)_2(H_2O)][Cu(pba)]\} \cdot 3 H_2 O$

CAPITOL I

PROPIETATS MAGNETIQUES
DE L' ATOM

1. 1.- PROPIETATS MAGNETIQUES DE LA MATERIA

1.1.1.- Interacció matèria - camp magnètic

En parlar d'una forma no del tot estricta, s'observa que en introduir un cos dins un camp magnètic homogeni H, el camp mesurat a l'interior del cos és diferent al valor que té en l'espai lliure. El camp dins el cos, anomenat inducció magnètica B, val:

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

Es diu llavors que el cos ha quedat magnetitzat. Podem pensar que el sòlid crea una mena de camp intern que s'afegeix a l'extern. Aquesta variació del camp magnètic la podem referir a una nova magnitud, la magnetització M, també anomenada imanació, que definim segons:

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

Al 1905, P. Langevin va postular que la magnetització s'esdevé de l'existència de moments magnètics μ intrínsecs dels àtoms del cos. Llavors, podem definir el vector magnetització per unitat de volum com el producte del número de dipols per unitat de volum multiplicat pel moment magnètic de cada dipol:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$$

L'estudi d'aquesta magnitud en funció del conjunt de variables per les quals ve afectada, ens portarà a la caracterització magnètica del material en qüestió:

$$\vec{M} = \vec{M}(\vec{r}, t, \vec{H}(\vec{r}, t), T)$$

1.1.2.- La susceptibilitat magnètica

Una forma de veure la resposta d'un sistema magnètic (M) enfront d'una excitació produïda pel camp extern H, és relacionar-los mitjançant la susceptibilitat magnètica χ :

$$\vec{H}(\vec{r}, t) \leftarrow \tilde{\chi} \rightarrow \vec{M}(\vec{r}, t, T)$$

que és un tensor complex. Si restringim les condicions de l'experiència a medis de resposta lineal i al cas de camps aplicats uniformes, alterns i de baixa amplitud, l'expressió de la susceptibilitat queda reduïda a:

$$\chi_{\text{a.c.}} = \frac{\partial M}{\partial H}$$

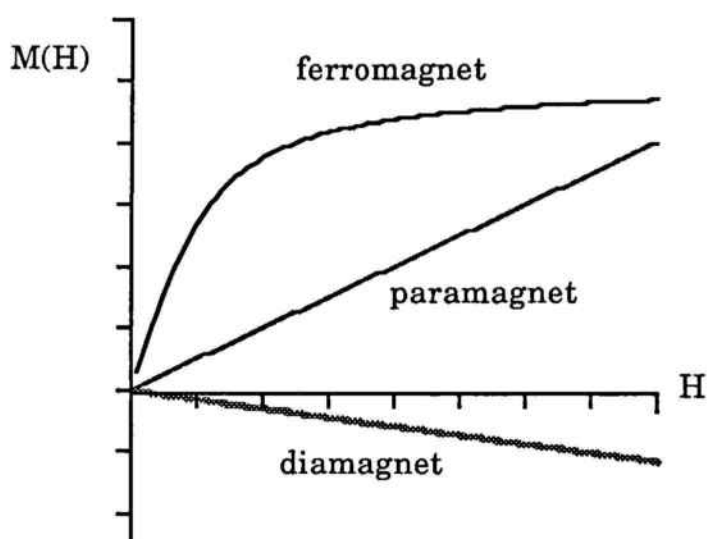
magnitud que es coneix com susceptibilitat A.C. la qual es fa servir per a l'estudi de sistemes sotmesos a camps alterns dependents del temps.

Si el camp aplicat és estàtic, com és el cas de tots els treballs realitzats en aquesta Memòria, definirem la susceptibilitat estàtica com:

$$\chi_e = \frac{M}{H}$$

i serà la magnitud a la qual d'ara endavant ens referirem de forma exclusiva.

Amb ella, i a certes temperatures, podrem caracteritzar diversos sistemes magnètics. Els més usuals en la naturalesa són:



De forma general, com en el cas del comportament ferromagnètic, s'observa que la imanació no segueix una relació lineal amb el camp aplicat H . Cal fer un desenvolupament en sèrie de potències per a definir de forma completa el tensor:

$$\chi = \chi^0 + \chi^1(H) + \dots$$

Ara bé, als magnetoquímics tan sols interessen els comportaments para i diamagnètic i, en les condicions de treball usuals, tan sols el terme lineal χ^0 té significat. D'aquesta forma, el sistema queda completament caracteritzat per a un valor determinat de camp magnètic. Quan el cos no respon a aquesta relació lineal, és millor abandonar l'ús de la susceptibilitat i treballar amb magnetitzacions depenents del camp.

1.1.3.- El tensor susceptibilitat

Per a certs comportaments magnètics la susceptibilitat representa la resposta lineal del cos al camp magnètic. Ara bé, el vector resposta M no ha de ser de forma necessària paral·lel al vector pertorbació H . Per això, una descripció completa de la relació entre ambdós requereix un tensor de rang 2:

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix}$$

Aquesta expressió ve simplificada pel fet experimental que el tensor susceptibilitat és simètric ($\chi_{ij} = \chi_{ji}$). Això té una implicació matemàtica: sempre es pot trobar una base ortogonal de representació en la qual quan s'aplica un camp en la direcció de qualsevol dels seus eixos, el vector resposta induït també serà contingut al mateix eix. Si prenem aquestes direccions com les de referència en fer les mesures, el tensor susceptibilitat tindrà forma diagonal:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix}$$

i ens podrem referir als eixos magnètics principals i a les susceptibilitats principals. Matemàticament, qualsevol tensor susceptibilitat es pot diagonalitzar en triar els eixos adequats.

En fer mesures, el tensor susceptibilitat es sol referir als eixos cristal·logràfics degut a que l'experiment es fa sobre un monocristall. En els sistemes monoclínic i triclínic, els eixos cristal·logràfics i magnètics no coincideixen normalment, però per raons de simetria sí ho fan en els altres sistemes.

En el sistema ortoròmbic, mesurem directament les tres susceptibilitats principals, totes elles diferents. En els sistemes uniaxials (trigonal, tetragonal i hexagonal) només obtenim dos valors diferents: un quan la susceptibilitat és paral·lela a l'eix c ($\chi_c = \chi_{||}$) i un segon valor isòtrop dins el pla ab ($\chi_a = \chi_b = \chi_{\perp}$).

Finalment, en el sistema cúbic trobem el mateix valor de susceptibilitat en qualsevol de les direccions cristal·logràfiques ($\chi = \chi_a = \chi_b = \chi_c$): el sistema és isòtrop i la susceptibilitat es comporta com un escalar. Una situació similar la tenim quan treballem amb pols microcristal·lina: mesurarem el valor mitjà de la susceptibilitat, que és proporcional a la traça del tensor.

1.1.4.- Dimensions de la susceptibilitat

En magnetisme, hi ha un cert nombre de sistemes d'unitats, els quals depenen de com definim la relació entre B, H i M. Si partim de l'equació de definició:

$$B = H + 4 \pi M$$

hom suposa que treballem en el sistema CGS-EMU no racionalitzat. En ell, B es mesura en Gauss i H en Oersted, i pressuposa que la permeabilitat magnètica del buit val la unitat (1 Gauss/Oersted):

$$B = \mu_0 (H + 4 \pi M) = H + 4 \pi M \text{ si } \mu_0 = 1$$

Abans hem definit la magnetització com el moment magnètic per unitat de volum. En aquest sistema, el moment magnètic es mesura en unitats electromagnètiques ($\text{emu} = \text{G}\cdot\text{cm}^3 = \text{Oe}\cdot\text{cm}^3$). Per tant, M ha de tenir les

mateixes unitats que H (Oersted) i llavors la susceptibilitat volúmica χ , que resulta de dividir M per H, és adimensional.

Ara bé, el treballar amb la susceptibilitat volúmica no és gaire adequat per als magnetoquímics, car ve referida a volums de substància. Hi ha magnituds derivades que tenen unes dimensions més adients. Una d'elles és la susceptibilitat per massa, definida com:

$$\chi_m = \chi / \rho$$

on ρ és la densitat. Llurs dimensions són cm^3/g . Una darrera forma d'expressar-la, que potser és la més útil i usual pel nostre treball és la susceptibilitat molar:

$$\chi_M = \chi_m W_M$$

on W_M és el pes molecular del producte (g / mol). Llavors, χ_M té les unitats de cm^3/mol : seran les que farem servir al llarg de tota la part experimental.

1. 2.- CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITAT

Per a calcular l'efecte d'un camp magnètic H sobre els àtoms d'un cos, cal seguir una sèrie de passes:

- i) Determinar l'espectre energètic dels electrons magnetògens.
- ii) Determinar la influència del camp magnètic aplicat sobre aquest espectre.
- iii) Calcular de forma estadística la imanació segons la probabilitat d'ocupació dels diferents estats magnèticament actius, mitjançant la funció de partició.

1.2.1.- Esquema energètic de l'àtom lliure

L'esquema energètic d'un àtom lliure és conseqüència de les interaccions que hi tenen lloc. L'hamiltonià total consisteix en la suma dels

hamiltonians monoelèctronics més les interaccions elèctroniques. Aquest hamiltonià tan sols es pot resoldre de forma aproximada, i un bon mètode és el de pertorbacions: en ell, dividim les interaccions elèctroniques en diferents termes: repulsions coulòmbiques, acoblament dels moments angulars de spin i orbital i altres de menor intensitat. En aquest mètode, cal considerar les importàncies relatives d'unes pertorbacions respecte de les altres. Per a àtoms amb capes elèctroniques s, p i d, sol ser vàlid un esquema energètic del tipus Russell-Saunders, el qual considera un hamiltonià del tipus:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{\text{rep}} + \mathcal{H}_{\text{so}}$$

on el primer terme representa un potencial esfèric central, que ens porta als nivells monoelèctronics s_j i l_j . El segon esdevé de l'energia de repulsió electrostàtica entre els electrons, i ens pot portar a nous nombres quàntics L i S, funció del número total d'electrons. El tercer terme és degut a la interacció spin-òrbita que ens porta a la degeneració dels nivells anteriors segons J, relacionada amb les combinacions de L i S.

Aquest esquema ens porta a uns nivells definits pel conjunt de nombres quàntics $|L, S, J, m_j\rangle$. Les normes de Hund ens permetran determinar el nivell fonamental.

1.2.2.- Interacció amb el camp magnètic: efecte Zeeman

Quan introduïm aquest àtom dins un camp magnètic uniforme H, l'hamiltonià anterior queda afectat per pertorbacions. Pel seu origen i fins a segon ordre, les podem escriure com l'hamiltonià de Pauli-Schrödinger:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \beta (\hat{L} + g_e \hat{S}) H + \frac{e^2}{12 m c^2} H^2 \sum_a \bar{r}_a^2$$

on \mathcal{H}_0 és l'hamiltonià en absència de camp magnètic, β és el magnetó de Bohr i r_a l'operador posició de l'electró a.

El primer terme de la pertorbació descriu la interacció de H amb els moments orbitals electrònics. Ens permet definir l'operador moment magnètic μ_p com:

$$\hat{\mu}_p = -\beta (\hat{L} + g_e \hat{S})$$

on el signe menys esdevé de la proporcionalitat clàssica entre el moment magnètic i el moment cinètic orbital. També és possible definir aquest operador moment en funció del nombre quàntic J total:

$$\hat{\mu}_p = -\beta g_j \hat{J}$$

sent g_j l'anomenat factor de Landé:

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Aquest operador és el responsable de l'efecte Zeeman per a camps petits.

Si a tot això tenim en compte que l'energia magnètica d'un dipol en un camp val:

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H}$$

podem expressar el moment com:

$$\hat{\mu} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H}$$

i tindrem la relació definitiva:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_p - \frac{e^2}{6 m c^2} H \sum_a \bar{r}_a^2$$

on es poden apreciar les dues contribucions al moment magnètic atòmic.

El primer terme μ_p ens donarà una contribució positiva i dependent de la temperatura a la susceptibilitat: la contribució paramagnètica. L'origen natural esdevé del trencament de la simetria esfèrica dels àtoms en aplicar el camp magnètic; per això cal que en aquestos existeixin capes electròniques incompletes (estats magnetògens).

El segon terme és independent de la temperatura i negatiu: és la contribució diamagnètica a la susceptibilitat. Apareixerà sempre, fins i tot quan no existeixin electrons desaparellats.

Per tot el vist, la susceptibilitat total que mesurarem serà la suma d'ambdues contribucions:

$$\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$$

1.3. - DIAMAGNETISME

A partir del terme negatiu del moment magnètic, la susceptibilitat diamagnètica es pot expressar per la fórmula de Langevin com:

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{N e^2}{6 m c^2} \sum_a \bar{r}_a^2$$

sent N el número d'àtoms per unitat de volum, normalment expressat en mols. Aquesta expressió la va corregir Pauli, aplicant mètodes de la mecànica quàntica per a calcular els valors de $\langle r_a^2 \rangle$ de les funcions d'ona per a tots els electrons de l'àtom.

Els materials diamagnètics són doncs aquells que tenen capes atòmiques completes. L'origen clàssic del diamagnetisme prové de la llei de Lenz: en fer passar un camp magnètic a través de les òrbites electròniques dels àtoms, es produeixen canvis de fluxe. Aquesta variació produeix una f.e.m. induïda que fa variar la velocitat angular dels electrons (precessió de Larmor). Aquest fet es tradueix en l'aparició d'un moment magnètic induït en la direcció contrària al camp aplicat. L'efecte macroscòpic és l'aparició d'una imanació negativa.

Normalment, el diamagnetisme es calcula amb molt bona aproximació en sumar les contribucions de tots els àtoms i la de tots els enllaços existents a la molècula:

$$\chi^{\text{dia}} = \chi_{\text{àt}}^{\text{dia}} + \chi_{\text{en}}^{\text{dia}}$$

Els valors de χ_{at} i χ_{en} es coneixen com les constants de Pascal. Es troben tabulades, fet que simplifica el càlcul.

L'ordre de magnitud d'aquest fenomen vé a ser de 10^{-6} (cgs), unes cent vegades inferior al paramagnètic. Per això, no tindria gairebé cap relevància si no fós per l'existència de la superconductivitat. Aquests materials són diamagnets perfectes, car un camp magnètic no pot penetrar al seu interior:

$$B = H + 4\pi M ; B = 0 \Rightarrow M = -\frac{H}{4\pi}$$

Apareix un comportament diamagnètic d'enorme intensitat fins que el camp aplicat arriba a un cert valor crític H_c , on es destrueix la superconductivitat.

1. 4. - PARAMAGNETISME

El càlcul de la contribució paramagnètica consistiria en trobar la mitjana $\langle \mu_{in} \rangle_T$ pels estats d'spin magnetògens segons llur ocupació tèrmica:

$$M = N \langle \mu_{in} \rangle_T$$

Per tractament estadístic, es pot deduir una fórmula general:

$$M = N k T \frac{\partial \log Z}{\partial H}$$

on k és la constant de Boltzmann i Z la funció de partició de la distribució estadística. Si prenem com a model la distribució de Maxwell-Boltzmann, obtenim l'anomenada fórmula general de la imanació:

$$M = -N \frac{\sum_{\lambda, \sigma} \left(\frac{\partial E_{\lambda, \sigma}}{\partial H} \right) \exp \left(-\frac{E_{\lambda, \sigma}}{k T} \right)}{\sum_{\lambda, \sigma} \exp \left(-\frac{E_{\lambda, \sigma}}{k T} \right)}$$

on el subíndex λ es refereix als nivells L de l'àtom abans d'aplicar-hi el camp magnètic, mentre σ és el número quàntic S dels sotsnivells Zeeman que apareixen en cada λ en aplicar el camp magnètic.

1.4.1.- L'equació de Van Vleck

El problema per a poder aplicar la fórmula anterior esdevé de conèixer els valors de les energies dels estats magnetògens. Com ja s'ha vist abans, podem considerar que l'operador responsable del paramagnetisme no és altre que l'hamiltonià Zeeman, una pertorbació de primer ordre sobre l'hamiltonià total:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \beta (\hat{L} + g_e \hat{S}) H$$

La teoria de pertorbacions independent del temps ens permet desenvolupar les energies de cada nivell de la forma:

$$E_{\lambda,\sigma}(H) = E_{\lambda,\sigma}^0 + E_{\lambda,\sigma}^{(1)} H + E_{\lambda,\sigma}^{(2)} H^2 + \dots$$

Si prenem el camp H com aplicat en la direcció z, els termes primer i segon del desenvolupament es coneixen com termes Zeeman de primer i segon ordre respectivament. Es poden calcular en resoldre:

$$E_{\lambda,\sigma}^{(1)} = \beta \langle \lambda,\sigma | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \lambda,\sigma \rangle$$

$$E_{\lambda,\sigma}^{(2)} = \beta^2 \sum_{\lambda' \neq \lambda} \sum_{\sigma'} \frac{|\langle \lambda,\sigma | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \lambda',\sigma' \rangle|^2}{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}$$

Amb aquesta formulació és difícil treballar, però podem fer aproximacions. Si ens restringim a zones de temperatures absolutes elevades i camps aplicats petits (com solen ser les condicions normals de treball) tindrem:

$$E_{\lambda,\sigma}^{(1)} H + E_{\lambda,\sigma}^{(2)} H^2 \ll k T$$

amb la qual cosa es pot desenvolupar en sèrie l'exponencial:

$$\exp\left(\frac{-E_{\lambda,\sigma}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_{\lambda}^0 + H \cdot E_{\lambda,\sigma}^{(1)} + \dots}{kT}\right) \cong \left(1 - \frac{H \cdot E_{\lambda,\sigma}^{(1)}}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{\lambda,\sigma}^0}{kT}\right)$$

si a més tenim en compte que:

$$\frac{\partial E_{\lambda,\sigma}}{\partial H} = E_{\lambda,\sigma}^{(1)} + 2H \cdot E_{\lambda,\sigma}^{(2)} + \dots$$

i ho substituïm en la fórmula general de la imanació, obtenim:

$$M = -N \frac{\sum_{\lambda,\sigma} \left(E_{\lambda,\sigma}^{(1)} + 2H \cdot E_{\lambda,\sigma}^{(2)} \right) \left(1 - H \cdot \frac{E_{\lambda,\sigma}^{(1)}}{kT} \right) \exp\left(\frac{-E_{\lambda,\sigma}^0}{kT}\right)}{\sum_{\lambda,\sigma} \exp\left(\frac{-E_{\lambda,\sigma}^0}{kT}\right) \left(1 - H \cdot \frac{E_{\lambda,\sigma}^{(1)}}{kT} \right)}$$

Com tan sols considerem substàncies paramagnètiques, tenim com a condició de contorn que en absència de camp magnètic no existeix magnetització (per $H = 0$, $M = 0$). Això requereix que:

$$\sum_{\lambda,\sigma} E_{\lambda,\sigma}^{(1)} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\lambda,\sigma}^0}{kT}\right) = 0$$

Si resollem el producte del numerador, apliquem el resultat anterior i només tenim en compte els termes fins a la primera potència de H , la susceptibilitat paramagnètica ens queda expressada com:

$$\chi = N \frac{\sum_{\lambda,\sigma} \left(\frac{[E_{\lambda,\sigma}^{(1)}]^2}{kT} - 2E_{\lambda,\sigma}^{(2)} \right) \exp\left(\frac{-E_{\lambda,\sigma}^0}{kT}\right)}{\sum_{\lambda} \delta_{\lambda} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right)}$$

on δ_{λ} és la multiplicitat de cada nivell λ . Aquesta fórmula general és coneguda des de 1932 com equació de Van Vleck. Si volem conèixer la susceptibilitat

molar, tan sols caldrà substituir N (àtoms per unitat de volum) pel número d'Avogadro N_A .

Una variant més complicada d'aquesta equació permet calcular les components χ_{ij} de la susceptibilitat anisòtropa.

1.4.2.- Llei de Curie i TIP

Per al treball del magnetoquímic, l'expressió que ha quedat és encara massa enfarfejadora. Encara són possibles més simplificacions, vàlides per als casos reals.

Suposem el cas molt comú on tenim un estat fonamental degenerat mentre que els estats excitats es troben a una energia molt major que kT per sobre seu (és a dir, són tèrmicament inaccessibles). Tot seguit prenem el nivell fonamental ($\lambda = 1$) com a nivell de referència d'energia zero. Llavors:

$$\text{Per } \lambda = 1, E_{\lambda}^0 = 0 \Rightarrow \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right) = 1$$

La resta d'estats excitats no contribueixen. En separar els termes de la resta en el numerador de l'expressió de Van Vleck, tenim finalment, pel nivell fonamental λ fixat:

$$\chi = \left(\frac{N}{\delta_{\lambda} k T} \sum_{\sigma} [E_{\lambda, \sigma}^{(1)}]^2 \right) + \left(2 N \cdot \sum_{\sigma} E_{\lambda, \sigma}^{(2)} \right) = \frac{C}{T} + N \cdot \alpha$$

Observem dues contribucions a la susceptibilitat paramagnètica: el primer sumand és la justificació de la llei de Curie, trobada fa temps de forma empírica.

El segon terme és unes cent vegades menor que el primer ($\sim 10^{-4}$ cgs) i representa l'anomenat paramagnetisme independent de la temperatura (TIP) que esdevé de l'efecte Zeeman de segon ordre. És el responsable que sistemes d^0 com els ions cromat i permanganat presentin un comportament paramagnètic.

1.4.3.- Moment magnètic i constant de Curie

Ja hem vist que les repulsions interelectròniques ordenen els nivells energètics en els anomenats termes de l'ió lliure, altament degenerats. Aquests nivells, depenen de L i S segons el model de Russell-Saunders. Si apliquem ara el camp magnètic sobre l'eix z, l'operador Zeeman obre un ventall d'energies a cada terme, calculades mitjançant el determinant secular, el qual és diagonal i conté elements del tipus:

$$\langle M_L, M_S | \beta H (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) | M_L, M_S \rangle = \beta H (M_L + g_e M_S)$$

El fet que aquestes energies resultin igualment espaiades, comporta una possibilitat de simplificació en l'equació de Van Vleck: si considerem tan sols les energies pertorbades fins a primer ordre, i extenem el sumatori a tots els possibles estats generats per les combinacions de L i S, trobem:

$$\sum_{\lambda, \sigma} \frac{[E_{\lambda, \sigma}^{(1)}]^2}{kT} = [(2S+1)L(L+1)(2L+1) + g_e^2(2L+1)S(S+1)(2S+1)]$$

$$\sum_{\lambda} \delta_{\lambda} \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right) = (2L+1)(2S+1)$$

Quant a les aproximacions de segon ordre, ja hem vist que originen el TIP, per la qual cosa, en ser una magnitud constant i petita, les podem menysprear. Després d'aquest tractament matemàtic l'equació de Van Vleck ens queda de la forma:

$$\chi = \frac{N\beta^2}{3kT} [L(L+1) + g_e^2 S(S+1)]$$

que torna a ser la llei de Curie. Si definim el moment magnètic com:

$$\mu = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \right)^{\frac{1}{2}} (\chi \cdot T)^{\frac{1}{2}}$$

Trobarem que una senzilla expressió ens dóna llur valor expressat directament en múltiples de β , és a dir, en magnetons de Bohr:

$$\mu = \left[L(L+1) + g_e^2 S(S+1) \right]^{\frac{1}{2}}$$

1.4.4.- Llei de Curie - Weiss

Suposem ara un cas un xic més complicat: tenim la situació anterior, però ara els termes degenerats excitats són tèrmicament accessibles. Altra vegada, es compleix que l'energia de l'estat fonamental és zero i llur exponencial la unitat. La resta de termes exponencials ja no són negligibles: no es pot simplificar l'equació de Van Vleck. Seria d'esperar una complicada dependència de la susceptibilitat amb la temperatura, però en els casos pràctics el que s'acompleix és una equació empírica del tipus:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

anomenada llei de Curie-Weiss. θ és la constant de Weiss, que segons el material pot ser positiva o negativa i té dimensions de temperatura. Llavors, la corba de $1/\chi$ enfront de T és una recta que si es perllongués tallaria l'eix de temperatures en el punt θ .

1.4.5.- Llei de Brillouin - Langevin

Si ara ja no estem interessats tan sols en el comportament a camps baixos i temperatures relativament altes, sino a qualsevol punt accessible experimentalment, hem d'oblidar la fórmula de Van Vleck i anar al cas general.

Només es pot fer una aproximació: considerar que a baixes temperatures tan sols el multiplet fonamental J del sistema és poblat. La funció de partició del sistema dins un camp magnètic vers la direcció z ve donada com:

$$Z_a = \frac{e^{-\eta J} - e^{-\eta(J+1)}}{1 - e^{-\eta}}$$

on la variable η té el valor:

$$\eta = \frac{g \beta H_z}{k T}$$

si tornem a aplicar la relació termoestadística entre magnetització i la funció de partició arribem a:

$$M = N k T \frac{\partial \log Z}{\partial H} = N g \beta J \mathcal{B}_J$$

on \mathcal{B}_J és la funció de Brillouin, definida com:

$$\mathcal{B}_J(\eta) = \frac{1}{J} \left[J \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{\eta}{2} \right) \right]$$

la majoria de vegades trobarem l'equació escrita:

$$M = N g \beta J \mathcal{B}_J = M_0 \mathcal{B}_J$$

El terme M_0 es coneix com la imanació de saturació. Pensem que quan $\eta \gg 1$ la imanació s'acosta al valor màxim M_0 . Això succeeix a camps molt alts o temperatures molt baixes, on la susceptibilitat dels paramagnets deixa de ser lineal. D'altra banda, quan $\eta \ll 1$ (condicions normals de treball), la funció de Brillouin s'acosta a:

$$\mathcal{B}_J(\eta) \rightarrow \frac{(J+1)\eta}{3}$$

amb la qual cosa la magnetització torna a seguir la llei de Curie:

$$M = \left(\frac{N \beta^2 g_J^2}{3 k T} J(J+1) \right) H_z = \chi \cdot H_z$$

1. 5.- MAGNETISME EN COMPLEXES D' IONS METALLICS 3d

Degut al fet que tota la Memòria tractarà del magnetisme en complexos de metalls de transició 3d, cal fer certes consideracions abans d'aplicar les equacions que hem vist anteriorment.

Fins ara, hem partit de la base d'una teoria de pertorbacions sobre el ió lliure. Però quan un ió 3d forma part d'un complex, apareix una nova pertorbació a considerar: el camp elèctric dels lligands que l'envolten en posicions de determinada simetria, anomenat camp cristal·lí (CC). Llavors, en ordenar el conjunt de pertorbacions segons llurs energies relatives trobem:

i) Repulsions interelectròniques: $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$

ii) Energia camp cristal·lí:

Lligands de camp fort: $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$

Lligands de camp feble: $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$

iii) Interacció spin-òrbita:

Primera sèrie de transició: $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$

Tercera sèrie de transició: $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$

Elements 4f: $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

iv) Energia Zeeman: $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ (per un camp de 1 T)

En conseqüència, en l'hamiltonià total per ions de la primera sèrie de transició i amb els lligands usuals que es fan servir, ens sol quedar un ordre de prioritats del tipus:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{REP}} + \mathcal{H}_{\text{CC}} + \mathcal{H}_{\text{SO}} + \mathcal{H}_{\text{ZE}}$$

Anem a veure de quina forma afecten a aquells les successives pertorbacions que anem aplicant a l'hamiltonià no pertorbat.

1.5.1.- Efecte del camp cristallí

Els elements de transició que contenen electrons desaparellats a orbitals d, a causa de llur major densitat electrònica a la part més externa de l'àtom, són especialment sensibles a camps elèctrics externs creats per ions o molècules properes (cas del ió complexat i el seu lligand). És evident que aquest camp de potencial pertorbarà les energies electròniques i, finalment, trencarà part de la degeneració dels termes de l'ió lliure.

Normalment, els camps a que són sotmesos els ions són bé cúbics (O_h , T_d) bé camps derivats d'ells de menor simetria: D_{4h} i C_{4v} per a les coordinacions plano-quadrada (sp) i piràmide de base quadrada (sbp) respectivament o altres diferents com D_{3h} per a la bipiràmide trigonal (tbp).

Si el camp és fort i estrictament octaèdric, cal aplicar aquesta pertorbació abans que les repulsions interelectròniques: els cinc orbitals d trenquen llur degeneració i s'agrupen en dos conjunts de simetries T_{2g} i E_g respectivament. Segons la configuració que adopti l'ió (donada per les repulsions electròniques), el terme fonamental podrà ser de simetria A, E o T.

De forma similar, si el camp és feble trenca la forta degeneració dels termes de l'ió lliure i arribem també a termes fonamentals de simetries baixes.

1.5.2.- Efecte spin-òrbita sobre un terme fonamental T

Si el terme fonamental és tipus T, cal aplicar tot seguit la pertorbació spin-òrbita. Per a fer això es calcula el determinant secular amb elements del tipus:

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi_j \rangle$$

on ψ_i són les funcions d'ona corresponents al terme T considerat. Degut a la simetria d'aquestes funcions, aquest determinant no serà diagonal. En conseqüència, apareixen barreges entre les funcions de partida: es produeix un trencament de la degeneració inicial segons certs intervals energètics, que solen ser múltiples semienters del factor de spin-òrbita λ .

En aplicar la darrera pertorbació (l'hamiltonià Zeeman) sobre les noves funcions ja mesclades, podrem calcular les energies en aproximacions de primer i segon ordre. Caldrà introduir-les en l'equació de Van Vleck per al càlcul final de la susceptibilitat. El resultat són funcions certament complicades que no solen ajustar-se gaire als casos reals.

1.5.3.- Efecte spin-òrbita sobre un terme fonamental A o E

En determinats casos, un camp cúbic pot donar un terme de simetria A com a fonamental. Aquest terme és evidentment no degenerat, i en tenir $L = 0$, no pot venir afectat per l'acoblament spin-òrbita, al menys en primera aproximació.

Un cas de resultats paral·lels es dona quan un camp cúbic crea termes fonamentals de simetria E. Les funcions que els componen tan sols poden ser:

$$|0\rangle (M_L = 0) \text{ o bé la combinació } \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (|+2\rangle \pm |-2\rangle)$$

L'operador L no pot mesclar-les entre elles, car no s'acompleix $\Delta M_L = 1$. D'altra banda, quan actua sobre elles mateixes dona resultat nul: en resum, el terme no té moment angular associat. Tornem a ser al cas anterior: no es dona acoblament spin-òrbita en primera aproximació, en ser $L = 0$.

1.5.4.- Quenching del moment orbital: equació spin-only

Si apliquem aquestes darreres condicions a l'equació del moment magnètic, obtenim l'anomenada equació "spin-only" car només depèn de variables de spin:

$$\mu_{SO} = g_e [S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \approx [n(n+2)]^{\frac{1}{2}}$$

La darrera equació, on n és el número d'electrons desaparellats, és vàlida quan es fa l'aproximació $g_e \approx 2$. Aquesta absència de la contribució del moment orbital al moment magnètic total és el què es coneix com a "quenching".

Ara bé, la majoria de complexos de metalls 3d responen a l'equació spin-only, encara que llur simetria sembla ser tetraèdrica o octaèdrica. El fet real, és que ben pocs complexos tenen de forma estricta aquestes simetries: bé a causa que les posicions i/o els lligands no són exactament equivalents, bé a coneguts efectes de distorsió (Jahn-Teller), molt pocs complexos tenen simetria estrictament cúbica.

Això fa que el terme fonamental que podria ser T, en la majoria dels complexos trenqui llur degeneració i es transformi en termes "quenched" A, B o E, segons la correlació en canviar a un grup puntual de menor simetria. La forma de calcular aquest efecte és corregir el potencial cúbic de CC segons perturbacions axials o tetragonals de menor simetria, ($\sim 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$), sempre abans d'aplicar l'acoblament spin-òrbita. Un efecte secundari que produeixen aquestes perturbacions és trencar la isotropia produïda pel camp cúbic i generar anisotropia en les respostes magnètiques.

1.5.5.- Reducció del moment magnètic i efectes de segon ordre

Fora del "quenching", hi ha altres efectes que tendeixen a reduir el moment magnètic en molts complexos. Tots ells esdevenen de la mateixa situació: una mescla de les funcions d'ona originals que cancel·la en cert grau els moments orbitals.

Un primer efecte esdevé de considerar la teoria CC modificada: la teoria del camp dels lligands, on s'admet la possibilitat de covalència, és a dir, d'una mescla de les funcions d'ona de l'ió metàl·lic amb les funcions de grup dels lligands. Com va demostrar Stevens, el fet que l'electró magnetògen passi part del seu temps en els lligands, es reflexa en una reducció del moment orbital efectiu segons un factor $k < 1$:

$$\mathcal{H}_{ZE} = \beta (k \hat{L} + g_e \hat{S}) H$$

Un altre efecte es produeix quan tenim termes fonamentals A o E que responen en principi a l'equació spin-only. Normalment, existeixen termes

excitats T prou a la vora energèticament com per a produir una certa mescla entre ambdós: és la interacció de configuracions, la qual es calcula com una pertorbació spin-òrbita de segon ordre. En el determinant secular apareixen llavors termes no diagonals i no nuls entre les funcions d'ona de l'estat fonamental Ψ_i i les Φ_j de l'estat excitat:

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_j \rangle$$

En resoldre el determinant i aplicar l'equació de Van Vleck, obtenim un efecte semblant al del TIP, però negatiu, que s'expressa de la forma:

$$\mu = \mu_{SO} \left(1 - \frac{n \cdot \lambda}{10 Dq} \right)$$

on n és un nombre enter parell que depèn de la simetria del complex i $10 Dq$ és el conegut paràmetre de camp cristal·lí.

1. 6.- HAMILTONIA D' SPIN I EFECTES ZERO FIELD SPLITTING

Ja hem vist que l'acoblament spin-òrbita és una important font d'anisotropia. Cal veure que així com el moment de spin queda orientat segons el camp, el moment orbital queda fixat per la funció d'ona associada als electrons magnetògens i per tant té una direcció constant per a cada orientació de la molècula. En resum, el moment de spin produeix una resposta isòtropa en el camp magnètic, mentre el moment angular crea l'anisotropia. Degut a que el fenomen del "quenching" es troba molt extès, els efectes del moment orbital són petits comparats amb els d'spin, i es poden incorporar al factor g , produïnt una g efectiva g_{eff} que ja no respon a la fórmula de Landé.

Si extenem aquest formulisme a les pertorbacions no cúbiques del camp cristal·lí, podrem simplificar l'hamiltonià pertorbatiu total per a un complex de forma que només depengui de variables d'spin: l'hamiltonià d'spin. Vejem abreujadament com es construeix.

1.6.1.- Transformació de la pertorbació spin-òrbita

Si escrivim la pertorbació que produeixen els moments angulars amb el camp magnètic, tenim el conegut hamiltonià:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{ZE} + \mathcal{H}_{SO} = \beta (\hat{L} + g_e \hat{S}) H + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$$

En separar les dues contribucions angulars, podem escriure:

$$\mathcal{H}' = g_e \beta H \hat{S} + (\beta H + \lambda \hat{S}) \hat{L}$$

Si el quenching és prou efectiu, les energies aproximades en primer ordre tan sols dependran de la variable d'spin, car $L \approx 0$, i el moment angular tan sols intervindrà en les aproximacions de segon ordre. Quan es calculen aquestes, apareix un producte vectorial que relaciona els operadors S, L i H. Les noves relacions espacials que apareixen entre ells cal formular-les mitjançant un tensor diagonalitzable Λ . Aquest tensor té llurs components definides com:

$$\Lambda_{ik} = - \sum_{\lambda} \frac{\langle M_L | \hat{L}_i | M_L \rangle \cdot \langle M'_L | \hat{L}_k | M_L \rangle}{E_{\lambda}^0 - E'_{\lambda}{}^0}$$

on el superíndex prima indica estats excitats propers que interaccionen, i els sotsíndex i,k dels operadors les tres direccions espacials x, y, z. Així, podem escriure un "hamiltonià pertorbació de segon ordre" com:

$$\mathcal{H}^{(2)} = \beta^2 H \tilde{\Lambda} H + 2 \beta \lambda H \tilde{\Lambda} \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \tilde{\Lambda} \hat{S}$$

El primer terme és clarament el TIP, i no es té en consideració. Quan juntem els altres dos amb l'hamiltonià "de primer ordre", i posem el terme isòtrop en notació tensorial mitjançant el tensor unitari $\mathbf{1}$, ens queda:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)} = g_e \beta H \tilde{\mathbf{1}} \hat{S} + 2 \beta \lambda H \tilde{\Lambda} \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \tilde{\Lambda} \hat{S}$$

en reordenar i agrupar variables de la forma:

$$\mathcal{H}' = \beta H (g_e \tilde{\mathbf{1}} + 2 \lambda \tilde{\Lambda}) \hat{S} + \lambda^2 \hat{S} \tilde{\Lambda} \hat{S}$$

arribem finalment a l'expressió de l'hamiltonià d'spin:

$$\mathcal{H}' = \beta H \tilde{\mathbf{g}} \hat{S} + \hat{S} \tilde{\mathbf{D}}_{SO} \hat{S}$$

on cal definir els tensors $\tilde{\mathbf{g}}$ efectiu i \mathbf{D}_{SO} com:

$$\tilde{\mathbf{g}} = g_e \tilde{\mathbf{1}} + 2 \lambda \tilde{\Lambda} \quad \text{i} \quad \tilde{\mathbf{D}}_{SO} = \lambda^2 \tilde{\Lambda}$$

Cal fer notar que el tensor \mathbf{g} seria isòtrop i de valor g_e en absència d'acoblament spin-òrbita. Tota desviació d'aquest valor caldrà interpretar-la com a contribucions del moment orbital d'estats excitats.

Aquest hamiltonià no és estrictament vàlid, car considerem un "quenching" perfecte, la qual cosa no sol ser certa. Per a que l'aproximació doni bon resultat, cal modificar la definició de l'operador d'spin S , canviant-lo per l'operador efectiu d'spin. Definim l'spin efectiu d'un ió com l'spin mitjà que tenen els seus nivells poblats; per exemple, si un nivell fonamental degenerat de spin real S trenca llur degeneració, i a causa de la separació dels nivells o la distribució tèrmica, tan sols resulta poblat un determinat nivell de $S' \neq S$, aquest valor S' serà l'spin efectiu de l'ió.

1.6.2.- Interacció spin - spin

Quan un sistema té $S \geq 1$, com a mínim hi ha dos electrons molt propers que interaccionen. Per tant, a més de la interacció spin-òrbita, ens cal considerar una possible interacció spin-spin. Clàssicament es pot correlacionar amb una interacció magnètica dipol-dipol, l'hamiltonià de la qual s'escriu:

$$\mathcal{H}_{dd} = g^2 \beta^2 \left[\frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right]$$

sent r l'operador posició. Podem fer un canvi de variables, posant-ho tot en funció de l'anomenat operador d'spin total dels dos electrons, definit com:

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$$

Quan desenvolupem els productes escalars, obtenim una expressió equivalent a un operador tensorial diagonalitzable de rang 2:

$$\mathcal{H}_{dd} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \left[\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z \right] \cdot \left[\begin{array}{c} f_{ij}(r) \\ \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{array} \right]$$

la qual cosa és similar a l'operador tensorial \mathbf{D}_{SO} calculat anteriorment. Per això, tenim una expressió final del mateix tipus:

$$\mathcal{H}_{dd} = \hat{S} \tilde{D}_{dd} \hat{S}$$

la qual cosa és lògica, en representar ambdues expressions les interaccions entre dos moments magnètics.

1.6.3.- Desenvolupament dels tensors \mathbf{D} : doblets de Kramer

Ja hem vist que tenim dues contribucions molt similars d'interaccions moment dipolar. El que es fa normalment és juntar-les en un sol tensor \mathbf{D} :

$$\tilde{D} = \tilde{D}_{SO} + \tilde{D}_{dd}$$

No està clar, però, que sigui una simple suma directa, car els efectes no són totalment separables. Es per això que cal prendre aquest operador com una unitat que té un efecte clar: produir un trencament de la degeneració en absència de camp magnètic (en cap moment entra el camp H en llur definició). Per això se l'anomena tensor Zero Field Splitting (ZFS).

Els seus efectes es poden veure millor si el descomposem en dues components, una tetragonal D i una ròmbica E , per a la qual cosa cal triar els eixos de forma que $D > E$. Si les posem en funció dels respectius operadors components de l'operador d'spin total:

$$\hat{S} \tilde{D} \hat{S} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + \frac{1}{3} (\text{Tr } \tilde{D}) S(S+1)$$

Els valors de D i E es relacionen amb el tensor \mathbf{D} diagonalitzat segons:

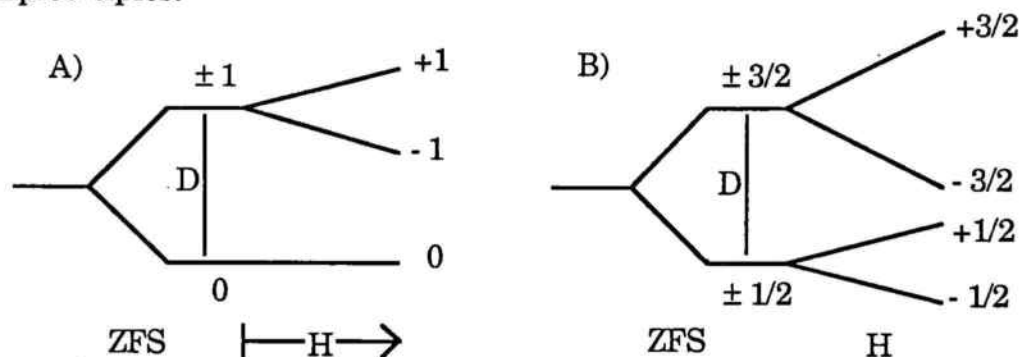
$$D = D_{ZZ} - \frac{D_{XX} + D_{YY}}{2} \quad \text{i} \quad E = \frac{D_{XX} - D_{YY}}{2}$$

En ser el darrer terme una constant (proporcional a la traça de \mathbf{D}), no té importància en l'interval energètic del desdoblament dels nivells i no es sol incloure en l'hamiltonià d'spin. Cal fer notar que tant D com E poden assolir valors positius o negatius, però sempre $|D| \gg |E|$ (unes 100 vegades).

Si ara apliquem l'operador resultant a la funció d'ona, observem que la resposta tan sols depèn del valor absolut de M_S (car és funció dels operadors d'spin al quadrat). És per això que l'operador ZFS trenca la degeneració d'spin, però agrupant els nivells en parelles $\pm M_S$: són els anomenats doblets de Kramer, que representen estats doblement degenerats.

Quan S és semienter (ions amb número imparell d'electrons), tenim els anomenats ions de Kramer: forçosament el nivell fonamental és un doblet de Kramer, i per tant doblement degenerat. L'efecte d'un camp magnètic trencarà la degeneració i donarà transicions EPR, car la diferència d'energies dels estats que hem separat cauen dins el rang de les microones.

En canvi, si S és enter, el nivell fonamental pot ser singulet, i el primer doblet de Kramer per sobre prou llunyà com per a no ser observable cap transició EPR a la regió de les microones. Tot això ho podem resumir en dos exemples típics:



Corresponen als termes fonamentals (A) 3A_2 d'un catió no-Kramer Ni(II) i (B) un terme 4A_2 d'un catió Kramer de Cr(III). En ambdós casos el ZFS s'ha considerat positiu.

Finalment, cal esmentar una tercera contribució als valors D i E : en actuar de la mateixa manera que ho fan respectivament les distorsions tetragonal i ròmbica del camp cristal·lí, també contenen certa part d'aquest efecte que cal tenir en compte.

Fins el present moment, no és possible de forma experimental separar les diverses contribucions en D i E .

CAPITOL II

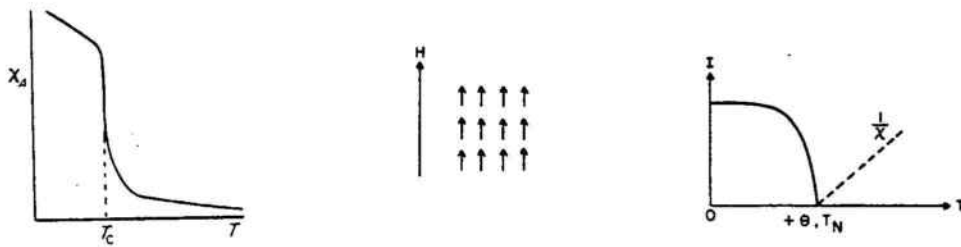
INTERACCIONS MAGNETIQUES:

CAS DELS AÏLLANTS

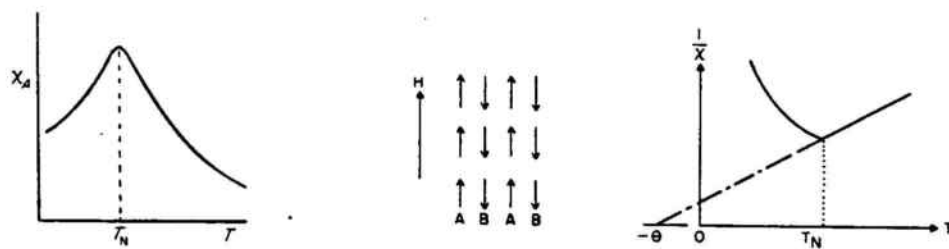
2. 1.- ORDENAMENTS MAGNETICS

En el capítol precedent hem estudiat el magnetisme d'ions aïllats, que presenten dos comportaments per ells sols: para i diamagnètic. Cada ió és independent dels seus veïns: estem en les condicions de "dilució magnètica".

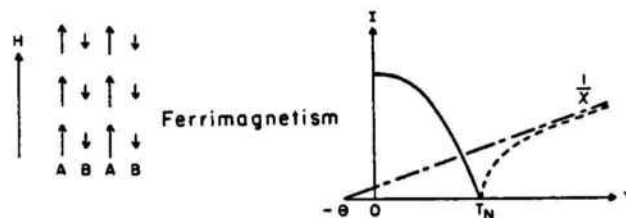
Però quan es donen interaccions entre els centres paramagnètics poden aparèixer fenòmens de bescanvi magnètic, els quals ordenen d'una forma no aleatòria els moments. Això fa que apareguin comportaments magnètics totalment nous. En aquesta memòria tan sols farem referència al cas que el sòlid en estudi sigui un aïllant elèctric, car si és conductor apareixen els anomenats fenòmens de magnetisme itinerant els quals escapen dels objectius d'aquest treball. Estudiarem els tres fenòmens bàsics: ferro (F), antiferro (AF) i ferrimagnetisme (FIM).



Ferromagnetism



Antiferromagnetism

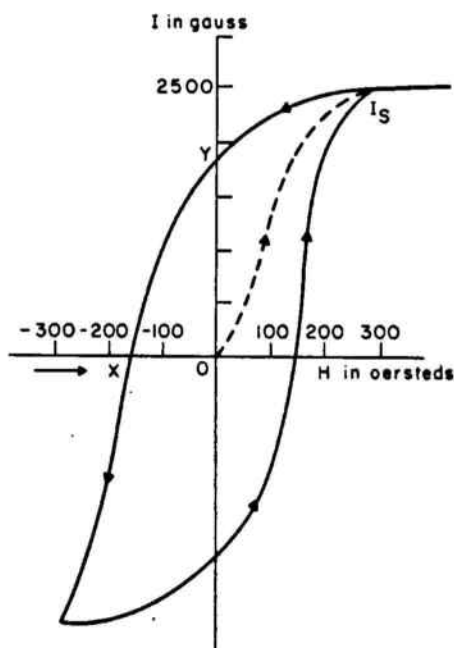


Ferrimagnetism

2.1.1.- Ferromagnetisme

Macroscòpicament, el ferromagnetisme es manifesta com una atracció de la substància pel camp magnètic aplicat. Ara bé, es diferencia del paramagnetisme en què la força desencadenada és molt més intensa i depèn de la temperatura acusadament.

Aquestes substàncies presenten una imanació creixent amb el camp aplicat fins arribar a un punt de saturació, on la imanació ja no creix més per molt que incrementem el camp. Quan anulem el camp ens queda una magnetització romanent M_R , i cal un determinat camp en sentit contrari, anomenat camp coercitiu H_C per desmagnetitzar completament el cos. En variar el camp a valors negatius es tornen a reproduir aquests fenòmens, amb la qual cosa el sòlid presenta l'anomenat cicle d'histeresi:



Quant a la dependència amb la temperatura, en escalfar un ferromagnet perd llur magnetització. Per sobre de certa temperatura crítica (temperatura de Curie T_C) té una resposta més feble, com la d'un paramagnet que compleix la llei de Curie-Weiss amb constant de Weiss positiva.

L'explicació física d'aquest comportament suposa que sota el camp magnètic els spin s'orienten paral·lelament els uns als altres dins certes regions del sòlid anomenades dominis. En augmentar el camp, els dominis on els spin s'orienten paral·lelament al camp creixen a expenses dels altres fins arribar a les condicions de saturació, on tots els spin del cos són alineats amb el camp. En escalfar, l'agitació tèrmica destrueix aquest ordenament i tan sols resta el comportament paramagnètic. La força que orienta paral·lelament els spin aïllats es coneix com a interacció de bescanvi positiva.

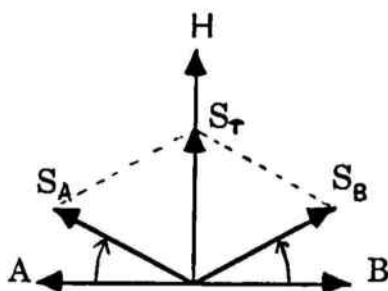
El comportament ferromagnètic en aïllants és poc usual, i es restringeix a certs òxids i materials especials, on es busca una forta magnetització romanent de gran interès tecnològic.

2.1.2.- Antiferromagnetisme

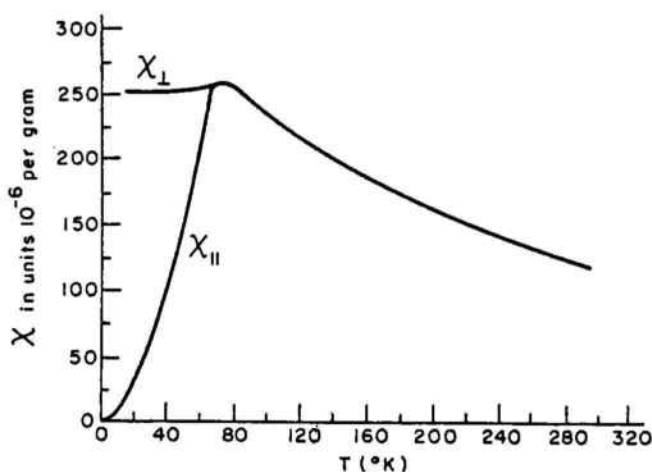
Aquest comportament resemblance el paramagnètic normal amb una constant de Weiss negativa per sobre de certa temperatura crítica, anomenada temperatura de Néel T_N . Per sota d'ella, en baixar la temperatura la susceptibilitat magnètica decreix fins tendir a un valor nul en el zero absolut. Per sota del punt crític, els spins dels ions tendeixen a alinear-se de forma antiparal·lela amb els seus veïns més propers: es dona així una anul·lació "per parelles" de tots els spins de la xarxa en el zero absolut. Es pot parlar de la creació de dues sotsxarxes interpenetrades, A i B: dins cadascuna tots els spins són orientats paral·lelament, però tots els d'una xarxa en sentit contrari als de l'altra. En augmentar la temperatura l'agitació tèrmica trenca aquesta tendència i per sobre de T_N l'anul·la completament. En aquest cas, es parla d'una interacció de bescanvi negativa.

La majoria d'aïllants amb interacció magnètica presenten aquest comportament, però de forma fortament anisòtropa per sota de T_N . Si considerem el camp aplicat paral·lel a l'eix de fàcil magnetització (el que té una resposta més forta, en coincidir amb la direcció d'alineació dels spins), la

susceptibilitat χ_{\parallel} presenta el comportament antiferromagnètic típic. Però si l'apliquem al pla perpendicular, la susceptibilitat es manté constant: ara el camp indueix una força de torsió sobre els moments:



com es veu, la rotació oposada de cada sotsxarxa permet un moment resultant paral·lel al camp, i de valor constant: es tradueix en un valor de χ_{\perp} que no varia amb la temperatura sota T_N .



En les mostres en pols, trobarem el valor mitjà de la traça del tensor de susceptibilitat:

$$\chi = \frac{1}{3} \chi_{\parallel} + \frac{2}{3} \chi_{\perp}$$

2.1.3.- Ferrimagnetisme

Aquest comportament, típic de les ferrites, correspon a una variant de l'AF. Suposem que les dues sotsxarxes d'ordenament antiparal·lel no siguin equivalents (degut a les posicions cristal·logràfiques, al nombre diferent d'ions en cada sotsxarxa, a diferents estats d'oxidació o bé que cadascuna estigui ocupada per ions diferents). Llavors els spins d'una sotsxarxa no poden anul·lar-se totalment amb els de l'altra: sota la temperatura crítica T_N del ferrimagnet tenim un comportament ferromagnètic feble (car part dels spins són anul·lats), mentre per sobre presenta un comportament AF (amb constant de Weiss negativa). En resum, a sota de T_N el cos presenta una magnetització romanent i cicle de histèresi: es comporta com un FM.

El ferrimagnetisme té un gran valor tecnològic, car ens permet aprofitar les interaccions més exteses a la naturalesa (AF) per crear imants permanents en aïllants elèctrics, mitjançant un procés sintètic que ens porti a un disseny adequat de l'estructura del sòlid.

2.2.- MODELS D'INTERACCIO MAGNETICA EN AILLANTS

Les interaccions magnètiques en aïllants es fonamenten en la formació d'un enllaç feble entre els centres paramagnètics. La formació d'aquest enllaç afavoreix l'aparellament dels spin en obeir el principi de Pauli i la norma de Hund.

L'exemple qualitatiu més senzill és la molècula d'hidrogen, encara que en ella l'enllaç és fort. Els dos àtoms amb spin $1/2$ s'aparellen per formar l'espècie H_2 . Si l'enllaç és fort, el singlet ($S = 0$) té una energia molt menor que la de l'estat triplet ($S = 1$): la separació singlet-triplet és major que kT i la probabilitat de tenir els dos spin paral·lels és molt baixa.

Ara bé, si l'enllaç és feble, el gap pot ser del mateix ordre (o menor) que kT i l'estat triplet pot estar tèrmicament poblat. Quan es dóna aquesta situació, es diu que tenim bescanvi magnètic. Aquest enllaç pot ser directe entre els dos ions magnetògens, la qual cosa afavoreix normalment una situació antiferromagnètica. Aquest mecanisme es coneix com a bescanvi directe (cas d'un enllaç metall-metall).

Una altra forma d'interacció consisteix en formar aquest enllaç mitjançant un tercer àtom, diamagnètic, que actua com a pont: aquest mecanisme proporciona un enllaç entre els centres molt més feble. Es l'anomenat superintercanvi.

A qualsevol sistema format per dos spin S_1 i S_2 , els seus estats queden definits segons llurs valors d'spin total, donats per les regles d'addició del moment angular:

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

Si l'estat fonamental del sistema és el que té menor multiplicitat d'spin ($S = |S_1 - S_2|$), se'ns presenta un acoblament antiferromagnètic. D'altra banda, si l'estat fonamental té la màxima multiplicitat ($S = S_1 + S_2$), l'acoblament és ferromagnètic.

2.2.1.- Bases quàntiques de la interacció de bescanvi

Quan apliquem l'equació d'Schrödinger a un sistema de dos electrons en àtoms separats, cal formular un hamiltonià:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1^0 + \mathcal{H}_2^0 + \mathcal{H}'$$

en el qual \mathcal{H}_i^0 són els termes monoelèctrics:

$$\mathcal{H}_i^0 = \frac{-\hbar^2}{4\pi m} \nabla_i^2 - \frac{Z_N \cdot e^2}{r_{Ni}}$$

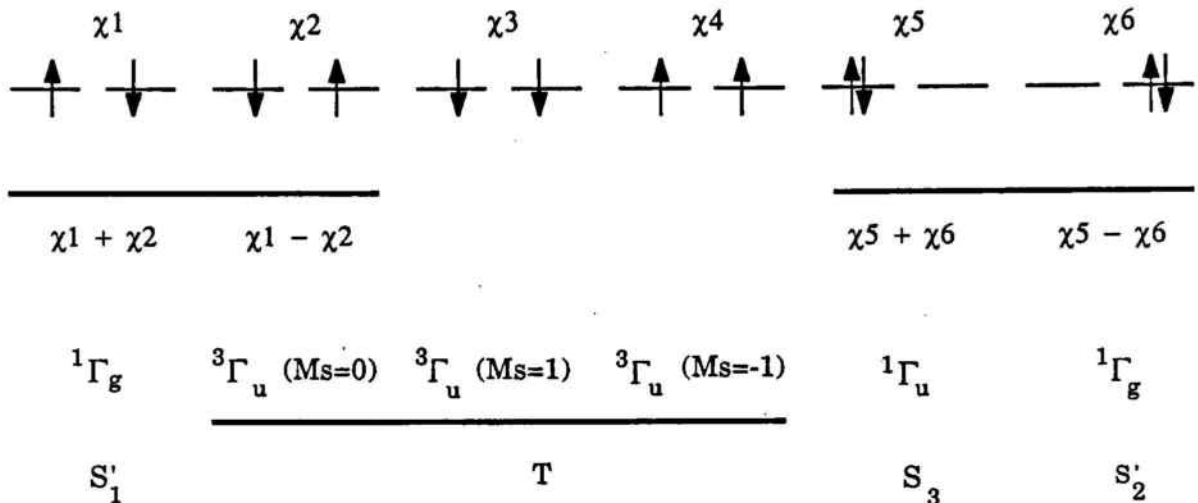
i \mathcal{H}' és l'hamiltonià d'interacció del sistema:

$$\mathcal{H}' = \frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Z_B \cdot e^2}{r_{B1}} - \frac{Z_A \cdot e^2}{r_{A2}}$$

Els sotsíndex 1 i 2 es refereixen als electrons, mentre A i B ho fan als nuclis.

Si considerem nul·la qualsevol interacció spin-òrbita i apliquem l'aproximació de Born-Oppenheimer, podem resoldre el sistema per l'aproximació d'Heitler-London, que proporciona un punt de vista químic. Per això, considerem les sis disposicions (configuracions) que poden adoptar els dos electrons en els dos orbitals atòmics en què es troben:

Full CI.



Cal veure que les configuracions X_1 i X_2 (així com les X_5 i X_6) no representen adequadament estats propis d'spin, per la qual cosa cal crear estats reals mitjançant combinacions lineals d'aquestes, tal i com queda indicat al gràfic.

En conjunt, obtenim els sis estats que s'indiquen, dels quals cal construir les funcions d'ona que els defineixen. En aplicar els criteris de indistingibilitat dels electrons i el principi de Pauli, que requereix que les funcions spin-orbital conjuntes siguin antisimètriques respecte del bescanvi d'electrons, ens apareixen sis funcions, les quals mostrem per ordre decreixent d'energies:

$${}^1\Gamma_g : \frac{\Phi_a(1) \cdot \Phi_a(2) + \Phi_b(1) \cdot \Phi_b(2)}{\sqrt{2(1+S^2)}} \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

$${}^1\Gamma_u : \frac{\Phi_a(1)\cdot\Phi_a(2) - \Phi_b(1)\cdot\Phi_b(2)}{\sqrt{2(1-S^2)}} \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

$${}^3\Gamma_u (M_S = +1) : \frac{\Phi_b(1)\cdot\Phi_a(2) - \Phi_a(1)\cdot\Phi_b(2)}{\sqrt{2(1-S^2)}} \cdot \alpha(1)\alpha(2)$$

$${}^3\Gamma_u (M_S = 0) : \frac{\Phi_b(1)\cdot\Phi_a(2) - \Phi_a(1)\cdot\Phi_b(2)}{\sqrt{2(1-S^2)}} \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

$${}^3\Gamma_u (M_S = -1) : \frac{\Phi_b(1)\cdot\Phi_a(2) - \Phi_a(1)\cdot\Phi_b(2)}{\sqrt{2(1-S^2)}} \cdot \beta(1)\beta(2)$$

$${}^1\Gamma_g : \frac{\Phi_a(1)\cdot\Phi_b(2) + \Phi_b(1)\cdot\Phi_a(2)}{\sqrt{2(1+S^2)}} \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

$\Phi_j(k)$ són els orbitals monoelèctronics normalitzats de cada àtom (l'elèctric k en l'orbital atòmic j) i $\alpha(i)$ o $\beta(i)$ els operadors d'spin de l'elèctric i .

Les sis funcions es poden agrupar en tres estats singlet i un estat triplet, les funcions del qual tenen la mateixa part orbital i tan sols difereixen en la part d'spin. Llurs energies respectives es calculen per mètodes variacionals, i s'indiquen a continuació:

$$E({}^1\Gamma_g \text{ iònic}) = \frac{2(\alpha + \beta S) + k_0 + j}{(1 + S^2)}$$

$$E({}^1\Gamma_u) = \frac{2(\alpha - \beta S) + k_0 - j}{(1 - S^2)}$$

$$E(3\Gamma_u) = \frac{2(\alpha - \beta S) + k - j}{(1 - S^2)}$$

$$E(1\Gamma_g \text{ fonamental}) = \frac{2(\alpha + \beta S) + k + j}{(1 + S^2)}$$

Les integrals emprades en les expressions anteriors són:

La integral de Coulomb monocèntrica:

$$\alpha = \langle \Phi_a(1) | \widehat{\mathcal{H}}(1) | \Phi_a(1) \rangle$$

La integral de ressonància:

$$\beta = \langle \Phi_a(1) | \widehat{\mathcal{H}}(1) | \Phi_b(1) \rangle$$

L'"overlap integral", que traduirem d'ara endavant com "integral de solapament":

$$S = \langle \Phi_a(1) | \Phi_b(1) \rangle$$

La integral bielectrònica de bescanvi:

$$j = \left\langle \Phi_a(1) \Phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_b(1) \Phi_a(2) \right\rangle$$

La integral bielectrònica Coulòmbica d'auto-repulsió:

$$k_0 = \left\langle \Phi_a(1) \Phi_a(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_a(1) \Phi_a(2) \right\rangle$$

La integral bielectrònica Coulòmbica bicèntrica:

$$k = \left\langle \Phi_a(1) \Phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_a(1) \Phi_b(2) \right\rangle$$

Es molt important observar que les energies tan sols depenen de la part orbital de les funcions. Si considerem tan sols el singlet fonamental i negligim la interacció de configuracions, observem que les energies relatives dels estats singlet i triplet són:

$$\Delta E_{S-T} = \frac{4tS + 2j - 2kS^2}{1 - S^4} \quad \text{amb} \quad t = \beta - \alpha S$$

A mida que S tendeix a zero, els termes al quadrat i a la quarta potència es fan molt petits, amb la qual cosa en el límit de la interacció feble tenim:

$$\Delta E_{S-T} = J = 4tS + 2j$$

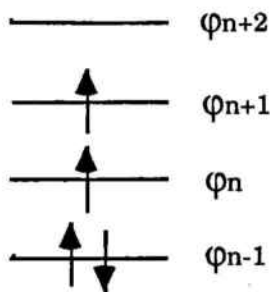
Aquest model d'enllaç de valència suposa un tractament bàsicament qualitatiu. Per a fer-lo quantitatiu, cal un model de l'enllaç químic existent entre els dos centres paramagnètics i, per tant, del mecanisme del superintercanvi. El primer model aparegut va ser degut a Anderson, que va proposar un càlcul basat en la interacció de configuracions. Posteriorment, es va aplicar el mètode orbital molecular amb múltiples variants, arribant a les interpretacions de major significació química dels models de Hay-Thibeaut-Hoffmann i O. Kahn.

2.2.2.- Model d'Anderson

L'any 1934, Kramers va proposar que el superintercanvi esdevé de la mescla de l'estat fonamental amb petites quantitats d'estats excitats, en els quals els àtoms pont tenen un spin net degut a certa transferència electrònica dels ions paramagnètics.

Anderson es va encarregar de desenvolupar i formular aquest mecanisme¹¹, aplicat al superintercanvi en aïllants. Prenguem un parell de centres paramagnètics amb un electró desaparellat cadascun, connectats per un pont L amb capes completes. Segons Anderson, els orbitals atòmics d localitzats en cada centre metàl·lic solapen amb les capes plenes s i p del pont, amb la qual cosa els orbitals que contenen l'spin desaparellat queden deslocalitzats en orbitals antienllaçants. Cal veure que aquests, a més dels ions paramagnètics, contenen els lligands de l'entorn directe de cada centre.

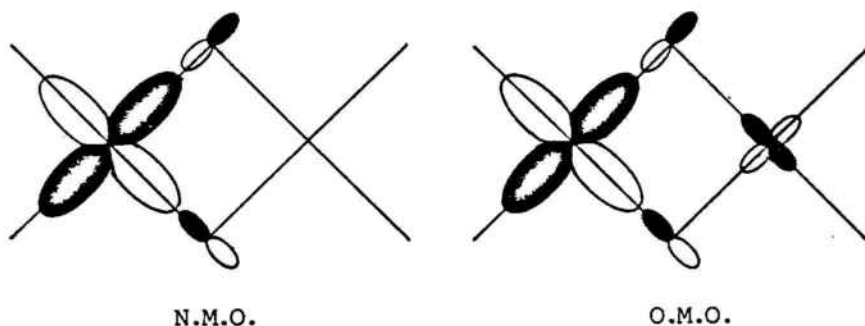
Per a formular aquest model, Anderson pren com a funcions d'ona de base els orbitals moleculars HOMO i LUMO del sistema triplet (és a dir, calculats amb l'operador Hartree-Fock per a la configuració de l'estat triplet):



Com ja hem dit, aquests OM contenen contribucions d'ambdós àtoms metàl·lics i del pont. Anderson els ortogonalitza mitjançant la transformació:

$$a' = \frac{\varphi_n + \varphi_{n+1}}{\sqrt{2}} \quad \text{i} \quad b' = \frac{\varphi_n - \varphi_{n+1}}{\sqrt{2}}$$

Obté així les funcions d'ona de partida, anomenades orbitals magnètics ortogonals (OMO). La representació general d'aquestos comparada amb els OM no ortogonalitzats es pot veure tot seguit:



Quan es dona la interacció entre els centres, apareix una primera contribució energètica deguda a l'ortogonalitat dels orbitals magnètics que utilitza Anderson. Quan dos electrons són a l'OMO, llurs spin s'acoblen paral·lelament (norma de Hund). Les funcions en principi degenerades de les configuracions fonamentals:

$$|\dots a' \bar{b}'| \quad \text{i} \quad |\dots \bar{a}' b'|$$

conduïxen a la formació d'un estat triplet:

$${}^3\Sigma_u^+ : \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\dots a' \bar{b}'| + |\dots \bar{a}' b'| \}$$

a una energia - j, i d'un singlet:

$${}^1\Sigma_g^+ : \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | \dots a' \bar{b}' | - | \dots \bar{a}' b' | \right\}$$

a una energia + j, de forma similar al que passava en l'aproximació Heitler-London. El triplet és ara una configuració més estable que no pas el singlet. Anderson anomena a aquest efecte bescanvi potencial, car implica un guany d'energia potencial dels electrons.

Si aquests OMO són a àtoms adjacents, el bescanvi potencial es pot avaluar amb la integral de bescanvi j, que sempre té un valor positiu.

En el model del superintercanvi a través d'un pont, cadascun dels OMO conté una certa component de l'àtom pont comú. Llavors el bescanvi potencial vé determinat per l'acoblament intra-atòmic a l'àtom pont i consegüentment per les participacions d'aquest en els orbitals magnètics:

$$J_{ij}^{\text{pot}} \propto J_{\text{pont}}^{\text{intra}}$$

en aquest cas aplicariem la norma de Hund al pont, on interaccionen els OMO. Aquesta idea la reprendrà el grup de O. Kahn per a la seva aproximació no ortogonal del superintercanvi.

La segona contribució apareix quan es forma l'enllaç. Encara que aquest sigui molt feble, permet que l'electró desaparellat d'un dels centres tingui una probabilitat no nul·la de passar a l'altre centre. Es creen així dues configuració excitades iòniques possibles: A^+B^- i A^-B^+ (singlets excitats del model Heitler-London). Un d'aquests singlets excitats, que es troba a una energia $k_0 - k$ del fonamental:

$${}^1\Sigma_g^+ (\text{iònic}) : \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | \dots a' \bar{a}' | - | \dots b' \bar{b}' | \right\}$$

pot, per efectes de simetria, donar interacció de configuracions amb el singlet fonamental, el qual s'estabilitza. Aquesta estabilització (que és un efecte de

segon ordre) es fa a expenses d'un guany d'energia cinètica electrònica (un electró s'ha transferit d'un àtom a l'altre); per això Anderson l'anomena bescanvi cinètic.

Per a calcular aquesta interacció de configuracions cal resoldre el determinant secular corresponent:

$$\begin{vmatrix} k' + j' - \varepsilon & 2b \\ 2b & k_0' + j' - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

on k_0 i k són les energies dels singlets fonamental i excitat respectivament mentre b és la integral de transferència electrònica:

$$b = \langle a' | \mathcal{H}^T | b' \rangle$$

en resoldre la matriu per als dos estats singlets i tot seguit transformar les funcions ortogonals en llurs components primitives φ_i , obtenim un guany d'energia del singlet fonamental de valor:

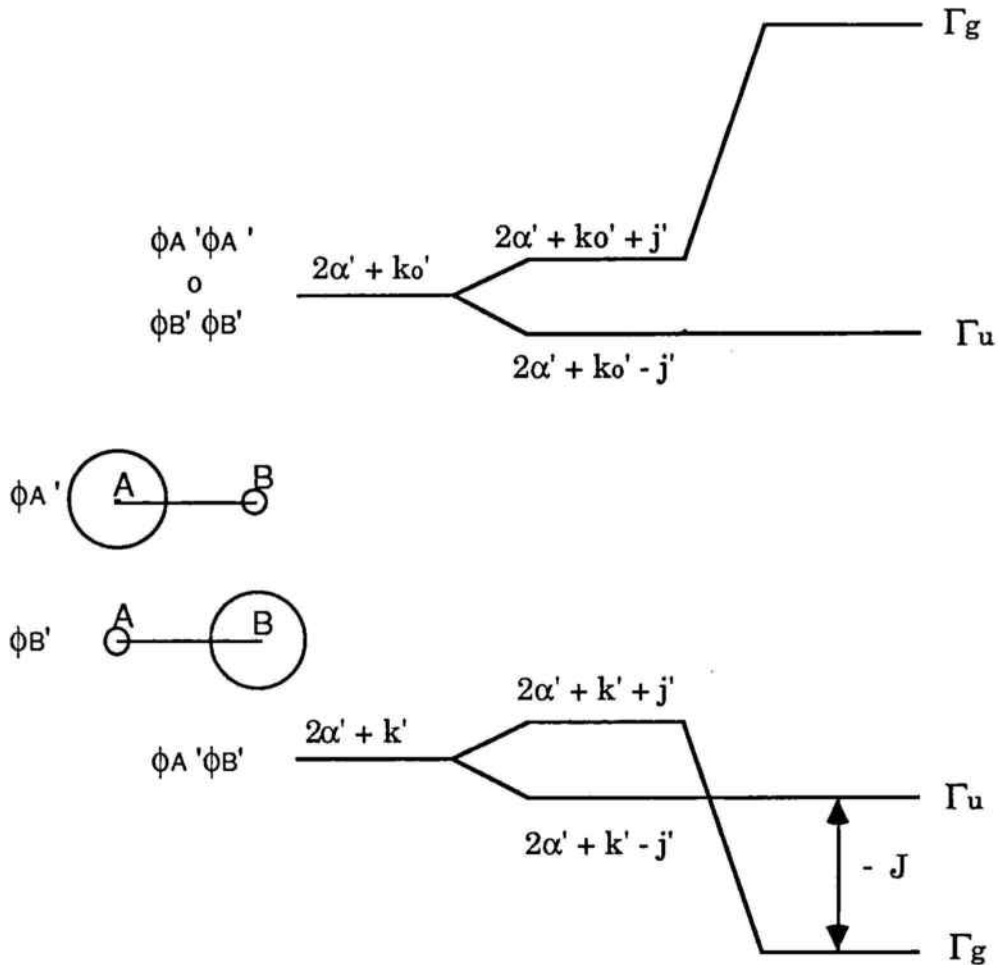
$$E = \frac{4 b^2}{k_0' - k'}$$

Aquesta energia d'estabilització representa una formació incipient de l'enllaç químic. Degut al fet que estabilitza l'estat singlet respecte del triplet, és una contribució antiferromagnètica.

La diferència d'energia singlet-triplet ha quedat així establerta com:

$$\Delta E_{S-T} = J = 2j' - \frac{4 b^2}{k_0' - k'}$$

El següent gràfic ens pot ajudar a resumir tots els termes energètics que han intervingut en el càlcul:



Una tercera energia a tenir en compte esdevé dels efectes de polarització. Aquests provoquen que en sistemes amb capes incompletes l'energia dels orbitals sigui diferent segons l'orientació de l'spin (up \uparrow o down \downarrow). En conseqüència, els electrons desaparellats d'un metall polaritzen els electrons del lligand i, a través d'aquests, els electrons del segon centre. Això pot afavorir tant el ferro com l'antiferromagnetisme, segons cada cas. És un terme molt difícil de calcular, i normalment s'ignora.

Una quarta correcció, seria considerar la interacció de configuracions amb estats excitats a dos electrons. Caldria una formulació en segona quantització, però l'efecte és poc important per a tenir-lo en compte.

En el cas que hi hagués més d'un electró desaparellat per centre, caldria fer un sumatori extès a totes les interaccions possibles:

$$J = \sum_{i < j} J_{ij}$$

Normalment, l'ordre de magnitud del bescanvi cinètic és molt major que el potencial. Si existeix algun mecanisme (pathway) que permeti el bescanvi cinètic (solapament no nul entre orbitals magnètics), observarem un acoblament antiferromagnètic. Tot això porta a interessants relacions entre el signe de J i la simetria dels orbitals que contenen els electrons desaparellats, desenvolupades per Goodenough i Kanamori en les seves regles.

El model d'Anderson va representar una aproximació quantitativa d'ordre de magnitud correcta al fenomen del bescanvi.

2.2.3.- Model orbital molecular de Hay - Thibeault - Hoffmann

El primer intent seriós de càlcul des del punt de vista orbital molecular el van dur a terme P.J. Hay, J.C. Thibeault i R. Hoffmann l'any 1975¹⁴. En aquest model es torna a calcular els orbitals moleculars del sistema metall-lligands en l'estat triplet pel mètode Hartree-Fock, com s'havia fet al model d'Anderson, però de moment no s'ortogonalitzen les funcions.

En suposar una interacció feble, els orbitals HOMO i LUMO es corresponen bàsicament amb les combinacions simètrica i antisimètrica dels orbitals atòmics magnètics ($d_{x^2-y^2}$ pel cas d'un dímer de Cu^{II}). Tot seguit, es consideren les sis configuracions possibles. Quan la interacció entre els centres és feble, el singlet fonamental no queda correctament descrit per la funció usual:

$$| \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n |$$

sinó que cal descriure'l per una mescla d'aquesta configuració i la corresponent al primer singlet excitat:

$$\lambda_1 | \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n | + \lambda_2 | \dots \varphi_{n+1} \bar{\varphi}_{n+1} |$$

aquesta mescla és tant més propera al 50 % ($\lambda_1 = \lambda_2$) quant més feble és la interacció entre els ions. Amb aquesta base, es calcula l'energia de l'estat triplet i s'obté:

$${}^3E = E_0 + h_n + h_{n+1} + J_{nn+1} - K_{nn+1}$$

Aquesta nomenclatura, emprada a l'article dels autors¹⁴, es pot relacionar amb l'emprada en la descripció del model d'Anderson. Ara, els símbols h , J i K representen respectivament les integrals monocèntrica, bielectrònica bicèntrica i bielectrònica de bescanvi indicades com α , k i j al model anterior. La diferència és que ara s'apliquen directament sobre les funcions OM φ no ortogonals.

Quant al singlet, recordem que és una mescla de dues configuracions. Per a cadascuna es calcula llur energia:

$${}^1E_n(\text{fonamental}) = E_0 + 2h_n + J_{nn}$$

$${}^1E_n(\text{excitat}) = E_0 + 2h_{n+1} + J_{n+1n+1}$$

i tot seguit es planteja la interacció de configuracions entre elles. Cal, doncs, resoldre el determinant secular corresponent:

$$\begin{vmatrix} 2h_{n+1} + J_{n+1n+1} - \varepsilon & K_{nn+1} \\ K_{nn+1} & 2h_n + J_{nn} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

La solució de més baixa energia ens resulta:

$${}^1E = h_n + h_{n+1} + \frac{J_{nn} + J_{n+1n+1}}{2} - \frac{1}{2} \left[4K_{nn+1}^2 + (2h_n + J_{nn} - 2h_{n+1} - J_{n+1n+1})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Per a simplificar els resultats, s'estudia el cas on el bescanvi és extremadament feble. Això permet fer dues aproximacions:

$$J_{nn} - J_{n+1n+1} \text{ és negligible}$$

$$4K_{nn+1} \gg 2(h_n - h_{n+1})$$

La diferència singlet-triplet queda així establerta com:

$$J = {}^1E - {}^3E = - \frac{(h_n + h_{n+1})^2}{2K_{nn+1}} + \frac{J_{nn} + J_{n+1n+1}}{2} - J_{nn+1}$$

Si ara fem un canvi de base, consistent en ortogonalitzar els orbitals moleculars de partida de la mateixa manera que va fer Anderson, podrem expressar el resultat anterior sobre la base a', b':

$$J = 2j' - \frac{(h_n - h_{n+1})^2}{k_0' - k'}$$

Com les energies dels OM de partida φ_i van ser calculades per l'estat triplet, i valien:

$$\begin{aligned} e_n &= h_n + J_{nn+1} - K_{nn+1} \\ e_{n+1} &= h_{n+1} + J_{nn+1} - K_{nn+1} \end{aligned}$$

podem treure l'expressió final:

$$J = 2j' - \frac{(e_n - e_{n+1})^2}{k_0' - k'}$$

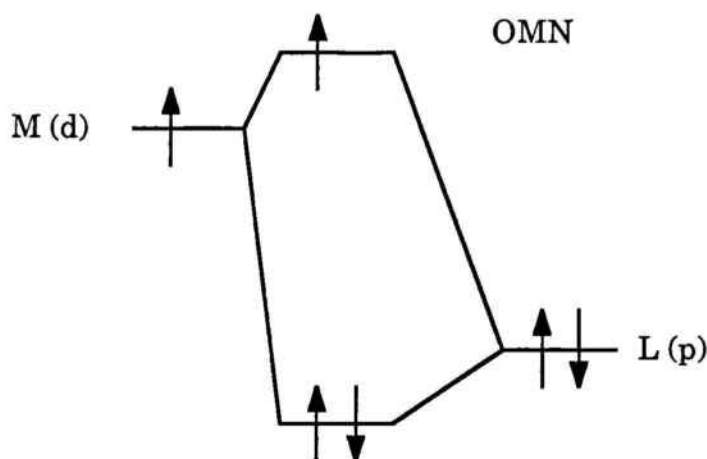
Aquesta equació ens permet veure que la diferència d'energies entre els orbitals moleculars és el factor, dins el terme antiferromagnètic, que comanda el comportament del dinuclear.

Es clar que totes les simplificacions proposades en aquest model no són estrictament rigoroses, tal i com han discutit posteriors autors (Van Kalkeren et al.)¹⁵. Així i tot, ens presenta un punt de vista químic d'innegable interès.

2.2.3.- Model d'OM no ortogonals

Aquesta variant del càlcul OM va ser desenvolupada pel grup d'Olivier Kahn a Orsay (França)¹⁶ per a trobar una forma més simple i intuïtiva d'entendre el comportament magnètic en polinuclears.

El primer que fa és calcular els orbitals moleculars del sistema lligands-metall(#1)-ligand pont, però el considera aïllat de l'altre centre, és a dir, sense interacció. L'esquema seria:



Es pren com a funció d'ona de partida l'HOMO d'aquest sistema, que és la combinació antienllaçant de l'orbital magnètic del metall i d'una combinació dels orbitals p dels lligands. Aquest OM resulta tenir un electró desaparellat, i el definim com a orbital magnètic natural (OMN) que, a diferència de l'OMO que preniem abans, és no-ortogonal.

En base a això, es postula que aquest orbital i el seu electró són els responsables principals del comportament magnètic; la resta d'electrons del sistema gairebé no influeixen en llurs propietats (concepte d'electrons actius i passius).

Una tercera consideració que fa, potser la més important, és suposar que la configuració excitada (iònica) és molt alta en energia. Per tant en

primera instància és negligible en la descripció de l'estat fonamental. Això ens permet aplicar el mètode Heitler-London per a tractar el problema.

Descrivim doncs els estats electrònics del polinuclear com a productes antisimetritzats dels OMN de cadascun dels centres magnètics. En el cas d'un dinuclear, tindriem a l'estat fonamental una funció singlet i una triplet, les quals un cop normalitzades es defineixen com:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}} [\overset{O^A}{\phi_A(1)\phi_B(2)} \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

on el signe (+) s'aplica al singlet i el (-) al triplet.

El següent pas, seria fer la interacció de configuracions amb el singlet excitat, que es troba a una energia $k_0 - k$ per sobre. S'obté llavors el resultat:

$$J = 2(j - kS^2) + 4tS - \frac{4[t + 1 + S(k + j)]^2}{k_0 - k}$$

on les integrals usades tenen el mateix significat que les emprades en el tractament d'Anderson. La manca d'apòstrof serveix per a recordar l'ús d'OM no-ortogonals. Tan sols apareix una nova integral l al terme de la interacció de configuracions (IC), definida com:

$$l = \left\langle \phi_A(1) \phi_A(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_A(1) \phi_B(2) \right\rangle$$

Els dos primers sumands ja els havíem vist: indiquen les energies corresponents a l'estat fonamental sense interacció. Recordem que en el segon sumand, el producte $t.S$ és sempre negatiu, mentre en el primer les integrals j i k tenen sempre el mateix signe. En conseqüència, el signe de la constant del bescanvi pot esdevenir positiu, fet que té una forta dependència de la magnitud del solapament S .

En els sistemes on el gap $k_0 - k$ sigui prou petit com per a que els estats excitats estiguin tèrmicament poblats, el solapament serà molt petit i llavors el terme $j - kS^2$ esdevindrà positiu: podem tenir interacció ferromagnètica.

Pel que fa al tercer sumand, representa una estabilització addicional del singlet, deguda a la IC. L'ur magnitud depèn de forma dràstica del valor del denominador $k_0 - k$. En els sistemes inorgànics usuals, aquesta diferència sol ser enorme (la configuració A^+A^- sol tenir una energia molt alta): a cada OMN la contribució dominant és la del metall: posar dos electrons al mateix OMN (gairebé al mateix OA del metall) crea una forta autorepulsió k_0 .

El model de Kahn negligeix doncs la IC, i considera que J es pot aproximar prou bé com:

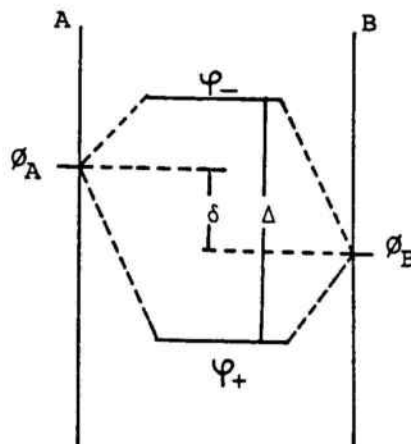
$$J = 2(j - kS^2) - 2\Delta S$$

on $\Delta = 2.t$ és el gap format entre els dos OM constituïts per les combinacions enllaçant i antienllaçant dels OMN dels centres construïts en l'estat triplet.

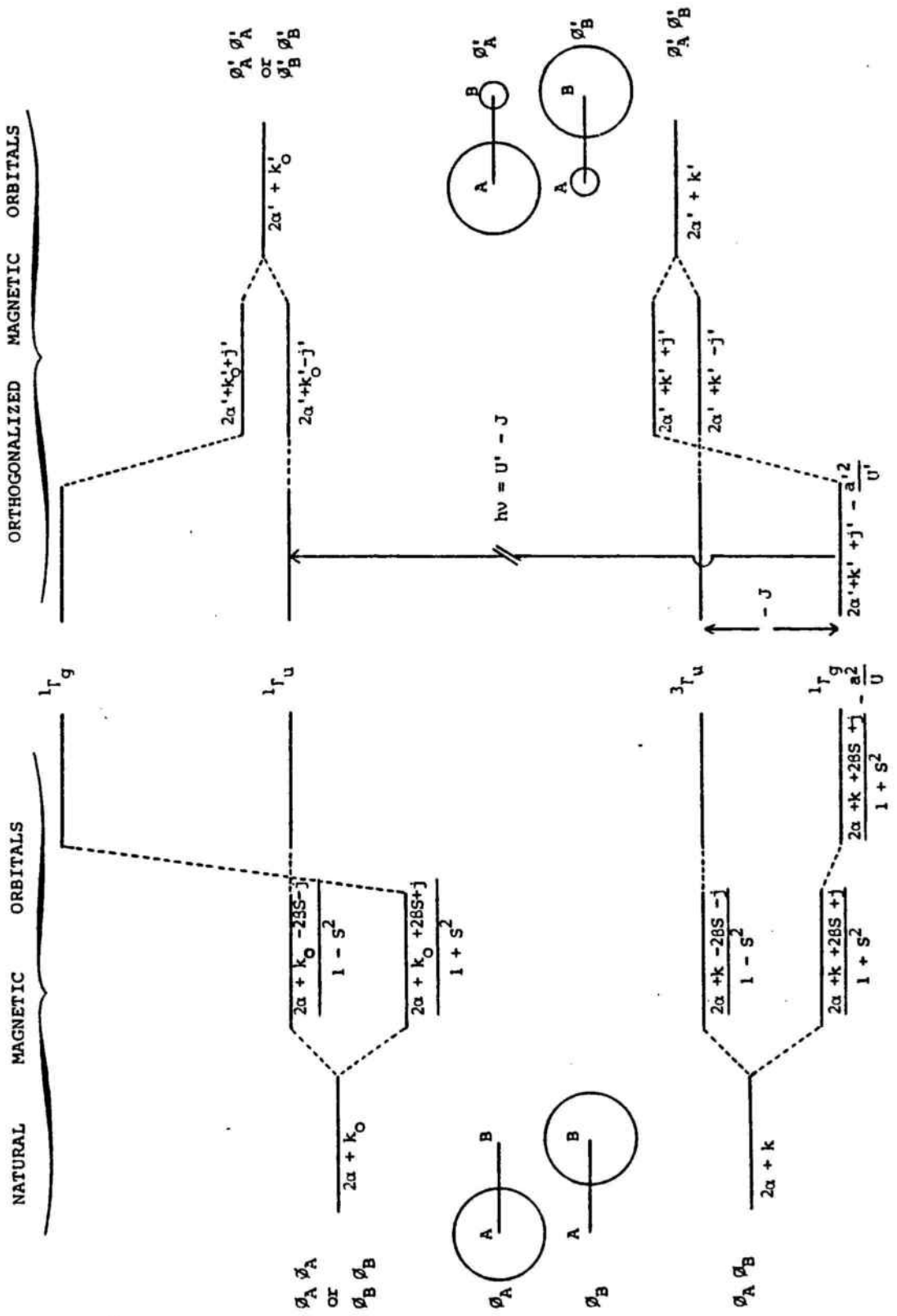
Tocant al cas que els centres A i B siguin diferents, els càlculs ens porten a l'expressió:

$$J = 2(j - kS^2) - 2S(\Delta^2 - \delta^2)^{\frac{1}{2}}$$

El significat de Δ i δ es pot veure clarament en el següent esquema:



En aquest model, es considera que les contribucions ferro- i antiferromagnètica esdevenen de forma predominant de la configuració fonamental, alhora que els efectes de IC són prou petits com per a menysprear-los. En el diagrama de la pàgina següent, podem veure de forma comparada els resultats d'Anderson (usant OMO) i Kahn (usant OMN):



Un avantatge del model de Kahn és la bona visualització que ens dona del ferromagnetisme en els sistemes on el solapament entre els orbitals atòmics magnetògens és nul. Prenguem com exemple un dinuclear Cu(II)VO(II).

Els OMN Φ_M estan constituïts bàsicament pels orbitals atòmics magnetògens d_{xy} del Cu(II) i $d_{x^2-y^2}$ del VO(II), parcialment deslocalitzats cap a les combinacions antienllaçants dels OA dels lligands terminals i ponts. El fet que Φ_{Cu} sigui antisimètric i Φ_{VO} simètric, fa que la integral de solapament entre ambdós sigui estrictament nul·la:

$$\langle \Phi_{Cu} | \Phi_{VO} \rangle = 0$$

Les mesures magnètiques confirmen una constant d'acoblament ferromagnètica gran ($J = + 118 \text{ cm}^{-1}$). O. Kahn proposa un mètode senzill de càlcul d'aquesta. Defineix la densitat de solapament per a un electró i entre els OMN d'ambdós centres com:

$$\rho(i) = \Phi_{Cu}(i) \cdot \Phi_{VO}(i)$$

En ser els OA magnetògens ortogonals, el solapament directe entre ells en el sistema serà gairebé nul, i per tant la densitat de solapament del sistema serà de forma predominant la que es doni en els k àtoms del pont. En el cas molt freqüent de dos àtoms pont 1 i 2, tindriem:

$$\rho(i) \approx \rho_1(i) \cdot \rho_2(i)$$

La constant d'acoblament ferromagnètic j , es pot redefinir mitjançant un canvi de variables en funció de les densitats de solapament com:

$$J_{FM} = 2j = 2 \int \frac{\rho(i) \rho(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j$$

que en fer ús de l'aproximació anterior ens queda:

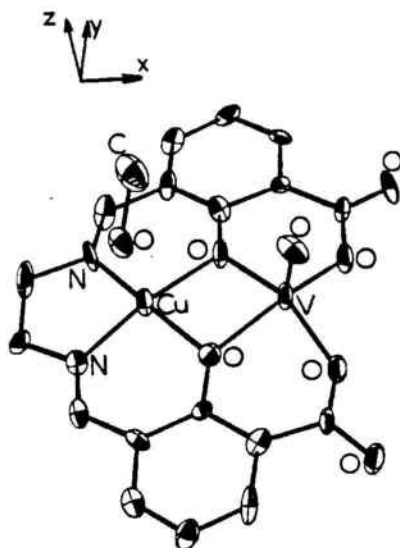
$$j = j_1 + j_2 + 2 \int \frac{\rho_1(i) \rho_2(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j$$

Les integrals gairebé monocèntriques j_1 i j_2 són iguals i positives:

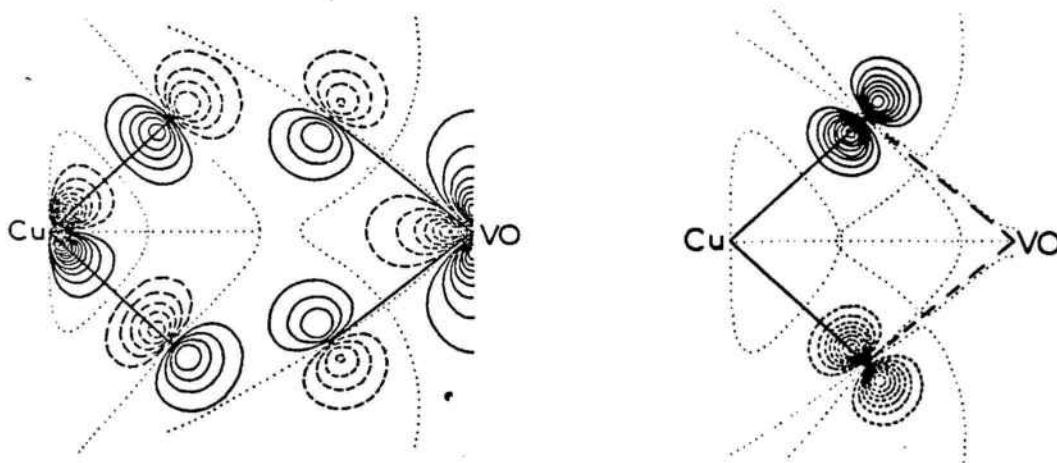
$$j_k = \int \frac{\rho_k(i) \rho_k(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j$$

Són els termes predominants en l'equació. En poder menysprear la integral bicèntrica, j es pot aproximar prou bé a partir d'elles.

Aquest mètode de càlcul el podem veure en la figura adjunta, aplicat al producte $\text{CuVO}(\text{fsa})_2 \text{ en } \text{CH}_3\text{OH}$ ^{23a}:

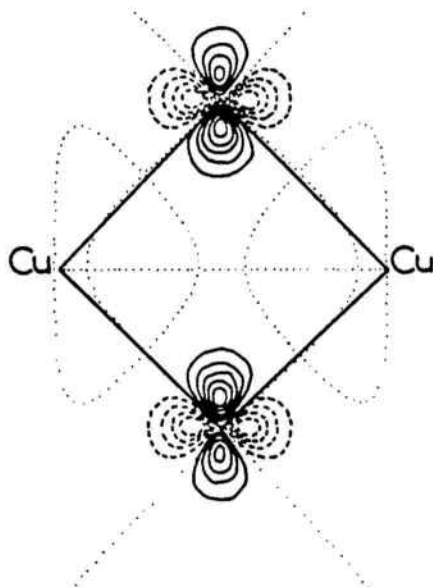


En la part esquerra veiem els OMN d'ambdós centres per separat:



i en la part dreta el mapa de la densitat de solapament.

Aquest seria un cas de l'anomenada ortogonalitat estricta. Però hi ha una altra possibilitat: que es donin les mateixes condicions de solapament degut a la geometria adoptada per un compost particular, com és el cas d'alguns dinuclears de Cu(II) amb pont OH⁻. Tan sols per a una geometria molt determinada la densitat de solapament total pot ser nul·la. Aquesta seria l'anomenada ortogonalitat accidental, molt poc probable d'obtenir a la realitat. Podem veure un exemple quan l'angle φ val 90°:



La visió del magnetisme en polinuclears que ens presenta O. Kahn ens permet visualitzar de forma immediata i senzilla els trets generals del comportament magnètic d'un determinat compost, i suposa un pas endavant en el càlcul de constants d'acoblament ferromagnètic: permet efectuar càlculs *ab initio* ^{23b} d'aquestes integrals.

2.3.- HAMILTONIA D' SPIN DEL BESCANVI

A despit que el bescanvi sigui una interacció d'enllaç i com a tal depengui de les coordenades orbitals dels electrons, les coordenades d'spin es mostren com a vàlides per a definir la funció d'ona del sistema. De fet, Pauli imposa que les funcions totals han de ser antisimètriques respecte del bescanvi de dos electrons: si la part orbital és simètrica (orbital enllaçant), la part de spin ha de ser antisimètrica (funció singlet), mentre l'orbital antienllaçant comporta els estats d'spin antisimètrics (triplet). Aquesta relació, permet que en l'hamiltonià electrònic:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

la interacció interelectrònica pugui ser substituïda per un hamiltonià d'spin: és el model vectorial d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

Aquest és un hamiltonià fenomenològic i isòtrop, que no té en compte les contribucions del moment orbital ni l'acoblament spin-òrbita, pertorbacions que caldrà considerar posteriorment.

2.3.1.- Formulació de l'hamiltonià d' spin

La interacció magnètica és en el fons una interacció entre els moments angulars orbital i d'spin dels diferents electrons magnetògens. Aquesta interacció pot ser de dues menes: a través de l'espai o a través d'enllaços.

El primer tipus el podríem assimilar a interaccions magnètiques entre els dipòls localitzats en els centres A i B. Com ja hem vist en el capítol 1, el tractament clàssic ens permet escriure l'hamiltonià efectiu que opera sobre els operadors vectorials d'spin S_i com:

$$\mathcal{H}^{\text{dip}} = \vec{S}_A \tilde{J}_{AB}^{\text{dip}} \vec{S}_B \quad \text{amb} \quad \tilde{J}_{AB}^{\text{dip}} = \frac{\mu_B^2}{r^3} \tilde{g}_1 \cdot \tilde{g}_2 - \frac{3\mu_B^2}{r^5} (\tilde{g}_1 \cdot \vec{r})(\tilde{g}_2 \cdot \vec{r})$$

el qual, com en el cas del ZFS, el podem descomposar en les components simètrica, anisòtropa i antisimètrica. L'ordre de magnitud de la interacció conjunta rarament supera els 10^{-3} cm^{-1} .

La part deguda al bescanvi a través d'enllaços té en principi una component isòtropa, determinada per la mateixa formació de l'enllaç feble entre els centres. Però a més de la interacció de configuracions, ja considerada en aquests casos, apareix una altra mescla d'estats excitats sobre el fonamental per acoblament spin-òrbita, que introdueix anisotropia en el problema.

Kanamori va desenvolupar un tractament pertorbatiu simplificat de la mescla dels estats excitats sobre un estat fonamental no degenerat, amb la qual cosa va arribar a una expressió equivalent a la dipol-dipol, i per tant representable per un tensor similar a l'anterior:

$$\mathcal{H}^{\text{besc}} = \vec{S}_A \tilde{J}_{AB}^{\text{besc}} \vec{S}_B$$

Degut a la similaritat matemàtica i física entre ambdós operadors, i a la impossibilitat de separar-los experimentalment, es tracten de forma conjunta:

$$\mathcal{H} = \vec{S}_A \tilde{J} \vec{S}_B$$

Aquest tensor \mathbf{J} de rang dos no és diagonal ni simètric, però en representar una relació bilineal, matemàticament es pot descomposar en la suma d'un tensor simètric \mathbf{S} i un d'antisimètric \mathbf{A} :

$$\tilde{J}_{ij} = \tilde{S}_{ij} + \tilde{A}_{ij} \quad \text{amb} \quad \tilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{J}_{ij} + \tilde{J}_{ji}) \quad \text{i} \quad \tilde{A}_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{J}_{ij} - \tilde{J}_{ji})$$

El tensor \mathbf{A} té per definició traça nul·la. Quant al tensor simètric \mathbf{S} , pot ser transformat en un nou tensor \mathbf{D} sense traça en restar-li dels elements diagonals un terç de la traça de \mathbf{J} :

$$\tilde{J} = \mathbf{J} \tilde{E} + \tilde{D} + \tilde{A} \quad \text{amb} \quad \mathbf{J} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\tilde{J})$$

Ens queda doncs aquesta relació, on el valor J és un escalar que multiplica el tensor unitari \mathbf{E} , i suposa la part isòtropa de la interacció. Totes aquestes consideracions ens permeten reformular la interacció isòtropa com l'hamiltonià d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck:

$$\mathcal{H}^{\text{HDVV}} = \vec{S}_A (J \vec{E}) \vec{S}_B = J \vec{S}_A \vec{S}_B$$

El tensor \mathbf{D} , que és diagonalitzable, té un comportament molt similar al tensor ZFS, car conté la part anisòtropa del bescanvi.

El tensor \mathbf{A} és l'anomenat tensor antisimètric, de diagonal nul·la. Es pot demostrar que l'acció del tensor \mathbf{A} sobre els operadors vectorials d'spin és matemàticament equivalent al producte mixte:

$$\vec{S}_A \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \vec{S}_B = \vec{d}_{AB} [\vec{S}_A \times \vec{S}_B]$$

on definim el vector \mathbf{d} de bescanvi antisimètric en funció dels elements del tensor \mathbf{A} :

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 0 & d_z & -d_y \\ -d_z & 0 & d_x \\ d_y & -d_x & 0 \end{pmatrix}$$

Un cop fetes aquestes transformacions, aturem-nos a veure el significat físic d'aquests termes que intervenen en l'hamiltonià d'interacció:

$$\mathcal{H}^{\text{int}} = \sum_{A \neq B} \left(J_{AB} \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_A \cdot \tilde{\mathbf{D}}_{AB} \cdot \vec{S}_B + \vec{d}_{AB} [\vec{S}_A \times \vec{S}_B] \right)$$

2.3.2.- Bescanvi isòtrop

Aquest terme sol ser el més important de tots. Té un clar caràcter isòtrop, car esdevé d'un producte escalar entre els dos operadors vectorials d'spin. Es pren la convenció que una J negativa es refereix a un comportament antiferromagnètic. Si és positiva, les interaccions entre veïns propers són ferromagnètiques. La constant de bescanvi J mesura la intensitat de la interacció, i té dimensions d'energia. Normalment s'expressa en cm^{-1} .

De vegades, es modifica aquest hamiltonià per carregar en ell una forta asimetria que hauria de quedar reflectida en el terme anisòtrop. Amb això es faciliten de gran forma els càlculs, car resoldre l'hamiltonià HDVV en aquestes condicions seria molt complicat.

La manera de fer-ho és desenvolupar aquest hamiltonià segons llurs components. Es pensa llavors en \mathbf{J} com un vector que pugui donar diferents respostes en diferents direccions:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{J}} [(J_x S_x S_x + J_y S_y S_y) + J_z S_z S_z]$$

El model d'Heisenberg isòtrop es dóna quan $J_x = J_y = J_z = J$.

Quan fem $J_x = J_y$ i $J_z = 0$, obtenim l'anomenat hamiltonià XY, model aplicable a compostos en els quals els vectors spin queden restringits a estar continguts dins un sol pla (XY). Seria el cas de sòlids 2D o bé d'ions de forta simetria tetragonal.

Finalment, quan fem $J_x = J_y = 0$, ens queda l'anomenat hamiltonià Ising. En aquest model es considera que els spins poden tenir tan sols dues orientacions: paral·lela o antiparal·lela respecte a un eix determinat. Per això, només cal considerar els operadors S_z . Té gran aplicació en molts compostos 1D i en ions amb gran asimetria axial. Un gran èxit d'aquest model és el fet que prediu l'existència d'una transició de fase, coneguda experimentalment a les xarxes 1D.

2.3.3.- Bescanvi anisòtrop

El tensor \mathbf{D} , com el \mathbf{J} , esdevé de dues contribucions: la dipolar a través de l'espai i la de bescanvi orbitalari. Ja hem vist que la primera té un operador molt similar al de ZFS de l'ió aïllat, i per tant llur expressió és gairebé igual a la ja trobada. Es més interessant, però, veure la segona contribució a la interacció del bescanvi.

Quan Kanamori¹⁹ estudia la interacció spin-òrbita dins una mateixa configuració:

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_i \zeta(r_i) \hat{L}_i \vec{s}_i$$

les funcions de l'estat fonamental f_i queden pertorbades segons:

$$|f_i'\rangle = |f_i\rangle + \sum_l \frac{\langle e_{il} | \mathcal{H}_{SO} | f_i \rangle}{\Delta E_{ie}} \cdot |e_{il}\rangle$$

amb la suma extesa a tots els l estats excitats e_{il} . Si amb aquestes funcions de partida introduïm el bescanvi com una nova pertorbació, els termes de tercer ordre ens donen la contribució anisòtropa. Un cop separades les variables d'spin de les orbitals, ens queda la relació:

$$D_{ij}^{ex} = \sum_{k \neq l} \left(J(e_k f_l e'_k f_l) \cdot \sum_{e_k e'_k} \frac{\langle f_k | \hat{L}_{ki} | e_k \rangle \langle e'_k | \hat{L}_{kj} | f_k \rangle}{\Delta_k \Delta'_k} \cdot \lambda_k^2 \right)$$

on les lletres k i l es refereixen als centres magnètics en interacció, els subíndex i, j indiquen les components cartesianes dels operadors. λ és el paràmetre spin-òrbita mentre Δ_k simbolitza el gap energètic entre els estats fonamental i excitat. Les sumes s'extenen a tots els estats excitats, amb la integral J que val:

$$J(e_1 f_2 e'_1 f_2) = \langle e_1 f_2 | \mathcal{H}_{besc} | e'_1 f_2 \rangle$$

Per a sistemes amb simetria com a mínim ortoròmbica, i quan un sol estat excitat pot mesclar amb el fonamental a cada component L_i , l'equació anterior es redueix a:

$$D_{ii}(k) = \sum_k \left(J(e_k f_l e_k f_l) \cdot \frac{|\langle f_k | \hat{L}_{ki} | e_k \rangle|^2}{(\Delta_k)^2} \cdot \lambda_k^2 \right)$$

la qual, comparada amb l'expressió dels tensors individuals g de cada centre:

$$g_{ii}(k) = g_e + \left(J (e_k f_1 e_k f_1) \cdot \frac{|\langle f_k | \hat{L}_{ki} | e_k \rangle|^2}{\Delta_k} \cdot \lambda_k \right)$$

ens permet establir la relació:

$$D_{ii}(k) = \sum_k \left(\frac{[\Delta g_{ii}(k)]^2}{|\langle f_k | \hat{L}_{ki} | e_k \rangle|^2} J (e_k f_1 e_k f_1) \right)$$

amb l'avinentesa que la integral J que apareix aquí és relacionada amb la integral usual J del bescanvi, però no és equivalent a ella: implica acoblaments amb estats excitats i no tan sols amb els fonamentals ($J_{\text{besc}} = J (f_1 f_2 f_1 f_2)$). En conseqüència, trobem que els elements del tensor \mathbf{D}^{besc} són de l'ordre de $(\Delta g)^2$, encara que de forma poc rigorosa i a manca de millors mètodes, s'estima el paràmetre D com:

$$|D_{ij}| \propto \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2 \cdot J$$

en funció de la J d'acoblament.

Finalment, cal veure que la interacció dipolar gairebé contribueix de forma única al tensor \mathbf{D} , mentre que la interacció de bescanvi tan sols hi influeix com a pertorbació de tercer ordre. Aquesta diferència de magnituds, fa que en la majoria dels casos la contribució de bescanvi es pugui negligir.

2.3.4.- Bescanvi antisimètric

L'establiment d'aquest terme va ser degut a Dzialoshinski i Moriya^{17,18} a partir de càlculs dels efectes de la interacció de configuracions sobre el bescanvi. Físicament es pot interpretar com una interacció que tendeix a posar els spin perpendiculars els uns amb els altres. De llur pròpia definició matemàtica es pot veure que aquesta contribució serà nul·la quan els dos

centres estiguin relacionats per un centre de simetria, així com altres normes de simetria força conegudes¹⁶.

Dins el tractament de Kanamori¹⁹, aquesta contribució apareix com de segon ordre. Si restringim la mescla d'estats excitats als que es troben en el mateix terme espectroscòpic que el fonamental, podem escriure l'hamiltonià:

$$\mathcal{H}_{\text{antis}}^{\text{ex}} = \sum_k \left(J_{e_k f_l f_k f_l} \cdot \frac{\langle f_k | \hat{L}_{ki} | e_k \rangle}{\Delta_{ki}} \cdot \lambda_k \cdot [\vec{S}_k (\vec{S}_k \vec{S}_l) - (\vec{S}_k \vec{S}_l) \vec{S}_k] \right)$$

En separar les variables d'spin, es pot escriure l'operador vectorial que ja coneixem:

$$\vec{d}_{ij}^{\text{ex}} = \sum_k J_{e_k f_l e'_k f_l} \cdot \frac{\langle f_k | \vec{L}_k | e'_k \rangle}{\Delta'_k} - \sum_l J_{e_l f_k e'_l f_k} \cdot \frac{\langle f_l | \vec{L}_l | e'_l \rangle}{\Delta'_l}$$

En aquests cas, la contribució del bescanvi és més important que la dipolar.

2.3.5.- Bescanvi biquadràtic

En la pràctica, ens trobem que els termes bilineals que hem considerat fins ara no ens permeten ajustar prou bé les dades de magnetisme de certs sistemes, com alguns dinuclears d'ions d'alt spin (Fe(III) i Cr(III)). En ells és necessari afegir termes d'ordre superior a l'hamiltonià d'spin. D'ells, els més importants són els biquadràtics. Físicament podem pensar que són deguts a dues contribucions.

La primera esdevé de considerar la teoria d'Anderson extesa fins a les pertorbacions de quart ordre: serien els efectes dels estats ionics doblement excitats sobre el terme fonamental.

Aquest procés es pot representar per un hamiltonià d'spin:

$$\mathcal{H}^a = -j^a (\hat{S}_A \hat{S}_B)^2$$

Un segon efecte, potser més general, és l'esticció de bescanvi. Esdevé quan la magnitud de J creix en disminuir la distància entre els centres. Això comporta una estabilització energètica que tendeix a apropar els centres magnètics fins arribar a un equilibri amb les forces que s'hi oposen. Mercès a aquestes, podem calcular l'efecte esticciu: si pensem que segueixen una llei de Hooke, obtenim altra vegada una expressió biquadràtica com a hamiltonià efectiu:

$$\mathcal{H}^b = \left[\frac{-1}{2cr_0} \left(\frac{\partial J}{\partial r_0} \right) \right] (\hat{S}_A \hat{S}_B)^2 = -j^b (\hat{S}_A \hat{S}_B)^2$$

que podem condensar amb l'anterior en un sol terme.

2.4. - MODEL VECTORIAL DE CALCUL DE SUSCEPTIBILITATS

Ja hem vist que els operadors vectorials d'spin són una bona base de representació per a les interaccions magnètiques en polinuclears. Es per això que també es pot fer un canvi de variables en la fórmula general de la susceptibilitat de Van Vleck, per a deixar-la en funció d'aquests paràmetres.

Suposem que un spin S_1 s'acobla a un spin S_2 per a donar una sèrie d'estats d'spin:

$$S = S_1 + S_2, \dots, |S_1 - S_2|$$

Si afegim un tercer spin S_3 , aquest s'acoblarà a cadascun dels estats anteriors:

$$S' = S + S_3, \dots, |S - S_3|$$

i així podríem seguir amb S'' , etc. Cal veure que els valors conjunts d'spin S , S' , S'' ... són un base de representació dels estats que creem.

Si prenem l'equació de Van Vleck:

$$\chi = N \frac{\sum_{\lambda, \sigma} \left(\frac{[E_{\lambda, \sigma}^{(1)}]^2}{kT} - 2 E_{\lambda, \sigma}^{(2)} \right) \exp \left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT} \right)}{\sum_{\lambda} \delta_{\lambda} \cdot \exp \left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT} \right)}$$

els efectes Zeeman de primer ordre desdoblen cada multiplet S en $2S + 1$ nivells d'energies respectives $M_S g\beta H$. Llavors, els quadrats de l'energia dels termes de primer ordre es poden expressar en funció de l'spin total $S = \sum S_i$ de cada estat com:

$$[E_{\lambda, \sigma}^{(1)}]^2 = g^2 \beta^2 [S^2 + (S-1)^2 + \dots + (-S)^2] = g^2 \beta^2 \frac{S(S+1)(2S+1)}{3}$$

Els termes de segon ordre es poden parametritzar com a TIP (format com $N\alpha$). L'equació general resulta doncs:

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{3 k T} \cdot \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) \exp \left(\frac{-E_S^0}{kT} \right)}{\sum_S (2S+1) \cdot \exp \left(\frac{-E_S^0}{kT} \right)} + N \alpha$$

on la suma s'extén sobre els estats d'spin S, i per tant cal tenir en compte llurs multiplicitats.

L'energia de cada estat, en el cas que els ions siguin equivalents, es pot evaluar amb la fórmula:

$$E^0(S) = \frac{-zJ}{2(n-1)} \cdot [S(S+1) - n S_i(S_i - 1)]$$

on z indica el número de veïns idèntics al considerat mentre n es refereix al número d'spin acoblats.

CAPITOL III

PROPIETATS MAGNETIQUES DEL
DINUCLEAR DE COURE(II)
{ [Cu(tn)(H₂O)] [Cu(pba)(H₂O)] } . 2 H₂O

3. 1.- DINUCLEARS DE Cu(II) AMB PONTS EXTENSOS

L'objectiu d'aquesta Tesi ha estat la síntesi i estudi magnètic de compostos trinuclears de Cu(II) amb pont oxamato, així com de compostos similars amb diferents cations a fi d'augmentar la multiplicitat d'spin d'aquests ferrimagnets moleculars.

En el decurs de les síntesis dels primers complexos, vam obtenir com a subproductes una sèrie de compostos dinuclears els quals van ser desenvolupats en el nostre grup de treball, amb la col.laboració de la Dra. Auxiliadora Garcia de la Universitat de Salamanca.

Encara que en general aquesta sèrie donava compostos molt insolubles, un d'ells va rendir cristalls que van permetre elucidar llur estructura per difracció de raigs X. El fet que fos el primer dinuclear amb pont oxamato així caracteritzat, va donar peu a fer un estudi més ampli, especialment en la vessant de la distribució electrònica en els metalls, que ens sembla una adequada introducció per a entendre millor el posterior estudi dels compostos trinuclears.

3.1.1.- Estudis anteriors sobre dinuclears de Cu(II)

En el camp de l'estudi del comportament magnètic de compostos polinuclears en general, els dinuclears de Cu(II) han estat els escollits com a models degut a llur senzillesa com a sistemes físics i a una relativament fàcil síntesi. Intentar una bibliografia exhaustiva sobre aquest tipus de compostos seria una feina excessiva. Tan sols val a dir que des de 1952 (en què es va mesurar el comportament magnètic de l'acetat de coure(II) deduït que era dinuclear), fins els nostres dies, la síntesi d'aquest tipus de compostos ha estat ininterrompuda. Hi ha una sèrie de treballs que resulten ser un compendi del que s'ha fet i arriben a treure interessants conclusions sobre la relació entre el comportament magnètic i l'estructura molecular²⁰. Així com els primers

estudis estaven centrats en els dinuclears amb ponts monoatòmics aïllats (en especial haluro, oxo i hidrox) ²¹ o bé formant part de lligands compartimentals ²², les darreres tendències indiquen un interès creixent cap als ponts poliatòmics i les interaccions a llarga distància.

3.1.2.- Dinuclears de Cu(II) amb pont tipus oxalato

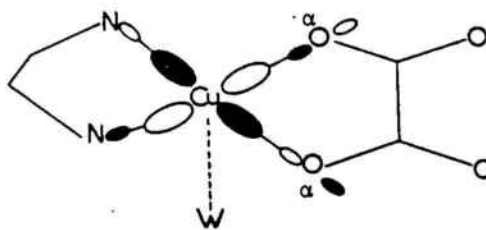
Quan tenim complexos dinuclears amb lligands pont poliatòmics i de gran volum, les densitats de solapament no presenten regions de gran magnitud, al contrari del que passava amb els oxígens pont del model de O. Kahn ²³. El fet que l'autorrepulsió de les densitats de solapament (j_1 i j_2) sigui el terme preponderant en el càlcul de la component ferromagnètica de J , ens fa pensar que aquesta serà ínfima quan els centres estiguin units per ponts extensos. Pel que fa a la magnitud de la component antiferromagnètica, serà governada per S^2 , i en la majoria dels casos serà el terme predominant.

Per totes aquestes causes, s'han fet molts estudis especialment sobre dinuclears de Cu(II) amb ponts oxalato ²⁴ i llurs principals derivats nitrogenats (oxamato, oxamidato ²⁵) i tioderivats (ditiooxalato ²⁶ , ditiooxamidato ²⁷ i tetratiooxalato ²⁸).

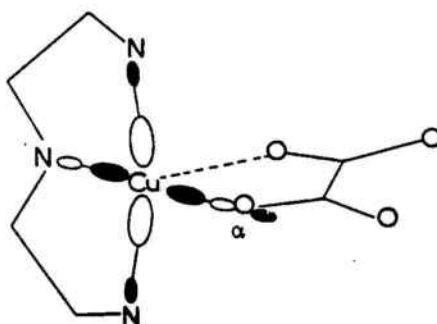
La constant d'acoblament en dinuclears de Cu(II) amb ponts oxalato pot variar de gairebé zero fins a -400 cm^{-1} , sempre antiferromagnètica. Aquest marge de variació ve determinat per característiques bàsicament estructurals quan els lligands són molt semblants químicament, com és el cas de les alquilamines. Les variacions estructurals es poden induir i controlar segons la naturalesa d'aquestes alquilamines terminals ²⁹.

Degut a l'efecte Jahn-Teller, el Cu(II) té una gran tendència a adoptar les coordinacions 4 plano-quadrada (sp) i 4 + 1 piràmide de base quadrada (sbp), i de vegades la 5 bipiràmide trigonal (tbp). Si pensem en sistemes on el catió estigui coordinat d'una banda per l'oxalato pont, i de l'altra per alquilamines i potser alguna molècula oxigenada (aigua, anions), el Cu(II)

prefereix coordinar primer als àtoms de nitrogen i completar després la coordinació amb els d'oxigen. Això sol portar a dues geometries de coordinació principals, ambdues de coordinació bàsica 4, que ens definiran els orbitals magnètics de cada fragment. D'una banda, si l'amina és bidentada, els dos nitrògens de l'amina i els dos oxigens de l'oxalat formen el pla basal d'una coordinació sp , la qual pot esdevenir una sbp en acceptar una molècula amb un àtom donador d'electrons en la posició apical. Es el model A:

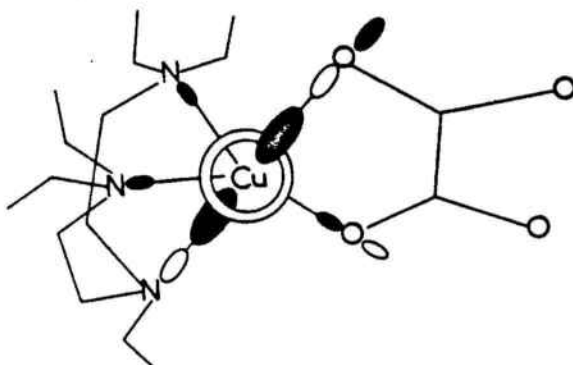


Si l'amina és tridentada, tots tres nitrògens voldran formar enllaç fort i per tant situar-se al pla basal. Només quedarà lloc en aquest per un sol oxigen de l'oxalato, amb la qual cosa el segon passa a la posició apical, més llunyana. Ens queda així definit l'orbital magnètic del cas B:



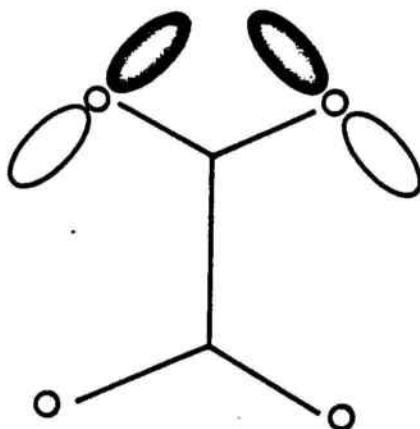
Un tercer cas, molt específic, es dóna gairebé sempre que l'amina és la N,N,N',N'',N''' - pentaetildietilentriamina (petdien). La geometria que dóna aquest lligand és una piràmide de base quadrada fortament distorsionada cap a una bipiràmide trigonal, amb la singularitat que la contribució del Cu(II) en

l'orbital magnètic esdevé de l'orbital d_{z^2} situat sobre l'eix pseudotrigonal N-Cu-O. Això es pot veure en la figura del model C:



Cada disposició ens influirà en el solapament amb el pont, i per tant en el comportament magnètic de cada dinuclear. Si anomenem α al coeficient de mescla dels orbitals p dels oxígens del pont en l'orbital magnètic de cada fragment, llur valor serà alt dins el pla basal, pràcticament nul quan l'oxigen estigui en la posició apical i tindrà valors intermedis en el cas de distorsió t_{bp}.

Com l'oxalat apareix coordinat per ambdós costats, els orbitals magnètics queden orientats per a interaccionar a través dels àtoms d'oxigen units a un mateix àtom de carboni:



Si anomenem σ al solapament entre els orbitals p d'aquests i α a llur coeficient de participació en l'orbital magnètic, la integral de solapament S en el cas bisbidentat es pot avaluar com:

$$S = 2\alpha^2\sigma$$

que correspondria a un dinuclear on els dos Cu(II) adoptessin la configuració A. Si els dos cations adopten la configuració B, el normal és que en la molècula aparegui un centre d'inversió: els orbitals magnètics no interaccionen i S esdevé gairebé zero. En el cas d'un dinuclear mixte, amb les configuracions A i B per a cada Cu(II), la interacció entre els fragments només serà possible a una banda de l'oxalat. En conseqüència la magnitud del solapament serà $\alpha^2\sigma$, la meitat del cas favorable: J hauria de ser aproximadament una quarta part del valor primer.

Si ens fixem en els valors experimentals, la serie amb tmen = N,N,N',N' -tetrametiletildiamina i dien = dietilentriamina s'ajusta prou bé a les prediccions:

$$[\text{tmen}(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{tmen}]^{2+} \quad J = -385 \text{ cm}^{-1}$$

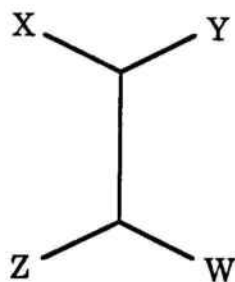
$$[\text{dien}\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{tmen}]^{2+} \quad J = -75 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{dien}\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}\text{dien}]^{2+} \quad J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$$

En el compost [petdien Cu (C₂O₄) Cu petdien]²⁺ els dos orbitals magnètics tornen a poder interaccionar a ambdós costats de l'oxalato, però amb menor intensitat que en la geometria A. Es troben uns valors de J que varien entre -20 i -70 cm⁻¹, depenent del contraió.

Aquests mateixos estudis s'han repetit amb èxit en ponts oxamidato³⁰.

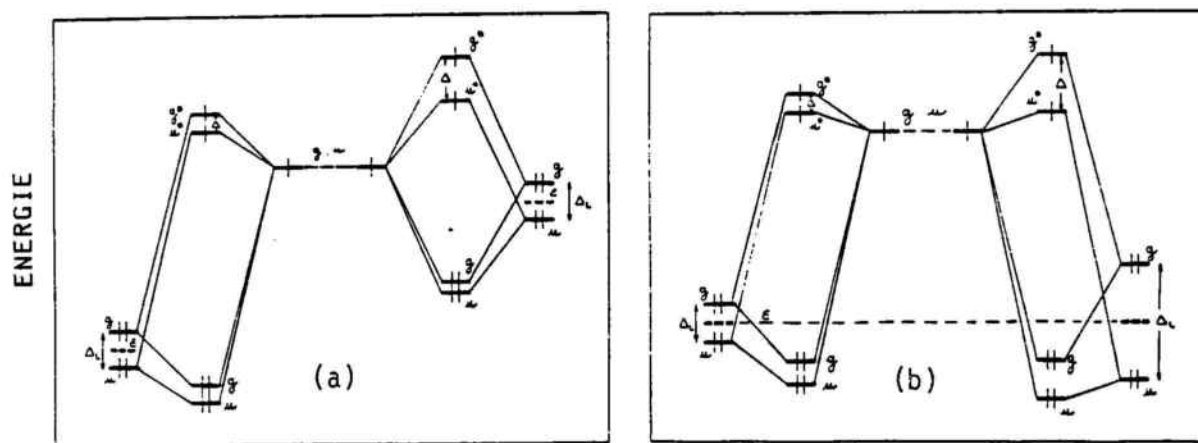
Un altre factor a tenir en compte és la pròpia naturalesa del pont. Fins ara hem variat el comportament antiferromagnètic amb l'estructura i a través del solapament entre oxigens no enllaçats directament. Aquest mecanisme es pot fer més efectiu en millorar el solapament entre els àtoms X-Y i Z-W del pont tetradentat:



En baixar l'electronegativitat d'aquests àtoms, llur deslocalització al llarg de l'orbital magnètic augmenta i solapen millor entre ells. Seria el cas d'un pont oxamidato, que en formar un dinuclear de Cu(II) amb la tmen fa pujar la constant d'acoblament fins a -580 cm^{-1} . Els resultats es tornen espectaculars amb tioderivats de l'oxalat: valors de -600 cm^{-1} per al ditiooxamidato i valors superiors a -800 cm^{-1} per al tetratiooxalato²⁸.

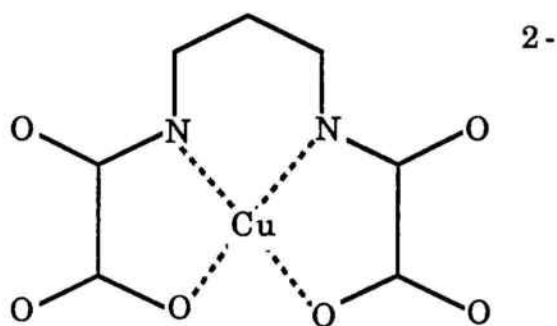
Encara que alguns treballs estudien aquestes diferències d'una forma molt empírica³¹, aquest factor va ser estudiat teòricament per M. Verdaguer en un interessant article³². En ell, avalua la integral de solapament com:

$$S = \alpha_X \alpha_Z S_{XZ} + \alpha_Y \alpha_W S_{YW}$$

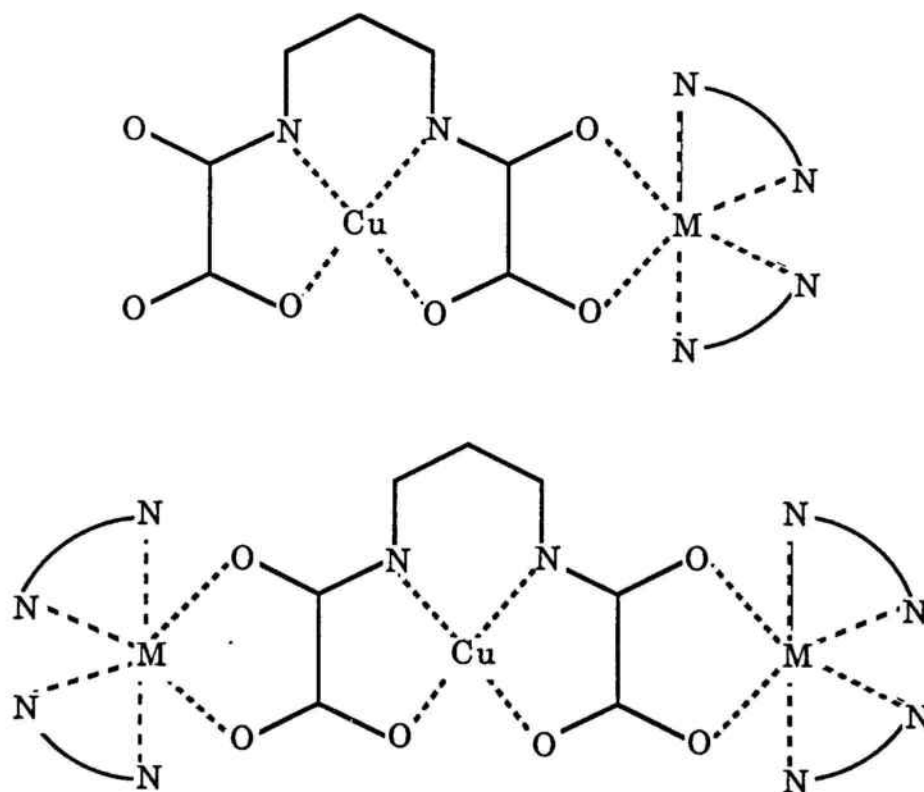


En les figures es veu l'evolució del gap energètic Δ entre els OM magnetògens simètric i antisimètric de l'estat triplet envers els OM dels lligands amb (a) l'electronegativitat ϵ del lligand i (b) la deslocalització, reflectida en el paràmetre Δ_L , dels OM del lligand (relacionada amb el solapament entre llurs àtoms). Quant majors siguin ambdós, major serà l'acoblament antiferromagnètic.

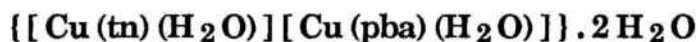
En el nostre cas, partim del lligand complex $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})].6\text{H}_2\text{O}$ (propilenbis(oxamato)cuprat(II) de sodi hexahidratat) ³³, que ja conté el catió $\text{Cu}(\text{II})$, unit a dos punts oxamato:



als quals corresponen un comportament intermedi entre l'oxalato i l'oxamidato. A partir d'aquest complex bisbidentat podrem sintetitzar compostos tant di- com trinuclears (homo i heterometàl·lics):



3.2. - SINTESI I CARACTERITZACIO DE



Per a sintetitzar aquest compost es dissolen 0.215 g (0.58 mmols) de perclorat de coure(II) hexahidratat en 15 mL d'aigua. Tot seguit, afegim amb agitació continua 0.043 g (0.58 mmols) de 1,3-propanodiamina (tn) a fi de formar el complex 1:1 en solució.

Per altra part, es prepara una segona solució de 0.250 g (0.58 mmols) de 1,3-propilenbis(oxamato)cuprat(II) de sodi hexahidratat³³ ($\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})].6\text{H}_2\text{O}$) en 20 mL d'aigua calenta (el producte es dissol millor) i s'afegeix gota a gota sobre la solució anterior, mantenint sempre una agitació constant.

Passats uns segons, apareix un escàs precipitat blau cel del polímer $[\text{Cu}(\text{pba})\text{Cu}]_n$, que cal filtrar curosament. Aquesta solució concentrada es deixa refredar i cristal·litzar a temperatura ambient.

Després de dos dies, l'evaporació lenta ha format cristalls prou bons del producte desitjat. En seleccionem alguns d'ells per a difracció de raigs X.

3.2.1.- Anàlisis químiques

	C	H	N	Cu
Calculades	24.84	4.14	11.59	26.31
Trobades	24.9	4.1	11.6	26.5

3.2.2.- Espectroscòpia infrarroja

L'espectre IR del compost es pot veure en la figura 1. En la zona de 1600 cm^{-1} es troba una banda intensa i ampla que correspon als grups oxamato del fragment $\text{Cu}(\text{pba})^{2-}$, que ve acompanyada per una banda característica i estreta a 800 cm^{-1} .

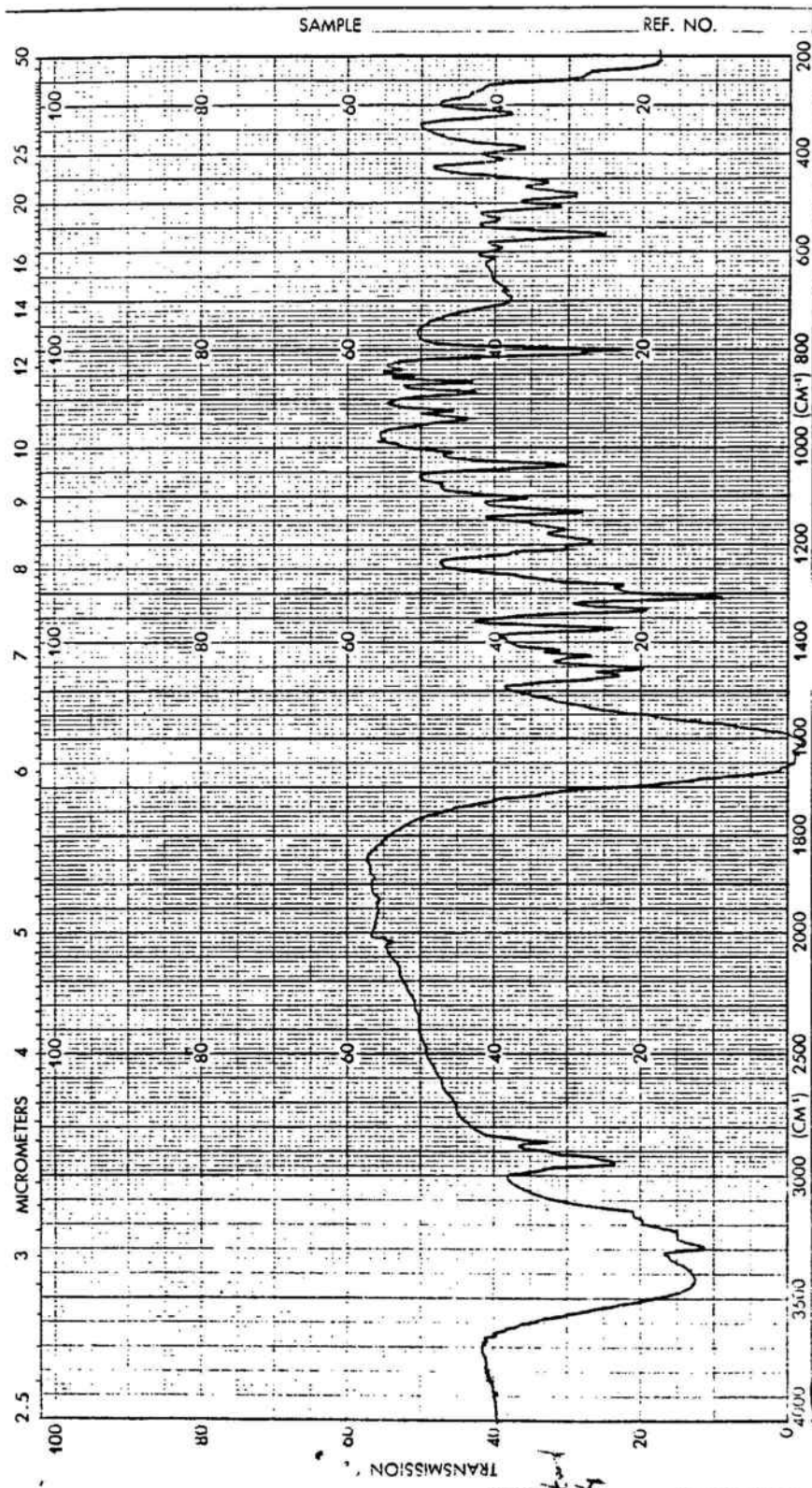


FIGURA 1: Espectre d'IR del producte
 $\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

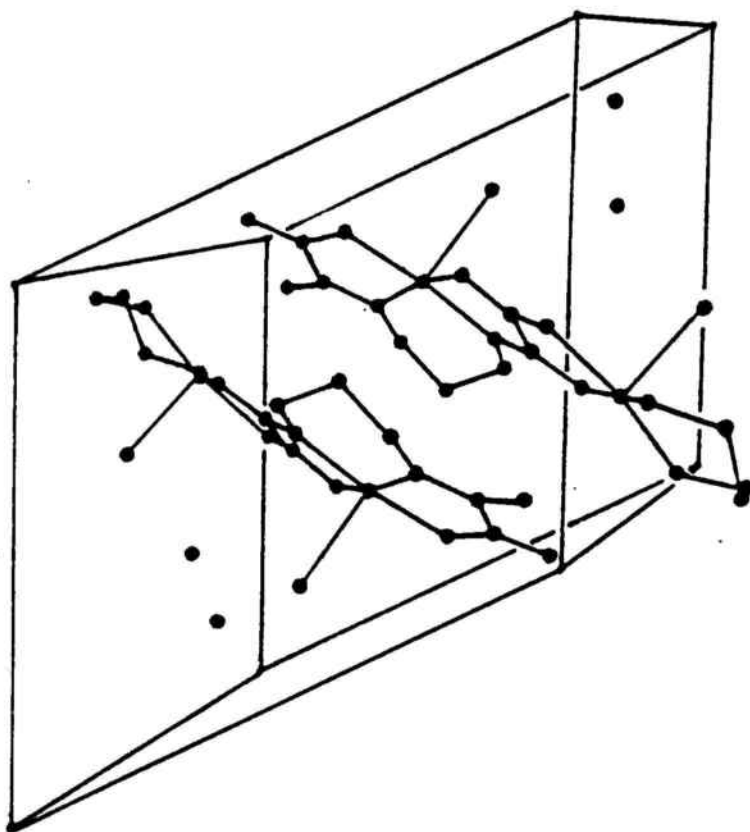
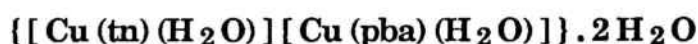


FIGURA 2: Cel.la cristal.logràfica del producte
 $\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

En la zona de 2800 - 3300 cm^{-1} podem veure les bandes dels grups amina de la tn i a 3450 cm^{-1} l'aigua continguda. A la zona de 900 - 1500 cm^{-1} es barregen les absorcions característiques d'ambdós lligands.

També és important observar l'absència de bandes de perclorat en la zona de 1000 - 1100 cm^{-1} , fet que ens caracteritza el binuclear enfront d'un possible trinuclear.

3. 3.- ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DE



La cel·la cristal·logràfica del producte $\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es pot veure en la figura 2. Pertany al sistema triclínic i conté dues unitats de l'espècie dinuclear i vuit molècules d'aigua: quatre d'elles coordinen cadascuna un àtom de coure, mentre les altres quatre romanen com aigua de cristallització en ocupar buits a la cel·la.

Referent a la unitat dinuclear, la podem veure en la figura 3. En ella tenim representat l'esquema de numeració dels àtoms que utilitzem en les taules de distàncies i angles d'enllaç (apèndix A).

Cada unitat molecular conté dos cations $\text{Cu}(\text{II})$ a una distància de 5.22 Å, units per un grup pont oxamato que alhora forma part del lligand pba del catió Cu1. Cal remarcar en aquest punt que aquesta és la primera estructura que s'ha publicat d'un dinuclear de coure(II) amb pont oxamato.

Els dos cations $\text{Cu}(\text{II})$ es troben coordinats en forma de piràmide de base quadrada lleugerament distorsionada vers un tetràedre. En el pla basal del Cu1 es troben els dos lligands oxamato: les distàncies Cu1-N són 1.932 i 1.946 Å, mentre les Cu1-O són 1.967 i 2.002 Å; les distàncies més llargues són les corresponents a l'oxamato pont. L'oxigen apical de l'aigua de coordinació es troba a 2.445 Å.

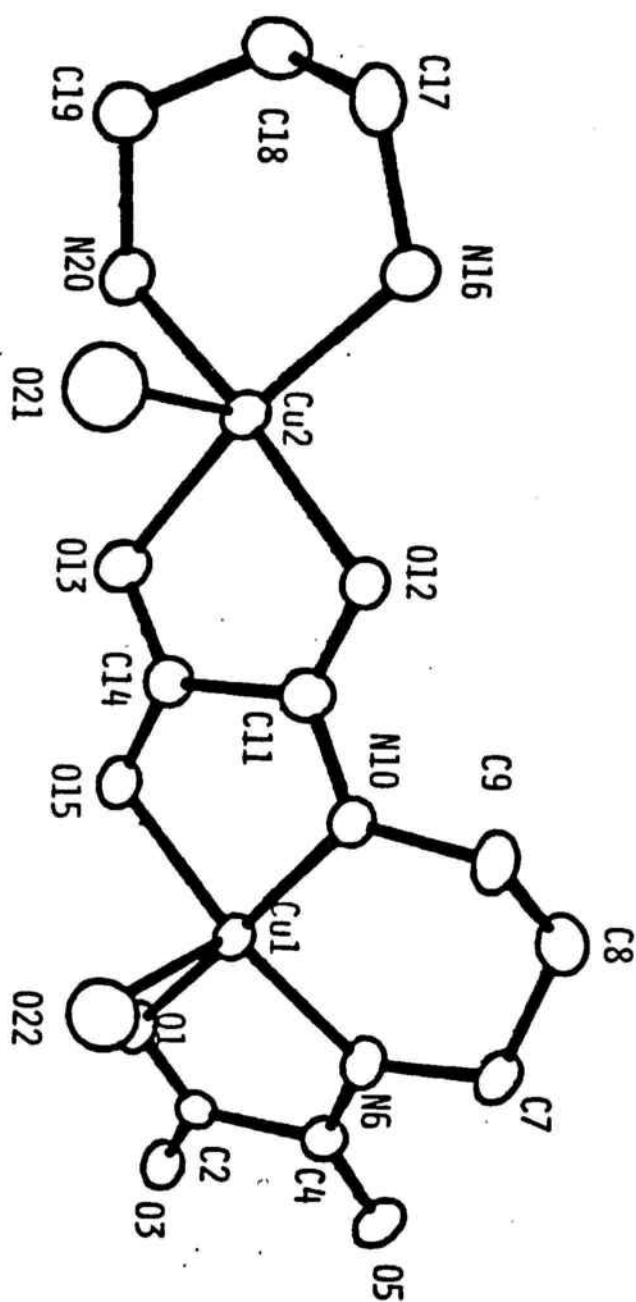


FIGURA 3: Estructura cristalina del dinuclear
 $[\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

El Cu2 conté en el pla basal l'oxamato i l'amina. Les distàncies Cu2-N(amina) són gairebé iguals (1.984 i 1.989 Å) i alhora majors que les Cu1-N(oxamato). Quant a les distàncies Cu2-O(oxamato) també són pràcticament iguals (2.004 i 2.005 Å) i força semblants a la Cu1-O(oxamato pont). En la posició apical tenim l'oxigen O21 de la molècula d'aigua a 2.356 Å, un xic més propera que al Cu1.

Si tracem els plans mitjans de les posicions basals, trobem que tant el Cu1 com el Cu2 es desvien d'aquests apropant-se cap a les posicions apicals (0.193 i 0.116 Å respectivament).

A més, ambdues piràmides no es troben ben alineades. Llurs plans mitjos formen entre sí un angle diedre de 20.94° que bàsicament tendeix a apropar les bases i allunyar les posicions apicals.

Les distorsions tetraèdriques experimentades pels cations Cu(II) les atribuïm a l'efecte Jahn-Teller de segon ordre, i es poden avaluar amb el paràmetre de Galy et al.³⁴. Aquest paràmetre val un 7 % pel Cu1 i un 3.5 % pel Cu2, per la qual cosa s'observa que la distorsió és molt petita, i afecta principalment al Cu(II) del grup [Cu(pba)]²⁻. Aquest fet es discutirà amb posterioritat.

3.4.- ESTUDIS MAGNETICS DEL DINUCLEAR

En principi és d'esperar que tot dinuclear de Cu(II) magnèticament diluït, com és el nostre cas, ha de complir l'equació de Bleaney-Bowers³⁵, és a dir, l'equació de Van Vleck aplicada a dos spins 1/2.

La distribució dels estats energètics d'un dinuclear d'aquesta mena la podem deduir del model vectorial de l'acoblament d'espins. Aquest model considera que es pot definir un nou operador quàntic d'spin total **S**, que esdevé de l'addició vectorial dels operadors d'spin dels centres individuals:

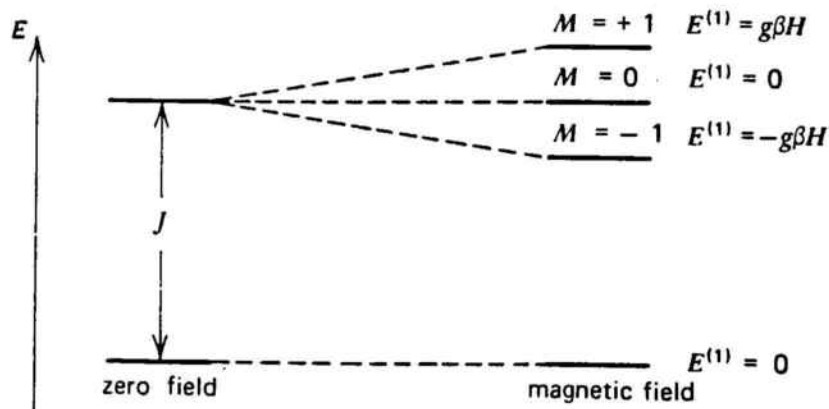
$$| S_A - S_B | \leq S \leq S_A + S_B$$

La component S_z d'aquest operador total, així com el seu quadrat $S^2 = S \cdot S$, amb valors propis $-S \leq M_S \leq S$ i $S(S+1)$ respectivament, commuten amb l'hamiltonià isòtrop $J_{AB} S_A S_B$. A més, llurs estats propis ho són també de l'hamiltonià. Per això, els nous nombres quàntics S i M_S es poden usar per a etiquetar els nivells energètics que apareixen en la interacció isòtropa com a kets $|S_A, S_B, S, M_S\rangle$. En no haver-hi ambigüitat amb els valors S_A i S_B del dinuclear, abreviarem aquests kets com $|S, M_S\rangle$.

El bescanvi isòtrop trenca la degeneració dels valors propis de S^2 i origina dos estats d'spin. L'energia de cadascun d'ells en absència de camp magnètic la podem treure de la fórmula general vista al capítol 2, amb $S_A = S_B$:

$$E(S_T) = \frac{-J}{2} [S_T(S_T+1) - 2S(S+1)]$$

Al cas d'aquest dinuclear de Cu(II), tenim que $S_A = S_B = 1/2$. El càlcul i etiquetatge dels estats formats ens permet traçar el següent diagrama de nivells energètics:



En introduir aquests paràmetres a l'equació general de Van Vleck ens apareix la fórmula de Bleaney-Bowers³⁵, que explica el comportament general dels dinuclears de Cu(II) en absència d'interaccions directes metall-metall³⁶:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{k T} \frac{2 e^x}{1 + 3 e^x} \quad \text{amb} \quad x = \frac{J}{k T}$$

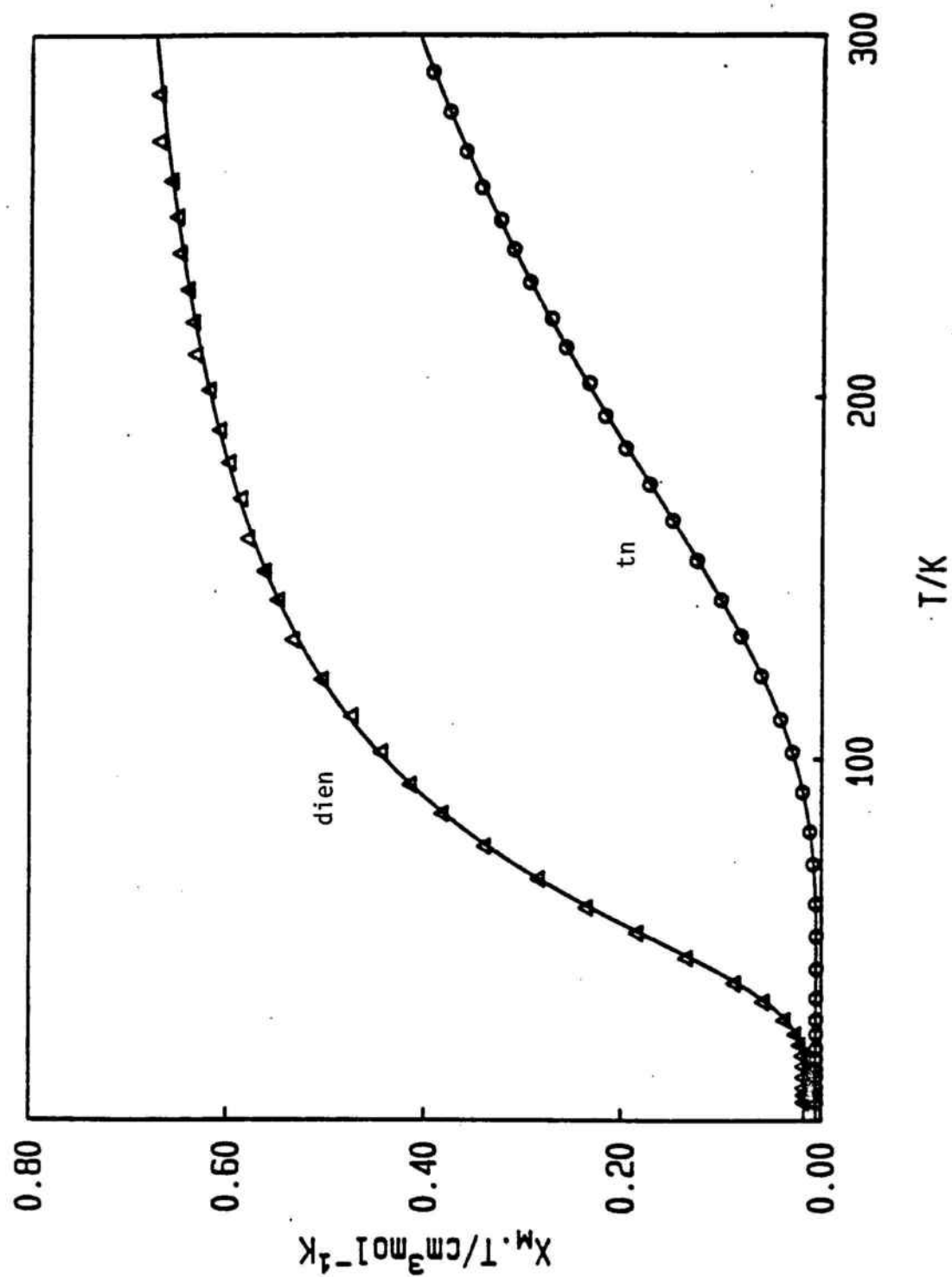


FIGURA 4: Corbes de susceptibilitat magnètica $\chi_M \cdot T$ dels productes

$\{[\text{Cu}(\text{dien})][\text{Cu}(\text{pba})]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Δ)

i $\{[\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (\circ).

3.4.1.- Estudi magnètic del dinuclear $\{[\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

L'estudi magnètic consistirà en mesurar la susceptibilitat del compost en funció de la temperatura i interpolar les dades mitjançant l'anterior equació. Però experimentalment es troba que és útil posar un terme de correcció de possibles impureses mononuclears (paramagnètiques). Si suposem que aquestes tenen un pes molecular meitat que el del dinuclear, l'equació a interpolar ens resulta:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{k T} \frac{2 e^x}{1 + 3 e^x} \cdot (1 - \rho) + \frac{N g^2 \beta^2}{2 k T} \cdot \rho$$

on ρ és la proporció de les impureses. Obtindrem els valors de la constant d'acoblament J , de g i de ρ amb un ajust per mínims quadrats de variables múltiples.

Els resultats es poden veure recollits en la corba inferior de la figura 4, on també es mostra la corba de $\chi_M \cdot T$ enfront de T que dona la millor regressió. Els paràmetres deduïts per a ella són:

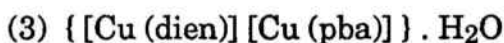
$$J = -345.5 \text{ cm}^{-1} \quad g = 2.11 \quad \rho = 0.006$$

Les dades experimentals estan en bon acord amb l'equació d'interpolació d'un dinuclear bastant acoblat, com era de preveure segons l'estructura.

3.4.2.- Estudi magnètic comparat amb altres dinuclears similars

Es bo comparar aquest resultat amb els comportaments magnètics d'altres dinuclears similars on tan sols hem variat l'amina terminal. Podem llavors observar l'efecte de la geometria de coordinació sobre la constant d'acoblament, tal i com va fer el grup de O. Kahn.

Els dos dinuclears a comparar amb l'anterior (1), sintetitzats en aquest Departament, són:



amb $\text{bipy} = 2,2'$ -bipiridil i $\text{dien} =$ dietilentriamina.

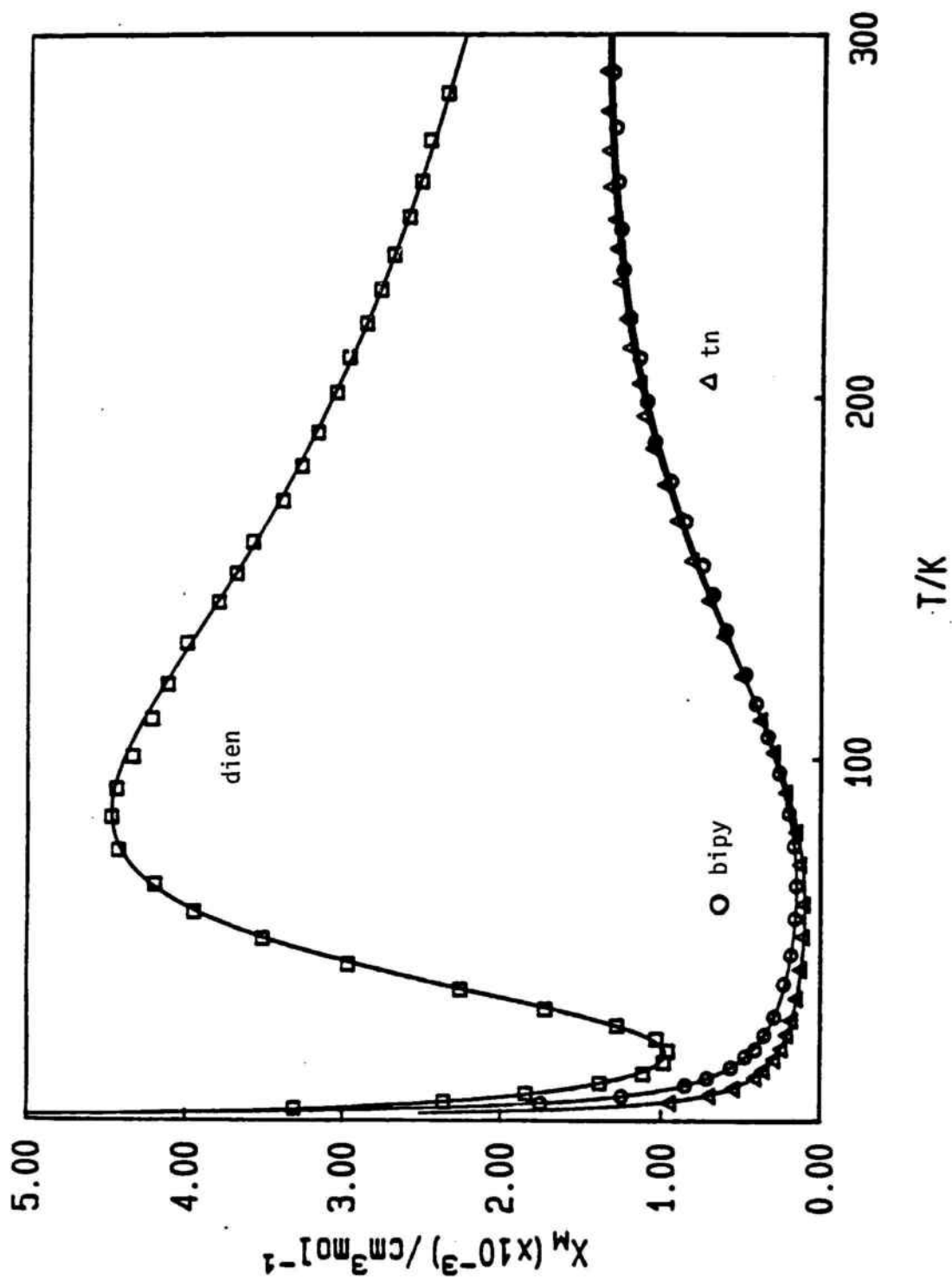


FIGURA 5: Corbes de susceptibilitat magnètica χ_M dels productes $\{[\text{Cu}(\text{dien})][\text{Cu}(\text{pba})]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\square), $\{[\text{Cu}(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{pba})]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\circ) i $\{[\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Δ).

D'acord amb la bibliografia, proposem les següents geometries de coordinació pel Cu₂: coordinació 4 plano-quadrada o 4 + 1 amb un aigua de coordinació a la posició apical per l'amina bidentada bipy al compost (2), molt similar a (1). Pel compost (3) d'amina tridentada, proposem una coordinació 4 + 1 sbp amb un oxigen de l'oxamato apical, a una distància del Cu₂ major que l'altre. Mantenim pel Cu₁ una situació plano-quadrada o com a molt sbp amb un aigua de coordinació apical a una distància considerable per tots els casos.

Els resultats de les mesures magnètiques es poden veure a continuació:

Compost	J	g	ρ
(1)	- 346 cm ⁻¹	2.11	0.006
(2)	- 351 cm ⁻¹	2.11	0.010
(3)	- 99 cm ⁻¹	2.03	0.022

i són representades en les figures 4 i 5 en forma de corbes $\chi_M \cdot T$ i χ_M enfront de T respectivament dels tres compostos. Aquestes darreres ens permeten visualitzar millor la mínima diferència entre (1) i (2).

Els orbitals magnètics, també anomenats SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) dels fragments Cu(tn) i Cu(bipy) seran coplanars al pla del lligand pont i per tant donaran una forta interacció amb el SOMO del fragment Cu(pba), tots tres representats pel model A.

En canvi, el fragment Cu(dien) formarà una sbp, geometria en la qual el SOMO s'escau gairebé perpendicular al pla del lligand pont i per tant al SOMO del fragment Cu(pba). El solapament queda llavors fortament reduït, donant un valor de J unes 3.5 vegades menor, relació molt propera a la teòrica quarta part predita per l'equip de O. Kahn.

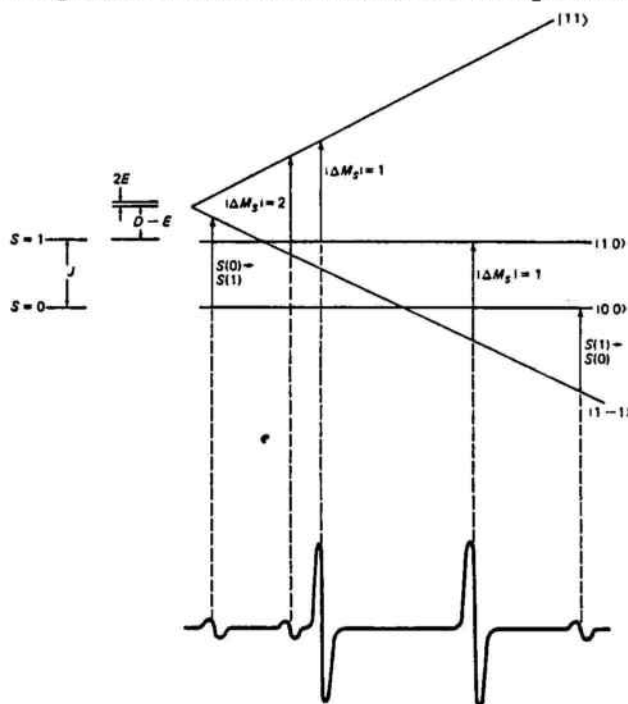
3. 5.- ESTUDI DELS ESPECTRES D'EPR DELS DINUCLEARS

L'hamiltonià d'interacció en les espècies dinuclears es basa en la presumpció que les funcions pròpies d'aquest es poden aproximar prou bé com el producte dels kets de les funcions pròpies dels mononuclears:

$$| a b \rangle = | a \rangle | b \rangle$$

Per a estudiar l'espectre EPR d'aquests productes l'aproximació més comuna que es fa és considerar el bescanvi isòtrop com a terme principal (car $|J|$ pot valer de $10 - 100 \text{ cm}^{-1}$) seguit del ZFS, que pot arribar a 10 cm^{-1} , mentre l'efecte Zeemann i el bescanvi anisòtrop són pertorbacions menors ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$).

En el cas dels dinuclears que ens ocupen, les mesures magnètiques ens indiquen uns valors de $|J|$ de l'ordre de 10^2 cm^{-1} , molt majors que l'energia de la radiació de microones emprada ($h\nu \sim 1 \text{ cm}^{-1}$). Per tant caldrà utilitzar l'aproximació de bescanvi fort ($J \gg h\nu$). En aquest límit, l'estat triplet es troba tan per sobre del singlet que una transició directa entre ambdós estats cau fora del rang d'energies de la radiació i per tant no és observable. D'altra forma, ens apareixeria un senyal a camp meitat del corresponent a la ressonància g principal. Això ho podem veure clarament en l'esquema:



Per tant, l'espectre EPR enregistrat esdevindrà la suma dels espectres dels estats d'spin que estiguin poblats a la temperatura de l'experiment. La intensitat dels senyals de cadascun dependrà de la llei de Boltzmann:

$$I \propto \frac{e^{\frac{-E(S)}{kT}}}{\sum_S (2S+1) e^{\frac{-E(S)}{kT}}}$$

L'espectre queda llavors descrit per una sèrie d'hamiltonians per als diferents estats d'spin S:

$$\mathcal{H} = \sum_S \mathcal{H}(S)$$

Es pot demostrar ⁸ que en el cas d'un dinuclear de Cu(II) es poden establir les següents relacions entre els paràmetres del dinuclear i els de cadascun dels centres magnètics individuals:

$$g_S = g_A + g_B$$

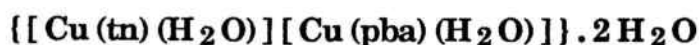
$$D_S = 1/2 D_{AB}$$

$$A_S^k = A_A^k + A_B^k$$

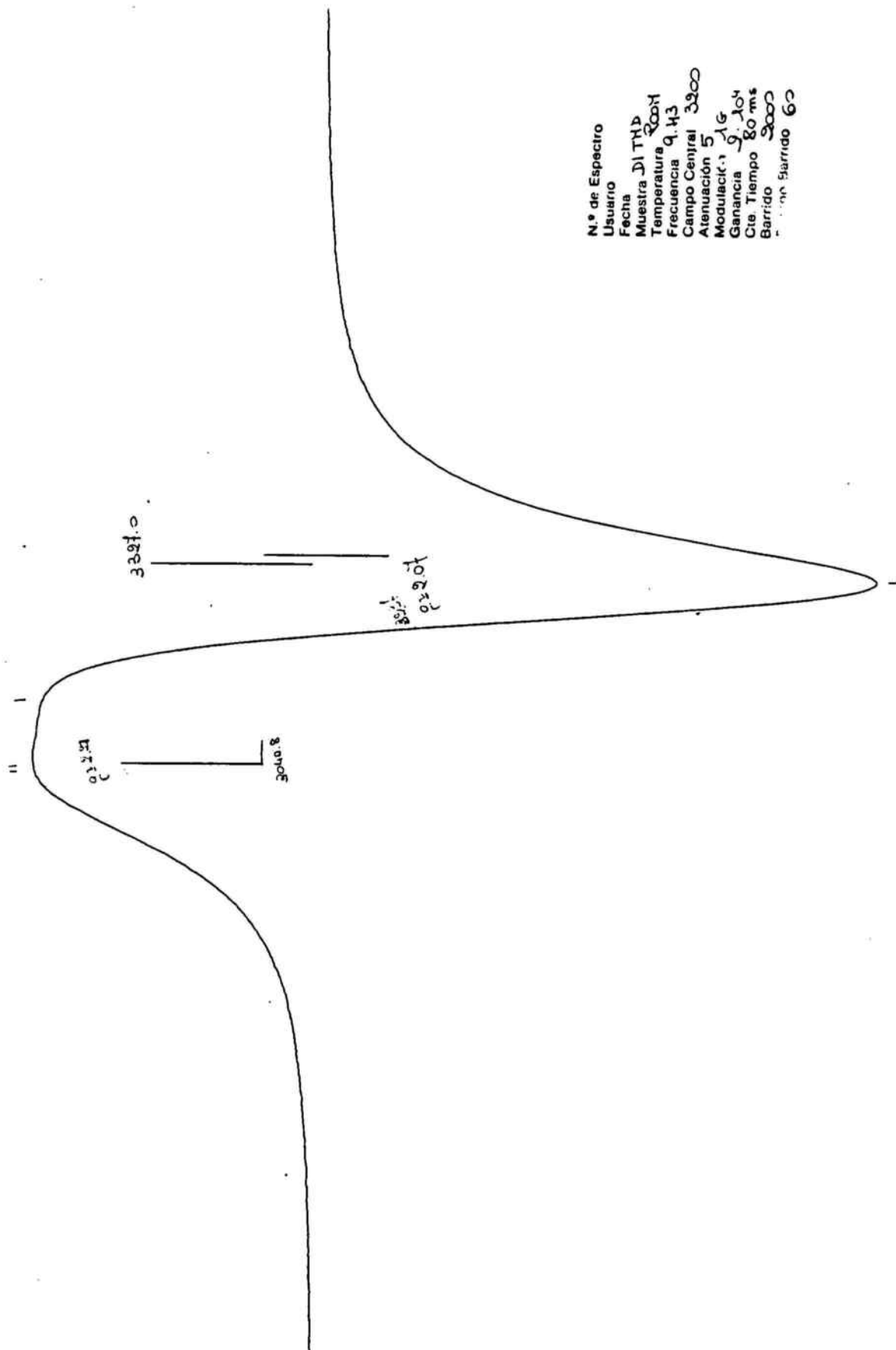
El terme antisimètric, quan el bescanvi és fort, queda inclòs com una contribució al ZFS axial i no es considera a part. Normalment no veurem l'acoblament hiperfí, i amb prou feina l'efecte del tensor **D**.

Es doncs força interessant registrar els espectres a diverses temperatures, a fi d'individualitzar el de cada estat d'spin. Evidentment, en ser l'estat fonamental un singlet en el nostre cas, cal esperar que en baixar la temperatura l'espectre desaparegui.

3.5.1.- Estudi de l'espectre d'EPR de



L'espectre EPR de la pols policristal·lina del producte $\{ [Cu(tn)(H_2O)] [Cu(pba)(H_2O)] \} \cdot 2H_2O$ a temperatura ambient el podem veure en la figura 6.



N.º de Espectro
 Usuario
 Fecha
 Muestra DI THP
 Temperatura Room
 Frecuencia 9.43
 Campo Central 3300
 Atenuación 5
 Modulació 1G
 Ganancia 9.104
 Cic. Tiempo 80 ms
 Barrido 3000
 Escala Barrido 60

FIGURA 6: Espectre d'EPR en sòlid del producte
 $\{ [\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambient.

Consisteix en un senyal no simètric centrat a un valor $g = 2.07$. En el pic esquerra, s'observa una petita inflexió, que assignem a un altre senyal centrat a $g = 2.21$. Ambdós senyals els assignem als valors anisòtrops del tensor g . El més intens, que apareix a camp més alt, l'identifiquem com a g_{\perp} . La inflexió sembla deguda a un senyal menys intens que apareix a camp més baix, i per tant identificable amb la part axial g_{\parallel} del tensor.

En l'espectre enregistrat a 110 K, que podem veure en la figura 7, s'observa a més una transició en camp meitat molt feble a uns 1630 G. En aquest cas cal interpretar-la com una transició prohibida de $\Delta M_S = 2$.

Aquests espectres es corresponen força bé als esperats per a un sistema triplet amb un valor de D molt petit, que es correspon amb la descripció del magnetisme a temperatures properes a l'ambiental. Com era d'esperar, en baixar la temperatura els espectres del dinuclear es fan cada cop més febles en intensitat, fins desaparèixer quan el triplet es despobra i tan sols resta poblat el singlet, que no pot donar transicions EPR. A baixa temperatura tans sols romanen els senyals de les impureses paramagnètiques.

A la bibliografia³⁷ queda palesa la ineficiència dels ponts oxalato (i relacionats) per a transmetre les interaccions anisòtrops de bescanvi. Per tant, el valor de D queda determinat essencialment per la contribució dipolar.

Per a un dinuclear com el present, ón la distància Cu-Cu és de 5,227 Å, es pot esperar que el valor de D no excedeixi de 0.01 cm^{-1} . De fet, els espectres anteriors són reproduïbles amb expressions analítiques³⁸ per un sistema $S = 1$ i uns paràmetres $D = 0.005 \text{ cm}^{-1}$ i $E/D = 0.25$.

3.5.2.- Espectres EPR dels altres dinuclears

El compost amb dien (3) té un EPR molt similar a l'anterior, amb l'excepció que no s'observa en cap moment el senyal en camp meitat. Quant al producte amb bipy (2), llur senyal EPR apareix com una banda simètrica, centrada a $g = 2.095$.

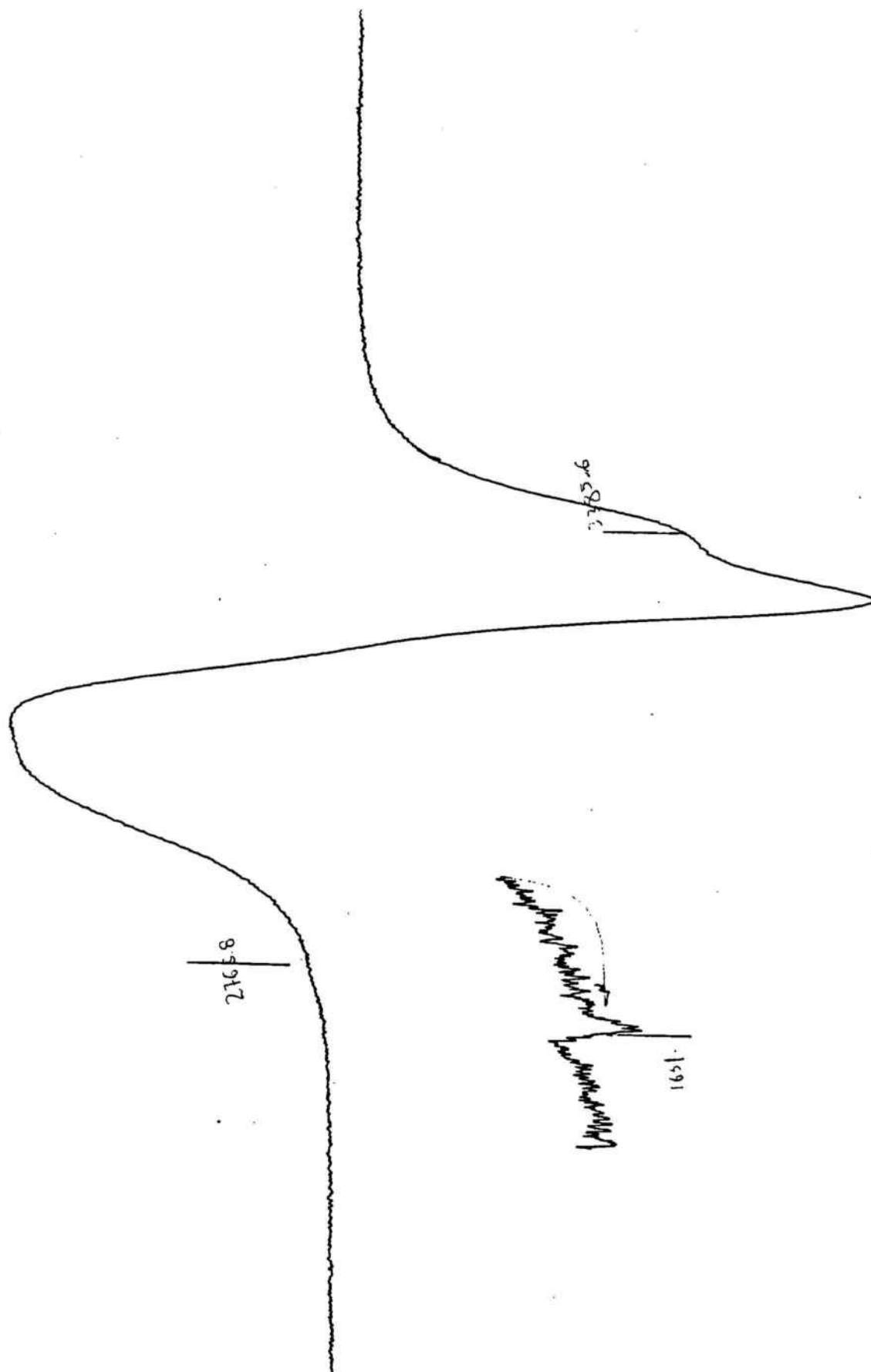


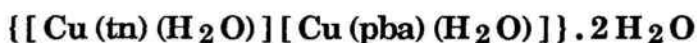
FIGURA 7: Espectre d'EPR en sòlid del producte $[\text{Cu}(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 110 K.

En tots els casos, l'espectre desapareix en baixar la temperatura. A continuació podem veure una taula on agrupem els resultats:

Compost	g_{\perp}	g_{\parallel}
(2)	2.07	2.21
(3)	2.10	

Cal tenir present, que els valors de g que mesurem en aquestes experiències corresponen a l'estat triplet de cada dinuclear i a una temperatura determinada. En canvi, els valors de g deduïts de les mesures magnètiques són una mitjana dels diferents estats d'spin segons llurs poblacions en un molt ampli rang de temperatures. Per tots aquests motius, és molt difícil correlacionar ambdós paràmetres experimentals.

3. 6.- ESTUDI OM (EH) DEL DINUCLEAR

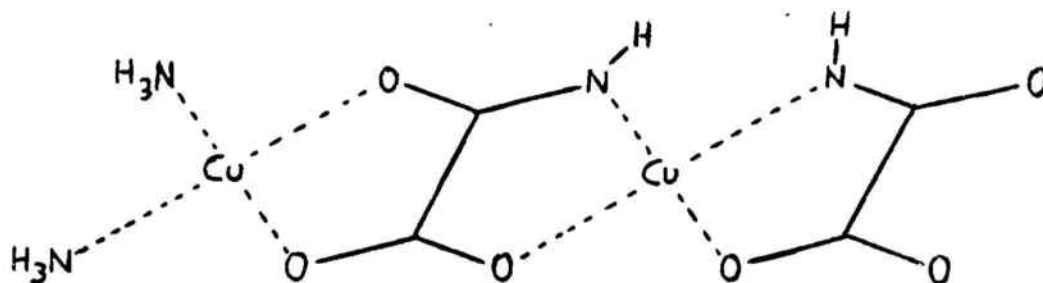


Els estudis de la interacció de bescanvi en base a la teoria Orbital Molecular (OM) en compostos dinuclears de Cu(II) no són gaire abundants. Els més acurats es refereixen a càlculs amb ponts haluro³⁹. Quant a estudis sobre aquests compostos amb ponts tipus oxalato, tots ells es restringeixen a ponts simètrics (oxalato, oxamidato, ditiooxamidato i tetratiooxalato), i als càlculs generals de M. Verdaguer que ja hem ressenyat³².

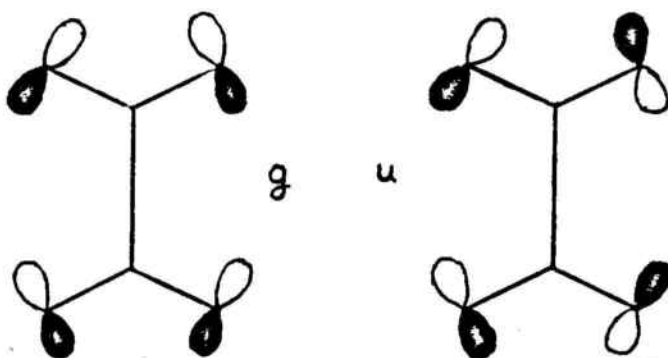
En el nostre cas, el pont oxamato, no s'ha trobat cap publicació que analitzi les interaccions orbitalàries amb un pont asimètric d'aquest tipus.

Hem dut a terme càlculs OM del tipus Extended Hückel (EH)⁴⁰ a fi d'analitzar l'efecte que té l'asimetria del lligand pont sobre l'estructura electrònica del dinuclear. Per a fer més senzill el càlcul, hem modelitzat el complex: el lligand tn s'ha substituït per dues molècules de NH_3 , mentre del

l·ligand $\text{Cu}(\text{pba})^{2-}$ tan sols s'han conservat els dos fragments oxamato ($\text{C}_2\text{O}_3\text{NH}^{2-}$). Les distàncies i angles d'enllaç s'han pres de les dades estructurals del compost. Ens ha quedat doncs el model:



Si recordem les teories del bescanvi, en el cas de ponts simètrics les dues combinacions g i u de les parelles no enllaçants dels àtoms del pont:



tenen la simetria adequada per a interaccionar amb les corresponents combinacions g i u dels orbitals magnetògens $d_{x^2-y^2}$ dels ions coure(II). La diferència d'energia entre les combinacions del pont fa que hi hagi una interacció més forta d'una d'elles amb els orbitals d, fet que resulta en un gap energètic en els OM resultants: les combinacions antienllaçants metall·ligand HOMO i LUMO.

Quan el pont és asimètric, aquesta descripció qualitativa experimenta importants modificacions. Ara, les combinacions de parelles solitàries que

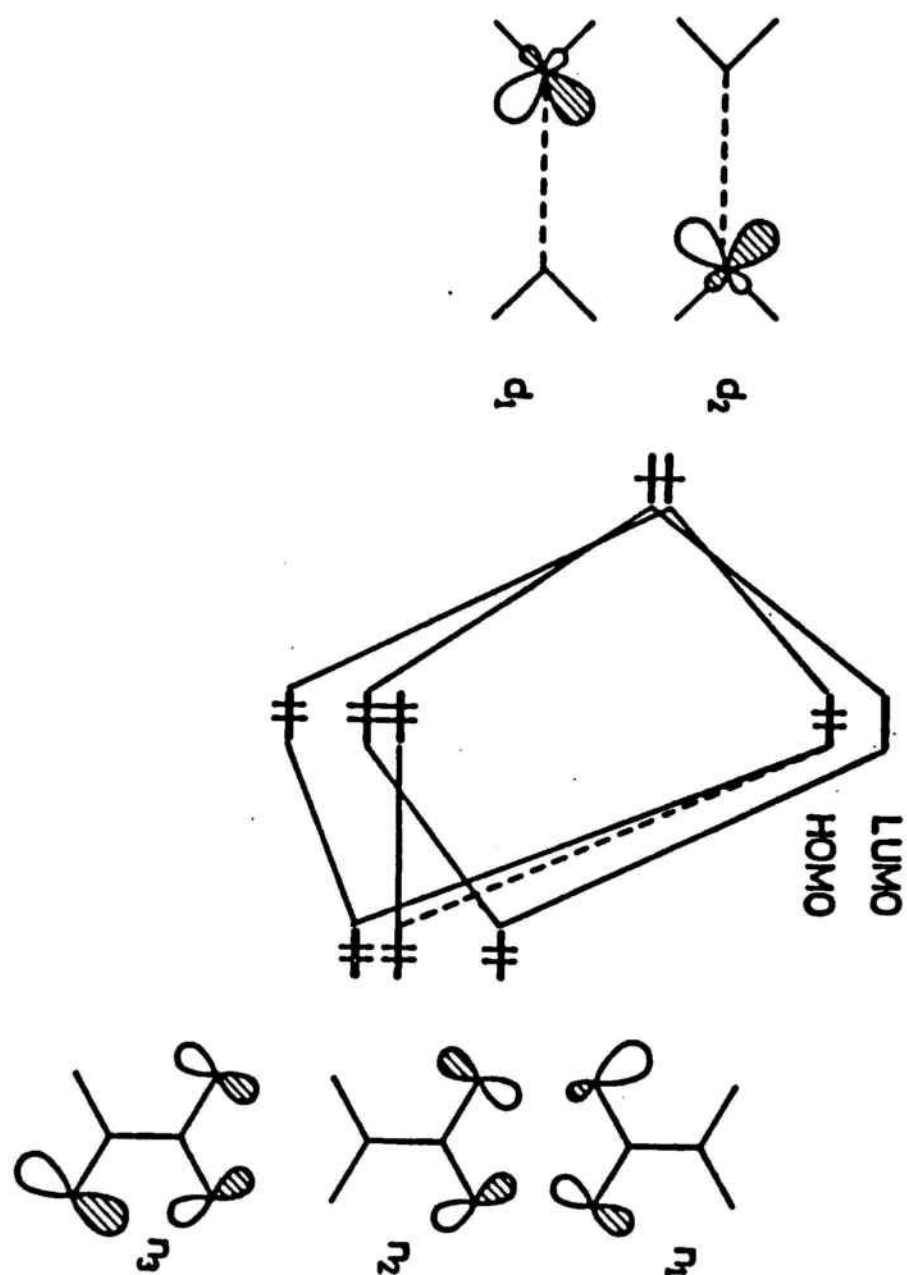


FIGURA 8: Diagrama d'OM del dinuclear modelitzat
 $[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})_2]]$

poden interaccionar amb els metalls són les tres que presentem en la figura 8 com n_1 , n_2 i n_3 .

L'OM n_3 té una contribució de l'àtom de nitrogen gairebé negligible i la majoria de llur densitat electrònica (50 %) es troba sobre l'àtom d'oxigen oposat. Aquesta distribució preferent de la densitat electrònica sobre el costat dret del pont és deguda a efectes d'electronegativitat, i fa que interaccioni de forma preferent amb el Cu2. En canvi, l'OM n_1 té la seva densitat essencialment localitzada sobre l'àtom de nitrogen (78 %) el qual és hibridat cap al Cu1.

Les interaccions entre els OM de les parelles solitàries de l'oxamato i els OM adequats dels fragments CuL_2 (d_1 i d_2) es poden veure tanmateix en el diagrama central de la figura 8.

El fet que les energies dels orbitals n_1 i $d_{x^2-y^2}$ del Cu1 siguin més properes que en el cas Cu2 - n_3 fa que la interacció entre els primers sigui més forta, amb la qual cosa la combinació antienllaçant d'aquests forma el LUMO.

D'altra banda, l'HOMO és format essencialment per l'orbital $d_{x^2-y^2}$ del Cu2 amb contribucions antienllaçants de n_3 (6 %) i n_2 (4 %). La mescla d'aquests dos orbitals del pont oxamato té com a resultat que la major part de la densitat electrònica quedi localitzada en la part dreta del pont.

L'asimetria del pont oxamato fa que tant HOMO com LUMO estiguin majoritàriament localitzats als voltants de Cu2 i Cu1 respectivament, com es pot veure en les figures 9 i 10. Aquest fet té repercussions en la distribució de densitat electrònica dels estats singlet i triplet.

El triplet es pot descriure com un estat amb un electró desaparellat a l'HOMO i l'altre al LUMO, separats per un gap de 0.5 eV. Això produeix una mescla més o menys equilibrada de les distribucions de càrrega d'ambdós orbitals que resulta en una densitat electrònica gairebé igual a ambdós àtoms de Cu.

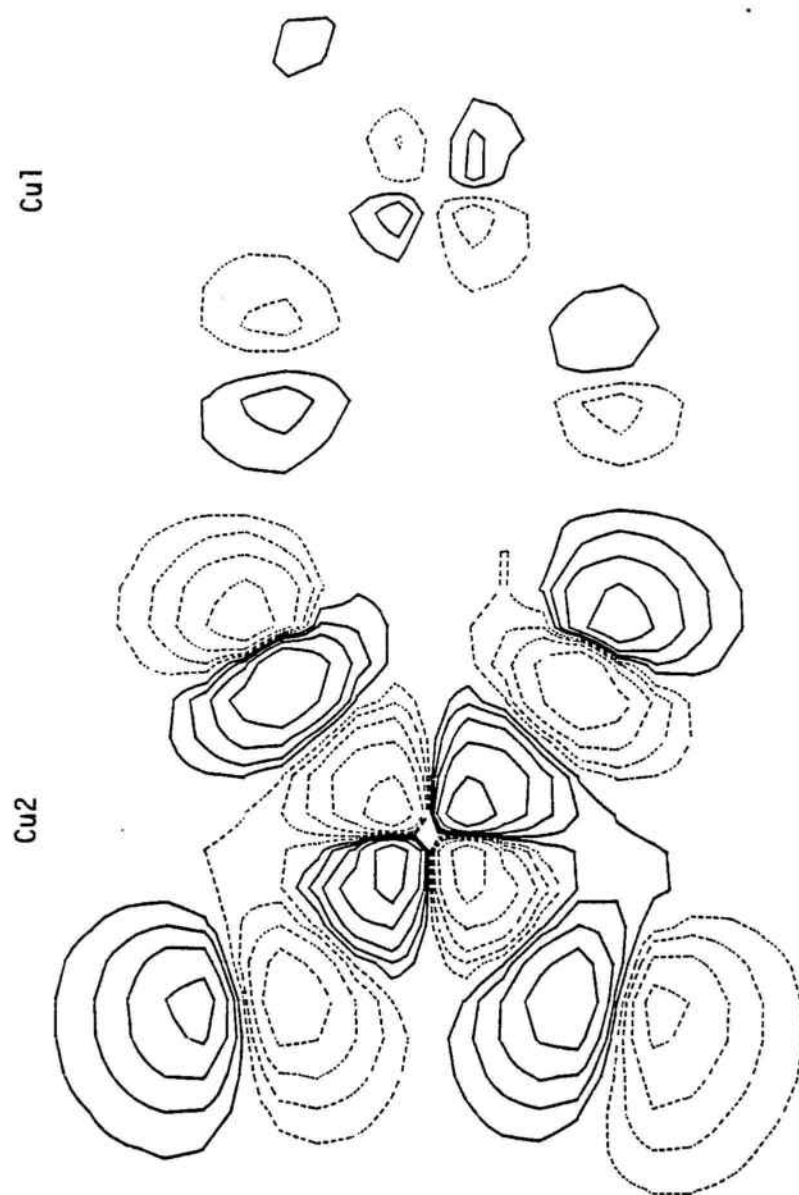


FIGURA 9: Contorns de densitat electrònica de l'HOMO de
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})_2]$

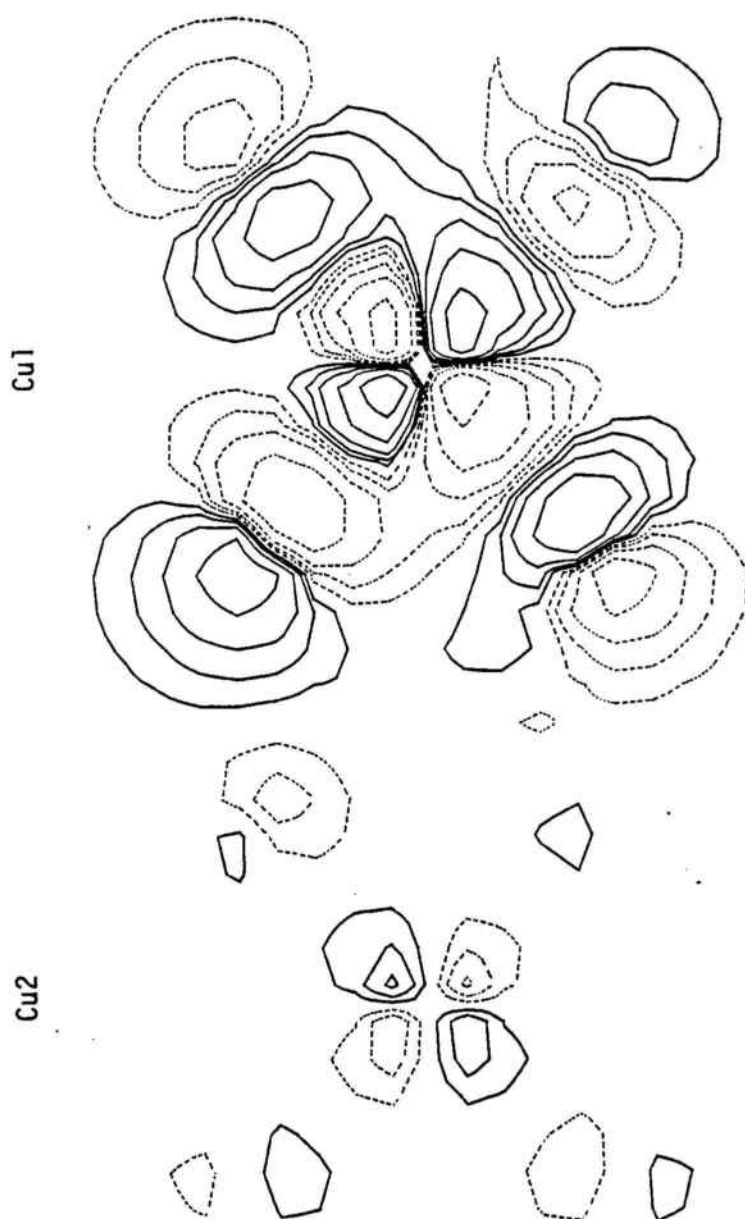


FIGURA 10: Contorns de densitat electrònica del LUMO de
 $\{[Cu(NH_3)_2][Cu(C_2O_3NH)_2]\}$

En canvi, en el singlet, la contribució majoritària és la de l'HOMO, car els dos electrons estarien aparellats en ell. Aquest fet proporciona una distribució fortament asimètrica de càrrega en els dos àtoms de coure: segons els càlculs, el Cu_2 té en l'estat singlet una densitat de càrrega electrònica gairebé una unitat superior a la del Cu_1 .

Es d'esperar que càlculs amb mètodes més acurats que tinguin en compte les correlacions electròniques, suavitzin aquests resultats, però el fet qualitatiu seguirà existint. D'aquesta diferència, es pot preveure que les distribucions de càrrega variïn amb la temperatura per la variació estadística de les poblacions d'ambdós estats. Això provocaria que en baixar la temperatura algunes propietats com el moment dipolar i les distàncies d'enllaç metall-lligands equatorials poguessin variar amb la distribució de densitats.

CAPITOL IV

ESTUDI DE LES RELACIONS
MAGNETOESTRUCTURALS EN
TRINUCLEARS [Cu(II)Cu(II)Cu(II)]

4. 1. - TRINUCLEARS DE COURE (II) AMB PONT TIPUS OXALATO

A l'igual que amb els dinuclears, existeix una extensa bibliografia sobre els compostos trinuclears d'esquelet [Cu(II)Cu(II)Cu(II)]. La major part es centra en compostos obtinguts amb ponts tipus haluro, oxo i hidroxò, les propietats dels quals han estat exhaustivament estudiades. Fins i tot s'han investigat llurs propietats *in situ* dins enzims⁴¹ o com a entitats que formen part d'una supraxarxa iònica⁴².

Pel que fa referència a ponts extensos, el número de publicacions és molt menor. Quan es busquen referències sobre trinuclears de coure(II) amb ponts tipus oxalato, tan sols s'han pogut trobar en la bibliografia dos compostos que compleixin aquests requisits i tinguin l'estructura caracteritzada: el catió $[Cu_3 [C_2S_2 (NCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2OH)_2]_2]^{2+}$, cristal·litzat en forma de sals perclorat (estructura resolta) i nitrat (sense estructura)^{43a} i el compost $[Cu_3(oxpn)_2] (ClO_4)_2$ ^{43b,44} amb ponts oxamidato. En el primer producte, els àtoms de coure es troben units per ponts ditiooxamidato els quals formen part d'un lligand quelat que coordina els coures extrems, i deixa els dos àtoms de sofre lliures per a coordinar amb el coure central (recordem que als dinuclears amb aquest tipus de pont cada coure coordinava per un sofre i un nitrogen i tenia una J de l'ordre de $- 520 \text{ cm}^{-1}$)^{27c}. En el segon, un lligand oxpn coordina cada coure terminal, deixant els dos oxígens del pont oxamidato lliures per a coordinar un tercer coure que es situa al centre del trinuclear.

Davant aquests fets, hem vist que el camp dels compostos trinuclears de coure(II) amb ponts extensos tipus oxalato era obert a prosseguir la investigació que ja s'havia iniciat amb els dinuclears. Aquesta ha estat una de les motivacions per a dur endavant aquesta Tesi, que pretén aprofundir en l'estudi de les interaccions magnètiques d'aquests sistemes.

4.2. - SINTESIS I ANALISIS ELEMENTALS DELS TRINUCLEARS [Cu Cu Cu]

Com en el cas del dinuclear descrit en el capítol anterior, l'estratègia de síntesi seguida serà la formació primer de dos fragments terminals Cu-amina en solució, als quals s'afegirà el lligand bisbidentat [Cu(pba)]²⁻ a fi i efecte de formar el catió trinuclear en solució. Aquest s'aïlla bé per precipitació amb diversos anions, bé per cristal·lització amb els anions que ja eren en solució.

4.2.1.- Síntesi de {[Cu (tmen)]₂ [Cu (pba)]} (ClO₄)₂

Es parteix d'una dissolució de 0.37 g (1 mmol) de perclorat de coure(II) hexahidratat en 10 mL d'aigua a la qual s'afegeixen gota a gota 0.116 g (1 mmol) de *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina (abreujada tmen). Un cop la mescla és ben agitada, s'hi afegeix de forma lenta una solució calenta de 0.22 g (0.5 mmol) de Na₂[Cu(pba)] hexahidratat en 10 mL d'aigua. S'agita i es deixa reposar fins que es formen cristalls verd fosc del producte. Ocasionalment cal rotavaporar. Es pot recrystal·litzar en aigua o acetonitril.

4.2.2.- Síntesi de {[Cu (bapa)]₂ [Cu (pba) (H₂O)]} (PF₆)₂

Es prepara una solució de 0.38 g (1 mmol) de trifluorometansulfonat de coure(II) en 10 mL d'aigua, a la qual s'afegeixen lentament 0.131 g (1 mmol) de bis(3-aminopropil)amina (abreujada bapa). Quan la mescla ha assolit un color blau característic, s'hi afegeix una solució calenta de 0.22 g (0.5 mmol) de Na₂[Cu(pba)] hexahidratat en 10 mL d'aigua. S'agita fins que la solució es torna verd intens i tot seguit s'hi afegeix amb agitació un lleuger excés (0.25 g - 1.36 mmol) de K [PF₆] a fi de precipitar el catió, fet que succeeix a la poca estona. Si la dilució és major, s'arriben a formar cristalls.

4.2.3.- Síntesi de $\{[Cu(pmdien)]_2[Cu(pba)]\}[B(C_6H_5)_4]_2 \cdot CH_3CN$

Es parteix d'una solució de 0.38 g (1 mmol) de trifluorometanosulfonat de coure(II) en 15 mL d'aigua, a la qual s'afegeixen lentament 0.173 g (1 mmol) de *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamina (abreujada *pmdien*). Quan la complexació ja és feta, afegim 15 mL d'una solució aquosa calenta que conté 0.22 g (0.5 mmol) de $Na_2[Cu(pba)]$ hexahidratat. Es deixa en agitació una estona i s'hi afegeixen 20 mL d'una solució aquosa de 0.342 g (1 mmol) de tetrafenilborat de sodi. Es forma immediatament un precipitat verd clar de la sal, el qual es filtra, es renta amb grans quantitats d'aigua i s'asseca sobre pentòxid de fòsfor.

Per a purificar i recristal·litzar el producte, es dissol en acetonitril, es filtra amb paper i es deixa evaporar lentament. Al cap d'uns dies s'obtenen els cristalls desitjats.

4.2.4.- Síntesi de $\{[Cu(ettmdien)]_2[Cu(pba)]\}(ClO_4)_2 \cdot H_2O$

Es parteix de 10 mL d'una dissolució de 0.37 g (1 mmol) de perclorat de coure(II) hexahidratat a la qual s'afegeixen gota a gota 0.187 g (1 mmol) de *N'*-etil-*N,N,N'',N''*-tetrametildietilentriamina (abreujada *ettmdien*). Un cop la mescla està ben agitada, hi afegim de forma lenta 10 mL d'una solució aquosa calenta de 0.22 g (0.5 mmol) de $Na_2[Cu(pba)]$ hexahidrat. S'agita i es deixa reposar fins que es formen cristalls de color verd fosc, característics del producte. De vegades cal recristal·litzar altre cop en aigua.

4.2.5.- Síntesi de $\{[Cu(petdien)]_2[Cu(pba)]\}[B(C_6H_5)_4]_2$

i de $\{[Cu(petdien)]_2[Cu(pba)]\}(S_2O_6) \cdot 6H_2O$

En ambdós casos es parteix d'una solució de 0.38 g (1 mmol) de trifluorometanosulfonat de coure(II) en 10 mL d'aigua, a la qual afegim de forma lenta 0.243 g (1 mmol) de *N,N,N',N'',N''*-pentaetildietilentriamina (abreujada *petdien*). Quan la mescla és homogènia, s'hi afegeix una solució

calenta de 0.22 g (0.5 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})]$ hexahidratat en 10 mL d'aigua. S'agita fins que la solució es torna verd intens.

El següent pas consisteix en afegir l'anió. Per al primer producte, s'afegeix una solució de 0.342 g (1 mmol) de $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ en 20 mL d'aigua. Això fa precipitar el trinuclear, el qual es renta, s'asseca i es recristal·litza en acetonitril.

Pel segon, s'afegeix un lleuger excés (0.15 g - 0.62 mmol) de ditionat de sodi dihidratat i es deixa en repòs, de forma que al dia següent han aparegut els cristalls del producte.

4.2.6.- Anàlisis elementals dels trinuclears

Les anàlisis dels trinuclears $[\text{CuCuCu}]$ preparats segons les síntesis anteriors es poden veure en la taula I.

4.3.- DESCRIPCIÓ DE LES ESTRUCTURES DELS TRINUCLEARS

$[\text{Cu Cu Cu}]$

4.3.1.- Estructura de $\{[\text{Cu}(\text{tmen})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$

El producte cristal·litza al sistema ortorròmbic, grup $\text{Pn}2_1\text{a}$. Les dades estructurals es poden veure en l'apèndix B. Els paràmetres de cel·la elemental són $a = 26.622$, $b = 14.124$ i $c = 8.343 \text{ \AA}$. Aquesta conté quatre cations trinuclears $[\text{CuCuCu}]^{2+}$ i vuit anions perclorat. D'aquests darrers, n'hi ha de dos tipus: quatre d'ells omplen buits a l'empaquetament de la xarxa, i tenen dos de llurs oxígens desordenats.

L'altra meitat, actua com a pont entre parelles d'entitals trinuclears. Llurs oxígens, actuen com a cinquena posició de coordinació dels ions $\text{Cu}(\text{II})$ terminals, de forma que es produeixen unitats dimoleculares Cu enllaçades per dos ponts que fan el perclorat $\text{Cl}(1)$. Tot això ho podem veure en la figura 11.

	C	H	N	Cl	Cu	S
[Cu ₃] tmen	Calc.	4.58	10.05	8.48	22.80	-
	Trob.	27.2	10.0	8.1	22.6	-
[Cu ₃] bapa	Calc.	3.74	11.56	6.39	19.67	-
	Trob.	23.4	11.4	6.5	19.5	-
[Cu ₃] pmdien	Cal.	6.67	8.06	-	13.72	-
	Trob.	62.9	8.1	-	13.6	-
[Cu ₃] ettdien	Calc.	5.76	11.87	7.51	20.19	-
	Trob.	29.2	11.7	7.6	19.9	-
[Cu ₃] petdien BPh ₄	Calc	7.38	7.32	-	12.46	-
	Trob.	65.1	7.2	-	12.3	-
[Cu ₃] petdien S ₂ O ₆	Calc	7.30	9.66	-	16.44	5.53
	Trob.	36.4	9.6	-	16.3	5.2

TAULA I

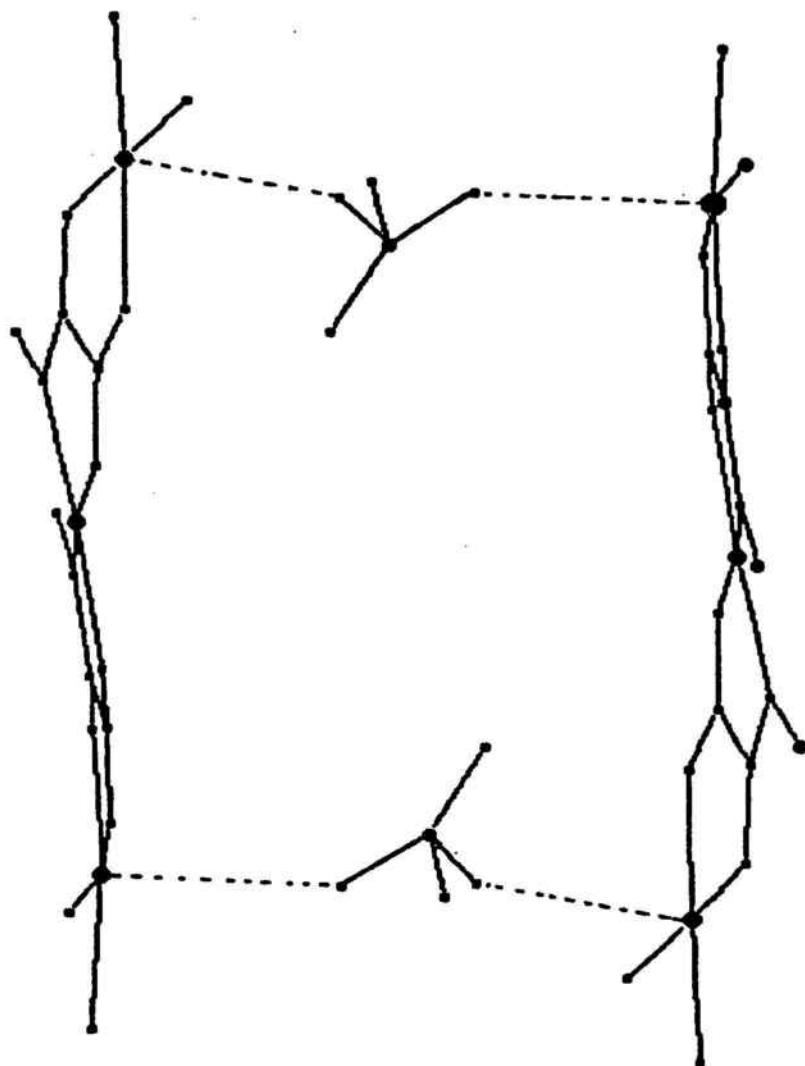


FIGURA 11: Disposició en "sandwich" amb ponts perclorato
dels cations trinuclears en l'estructura de
 $[[\text{Cu}(\text{tmen})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]](\text{ClO}_4)_2$

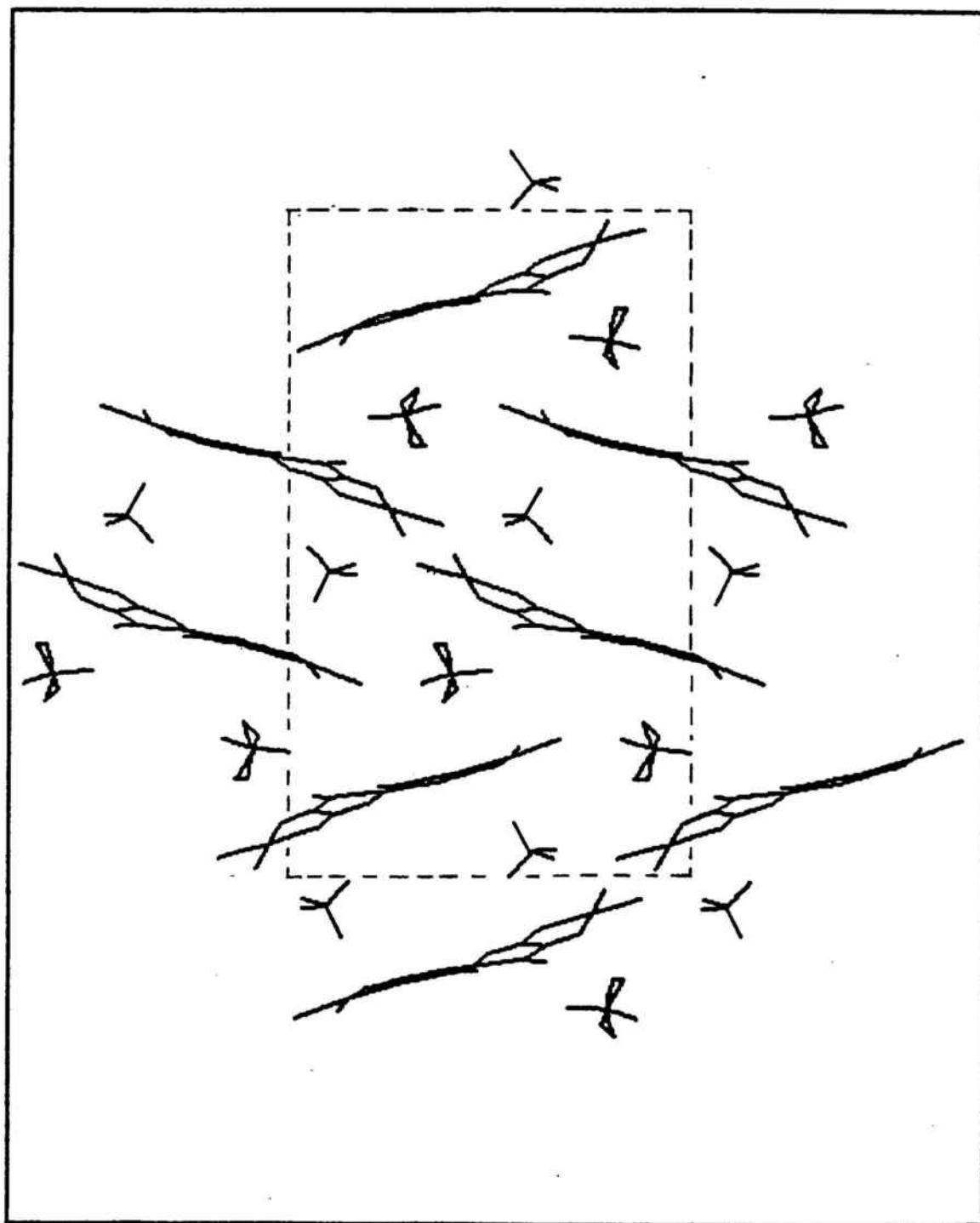


FIGURA 12: Visió de l'entorn de la cel.la cristal·logràfica
del trinuclear $\{ [\text{Cu}(\text{tmen})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$

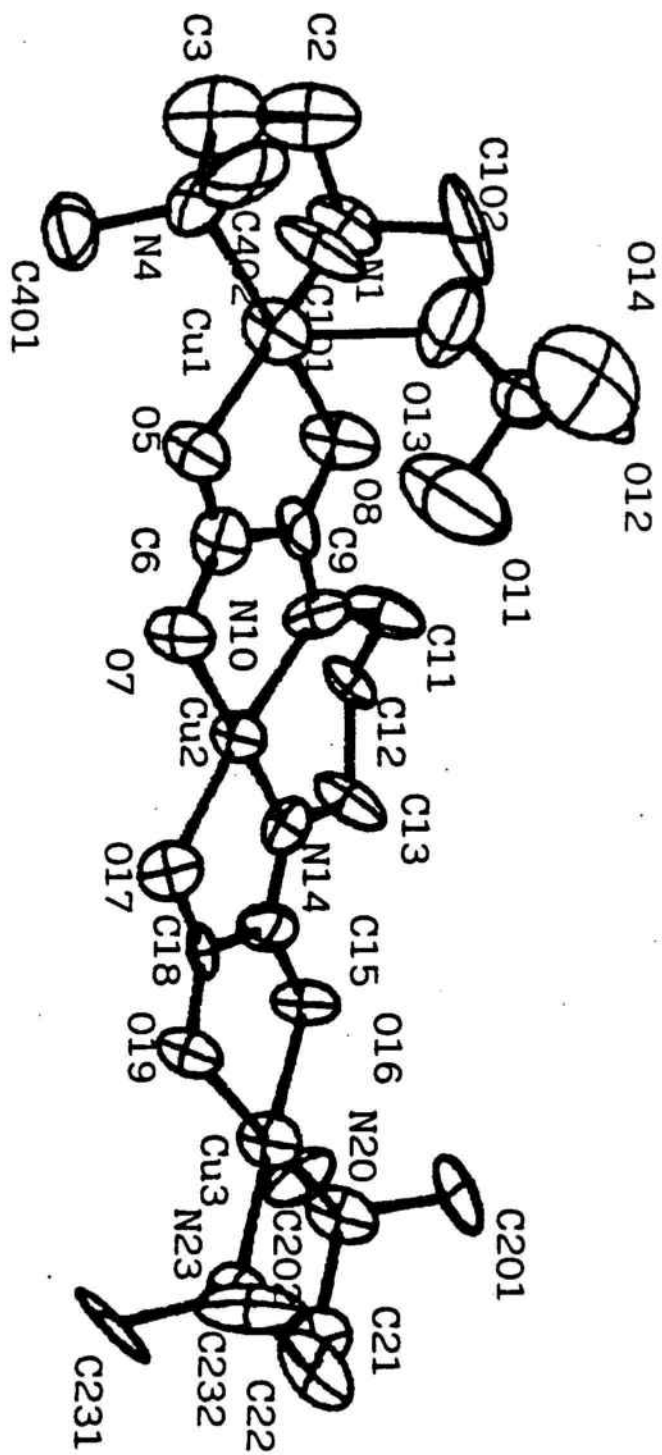


FIGURA 13: Estructura del catió trinuclear del producte $\{ [\text{Cu}(\text{tmen})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$ amb un dels ions perclorat pont

Alhora, el coure central queda impedit per a poder assolir una cinquena coordinació amb cap altre àtom. Ens queden formats una mena de "sandwich" de trinuclears, que prenen dues orientacions a l'espai, com es veu en la figura 12. Tots aquests fets poden tenir gran importància cara al comportament magnètic, car els anions poden actuar com a transmissors d'un superintercanvi intermolecular entre trinuclears.

L'estructura de les entitats trinuclears [CuCuCu] la podem veure en la figura 13. Observem que l'àtom de coure central Cu(2) és en un entorn de coordinació plano-quadrat, amb una forta distorsió tetraèdrica (angle de torsió entre els grups oxamato 6.57- 6.75°, angle diedre entre els dos plans Cu(oxm) 7.07°), possiblement deguda a l'efecte Jahn-Teller de segon ordre que ja comentarem més endavant.

Quant als àtoms de coure terminals, no són equivalents. Es troben en entorns de coordinació 4+1, amb unes distàncies de prop de 2 Å entre el Cu i els lligands més propers, i a uns 2.7 Å de l'oxigen del perclorat. La coordinació es podria representar com una piràmide de base quadrada amb el coure un xic per sobre del pla basal, i una petita distorsió tetraèdrica amb una torsió de 6°.

Els grups oxamato del lligand central [Cu(pba)]²⁻ també queden afectats per les distorsions tetraèdriques, fet palès en un angle de torsió entre els àtoms coordinadors a una i altra banda de l'enllaç C-C que oscil·la entre 0.8 i 2.5°.

Finalment, cal esmentar que les distàncies entre àtoms de coure terminals i central són de 5.12 - 5.16 Å, mentre que entre els dos coures terminals val 10.246 Å, menor que la suma de les anteriors. Això és degut al fet que els cations metàl·lics formen un angle de 169.73°.

4.3.2.- Estructura de $[[\text{Cu}(\text{bapa})]_2[\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})]](\text{PF}_6)_2$

Aquest trinuclear cristal·litza en el sistema ortorròmbic, grup Pbcu, amb uns paràmetres de cel·la $a = 38.797$, $b = 16.938$ i $c = 11.139$ Å. Les dades

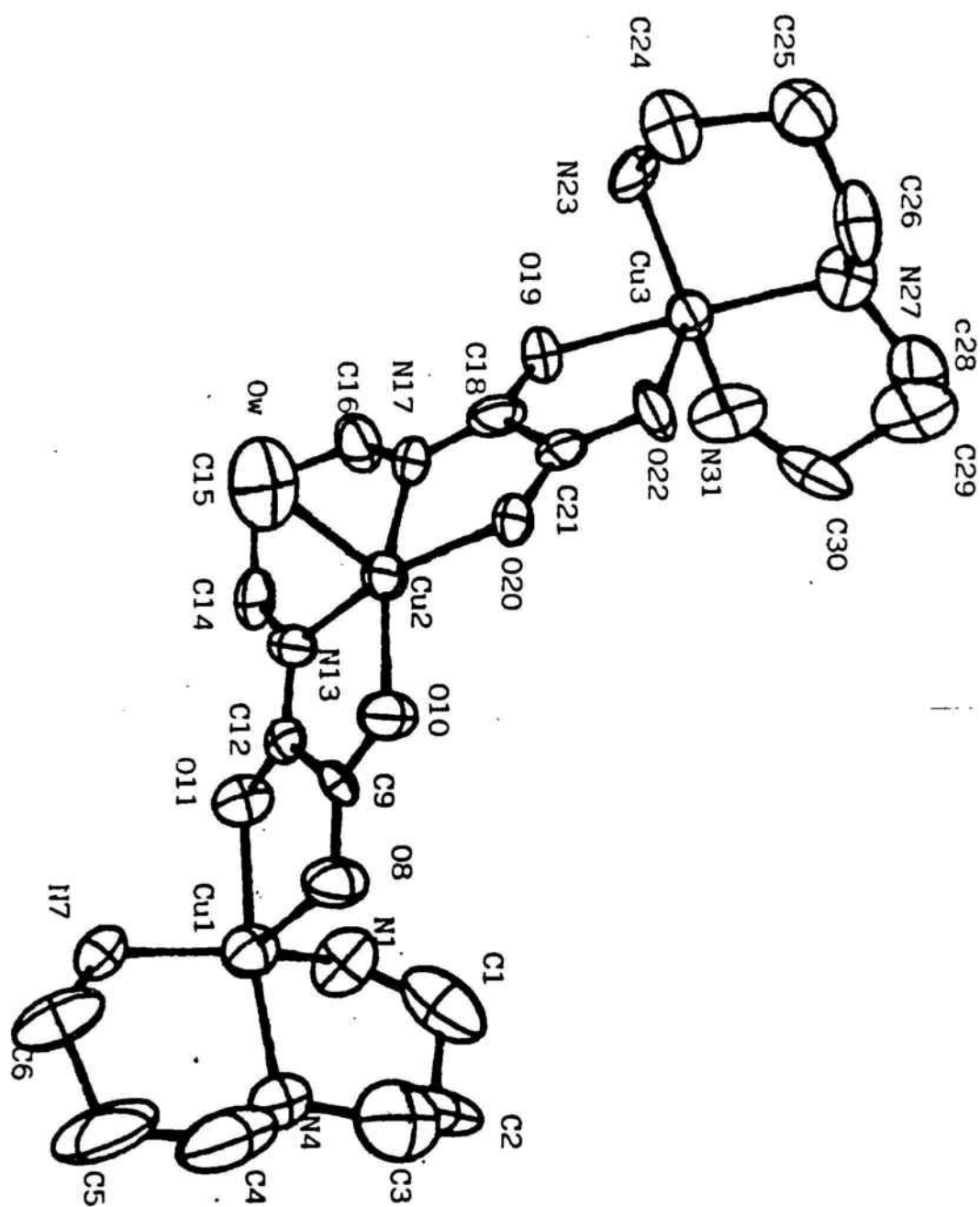


FIGURA 14: Estructura del catió trinuclear del producte
 $\{ [\text{Cu}(\text{bapa})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} (\text{PF}_6)_2$

estructurals es recullen en l'apèndix C. Cada cel.la conté vuit unitats trinuclears amb els setze anions que les acompanyen, sense interaccions anió-catió importants.

Si passem directament a l'estudi del catió trinuclear, representat en la figura 14, ens trobem que llurs principals característiques estructurals venen determinades per la cinquena coordinació que assoleix el catió Cu(II) central. Efectivament, a més dels quatre àtoms coordinadors del lligand pba, apareix una molècula d'aigua a 2.438 Å per sobre del pla anterior, la qual força una coordinació 4+1 i per tant una geometria sbp. Degut a aquest fet la distorsió tetraèdrica del Cu(II) central és pràcticament inexistent (angle de torsió 1.16 - 1.2°). Així mateix, els angles de torsió a ambdues bandes dels grups oxamato són ben reduïts (entre 0.6 i 0.9°).

Quant als àtoms de coure terminals, altre cop tornen a ser no equivalents. Ambdós es podrien veure com a piràmides de base quadrada, car hi ha quatre distàncies Cu-lligand semblants (1.998 - 2.057 Å) i una cinquena notablement més llarga (2.200 i 2.203 Å) la qual involucra els oxígens O8 i O22 dels grups oxamato. El Cu1 té unes distàncies metall-lligand basal en general més curtes que les corresponents del Cu3, mentre que llurs angles posició apical-posició basal són més oberts (a excepció del O8-Cu1-N4). El fet que les posicions apicals de les piràmides de coordinació estiguin dirigides cap el mateix costat del catió trinuclear (en els compostos dinuclears equivalents l'usual és que mirin a costats diferents^{29a}) ens fa pensar en un pseudo-pla de simetria definit per Cu2-Ow-C15, que ens pot ajudar a simplificar els càlculs orbital molecular i a explicar de forma més simple les propietats magnètiques.

Es important observar que els angles entre els oxígens apicals, els àtoms de coure terminals i els nitrògens de la bapa que queden por sobre i per sota del pla principal del trinuclear, són considerablement majors de 90° (entre 95 i 109.8°). Aquest fet indica clarament una certa distorsió de la geometria de piràmide de base quadrada (que tindria l'eix local z en la direcció Cu1-O8) vers

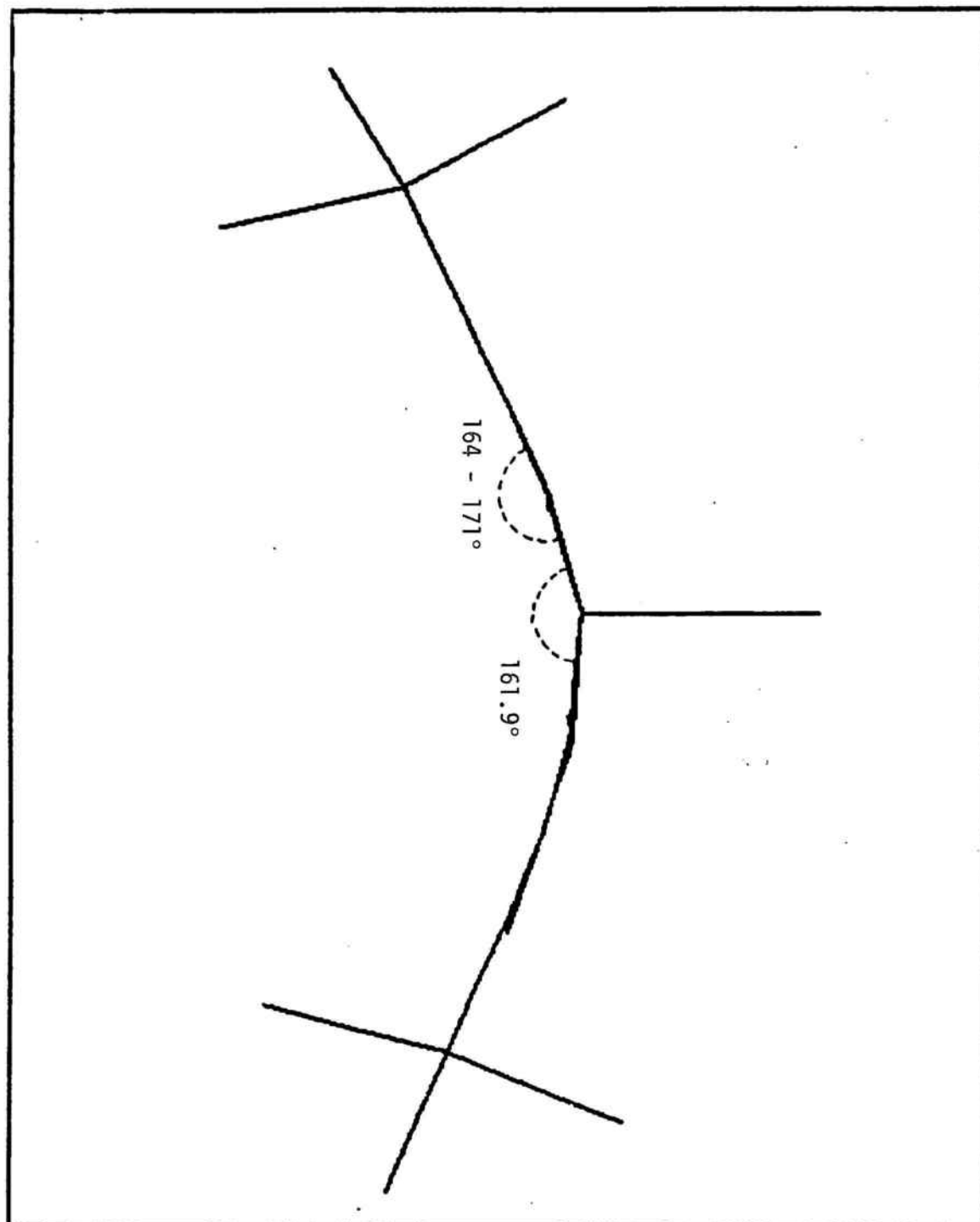


FIGURA 15: Visió de perfil del catió trinuclear del producte
 $\{ [\text{Cu}(\text{bapa})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})] \} (\text{PF}_6)_2$

una geometria bipiràmide trigonal amb eix local z O11-Cu1-N4. Aquesta distorsió és fonamental per a l'estudi de llur influència en l'acoblament magnètic, de forma similar al que s'havia fet als dinuclears mixtes.

El fet que el Cu(II) central tingui una acusada geometria sbp produeix que entre els tres àtoms de Cu es formi un angle força tancat de 144.41° . Si comparem aquest angle amb el format entre l'àtom de coure central i els àtoms coordinadors dels dos grups oxamato (161.91°), observem clarament que l'angle general que forma l'estructura es tanca a mida que ens acostem als extrems. Això és degut a que el conjunt gairebé pla coure terminal-grup oxamato forma un angle de $170.6 - 164.2^\circ$ amb el pla determinat pel coure central i els àtoms coordinadors del mateix grup: ho podem veure en la figura 15.

Un altre tret que cal no perdre de vista és el fet que l'angle O8-Cu1-O11, així com el seu equivalent del Cu3, es mouen entre 80° i 81° , lluny dels 90° teòrics que correspondrien a aquesta geometria. Aquest fet queda explicat si pensem en la necessitat de tancar els anells quelats de cinc baules que es formen entre els grups oxamato i els coures terminals. En canvi, els angles que formen O8-Cu1-N4 (i llur equivalent a l'altre extrem) ja assoleixen valors entre 90° i 95° (el coure es troba per sobre de la base de la piràmide) molt més correctes per a la geometria de coordinació.

4.3.3.- Estructura de $[[\text{Cu}(\text{pmdien})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

El producte es presenta en cristalls del sistema monoclínic, amb unes dimensions de cel.la $a = 12.127$, $b = 35.447$ i $c = 17.112 \text{ \AA}$ i angle $\beta = 95.72^\circ$. Les dades cristal·logràfiques són a l'apèndix D. En cadascuna de les cel.lles hi tenim 4 unitats moleculars. La molècula d'acetonitril no queda ben definida en la resolució de l'estructura, i s'ha pensat en ella en justificació de tres màxims alineats observats en el mapa de densitats electròniques i al fet que els cristalls es van obtenir en aquest dissolvent. El refinament isòtrop sembla confirmar



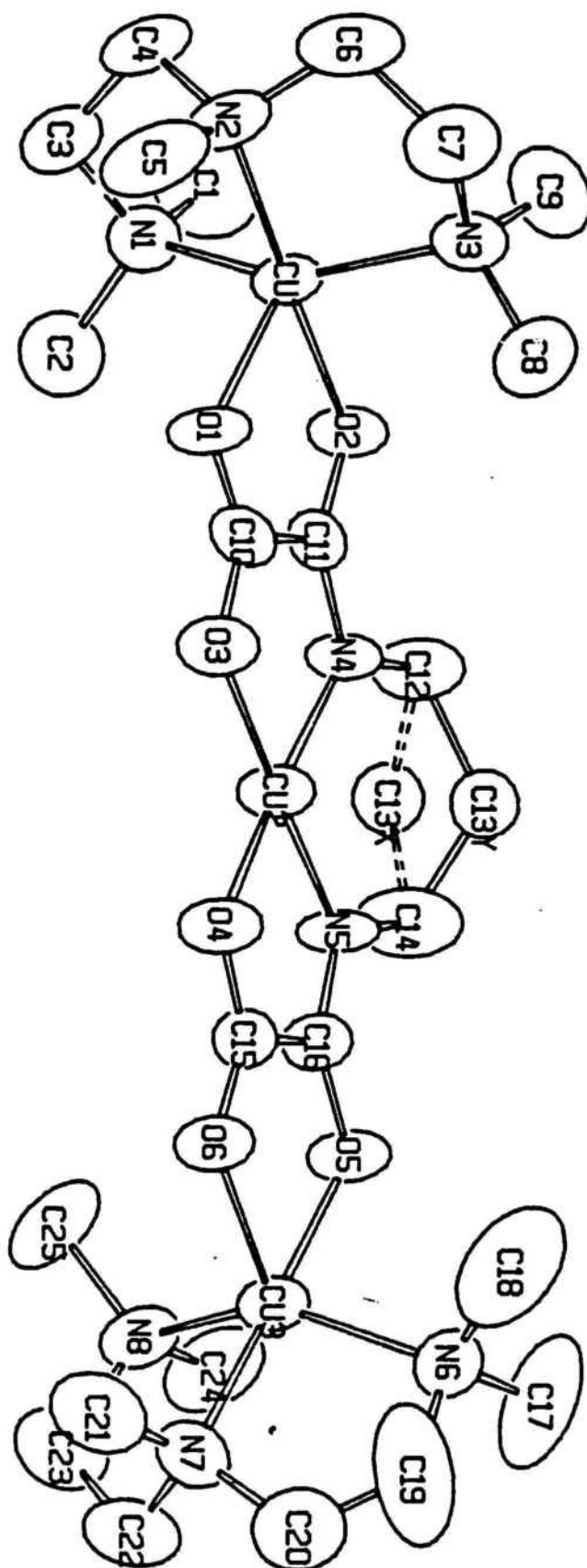


FIGURA 16: Estructura del catió trinuclear del producte
 $\{ [\text{Cu}(\text{pmdien})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

aquesta pressumpció. Cal indicar aquí que la mostra portada a analitzar era recristal·litzada en acetona, i per tant no contenia acetonitril.

L'estructura presenta cations trinuclears ben separats dels anions. Els podem observar en la figura 16 juntament amb l'esquema de numeració emprat.

L'àtom de coure central Cu2 es troba en un entorn aproximadament plano-quadrat, 0.045 Å per sobre del pla mitjà dels àtoms coordinadors. La distorsió tetraèdrica d'aquesta coordinació és mínima, car l'angle de torsió que es forma a ambdues bandes del coure central val 2.25 - 2.30° (l'angle diedre entre els plans Cu2,O3,N4 i Cu2,O4,N5 és de 1.4°).

Ambdós àtoms de coure terminals tenen coordinacions similars, intermèdies entre la sbp i tbp. Com en el cas del trinuclear amb bapa, podem considerar el Cu1 amb geometria sbp, on els lligands equatorials són N1, N2, N3 i O2. Aquests es desvien entre 0.23 i 0.26 Å del pla mitjà, mentre que l'àtom de coure ho fa 0.28 Å cap el lligand axial O1, el qual es troba a una distància de 2.180 Å del metall (2.185 Å pel cas equivalent del Cu3), en contraposició a les distàncies entre 1.968 (més curta per l'oxigen equatorial que tanca la baula) i 2.037 Å metall-lligands equatorials. Aquesta descripció també és vàlida pel Cu3, amb desviacions de l'ordre de 0.27-0.31 Å del pla equatorial mitjà dels lligands N6, N7, N8 i O5, amb un desplaçament de 0.31 Å vers el lligand axial O6. D'altra banda, si considerem una descripció tbp, els lligands axials són O2 i N2 pel Cu1 i N7 i O5 pel Cu3.

Per a comparar amb el trinuclear anterior, cal esmentar que els angles que formen els eixos O1-Cu1 i O6-Cu3 amb els formats pels àtoms metàl·lics i els lligands equatorials són: 81.8 i 81.1° amb l'altre oxigen de l'oxamato, 100.2 i 100.3° amb els nitrògens coplanars al catió, 104.2 i 102.9° pels nitrògens N3 i N6, i 106.4 i 112.0° pels nitrògens inferiors N1 i N8. En resum, s'observa que des del punt de vista de la geometria tbp, els angles entre els lligands equatorials són els majors de tots.

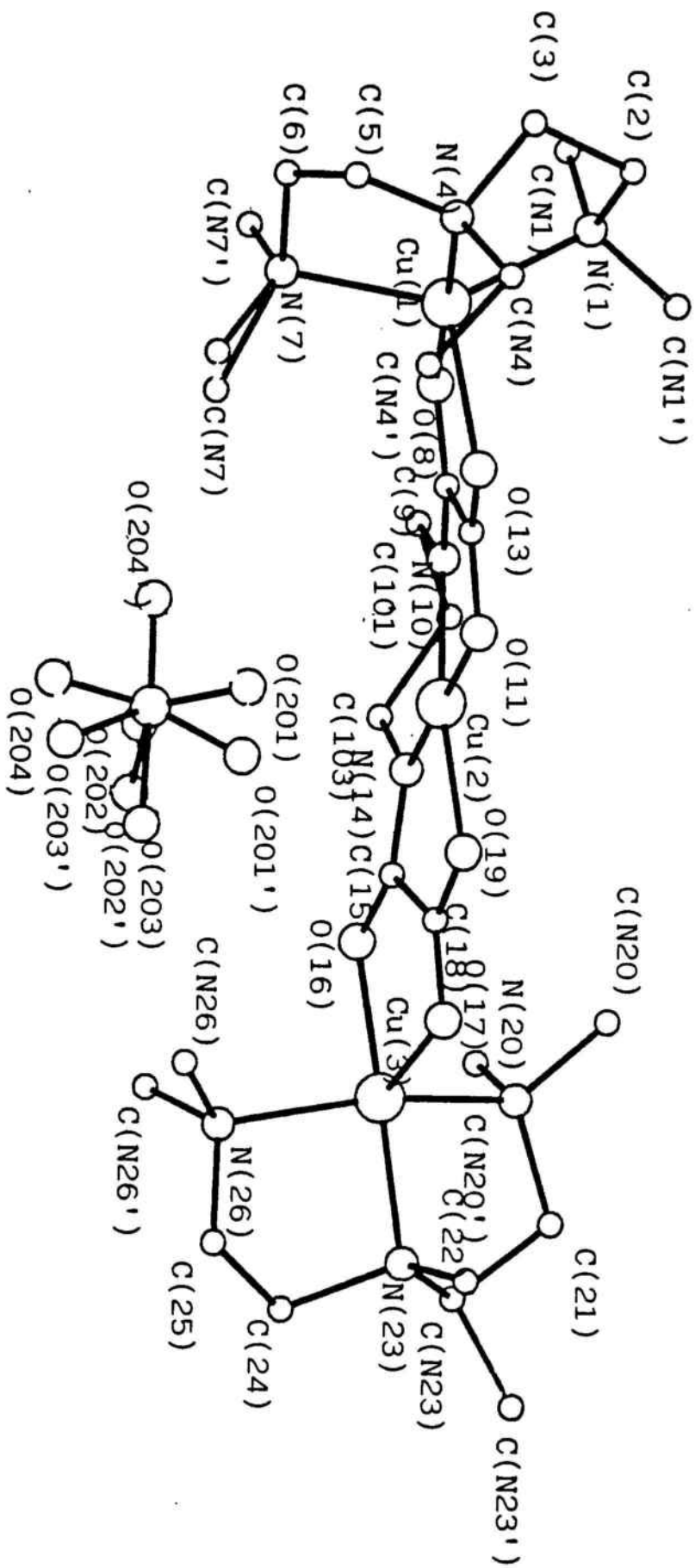


FIGURA 17: Estructura del catió trinuclear del producte
 $[[\text{Cu}(\text{etmdien})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})]] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ amb el perclorat coordinat

Els angles diedres que formen el pla de l'àtom de coure central Cu2 i els plans equatorials dels coures terminals són de 86.2 i 93.6° respectivament. Les distàncies entre els àtoms de coure a través dels lligands oxamato són: Cu1-Cu2 = 5.276 Å i Cu2-Cu3 = 5.249 Å. La distància entre els àtoms de coure terminals val 10.522°, per a un angle entre els tres cations de 177.10°, el més proper a un angle pla de totes les estructures.

4.3.4.- Estructura de $\{ [\text{Cu} (\text{ettmdien})]_2 [\text{Cu} (\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aquest producte, com l'anterior, cristal·litza al sistema monoclínic, amb uns paràmetres de cel·la $a = 18.643$, $b = 14.402$ i $c = 16.537$ Å, i $\beta = 109.00^\circ$. Les dades estructurals es troben en l'apèndix E. Dins cada cel·la hi tenim quatre unitats moleculars. Aquestes estan formades pels cations trinuclears i els anions perclorat, amb llurs àtoms d'oxigen desordenats però a distàncies prou curtes dels àtoms metàl·lics com per a interactuar amb ells. La molècula d'aigua es troba completament aïllada de la resta d'àtoms.

Una representació del catió i llur perclorat coordinat la tenim en la figura 17, on es pot veure l'esquema d'etiquetatge atòmic seguit. Altra cop tenim una estructura del catió trinuclear bàsicament plana, amb el coure central en un entorn plano-quadrat distorsionat i els àtoms metàl·lics terminals amb geometries intermèdies entre sbp i tbp.

Si ens centrem primer en el coure central Cu2, observem com a cinquena coordinació un oxigen del perclorat Cl2, el qual afavoreix un entorn sbp. En ell, l'oxigen desordenat O201 (O201') es trobaria en posició apical a la part "inferior" del catió, a unes distàncies de 2.52 i 2.63 Å respectivament. Un segon important és la forta distorsió tetraèdrica que experimenta aquest metall, el qual defineix un angle de torsió de 5.86 - 6.02°, el major després de l'estructura amb tmen. Aquest fet sembla indicar que la coordinació de l'oxigen del perclorat és molt feble, car no impedeix aquesta rotació, potser pel mateix fet de la no localització dels oxígens del perclorat.

Pels àtoms metàl·lics terminals, la descripció és la mateixa que als dos cations anteriors: una geometria entre sbp i bpt, amb unes distàncies més llargues Cu1-O13 i Cu3-O17 de prop de 2.20 Å, un angle molt tancat entre aquests eixos i l'oxigen que tanca la baula (al voltant de 80°) i la resta d'angles força més oberts (entre 98.6 i 110.2°, de forma bastant anàrquica).

Quant al conjunt del trinuclear, esmentem finalment que les distàncies Cu1-Cu2 i Cu2-Cu3 són de 5.263 i 5,296 Å respectivament, mentre que entre els Cu1-Cu3 val 10.536 Å, fet degut a un angle relativament tancat entre els tres ions coure(II) de 172.36°.

4.3.5.- Possibles estructures de $\{[Cu(\text{petdien})]_2[Cu(\text{pba})]\} [B(C_6H_5)_4]_2$ i $\{[Cu(\text{petdien})]_2[Cu(\text{pba})]\} (S_2O_6) \cdot 6H_2O$

En el moment de redactar aquesta memòria no es disposava encara de l'estructura d'aquest trinuclear, encara que s'han mesurat les difraccions de raigs X de llurs monocristalls. Tot i això, cara a tenir una idea de quins trets poden tenir aquestes, farem una petita revisió de les estructures de productes dinuclears amb la mateixa amina on sí es coneixen.

El primer exemple és el producte $[(\text{petdien})Cu(C_2O_4)Cu(\text{petdien})](BPh_4)_2$ ^{29a}, i posteriorment $[Cu(\text{oxpn})Cu(\text{petdien})](ClO_4)_2$ ⁴⁴. En ambdós casos l'estructura és força semblant a una bipiràmide trigonal.

En el primer producte, tenim que els lligands axials formen amb el coure un angle de 177.5°, mentre que els angles que hi formen els lligands equatorials són de 97.3, 131.4 i 131.1°, bastant més semblants als 120° teòrics que tots els productes semblants presentats abans.

Al segon, l'angle format pel coure i els lligands axials val 174.1°, molt similar a un angle pla, mentre que els angles formats pel coure amb els lligands equatorials són de 91.3, 114.3 i 154.3°, molt més oberts que en la resta d'estructures.

4.4. - COMPORTAMENT MAGNETIC DELS TRINUCLEARS [Cu Cu Cu]

El que farem en aquest apartat és prendre el conjunt de valors de susceptibilitat mesurats per a cada producte tant en el susceptòmetre del nostre Departament com en els del Laboratoire de Chimie de Transition a Toulouse i del Laboratoire de Chimie Inorganique a Orsay (França).

Les dades mesurades, un cop corregides del diamagnetisme, es tabularan com a productes susceptibilitat per temperatura, i es representaran enfront de la temperatura. Finalment es calcularan els valors de les variables g_1 , g_2 i J de l'equació model de Van Vleck per a aquests trinuclears amb el programa de regressió per mínims quadrats MINUIT, el qual ens permetrà ajustar els valors òptims de J , $g(\text{Cu central})$ i $g(\text{Cu terminal})$ per a cada trinuclear. Cal fer l'observació que els valors calculats de g diferiran dels experimentals mesurats per EPR: això és degut a que en aquesta tècnica i a temperatura ambient, es mesura la g mitjana per a tots els estats poblats, i a que en l'equació no tenim en compte el TIP, el qual té el mateix efecte que un increment de g : per tant llurs efectes no es poden separar de forma senzilla.

Anem doncs a fer el primer pas, que consisteix a construir l'equació de Van Vleck per a trinuclears simètrics i lineals [Cu(II)Cu(II)Cu(II)].

4.4.1.- Model vectorial de Kambe

Al 1950, Kambe⁴⁸ va proposar una variant del model vectorial per a calcular els estats d'spin i llurs energies derivades d'aplicar l'hamiltonià d'interacció isòtropa en complexos homotrinuclears simètrics (és a dir, que com a mínim dos dels metalls, que anomenarem 1 i 3, siguin equivalents). En aquests sistemes, degut al fet que la matriu secular esdevé diagonal, es pot escriure un hamiltonià d'spin del tipus:

$$\mathcal{H} = -J [S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3] - J_{13} S_1 \cdot S_3$$

car la interacció de cadascun dels dos centres equivalents amb el tercer és idèntica ($J_{12} = J_{23} = J$), mentre que entre ells pot aparèixer un acoblament diferent ($J_{13} \neq J$).

A part del nou nombre quàntic d'spin total $S' = S_1 + S_2 + S_3$, Kambe considera un segon valor d'spin conjunt, consistent a la suma dels valors d'spin dels dos metalls equivalents: $S^* = S_1 + S_3$. Els valors entre els quals es mouran aquests nous nombres seran:

$$S^* = |S_1 + S_3|, \dots, |S_1 - S_3|$$

$$S' = |S^* + S_2|, \dots, |S^* - S_2|$$

Ambdós formen els seus operadors i funcions pròpies, els quals commuten amb els operadors d'spin individuals. Els valors propis d'aquests són els productes $S'(S' + 1)$ i $S^*(S^* + 1)$ respectivament. Aquestes propietats ens permetran etiquetar els estats energètics finals com a funcions $|S', S^*\rangle$, de forma similar al què passava en els dinuclears.

En aplicar aquest canvi de base a l'hamiltonià del trinuclear tenim:

$$\mathcal{H} = -J/2 [S'^2 - S^{*2} - S_2^2] - J_{13}/2 [S^{*2} - S_1^2 - S_3^2]$$

si ara prenem en compte que el complex és homotrinuclear, $S_1 = S_2 = S_3 = S$, l'hamiltonià es pot escriure d'una forma encara més senzilla:

$$\mathcal{H} = -J/2 [S'^2 - S^{*2} - S(S + 1)] - J_{13}/2 [S^{*2} - 2S(S + 1)]$$

la qual cosa ens portarà a uns valors propis dels estats energètics de:

$$E(S', S^*) = -J/2 [S'(S' + 1) - S^*(S^* + 1) - S(S + 1)] - J_{13}/2 [S^*(S^* + 1) - S(S + 1)]$$

L'equació encara es pot reduir més si considerem, com és el nostre cas, que el trinuclear té una estructura lineal. En aquest cas, els dos coures extrems són gairebé equivalents i diferents del coure central. A més, degut a la geometria, els coures extrems es troben prou lluny l'un de l'altra com per a poder fer l'aproximació $J \gg J_{13} \sim 0$. Llavors, l'expressió de les energies pròpies dels estats d'spin queda reduïda a:

$$E(S', S^*) = -J/2 [S'(S' + 1) - S^*(S^* + 1) - S(S + 1)]$$

En aplicar l'equació en el nostre cas concret, obtenim tres estats energètics diferents:

S		E
3/2, 1 >	—————	- 3 J/2
1/2, 0 >	—————	- J
1/2, 1 >	—————	0

els quals s'han normalitzat de forma que l'energia fonamental valgui zero. Si apliquem aquest resultat a l'equació de Van Vleck a fi de construir l'expressió de la susceptibilitat d'aquests productes, obtenim:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{4 k T} \cdot \frac{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 10 \cdot \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}$$

la qual serà aplicada per a calcular les constants d'acoblament dels productes segons les dades experimentals.

En baixar la temperatura, hem de despoblar l'estat quadruplet i poblar els doblets de més baixa energia: per tant, les corbes observades haurien de tenir un descens, regulat per J, del producte $\chi_M \cdot T$. Tan sols quan el quadruplet ha quedat totalment despoblat, el producte no ha de variar llur valor, car només tindrem transferència de població entre els dos doblets.

4.4.2.- Nivells espectroscòpics EPR dels trinuclears [Cu Cu Cu]

L'equació de susceptibilitat anterior suposa una simplificació: considera que tots els estats energètics tenen un mateix factor de Landé, fet que no es cert com ja havíem vist en el capítol de dinuclears. Per tant, cal calcular el valor de la constant g per a cadascun dels nivells d'energia creats per l'efecte Zeemann.

Per a descriure correctament els nivells Zeemann de trinuclears acoblats, cal afegir a l'hamiltonià d'spin utilitzat en la descripció isòtropa del comportament magnètic altres termes amb l'efecte Zeemann, el ZFS i l'acoblament hiperfí:

$$\mathcal{H} = \sum_i \beta \hat{S}_i \tilde{g}_i \vec{H} + \sum_i \hat{S}_i \tilde{D}_i \hat{S}_i + \sum_{i < j} \hat{S}_i \tilde{D}_{ij} \hat{S}_j + \sum_i \sum_k \hat{I}_k \tilde{A}_{ki} \hat{S}_i$$

En el límit del bescanvi fort, on cau la nostra sèrie de compostos, les transicions sempre tenen lloc dins els estats d'spin efectiu S que són tèrmicament poblats a la temperatura de l'experiència. Amb aquesta restricció, desapareix el tercer terme de l'equació anterior. Si no considerem el ZFS del sistema ni l'acoblament hiperfí (que és d'esperar siguin ínfims) ens queda:

$$\mathcal{H}(S=S') = \beta \hat{S} \tilde{g}_S \vec{H}$$

En un trinuclear simètric, l'hamiltonià del bescanvi isòtrop commuta amb els operadors d'acoblament d'spin intermedis, llur representació matricial és diagonal i es poden relacionar els tensors \mathbf{g} de cada centre (\mathbf{g}_i) amb els de cada estat (\mathbf{g}_S). Si tenim el cas $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$, les relacions trobades per a cada estat són:

$$g |1/2, 1\rangle = \frac{4g_1 - g_2}{3}$$

$$g |1/2, 0\rangle = g_2$$

$$g |3/2, 1\rangle = \frac{2g_1 + g_2}{3}$$

Una experiència a fer seria l'espectre d'EPR dels trinuclears a molt baixa temperatura a fi d'aïllar el senyal corresponent a l'estat fonamental. Malhauradament no s'han pogut fer experiències per sota de temperatura ambient, en la qual la població de més d'un estat impedeix veure els diversos factors g . Tan sols presentem un cas favorable: en la figura 18 veiem l'espectre



FIGURA 18: Espectre d'EPR en sòlid del producte
 $([Cu(\text{petdien})]_2[Cu(\text{pba})])[B(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$

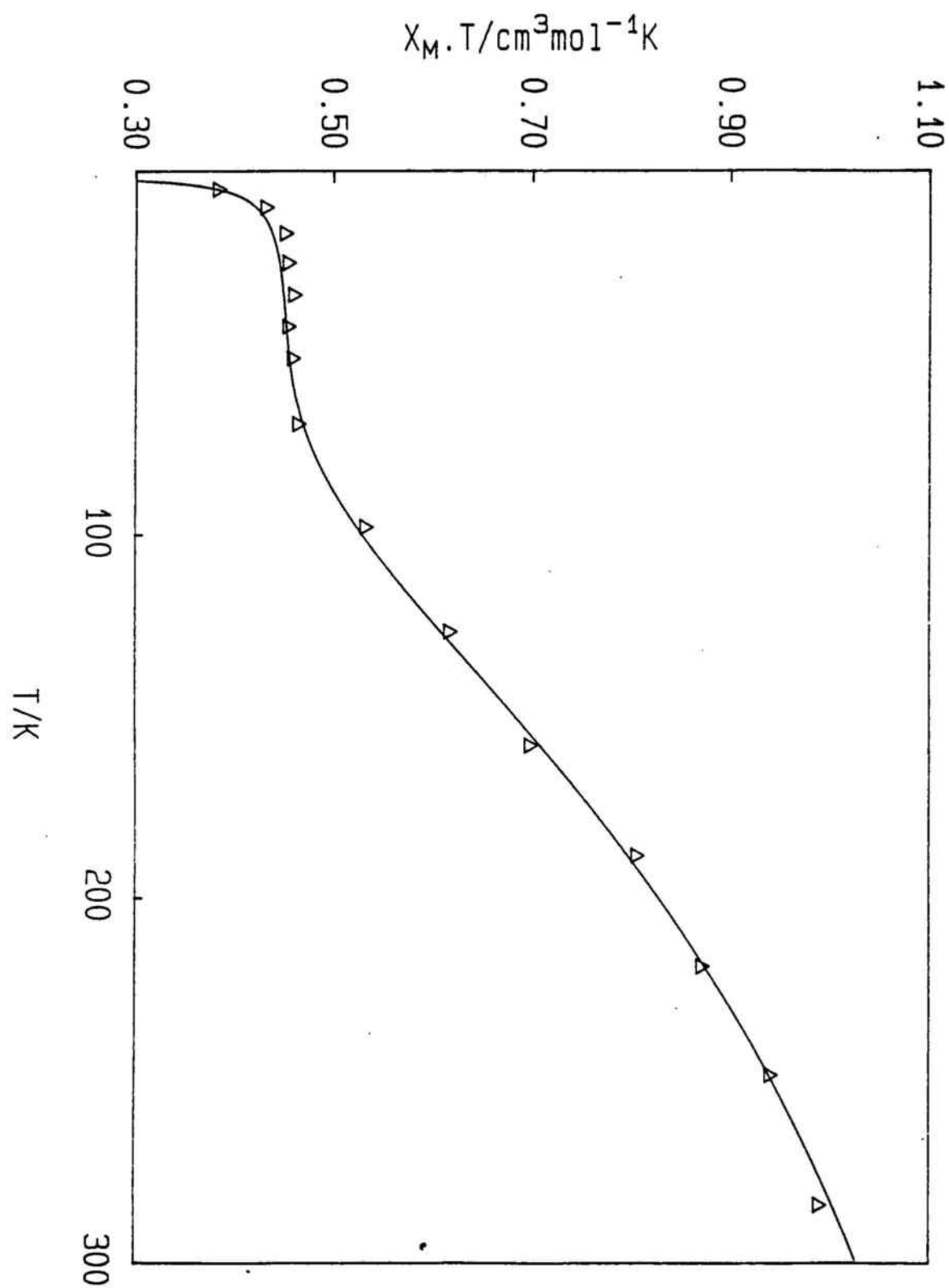


FIGURA 19: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $\{[\text{Cu}(\text{tmen})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$

25/10/2012
 137
 210
 012
 11
 036

EPR del producte $\{ [\text{Cu}(\text{petdien})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, on s'observa la rombicitat del factor g en el conjunt d'estats ocupats a la temperatura ambient. Els valors experimentals són:

$$g_1 = 2.252 \quad g_2 = 2.151 \quad g_3 = 2.075$$

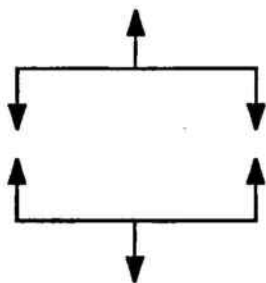
En no obtenir resultats més prometedors, el que fem és aplicar els factors g calculats per als estats a fi de corregir l'equació de susceptibilitat, la qual finalment ens queda:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{4kT} \cdot \frac{g^2 |1/2, 1\rangle + g^2 |1/2, 0\rangle \cdot \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 10 \cdot g^2 |3/2, 1\rangle \cdot \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}$$

expressió que utilitzarem tot seguit per a interpolar els valors experimentals.

4.4.3.- Susceptibilitat magnètica de $\{ [\text{Cu}(\text{tmen})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$

En aquest cas, les dades mesurades no segueixen exactament les prediccions teòriques de l'equació de Van Vleck donades a l'apartat 4.4.1. En la figura 19 veiem com el valor $\chi_M \cdot T$, en comptes de tendir a romandre constant a baixa temperatura (entre uns 30 i 0 K) s'estabilitza durant un cert interval, però a uns 15 K inicia un descens molt brusc. L'explicació que hem pensat per a aquest fenòmen és prou clara: recordem que en l'estructura del producte s'observen dos grups perclorat que fan de pont entre parelles de cations trinuclears, enllaçant-los pels coures terminals. Si, com és d'esperar, aquests anions transmeten interaccions antiferromagnètiques, a més de les interaccions intramoleculares en tindrem unes d'intermoleculares (molt més febles i que per tant sols es fan evidents a molt baixa T) les quals poden arribar a anul·lar per parelles els spin resultants en la xarxa:



amb la qual cosa el valor a 0 K tendria a zero. Intentar un estudi d'aquestes interaccions és força difícil. Però, com totes les interaccions febles, es pot parametritzar introduint a l'equació una nova variable: un factor de Weiss θ , és a dir, representar el producte $\chi_M \cdot (T - \theta)$ enfront de T. En modificar l'equació i fer l'ajust, obtenim els següents paràmetres òptims:

J	g(Cu central)	g(Cu terminal)	θ
- 360 cm ⁻¹	1.98	2.13	0.23 K

la corba que generen la tenim representada en la figura 19, comparada amb els valors experimentals mesurats. Com era d'esperar, J es mostra molt intensa, mentre que la interacció parametritzada per θ és més de $2 \cdot 10^3$ vegades menor.

4.4.4.- Susceptibilitat magnètica de $\{[Cu(bapa)]_2[Cu(pba)(H_2O)]\}(PF_6)_2$

En aquest cas, el catió trinuclear es mostra ben aïllat dels seus veïns. D'acord amb això, llur gràfica $\chi_M \cdot T$ vs T acaba en una línia horitzontal. Els resultats de la regressió els podem veure en la corba de la figura 20, traçada amb els valors interpolats següents:

J	g(Cu central)	g(Cu terminal)
- 117 cm ⁻¹	2.18	2.20

La corba presenta un molt bon acord amb les dades experimentals.

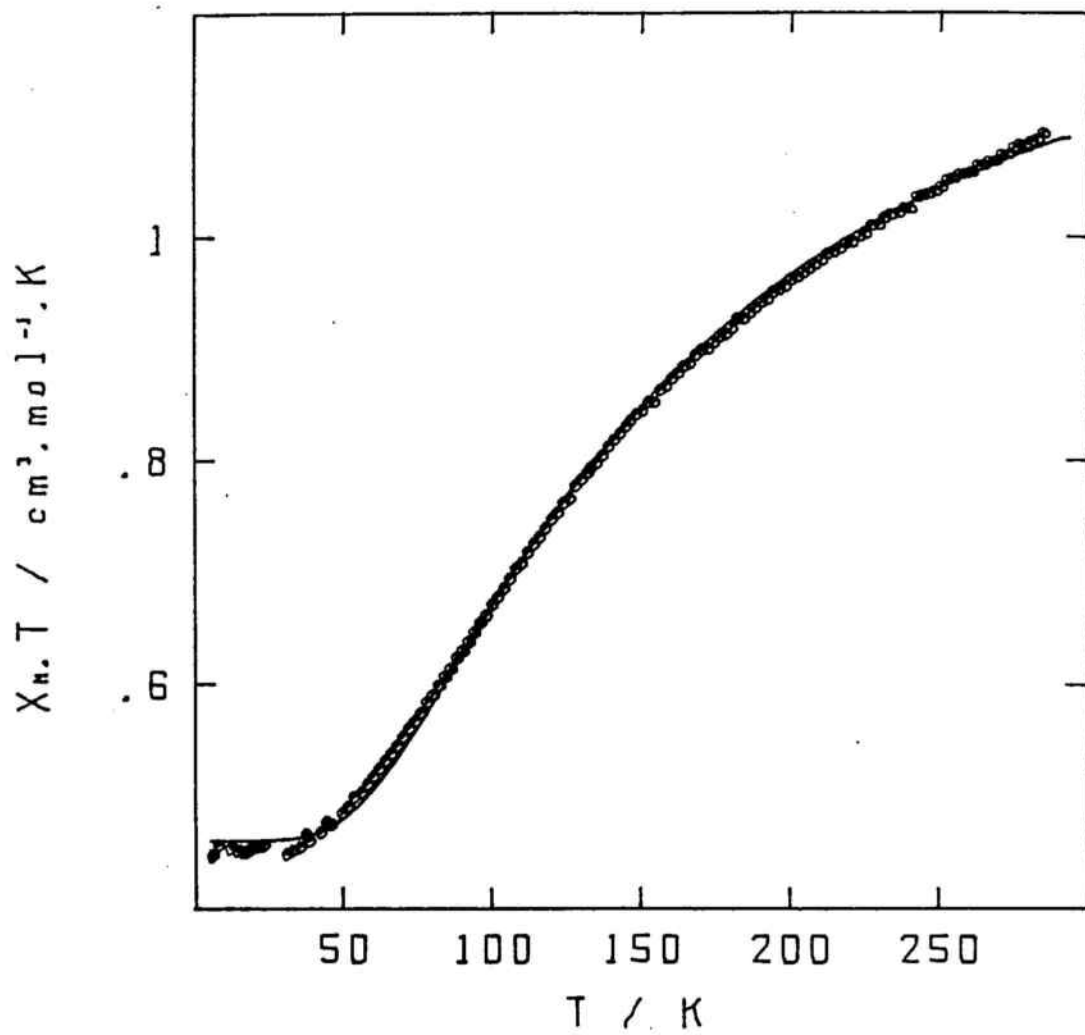


FIGURA 20: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $\{[\text{Cu}(\text{bapa})]_2[\text{Cu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})]\}(\text{PF}_6)_2$

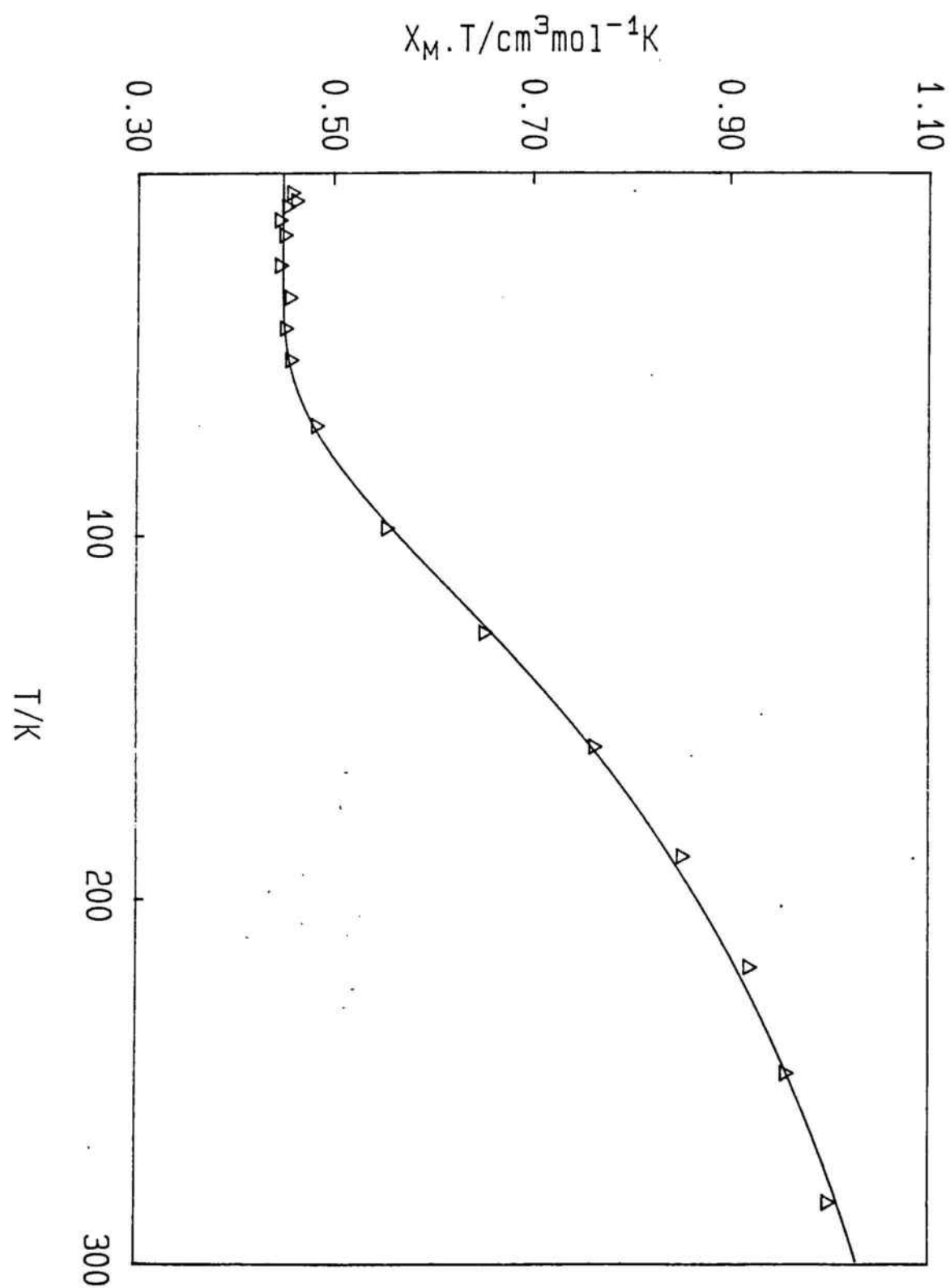
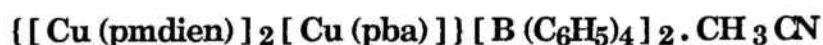


FIGURA 21: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $([\text{Cu}(\text{pmdien})]_2[\text{Cu}(\text{pba})])[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$

4.4.5.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear



Tornem a ser en un cas on els cations són ben aïllats i, d'acord amb això, les mesures de susceptibilitat acaben de forma plana en la representació gràfica. Això i l'ajust es pot veure en la figura 21, construïda amb els següents valors dels paràmetres:

J	g(Cu central)	g(Cu terminal)
- 152 cm ⁻¹	2.24	2.20

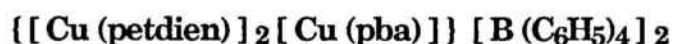
4.4.6.- Susceptibilitat magnètica del producte



Es un cas molt similar a l'anterior, on el canvi més significatiu és la petita davallada de J. Les representacions dels valors experimentals i els teòrics les tenim en la figura 22. La corba teòrica s'ha traçat amb els valors obtinguts de la regressió:

J	g(Cu central)	g(Cu terminal)
- 141 cm ⁻¹	2.06	2.15

4.4.7.- Susceptibilitat magnètica dels trinuclears



En aquests dos darrers casos, tan sols hem canviat l'anió, la qual cosa ens fa esperar que les estructures dels cations siguin molt semblants. De fet, les dades experimentals són poc diferents. Tenim representats els resultats en les figures 23 per a la sal de tetrafenilborat (1) i en la 24 per a la sal de ditonat (2). En ambdós casos s'ha observat un petit descens del producte $\chi_M \cdot T$ a molt baixes temperatures, però sense seguir ben bé la forma d'un acoblament

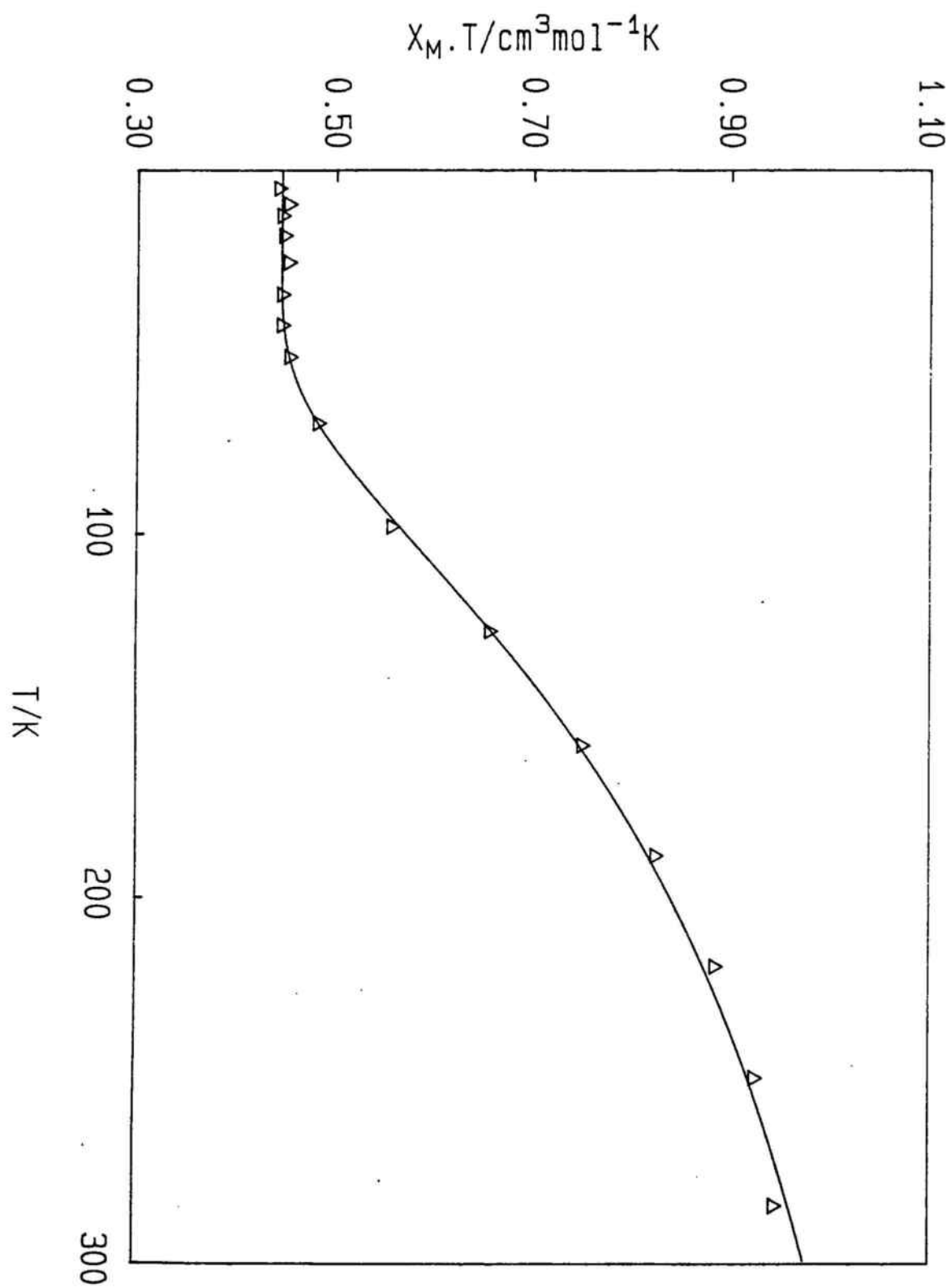


FIGURA 22: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $[[\text{Cu}(\text{ettmdien})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

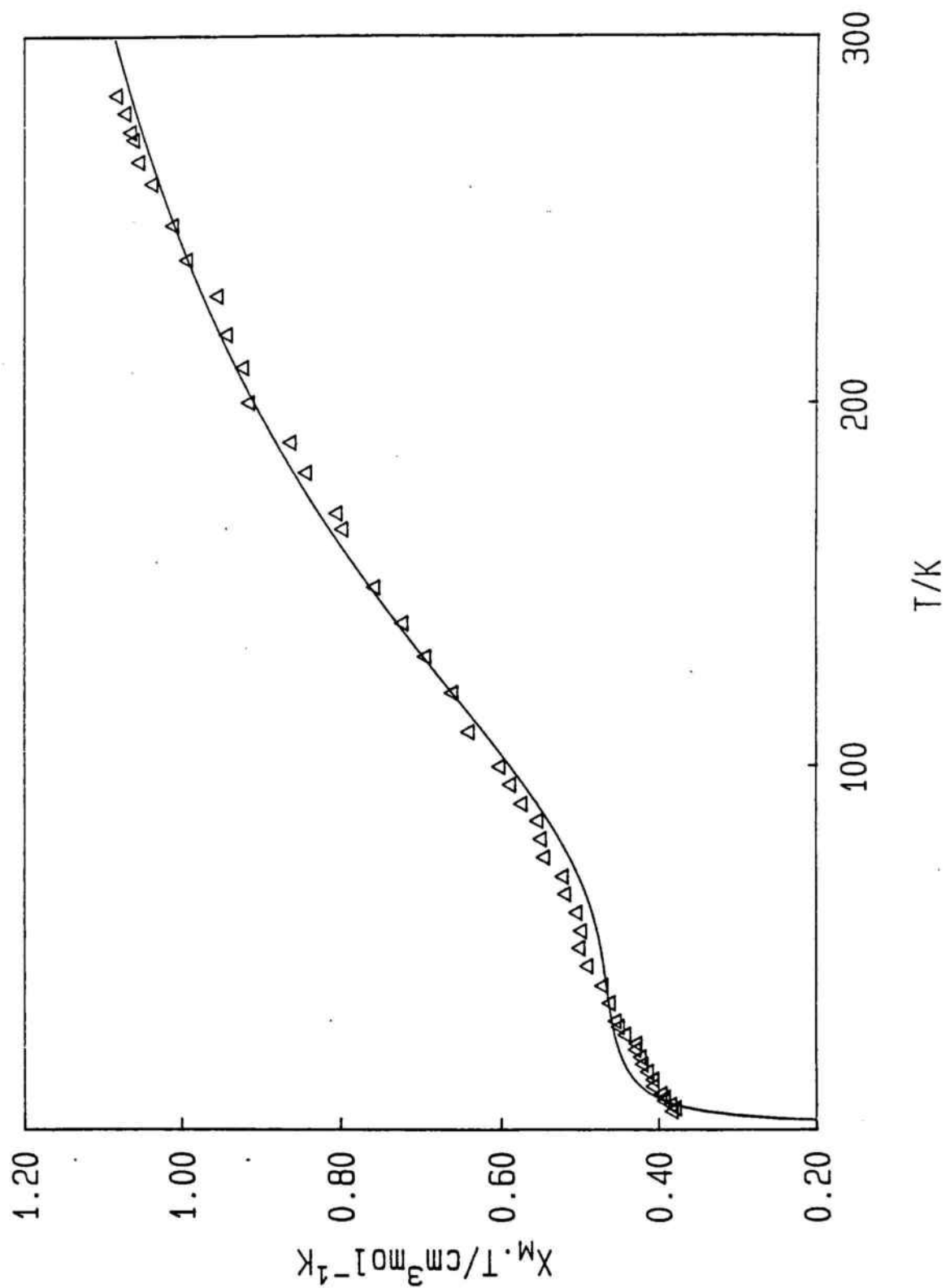


FIGURA 23: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $[\text{Cu}(\text{petdien})]_2[\text{Cu}(\text{pba})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$

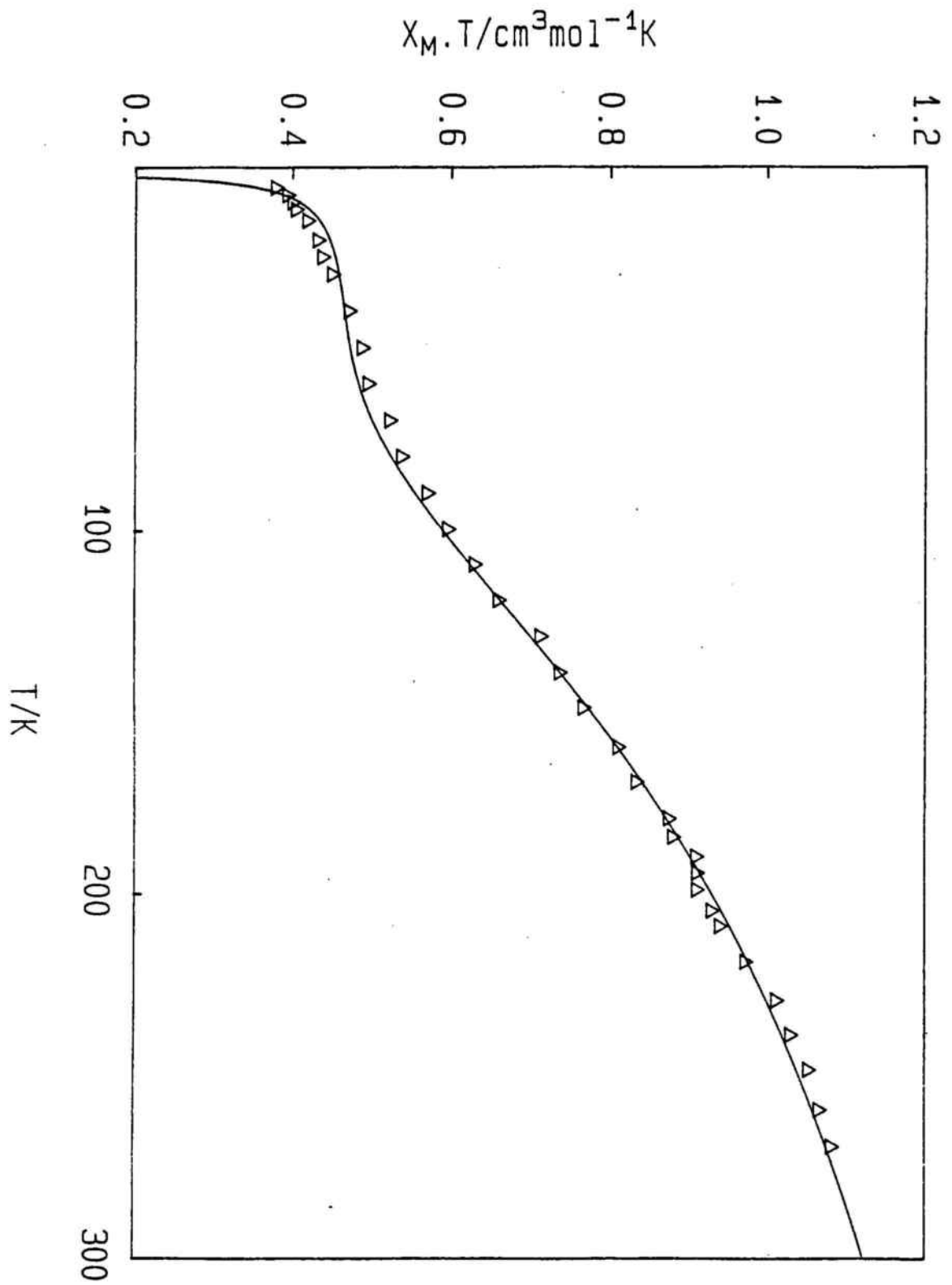


FIGURA 24: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $[[\text{Cu}(\text{petdien})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]](\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

intermolecular. De fet, en el cas del producte (1) es fa difícil de pensar que la grandària de l'anió tetrafenilborat permeti el contacte entre cations, però com no s'ha resolt l'estructura no podem dir res al respecte. Tan sols ens podem permetre de fer l'ajust amb la constant de Weiss, la qual cosa dóna corbes que no es separen en excés dels valors experimentals en la part de baixes temperatures.

Els valors òptims que hem trobat són:

Producte	J	g(Cu cent)	g(Cu term)	θ
(1)	- 158 cm ⁻¹	2.31	2.28	1.51 K
(2)	- 163 cm ⁻¹	2.43	2.31	1.52 K

Observem que les dues g augmenten en el segon cas, fet que podria ser degut a la precisió de l'aparell de mesura. Altrament, caldrà esperar a tenir alguna estructura resolta dels productes per a poder-ne treure més conclusions.

4.5. - INTERPRETACIO ORBITAL MOLECULAR DE LA VARIACIO DE L'ACOBLAMENT MAGNETIC AMB L'ESTRUCTURA

Tal i com s'havia vist en el capítol de dinuclears, els entorns de coordinació dels àtoms de coure definits tant pels àtoms coordinadors dels lligands pont oxamato com pels de les amines terminals, són de gran importància en la part isòtropa de la constant de bescanvi.

En els dinuclears, l'enfocament de Hay-Thibeault-Hoffmann ens deia que el gap d'energies HOMO-LUMO era un factor que ens permetia quantificar de forma primària la contribució antiferromagnètica en la constant de bescanvi dins sèries de productes similars, com la que aquí s'ha preparat. El problema era relativament senzill, car sols calia tenir en compte les sis

configuracions fonamentals i els resultats eren molt adequats per a simplificar.

En el cas dels trinuclears la situació es complica sobremanera. Com a base, ja cal partir de tres orbitals atòmics $d_{x^2-y^2}$ (un per a cada ió de coure), que en interactuar donaran una combinació enllaçant, una d'antienllaçant i una de no enllaçant, presumiblement les tres de diferents energies. A partir d'aquests estats, i sense buscar més possibilitats, ja es poden construir un mínim de 18 configuracions entre el doblet fonamental i el doblet més excitat, passant pel l'estat quadruplet. A l'hora d'abordar una mínima interacció de configuracions, ens trobem desbordats per a les nostres possibilitats de càlcul.

El que farem serà assumir que les simplificacions de Hay-Thibeault-Hoffmann són mínimament aplicables, per extensió, al cas dels trinuclears. El problema és que els nostres càlculs seran del tipus Extended-Hückel, mètode que tan sols ens permet calcular les energies monoelectròniques. És evident que intentar relacionar directament aquests resultats amb els que s'obtidrien en tenir en compte les interaccions interelectròniques i de configuracions seria prou difícil.

Si pensem que aquests sistemes venen governats per funcions d'ona que poden descomposar separadament en una part orbital i una d'spin:

$$\Psi = \Phi(x, y, z) \cdot \sigma(S_i)$$

i proven de relacionar-les amb les funcions pròpies d'un hamiltonià fenomenològic d'spin:

$$\mathcal{H} = J.S_i.S_j$$

veiem que el valor de la constant de bescanvi, cas que sigui clarament antiferromagnètica, ha d'absorbir gairebé tota la part orbital, que és la que podem aproximar millor mitjançant càlculs Extended-Hückel. Per aquest principi, podem pensar que els càlculs monoelectrònics ens poden orientar qualitativament en l'estimació del valor de la constant J .

4.5.1.- Estudi OM - EH de $\{[Cu(tmen)]_2[Cu(pba)]\}(ClO_4)_2$

En els complexos dinuclears de coure(II), el fet que ambdós ions fossin en entorns gairebé plano-quadrats afavoria una interacció fortament antiferromagnètica, on J assoliria uns valors de l'ordre de -300 a -400 cm^{-1} . Al trinuclear amb amines terminals $tmen$ li passa quelcom semblant, car la constant mesurada val -360 cm^{-1} . Com a explicació general es pot donar la mateixa que en el cas dels dinuclears (forta interacció deguda a un bon contacte entre els orbitals $d_{x^2-y^2}$ dels coures amb els ponts oxamato), però potser sigui més interessant una anàlisi tipus OM-EH per a tenir una idea de com s'estructuren els orbitals molecular abans de la interacció de configuracions.

Com a idea fonamental considerem que els tres orbitals magnètics del sistema formen tres combinacions. Els dos orbitals magnètics dels àtoms de coure terminals formen una combinació que podríem anomenar simètrica respecte del pla de simetria central i una d'antisimètrica entre els mateixos, sense cap participació del coure central. Aquest sol forma la tercera combinació (no enllaçant) que correspondria bàsicament al seu orbital $d_{x^2-y^2}$. Les simetries de les tres combinacions són g , u i u respectivament; les podem veure en la figura 25. Per tant, és clar que l'única interacció important que podrem establir serà entre la combinació antienllaçant dels coures terminals i l'orbital magnètic del coure central. A més, aquestes tres combinacions interaccionen amb els orbitals de grup adequats dels ponts oxamato, els quals permeten les combinacions entre ells per a formar els tres OM responsables del comportament magnètic:

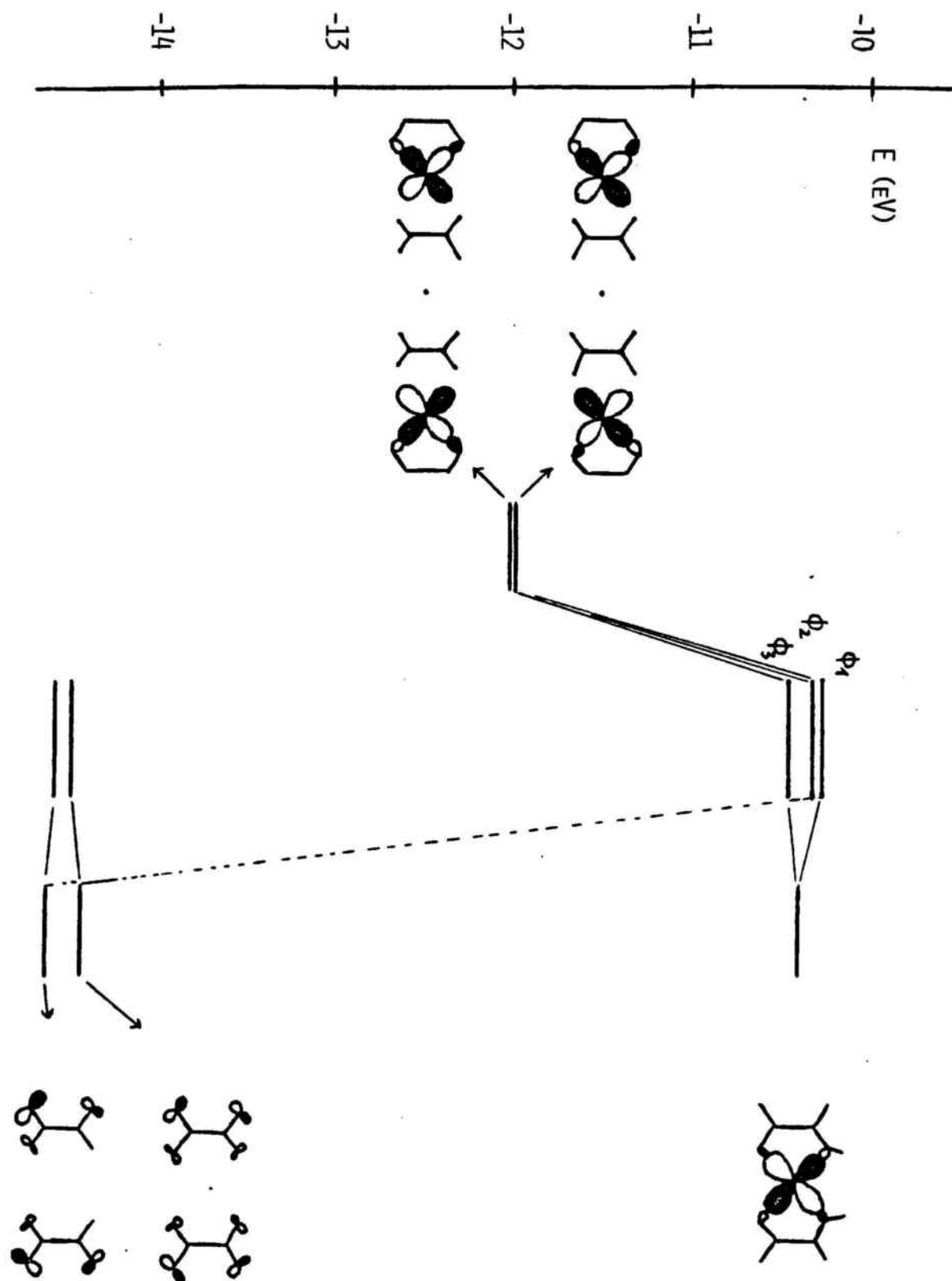
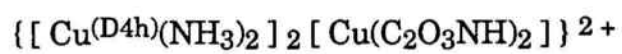
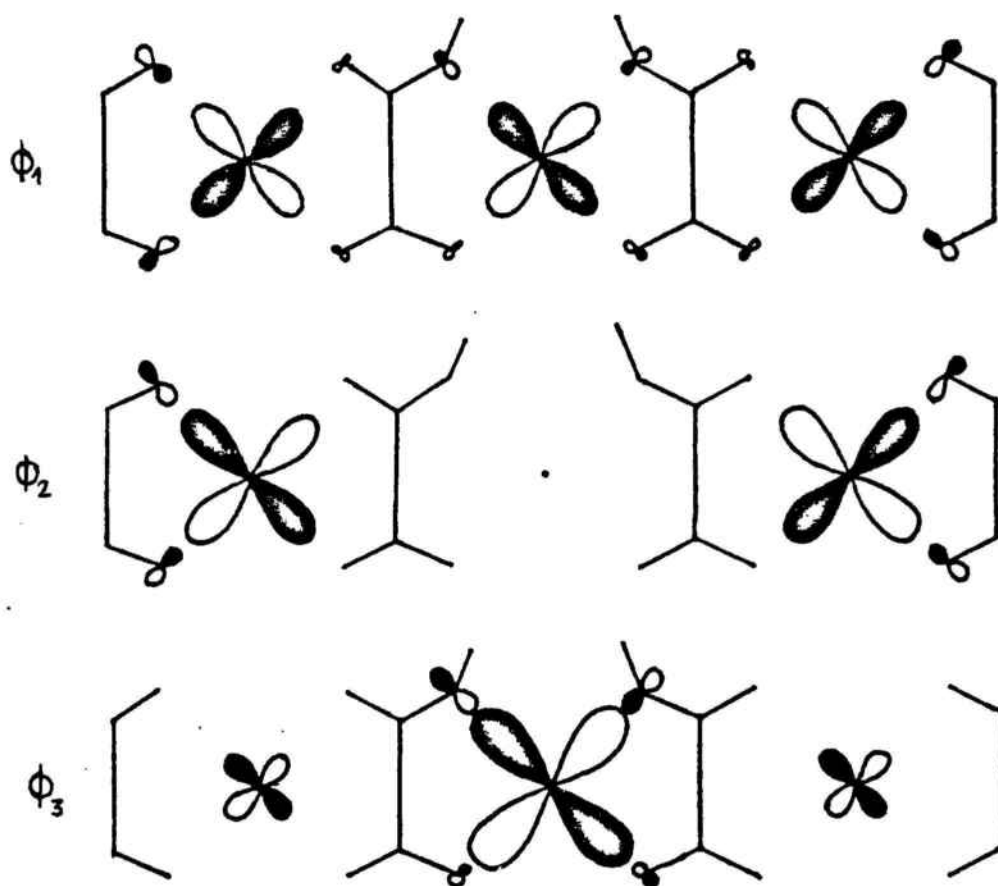


FIGURA 25: Diagrama d'OM del catió trinuclear modelitzat





L'esquema energètic es pot veure en la figura 25. Cal recordar que, en considerar orbitals magnètics, estem considerant els OA dels ions Cu(II) amb les respectives combinacions antienllaçants dels lligands, les quals són bàsicament les responsables que les tres combinacions tinguin diferents energies. En produir-se la interacció, es formen els tres MO representats, els quals tenen les següents participacions dels OA dels metalls:

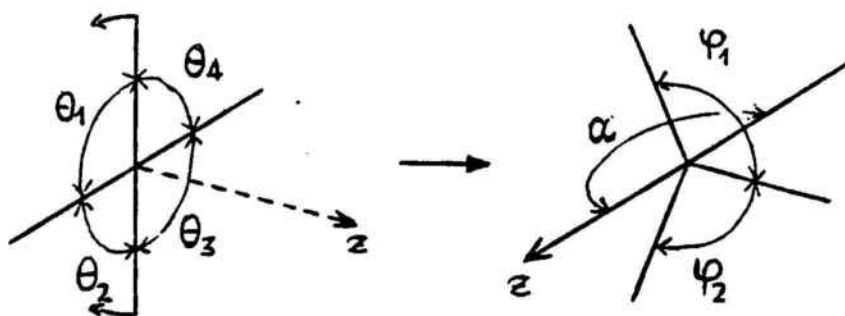
	OM Φ_1	OM Φ_2	OM Φ_3
Cu1	+ 0.38	- 0.31	+ 0.38
Cu2	- 0.52	0	+ 0.52
Cu3	- 0.13	- 0.75	- 0.13

Aquestes s'han presentat de la següent forma: el valor absolut correspon a la matriu de càrrega i el signe al del coeficient de participació de l'OA en la funció d'ona de l'orbital molecular.

El resultat és un conjunt de tres OM que són precisament el LUMO (Φ_1), l'HOMO (OM Φ_2 que conté un sol electró), i el seu OM d'energia immediatament inferior (Φ_3 , totalment ocupat). Els gaps energètics són 0.06 eV (484 cm^{-1}) entre HOMO i LUMO i gairebé el doble ($0.13 \text{ eV} - 1048 \text{ cm}^{-1}$) entre l'HOMO i el seu inferior. Aquest conjunt d'orbitals es troba ben separat dels OMs inferiors (2.6 eV per sota) mentre que a una energia 0.30 eV per sobre apareixen les combinacions π dels carbonis dels lligands oxamato. Per tant, és lògic pensar que aquest conjunt és el responsable principal de la interacció antiferromagnètica.

4.5.2. - Estudi OM - EH de la variació de la constant de bescanvi amb la distorsió sbp - tbp

En l'estudi de les estructures dels trinuclears de coure(II) amb amines tridentades hem vist que les geometries de coordinació dels ions coure terminals són intermèdies entre la piràmide de base quadrada (sbp) i la bipiràmide trigonal (tbp). Aquest fet es pot veure especialment en analitzar els angles més importants que defineixen ambdues estructures. Vegem-ho a l'esquema:



amb les anteriors definicions, podem construir la següent taula, en la qual s'han prè els angles mitjans entre els dos coures terminals (car no són equivalents) de cadascun dels trinuclears:

	φ_1	φ_2	α	$\Sigma \theta_i$
sbp ideal	90(*)	90(*)	180(*)	360(*)
tbp ideal	120	120	180	-
[CuCuCu] bapa	100.9	107.9	172.6	363.7
[CuCuCu] pmdien	103.5	109.2	177.7	359.1
[CuCuCu] ettm dien	104.3	107.2	175.7	358.2

En el cas de la sbp ideal els asteriscs indiquen que rarament el catió coure (II) és al pla basal format pels lligands, sinó que sol elevar-se unà mica per sobre, en direcció al lligand apical. Per això, els angles φ_1 i φ_2 solen ser majors de 90° (efecte de "piramidalització"), mentre α resulta menor de 180° i la suma dels θ_i menor de 360° .

El que s'observa en les estructures reals és que la suma $\varphi_1 + \varphi_2$ és major al cas de les amines substituïdes, mentre α és clarament més proper a 180° per a aquestes darreres. Aquests fets ens fan pensar que la geometria del trinuclear amb bapa és més propera a la sbp que no pas els dos casos amb amines substituïdes. Entre aquests darrers, sembla ser que el derivat de pmdien és més proper a tbp, encara que la diferència és menor.

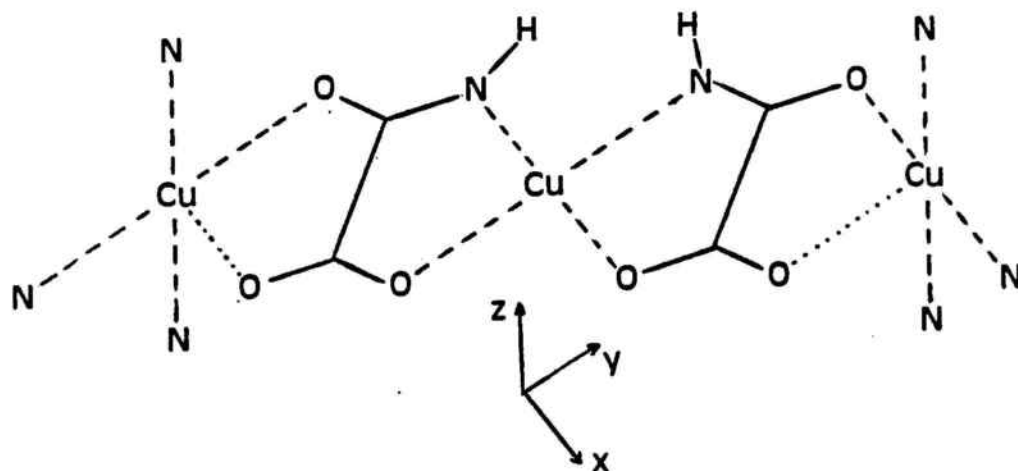
L'anàlisi de la suma dels angles θ_i , que pretenia mesurar les "piramidalitzacions" dels catins metàl·lics (quant s'escapen aquests del pla basal dels lligands), perd sentit en resultar major de 360° en el cas del trinuclear de bapa; això implica que el catió es troba per sobre de dos lligands oposats i per sota dels altres dos.

Finalment, cal esmentar que l'anàlisi de l'angle que formen els oxígens de l'oxamato amb el coure, i de llur complementari, no té sentit en haver-hi la

influència del cicle de cinc baules que es forma, el qual constreny a molt poca variació aquests paràmetres.

Un cop vista aquesta petita gradació entre les geometries dels coures terminals, cal veure com influiria de forma teòrica en la constant de bescanvi. Per això, tornem a l'anàlisi OM-EH de l'estructura. En aquest cas observem que en prendre estrictament els paràmetres cristal·logràfics, els resultats són totalment incongruents. L'explicació per aquest fet és que estem jugant amb massa paràmetres, especialment amb distàncies d'enllaç (en substituir l'amina, aquesta es torna més bàsica i la distància s'escurça) als quals el mètode EH és massa sensible i els resultats deixen de ser comparables.

Per a resoldre aquest inconvenient, prenem un model idealitzat $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]$ de trinuclear en el qual les distàncies d'enllaç queden fixades, i tan sols movem els angles ϕ_1 i ϕ_2 en ambdós ions Cu(II) terminals de 90 a 120°, per a passar d'una geometria ideal sbp a tbp:



Tornem a tenir altra cop les combinacions enllaçant i antienllaçant dels coures terminals les quals han d'interaccionar amb l'orbital magnètic del

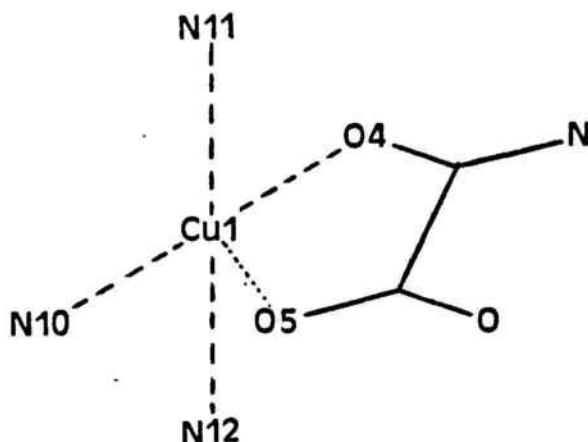
coure central. El aquest cas, i degut a un menor solapament propiciat per la distància llarga Cu-O apical de l'oxamato, la interacció és menor i gairebé no es produeix. D'una banda ens queda l'orbital $d_{x^2-y^2}$ del coure central gairebé sense modificar (Ψ_1) i de l'altra les combinacions gairebé degenerades dels coures terminals (OM Ψ_2 i Ψ_3). Veiem que degut a la poca interacció l'esquema presenta una ordenació diferent a la del cas anteriorment discutit: és gairebé la posició de partida de les combinacions sense interaccionar (recordeu la figura 25).

Les participacions calculades dels diferents OA dels metalls en els OM es poden veure en la taula següent per a cada geometria límit:

	GEOMETRIA SBP			GEOMETRIA TBP		
	OM Ψ_1	OM Ψ_2	OM Ψ_3	OM Ψ_1	OM Ψ_2	OM Ψ_3
d_{z^2} - Cu(1)	+0.009	+0.366	+0.357	0	+0.194	-0.193
$d_{x^2-y^2}$ -Cu(1)	-0.005	-0.132	-0.128	0	-0.305	+0.303
$d_{x^2-y^2}$ -Cu(2)	+1.066	0	-0.023	+1.087	0	0
d_{z^2} - Cu(3)	-0.009	+0.366	-0.357	0	+0.194	+0.193
$d_{x^2-y^2}$ -Cu(3)	-0.005	+0.132	-0.128	0	+0.305	+0.303

Si analitzem els OM Ψ_2 i Ψ_3 trobem que són formats de forma majoritària pels OA d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ de cadascun dels coures terminals. Tan sols en el cas de la geometria sbp apareix en l'OM Ψ_3 una petita contribució del coure central, antienllaçant amb els OA dels coures terminals, en el cas de la geometria sbp. Sembla ser que aquest fet no té conseqüències en l'energia, car els OM Ψ_2 i Ψ_3 segueixen sent degenerats.

Per a parlar dels canvis en l'estructura electrònica que es donen en passar de la geometria sbp a la tbp, cal referir-s'hi des del punt de vista de la geometria local dels coures terminals. Per això prenem el sistema d'eixos local que ja havíem indicat abans:



L'eix x apunta directament a l'oxigen de l'oxamato amb un enllaç més llarg amb el metall (O5), i l'eix y a l'altre oxigen mentre l'eix z segueix sent perpendicular al pla mitjà del trinuclear. Amb aquesta orientació, estudiem els canvis observats entre les dues geometries extremes.

En el cas sbp, la relació de participació dels OA $d_x^2-y^2 / d_z^2$ és aproximadament 1:3, mentre que en la geometria tbp la relació s'inverteix, passant a valer aproximadament 3:2. Si ho traduïm a densitats electròniques sobre els tres eixos, veiem que en el cas sbp la major part es concentra a l'eix local z (dins el pla basal de la sbp i que uneix els dos àtoms de nitrogen oposats) mentre que apareix una densitat un xic menor sobre l'eix y (l'altre dins el pla basal de la sbp). Una densitat molt menor apareix a l'eix x, el qual uneix el metall amb el lligand apical.

En l'extrem tbp, les densitats són semblants però qualitativament diferents: ara ha disminuït la participació sobre l'eix z (que cau al pla equatorial de la tbp) probablement degut al fet que els dos nitrògens s'allunyen

d'ell per a assolir l'angle de 120° amb l'oxigen "apical". En canvi, ha augmentat la densitat sobre l'eix y, corresponent a les posicions axials de la tbp. L'eix x segueix tenint molt poca densitat, potser menys que abans.

Tot això ens indica que la densitat electrònica es concentra en l'eix de la tbp, on es crea una distribució de densitat electrònica semblant al que seria un orbital d_{z^2} paral·lel a ell però amb l'anell deformat cap els lligands per sobre i per sota del pla del trinuclear, mentre en el cas de la geometria sbp la distribució de densitats és molt més semblant al que seria un orbital $d_{x^2 - y^2}$ sobre el pla basal.

Un segon factor molt important és l'anàlisi de les participacions dels lligands a cadascun dels OM magnètics. Les tenim resumides com a contribucions totals en la taula següent:

	GEOMETRIA SBP			GEOMETRIA TBP		
	OM Ψ_1	OM Ψ_2	OM Ψ_3	OM Ψ_1	OM Ψ_2	OM Ψ_3
O4	0	0.081	0.082	0.004	0.078	0.079
O5	0	0	0	0	0.022	0.022
N10	0.005	0.162	0.162	0	0.173	0.173
N11	0	0.124	0.124	0	0.095	0.094
N12	0	0.124	0.124	0	0.095	0.094

En comparar-les, observem un fet força important: la participació de l'O5 (el corresponent a la distància més llarga) passa de ser nul·la en la geometria sbp a assolir un valor petit, però mesurable, a la geometria tbp. Aquest increment de participació es fa a expenses de treure'n de la resta de lligands, en alguns casos de forma apreciable i que no queda compensat. Aquest fet produeix dos efectes: d'una banda, en participar O5 a l'orbital magnètic hi haurà més interacció a través de la part inferior dels ponts

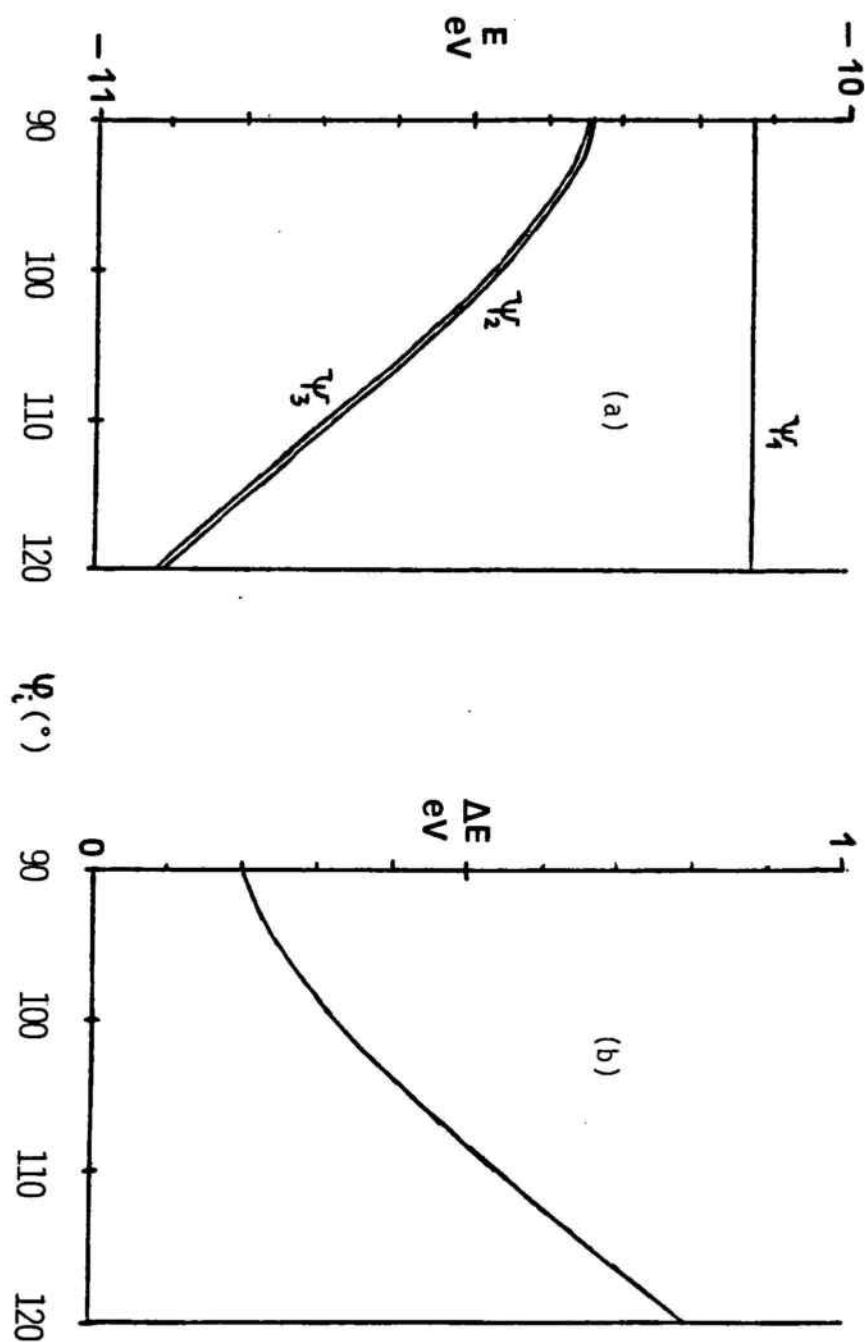


FIGURA 26: Energia en funció de la distorsió sbp \rightarrow ttp per

(a) els tres orbitals magnètics

(b) el "gap" singlet - triplet

oxamato, i per tant el valor absolut de J ha d'augmentar. D'altra part, la "disminució global" de densitat en els àtoms coordinadors, i degut al fet que són antienllaçants respecte dels OA magnètics dels ions coure(II), produirà una estabilització dels orbitals moleculars Ψ_2 i Ψ_3 . En trobar-se aquests a una energia inferior a l'OM Ψ_1 , el fet es tradueix en un increment del gap HOMO-LUMO i per tant farà augmentar la part antiferromagnètica de la constant d'acoblament. Aquest darrer efecte és l'únic que podem mesurar amb els nostres càlculs. Tot això ho podem expressar en la gràfica de la figura 26 en funció dels angles de distorsió teòrics.

Tots aquests càlculs són congruents de forma qualitativa amb les observacions experimentals. En la figura 27A hem representat la constant d'acoblament enfront de l'angle α mitjà de les estructures dels tres trinuclears. S'observa que la constant es fa més antiferromagnètica quan més s'aproxima l'angle als 180° (el teòric per a una tbp).

Un cas similar el tenim en la figura 27B, on hem representat la constant de bescanvi mesurada en funció de l'angle mitjà que formen el coure terminal amb els nitrògens de la posició equatorial de la tbp. Quan més es tanca, i per tant més s'acosta als 120° corresponents a la geometria tbp, més negatiu es fa l'acoblament. Aquesta observació és en concordància amb la possible geometria que presentarien els coures terminals en els complexos de petdien, on aquest angle sol prendre valors de l'ordre de 130° , essent llurs acoblaments els més intensos de la sèrie.

Tot això el que fa és ratificar el ja observat en els dinuclears: la distorsió de sbp cap a la tbp incrementa l'acoblament antiferromagnètic, tant per formació de noves vies que reforcen el superintercanvi (a través d'O5) com per la desestabilització a nivell monoelectrònic del quadruplet respecte del doblet fonamental.

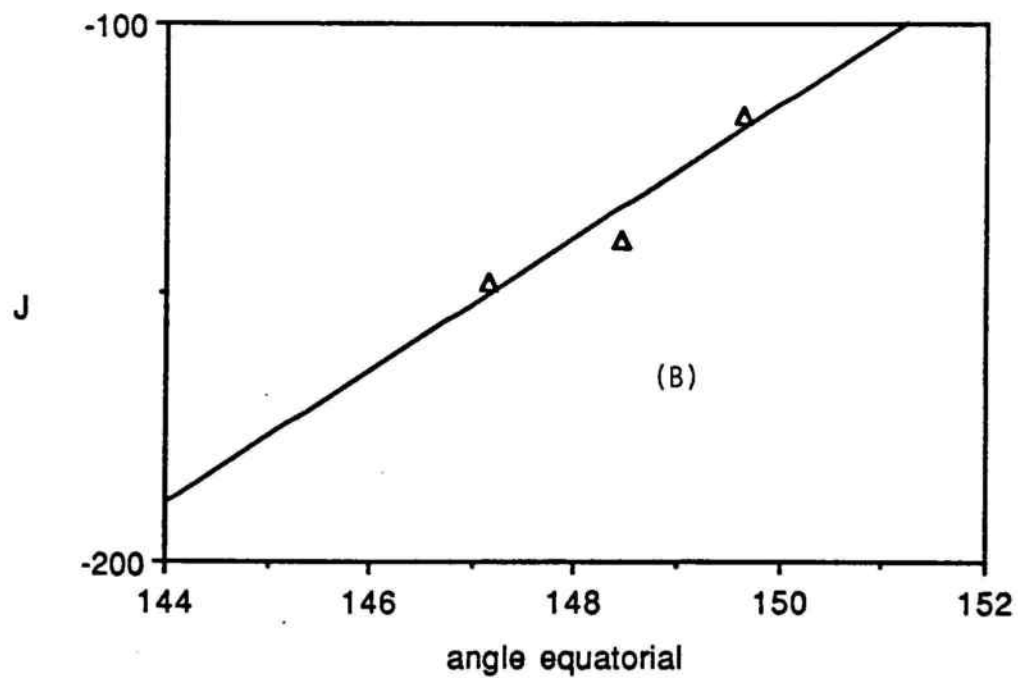
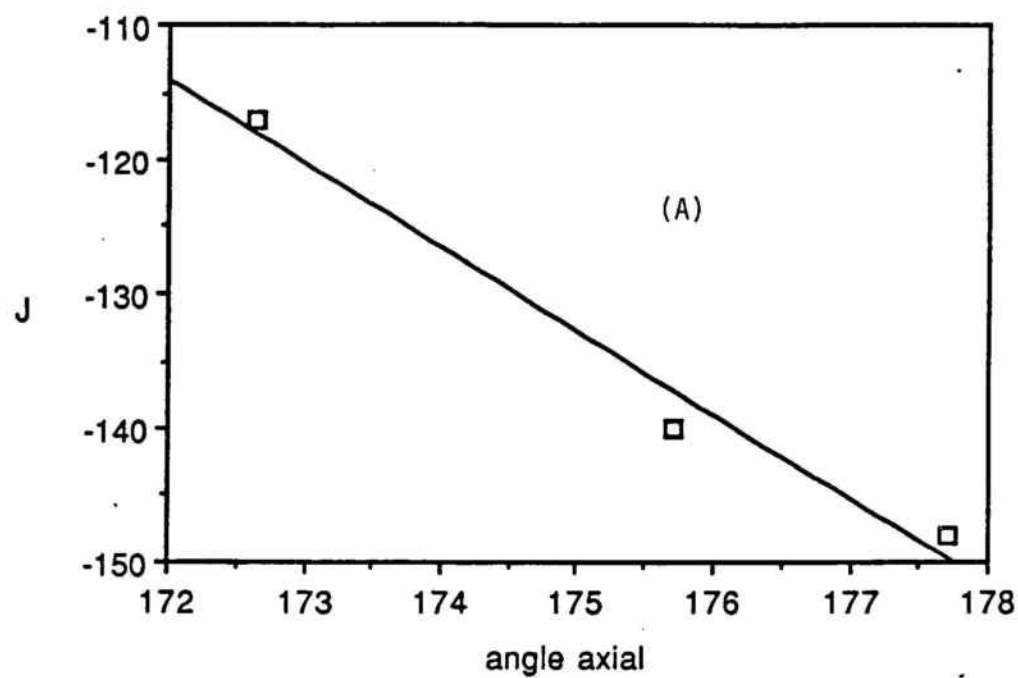
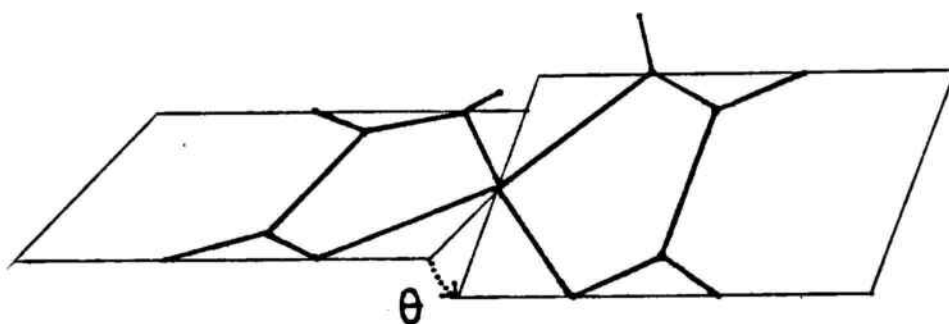


FIGURA 27: Variació experimental de la constant d'acoblament segons (a) l'angle axial α i (b) l'angle equatorial φ .

4.5.3. - Estudi OM - EH de la variació de la constant de bescanvi amb la distorsió tetraèdrica de l'ió Cu(II) central

La sèrie estudiada en l'apartat anterior, a més de la variació angular que porta de la geometria sbp a la tbp, presenta una segona distorsió: la del catió coure(II) central que passa d'una geometria plano-quadrada (o sbp en el cas que hi hagi una molècula d'aigua de coordinació, fet que modifica molt poc el comportament magnètic) a una de tetraèdrica, per rotació d'un grup oxamato respecte de l'altre (efecte Jahn-Teller de segon ordre):



Aquesta distorsió es pot mesurar amb l'angle de torsió θ . Si partim de les dues geometries extremes anteriors dels coures terminals (sbp i tbp) i calculem les energies dels tres orbitals magnètics en augmentar l'angle de torsió θ , obtenim la representació de la figura 28.

El primer que s'observa en les dues geometries, és un descens de l'energia de l'orbital magnètic del coure central, encara que molt més suau que en el cas de les distorsions abans considerades. Aquest fet és lògic, car els lligands van quedant fora del pla de l'OA $d_{x^2-y^2}$ del coure, amb la qual cosa es perd interacció antienllaçant, i per tant l'OM s'estabilitza: la via de superintercanvi a través del pont $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ s'afebleix. Aquest fet que s'ha de notar en un descens de l'acoblament: en apropar-se les energies dels orbitals el gap es fa més petit, i per tant la constant antiferromagnètica disminueix en valor absolut.

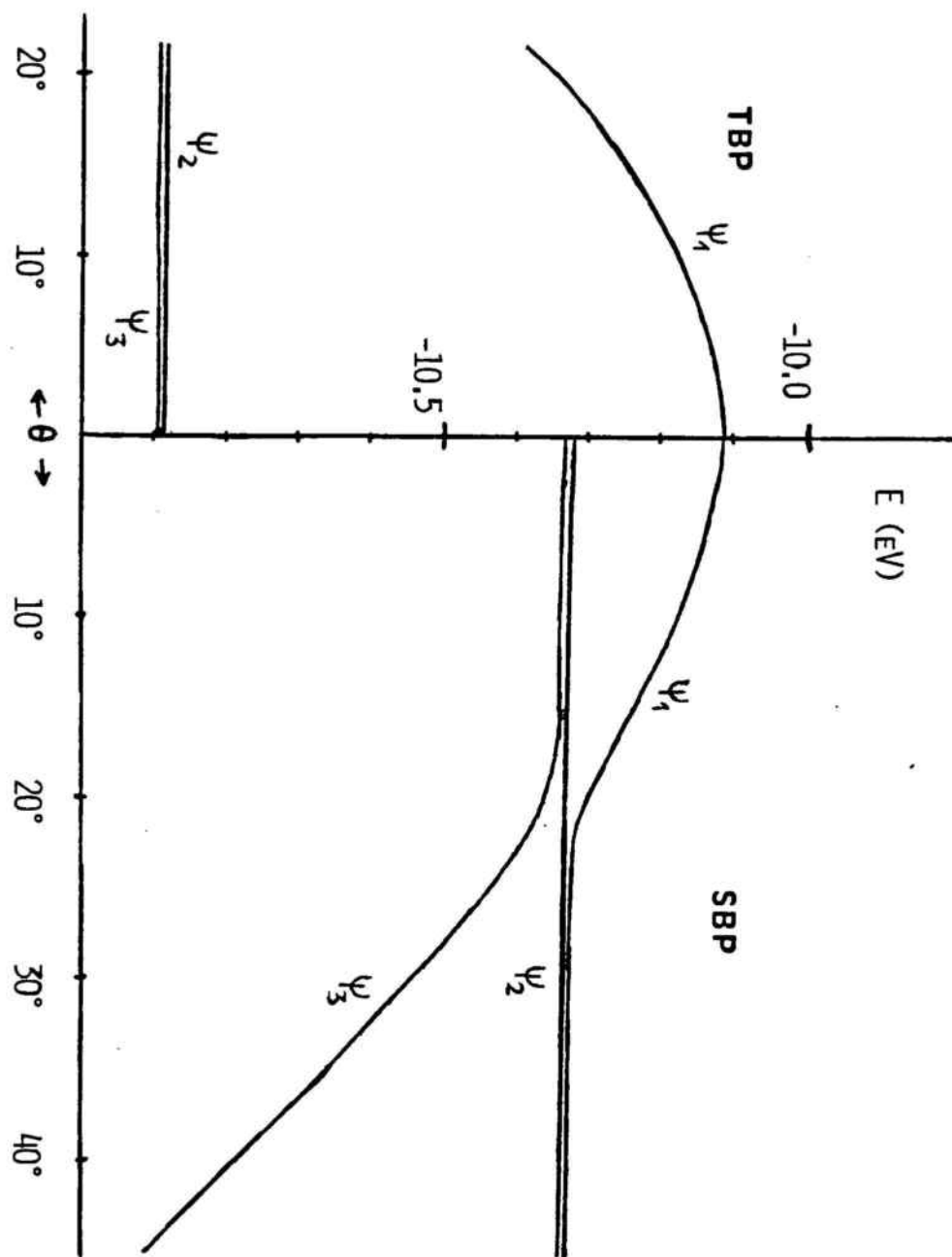


FIGURA 28: Variació d'energia calculada pels orbitals magnètics amb la distorsió tetraèdrica de l'ió Cu(II) central per a les geometries tbp i sbp dels ions Cu(II) terminals.

Tot i això, tenim una diferència entre ambdues geometries: en el cas de la sbp, en ser molt més propers inicialment els tres nivells, s'hauria de produir un creuament per a una distorsió de prop de 20° entre els OM Ψ_1 i Ψ_3 . Aquest creuament no es dona, de forma que un orbital es transforma en l'altre i, passant per un estat gairebé degenerat (punt del teòric creuament), s'intercanvien les densitats electròniques, amb la qual cosa es converteixen l'un en l'altre. Aquest fet queda reflectit en la taula següent:

	OM Ψ_1			OM Ψ_3		
	0°	20°	45°	0°	20°	45°
d_{z^2} Cu (term)	+0.009	+0.219	-0.365	+0.357	+0.146	0
d_{xy} Cu (term)	-0.005	-0.085	+0.133	-0.128	-0.048	0

com veiem, les columnes de 0° de l'OM Ψ_1 i la de 45° de l'OM Ψ_3 són pràcticament idèntiques, així com les de 45° (OM Ψ_1) i 0° (OM Ψ_3).

Les conseqüències d'aquest fet en el comportament magnètic d'aquesta geometria és que el gap energètic es redueix fins fer-se gairebé nul per a una distorsió determinada (uns 20° en teoria), la qual cosa implicaria que els tres orbitals magnètics fossin degenerats: el catió podria assolir un estat ferromagnètic. El problema és que la distorsió prevista és massa gran com per a que el pont propilè que uneix els dos lligands oxamato la pugui permetre en la realitat.

De les estructures reals, tan sols en tenim dues amb distorsions tetraèdriques prou importants: el trinuclear amb tmen (que no segueix aquest model d'OM) i el de etmdien. Vegem-ho en la següent taula:

tmen	bapa	pmdien	etmdien
6.57 - 6.75°	1.16 - 1.19°	2.25 - 2.20°	5.86 - 6.02°

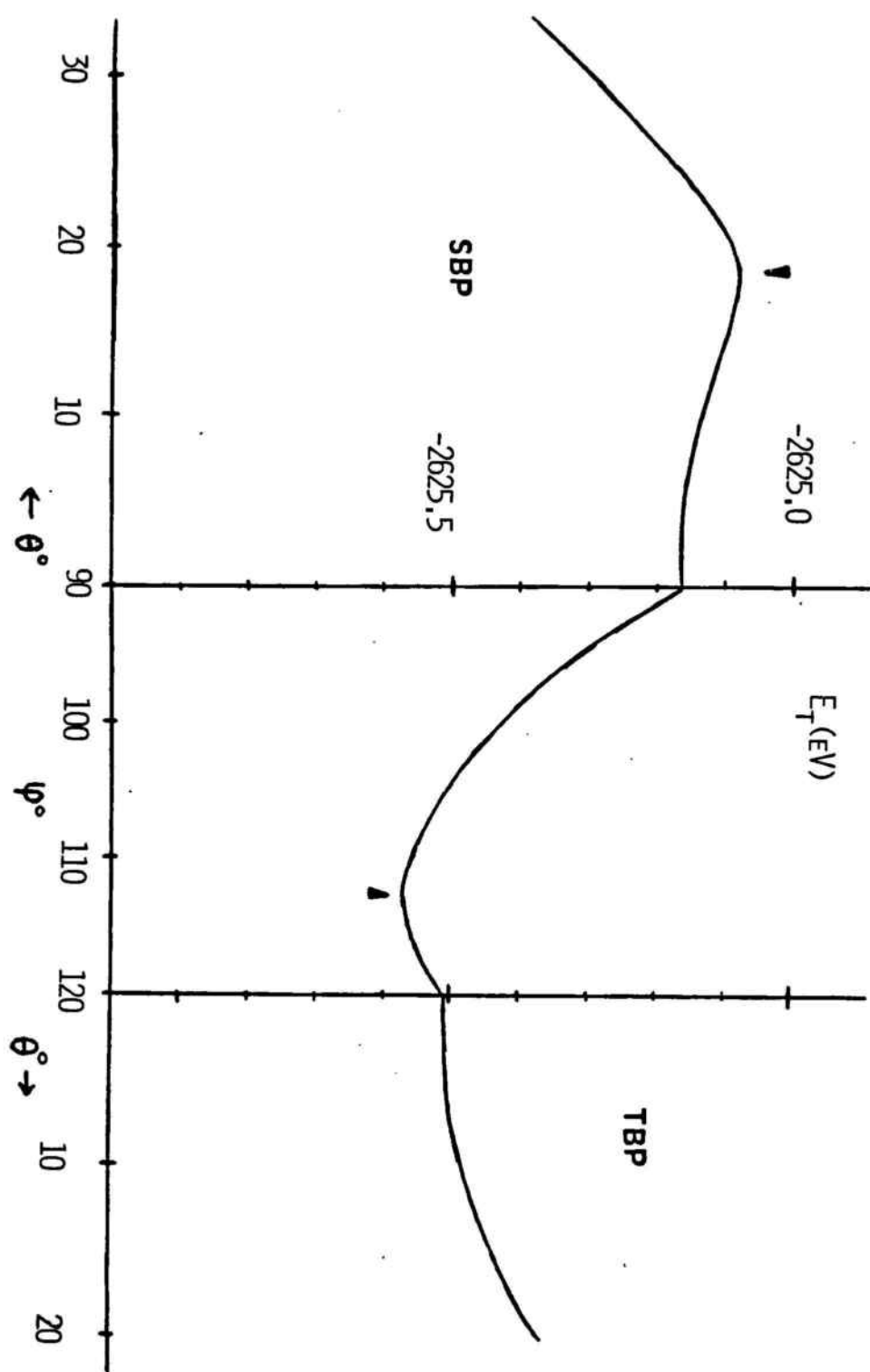


FIGURA 29: Diagrama d'energia total monoelèctronica d'un trinuclear de Cu(II) segons les diferents geometries dels tres ions metàl·lics.

Recordem que el darrer producte té un acoblament un xic més baix que el seu semblant amb pmdien. Això s'ha explicat abans per la geometria dels coures terminals, però cal pensar que aquesta distorsió també pot ser responsable d'una petita part de la disminució.

4.5.4.- Breu estudi de la variació d'estabilitat del catió trinuclear amb les diferents distorsions

Per a acabar aquesta part de càlculs teòrics, farem un breu esment dels resultats observats en l'energia total monoelèctrica del catió idealitzat quan es donen les diverses distorsions que hem vist. En la gràfica 29 podem veure la representació de les energies totals enfront de les diverses distorsions que experimenten les estructures.

Si pensem en la superfície bidimensional generaria, veiem que el mínim energètic s'assoleix per a una distorsió cap a tbp on l'angle φ val uns 112° (a les estructures reals es mou entre una mitjana de 103.5 i 105.9°), mentre que el coure central no hauria d'experimentar cap distorsió (encara que fins a uns 6° la diferència energètica és mínima). Tot això és en bon acord amb les observacions, si recordem que no hem tingut en compte l'efecte de frenada que exerceix el pont propilè a la rotació del coure central.

Finalment, parem atenció al fet que la geometria ideal per a assolir l'estat ferromagnètic és la més desafavorida energèticament. Això ens indica la dificultat experimental que es pot trobar en intentar la síntesi d'aquest sistema.

CAPITOL V

ESTUDI DEL COMPORTAMENT
MAGNETIC DEL DINUCLEAR
{ [Ni(bapa)(H₂O)] [Cu(pba)] } . 2 H₂O

5. 1. - COMPOSTOS HETERODINUCLEARS [Ni(II) Cu(II)] AMB PONTS EXTENSOS TIPUS OXALATO

Un cop ben establertes les propietats dels compostos homotrínuclears de Cu(II), el pas següent en la nostra investigació va ser passar a l'estudi de compostos heterotrínuclears derivats del mateix lligand central [Cu(pba)]²⁻, en especial d'estructura [Ni(II)Cu(II)Ni(II)].

A l'igual que el succeït en el cas dels compostos de coure, en el decurs d'aquestes síntesis es va aïllar i caracteritzar un dinuclear [Ni(II)Cu(II)], el qual vàrem pensar mereixia un estudi de llur comportament magnètic com introducció als compostos trinuclears similars.

Donem doncs una petita visió del que s'ha fet amb aquest compost respecte d'altres similars que ja s'havien caracteritzat amb anterioritat.

5.1.1.- Compostos heterodinuclears

Al capítol 3 hem vist que els compostos dinuclears de Cu(II) han estat els més estudiats en el desenvolupament de la magnetoquímica. Després d'aquests, i pel que fa a ponts extensos, els segueixen els compostos homodinuclears de Ni(II), dels quals s'han pogut determinar algunes estructures que contenen pont oxalato⁴⁶, encara que l'estudi dels comportaments magnètics és més recent⁴⁷. Amb aquest mateix pont, s'han preparat també dinuclears de Ti(III)Ti(III)⁴⁸ i Co(II)Co(II)⁴⁹, el compost diamagnètic UO₂(II)UO₂(II)⁵⁰, tots ells sense estudiar-hi el comportament magnètic, i un compost Fe(III)Fe(III)⁵¹ on sí s'ha estudiat.

L'estudi de compostos heterodinuclears ja és més recent. De fet, la parella més estudiada és la Ni(II)Cu(II), de la qual hi ha referències amb estructures caracteritzades i estudis magnètics molt complets⁵², tots ells amb ponts oxo de lligands bisquelatants²² o bé ponts haluro.

Pel que fa a ponts extensos, hem trobat pocs exemples: un pont imidazolat ⁵³ i dos compostos amb pont oxamidato ⁵⁴. Ambdós articles tenen estudis molt complets de comportament magnètic.

Finalment, cal esmentar altres compostos heterodinuclears amb estructura resolta estudiats en la vessant del magnetisme: les parelles Cu(II)VO(II)²³, Cu(II)Fe(II)⁵⁵, Cu(II)Co(II)^{55,56}, Cu(II)Mn(II)^{55,57}, Cu(II)Fe(III)⁵⁸, Cu(II)Cr(III)⁵⁸, Ni(II)Co(II)⁵⁹ i els compostos Cr(III)Fe(II) i Cr(III)Co(II) amb ponts acetat ⁶⁰. Fora del primer compost, cap d'ells té ponts tipus oxalato. Un bon resum del que s'ha fet en el camp dels compostos heteronuclears el tenim en la revisió d'O. Kahn ⁶¹.

Per tot el vist, l'estudi d'un dinuclear Ni(II)Cu(II) amb pont oxamato presenta una novetat en aquest camp, car tan sols existeix un compost similar amb pont oxamidato ^{54a}.

5. 2. - SINTESI I CHARACTERITZACIO DE [[Ni (bapa) (H₂O)] [Cu (pba)]] . 2 H₂O

El compost es va obtenir durant la síntesi del producte trinuclear que descriurem en el capítol 6. Les condicions òptimes per a afavorir el rendiment de dinuclear consisteixen a treballar en condicions estequiomètriques, temperatura ambient i major dilució.

0.13 g (1 mmol) de bis(3-aminopropil)amina (abreujada bapa) s'afegeixen amb agitació a una solució de 0.36 g (1 mmol) de perclorat de níquel hexahidratat en 20 mL d'aigua. Es prepara una solució de 0.43 g (1 mmol) de Na₂[Cu(pba)].6H₂O en 20 mL d'aigua i s'afegeix lentament sobre l'anterior. De forma gairebé immediata es forma un precipitat violeta intens del dinuclear, el qual es filtra, es renta amb aigua abundant i s'asseca sobre pentòxid de fòsfor.

El fet que sigui insoluble en tots els dissolvents usuals de laboratori ha impossibilitat l'obtenció de monocristalls.

El producte es caracteritza per anàlisis químiques, la taula de les quals presentem tot seguit:

	C	H	N	Cu	Ni
Calc.	29.93	5.60	13.42	12.18	11.25
Trobat	29.7	5.4	13.3	11.8	10.9

A més, s'ha fet l'espectre d'IR, el qual es mostra en la figura 30. Excepte el fet que no conté perclorat, és en tot semblant al del corresponent trinuclear, a l'estudi d'IR del qual ens remetem (apartat 6.3).

5.3. - ESTUDIS MAGNETICS DEL DINUCLEAR

5.3.1.- Estats energètics dels dinuclears [Ni(II) Cu(II)]

Els estats energètics d'aquests compostos amb acoblament antiferromagnètic és estudiada en les referències bibliogràfiques que hem donat. Apareix un estat fonamental doblet ($S_{1/2} = 1 - 1/2$) i un estat excitat quadruplet ($S_{3/2} = 1 + 1/2$) a una energia $-3J/2$ per sobre⁶¹:

S	E
$ 3/2 >$	$-3J/2$
$ 1/2 >$	0

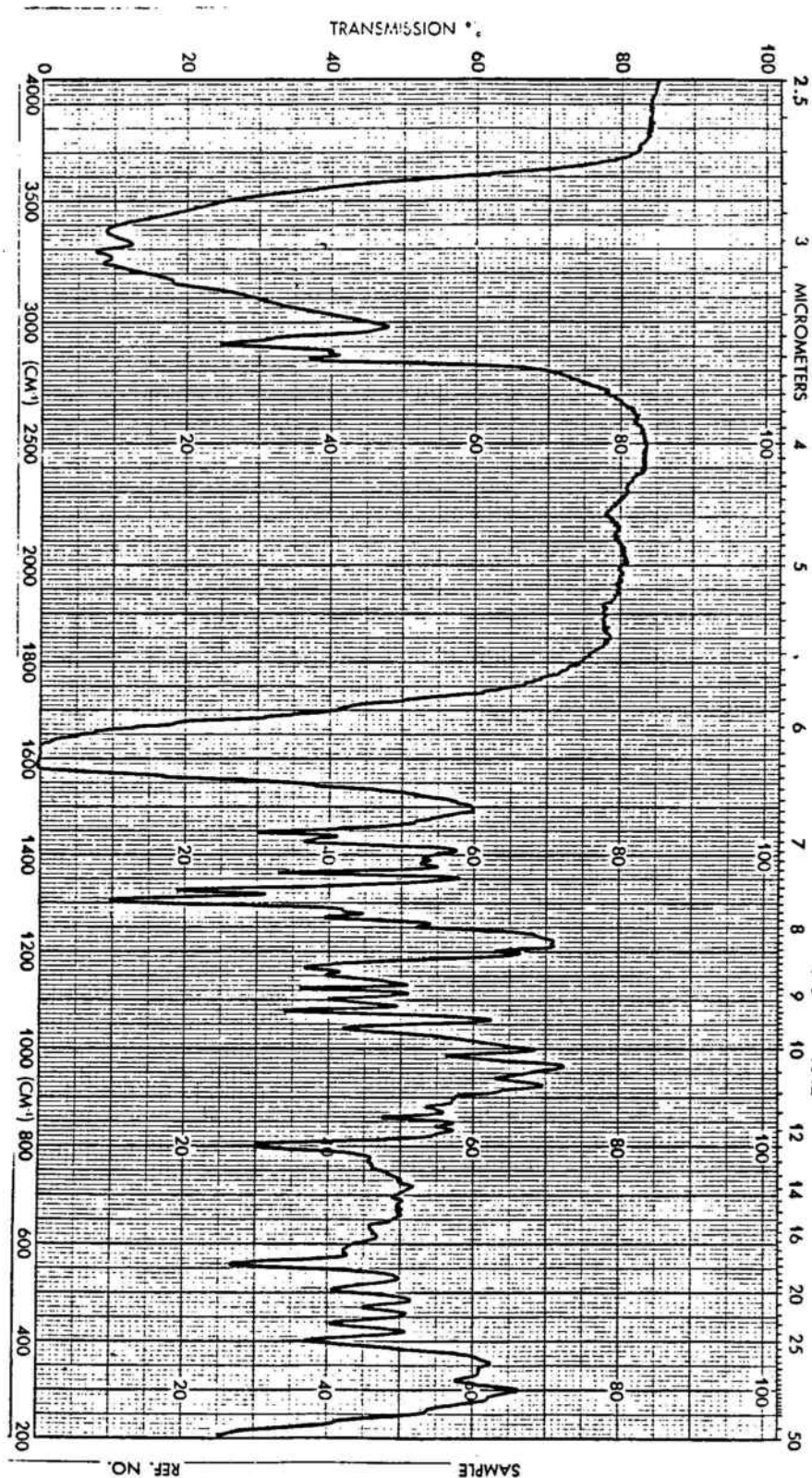


FIGURA 30: Espectre d'IR del producte
 $\{ [\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

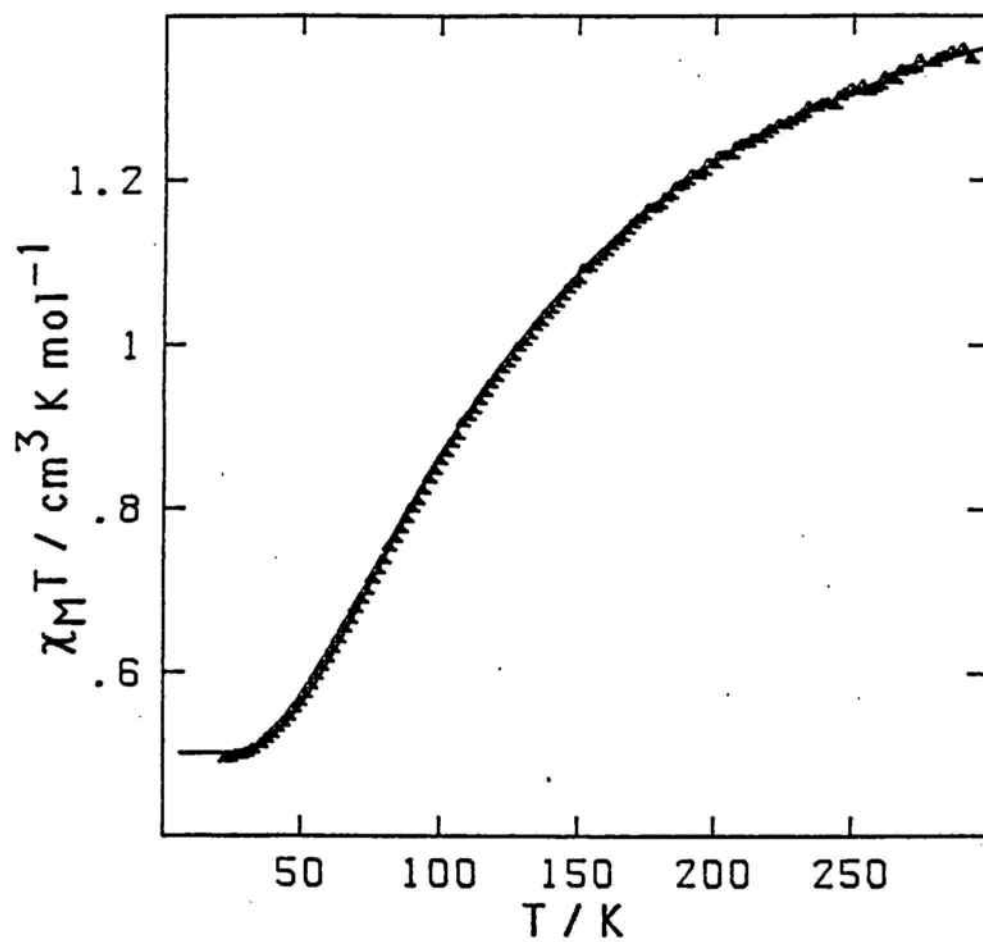


FIGURA 31: Corba de susceptibilitat magnètica del dinuclear $\{ [\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

L'expressió de Van Vleck que resulta, corregida per als factors g associats a cada estat, és:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{4kT} \cdot \frac{g^2_{1/2} + 10 \cdot g^2_{3/2} \cdot \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + 2 \cdot \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}$$

Aquests factors g moleculars es poden relacionar amb els factors g locals de cadascun dels ions (g_{Cu} i g_{Ni}), considerats isòtrops, segons⁶²:

$$g_{1/2} = (4 g_{Ni} - g_{Cu}) / 3$$

$$g_{3/2} = (2 g_{Ni} + g_{Cu}) / 3$$

5.3.2.- Estudi de la susceptibilitat magnètica

En la figura 31 podem veure la representació de les dades experimentals mesurades a Orsay (França) en forma de producte $\chi_M \cdot T$ enfront de la temperatura. Observem un valor del producte a temperatura ambient de $1.36 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, el qual baixa en descendir la temperatura com a resultat de la pèrdua de població de l'estat excitat quadruplet en favor del doblet. Aquest transvasament de població és continu fins arribar a uns 10 K, on s'assoleix un valor constant de $0.50 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ fins a 4.2 K. En aquest interval ja tan sols roman poblat el doblet.

En el mateix gràfic s'ha representat la corba teòrica de l'equació de Van Vleck amb els paràmetres obtinguts en fer una regressió de mínims quadrats. Els resultats són prou bons com es veu. Els valors òptims són:

$$J = -94.6 \text{ cm}^{-1} \quad g_{Cu} = 2.02 \quad g_{Ni} = 2.24$$

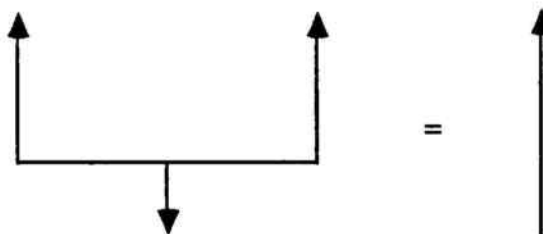
Els valors de g pels ions són molt propers als normals, mentre el valor de l'acoblament mesurat no varia gaire de l'observat en el trinuclear que s'estudiava en el capítol 6 ($J = -90.3 \text{ cm}^{-1}$). Com era d'esperar, és menor que en el dinuclear amb pont oxamidato descrit per Y. Journaux⁴⁴ (-110.6 cm^{-1}).

CAPITOL VI

ESTUDI DEL COMPORTAMENT
MAGNETIC I ESPECTROSCOPIC EN
TRINUCLEARS [Ni(II)Cu(II)Ni(II)]

6. 1. - COMPOSTOS HETEROTRINUCLEARS [Ni(II) Cu(II) Ni(II)] AMB PONTS EXTENSOS

En el capítol 4 hem vist com en els trinuclears de Cu(II) es poden alinear paral·lelament els spin extrems mitjançant interaccions antiferromagnètiques amb l'spin central. Una variant possible seria triar els cations extrems de forma que llurs spin fossin màxims, mentre es mantindria l'spin central en el seu valor mínim de 1/2. Aquesta estructura magnètica ens pot permetre establir estats d'alta multiplicitat d'spin, com es veu en l'esquema:



Es podria dir que l'spin central polaritza als altres dos en una mena de ferrimagnetisme.

Alguns sistemes heterotriner nuclears lineals semblants a aquest han estat descrits anteriorment. La gran diferència és que la majoria tenen una estructura en la qual els ions de màxim spin estan situats en el centre, amb la qual cosa l'spin total del sistema sol ser menor que el dels ions de partida aïllats. Els casos trobats a la bibliografia corresponen a estructures lineals com $\text{Ti(III)Mn(II)Ti(III)}$ ⁶³, $\text{Cu(II)VO(II)Cu(II)}$ ⁶⁴, $\text{Cu(II)Fe(III)Cu(II)}$ ⁶⁵, $\text{Cu(II)Gd(III)Cu(II)}$ ⁶⁶ i $\text{Pt(II)Co(II)Pt(II)}$ ⁶⁷. Tots ells tenen els metalls units per pont monoatòmics (Cl-, O de lligands quelats) a excepció del darrer, que presenta un pont orgànic complicat. Tan sols en els dos darrers productes s'han fet mesures de susceptibilitat.

Els darrers anys, s'han sintetitzat dins la mateixa línia compostos on els cations extrems tenen valors d'spin majors, des d'un pobrement descrit $\text{Co(II)Mn(II)Co(II)}$ ⁶⁸ fins a un sistema $\text{Cr(III)Mn(II)Cr(III)}$ ⁶⁹ amb ponts hidroxò, l'anàlisi magnètica del qual no és gaire completa.

Altres sistemes més recents incorporen ja ponts extensos: un sistema amb pretensions és el $\text{Fe(III)Cu(II)Fe(III)}$ ⁷⁰, que podria assolir un estat fonamental d'spin 9/2; el problema que presenta és que en estar els ions units mitjançant ponts $\text{C}_2\text{S}_2(\text{CN})_2$ poc deslocalitzats electrònicament, l'acoblament que presenta és molt petit (uns 40 cm^{-1}).

En aquesta carrera vers els estats fonamentals d'alt spin, no es pot oblidar la via del ferromagnetisme estricte, exitosament provada per D. Gatteschi i col. en sintetitzar un trinuclear Cu(II)V(IV)Cu(II) ⁷¹ amb un lligand amb ponts oxo.

Si passem a les referències a sistemes amb ponts oxalato i relacionats, trobem ben pocs exemples. El primer és el trinuclear $\text{Cu(II)Ni(II)Cu(II)}$ sintetitzat per Y. Journaux⁴⁴, on ponts oxamidato són els encarregats de transmetre l'acoblament.

Una parella de compostos molt més interessant va ser publicada pel mateix grup d'Orsay⁷². En aquest treball es descriuen les propietats magnètiques de dos trinuclears: $\text{Ni(II)Cu(II)Ni(II)}$ i $\text{Mn(II)Cu(II)Mn(II)}$, ambdós amb ponts oxamato del lligand Cu(pba) . Malhauradament, no s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina de cap dels dos.

El que sí s'ha pogut caracteritzar estructuralment són certs sistemes trinuclears d'spin 9/2 que seran tractats en el proper capítol.

En aquesta Memòria presentem un catió trinuclear $\text{Ni(II)Cu(II)Ni(II)}$ sintetitzat en base al fragment central bisbidentat $[\text{Cu(pba)}]^{2-}$ (ja usat en els di i trinuclears de Cu(II)) i del qual s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina.

A més, s'ha sintetitzat una sèrie de trinuclears Ni(II)Cu(II)Ni(II) interessants tant per a experiències EPR com pel seu comportament magnètic a molt baixes temperatures. Tot això ens permetrà fer un estudi més a fons de les qualitats del grup oxamato com a transmissor del superintercanvi magnètic en compostos moleculars d'alta multiplicitat d'spin.

6.2.- SINTESI DELS TRINUCLEARS [Ni Cu Ni]

6.2.1.- Síntesi de $\{ [Ni (bqen)]_2 [Cu (pba)] \} (ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Per la síntesi del trinuclear⁷³ cal aïllar primer el complex precursor de níquel. Per això dissolem 1.89 g (6.5 mmol) de nitrat de níquel(II) hexahidratat en 20 mL d'etanol i 2.04 g (6.5 mmol) de *N,N'*-bis(8-quinolil)etilendiamina⁷⁴ (abreujada bqen) en la mínima quantitat possible d'acetona calenta. Es mesclen ambdues solucions i s'agiten uns 20 minuts. Passada aquesta estona apareix un precipitat microcristal·lí blau clar del complex $[Ni (bqen) (NO_3)_2]$ el qual es filtra i s'asseca amb corrent d'aire. El rendiment de la reacció és d'un 70 %.

El següent pas consisteix en aquatitzar el complex. Per això posem 1 g (2 mmol) del producte en 20 mL d'aigua i agitem fins a dissolució completa. Quan aquesta és transparent i de color violeta clar considerem que el complex ja ha aquatitzat. Només cal precipitar-lo afegint un excés (1 g en dissolució saturada), gota a gota, de perclorat de sodi monohidratat. Es forma un precipitat floculent violeta pàl·lid del nou complex $[Ni (bqen) (H_2O)_2] (ClO_4)_2$. Es renta amb un xic d'aigua freda i s'asseca amb corrent d'aire. El rendiment és de prop del 50 %.

Finalment, per a sintetitzar el complex trinuclear, dissolem 0.60 g (0.5 mmol) del producte anterior en 20 mL de metanol on s'han afegit unes gotes d'aigua. Tot seguit hi adicionem molt poc a poc i amb agitació una dissolució

calenta de 0.22 g (0.5 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL d'aigua. De forma immediata es forma un precipitat de color blau cel. S'agita durant 10 minuts i es filtra. Es renta amb aigua abundant i finalment amb metanol. En deixar-lo dins el dessecador el precipitat pren color violeta.

El trinuclear és insoluble en tots els dissolvents usuals de laboratori.

6.2.2.- Síntesi de $\{[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$

Per preparar el compost s'afegeixen amb agitació 0.13 g (1 mmol) de bis(3-aminopropil)amina (abreujada bapa) sobre una solució de 0.36 g (1 mmol) de perclorat de níquel(II) hexahidratat en 10 mL d'aigua, a fi de formar inicialment el complex 1:1. Tot seguit es dissolen 0.21 g (0.5 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL d'aigua calenta i s'afegeixen lentament i amb agitació sobre la solució anterior, mantenint la mescla calenta.

Immediatament es forma un primer precipitat de producte dinuclear $\{[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (comentat al capítol 5) que cal filtrar en calent. Al cap d'uns 30 minuts d'agitació i en deixar refredar, precipita el trinuclear com pols violeta. Es filtra i s'asseca al buit.

El producte és força soluble en aigua i molt en acetonitril, del qual costa recristal·litzar. A partir de solucions aquoses s'han obtingut els monocristalls aptes per difracció de raigs X.

6.2.3.- Síntesi de $\{[\text{Ni}(\text{333})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Preparem primer el complex de níquel en solució afegint amb agitació 0.19 g (1 mmol) de *N,N'*-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina (abreujada [333]) sobre una solució de 0.36 g (1 mmol) de perclorat de níquel(II) hexahidratat en 15 mL d'aigua. Tot seguit hi afegim gota a gota i amb agitació

una solució calenta de 0.21 g (0.5 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL d'aigua calenta. Immediatament es forma un precipitat microcristal·lí de color lilà intens del trinuclear. Es filtra i s'asseca en corrent d'aire.

El producte és una mica soluble en aigua, però acaba descomposant si es manté un cert temps en dissolució.

6.2.4.- Síntesi de $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A fi de tenir en solució el complex de níquel dissolem 0.40 g (2 mmol) de 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecà (abreujat cyclam) en 10 mL de metanol i els afegim gota a gota i amb agitació sobre una solució de 0.73 g (2 mmol) de perclorat de níquel(II) hexahidratat en 15 mL d'aigua. La dispersió verdosa i tèrbola formada s'escalfa amb agitació durant unes quatre hores, procés en el qual perd el metanol que contenia. La solució final ha de ser color taronja i transparent; d'altra forma cal continuar l'escalfament. En tot cas es filtra en calent car, en refredar, el complex cristal·litza.

Tot seguit a la solució calenta anterior hi afegim en sòlid, molt poc a poc i amb agitació, 0.43 g (1 mmol) de $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Immediatament la solució es torna marró, color que al cap d'una estona vira a violeta. En aquest moment comença a formar-se precipitat. Passats 30 minuts es recull per filtració, es renta amb un xic d'aigua seguida d'etanol, i es deixa assecar en corrent d'aire.

El precipitat microcristal·lí format és color violeta intens. Resulta ser un tant soluble en aigua i bastant soluble en acetonitril, encara que no s'han pogut obtenir cristalls.

6.2.5.- Síntesi de $\{ [Ni(tmcyclam)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2 \cdot 4 H_2O$

Com en els altres casos, cal primer preparar en solució el complex de níquel. Per aquest fi dissolem 0.40 g (2 mmol) de 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecà (abreujat tmcyclam) en 10 mL de metanol, operació un xic lenta. Els afegim gota a gota i amb agitació sobre una solució de 0.73 g (2 mmol) de perclorat de níquel(II) hexahidratat en 15 mL d'aigua. La dispersió verd-marró s'escalfa amb agitació unes quatre hores. La solució final ha de ser violeta i transparent. Es filtra en calent, car en refredar cristal·litza el complex.

Mentre la solució anterior encara està calenta, hi afegim molt poc a poc i amb agitació 0.43 g (1 mmol) de $Na_2[Cu(pba)] \cdot 6H_2O$ sòlid. Immediatament la solució pren un color blau intens. No s'observa cap precipitat. Es deixa refredar dins la nevera fins que cristal·litza el producte en forma d'agulles violeta intens. Es filtren i assequen amb un corrent d'aire. Alguns d'aquests cristalls resulten aptes per a difracció de raigs X. En el moment de redactar la Memòria, però, no s'havia resolt l'estructura.

El producte és molt soluble en aigua i força soluble en acetonitril.

6.3.- CARACTERITZACIO DELS TRINUCLEARS [Ni Cu Ni]

En absència d'estructures cristal·lines, els mètodes bàsics de caracterització dels productes seran les anàlisis elementals i l'espectroscòpia a la zona de l'IR.

El resum de les anàlisis elementals es pot veure en la taula II, on comparem les anàlisis calculades i trobades dels diferents productes amb els respectius graus d'hidratació.

	C	H	N	Cl	Cu	Ni
[NiCuNi] bapa	25.57	4.97	12.55	7.94	7.12	13.16
	Calc.					
	25.5	4.9	12.5	8.1	7.0	13.0
	Trob.					
[NiCuNi] (333)	28.31	6.08	13.20	6.68	5.99	11.06
	Calc.					
	28.2	5.7	13.1	6.7	5.8	10.8
	Trob.					
[NiCuNi] tmcy	35.65	6.68	11.88	6.01	5.39	9.96
	Cal.					
	35.6	6.2	11.8	7.3	5.7	10.1
	Trob.					
[NiCuNi] cy	31.46	5.67	13.59	6.88	6.16	11.39
	Calc.					
	31.5	5.4	13.5	6.7	6.3	11.7
	Trob.					
[NiCuNi] bgen	42.42	4.09	10.53	5.33	4.77	8.82
	Calc					
	42.1	3.9	10.5	4.9	4.1	8.5
	Trob.					

TAULA I I

Quant als espectres d'IR dels trinuclears sintetitzats, es poden veure en les figures 32 a 36. En tots ells comprovem la presència de les bandes més importants del fragment $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ (vegeu l'apartat 3.3.2). A més, apareixen les dues bandes actives de l'anió perclorat: la ν_3 , intensa i ampla, al voltant dels 1100 cm^{-1} i la ν_4 , menys intensa, a 630 cm^{-1} .

Pel que respecte a les bandes degudes a les amines, que són les que diferencien els trinuclears, les podem analitzar breument.

Les vibracions d'stretching N-H dels grups NH_2 , apareixen en forma de dues bandes molt intenses i primes a la zona $3275 - 3325 \text{ cm}^{-1}$ en les amines que contenen aquests grups: (333) i bapa, encara que en la darrera els senyals queden amagats degut a la gran intensitat de l'stretching O-H de l'aigua de coordinació. La mateixa vibració apareix per als grups NH com una sola banda intensa i prima a 3270 cm^{-1} en el compost amb cyclam. En els compostos amb tmcyclam i bqen no apareixen aquestes vibracions: en el primer pel fet de no tenir hidrògens amínics, i en el segon degut a la presència de grups aromàtics que fan baixar-ne la intensitat i probablement quedi amagada sota la banda de l'aigua de coordinació.

En la zona dels stretching dels enllaços C-H (grups N-C-H), les febles bandes a 2860 i 2920 cm^{-1} del fragment $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ queden fortament intensificades degut a l'aport de més enllaços que absorbeixen la radiació. Això es nota molt poc en el trinuclear amb bqen pel fet que aporta pocs enllaços d'aquest tipus.

Finalment, per a distingir uns compostos d'altres cal centrar-se en la zona entre 800 i 1000 cm^{-1} , on ni el fragment $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ ni l'anió perclorat absorbeixen. Per exemple, el trinuclear amb cyclam presenta un doblet d'intensitat mitja a 860 cm^{-1} . El compost amb tmcyclam presenta quatre bandes mitges entre 900 i 100 cm^{-1} . El compost amb [333] presenta en aquesta

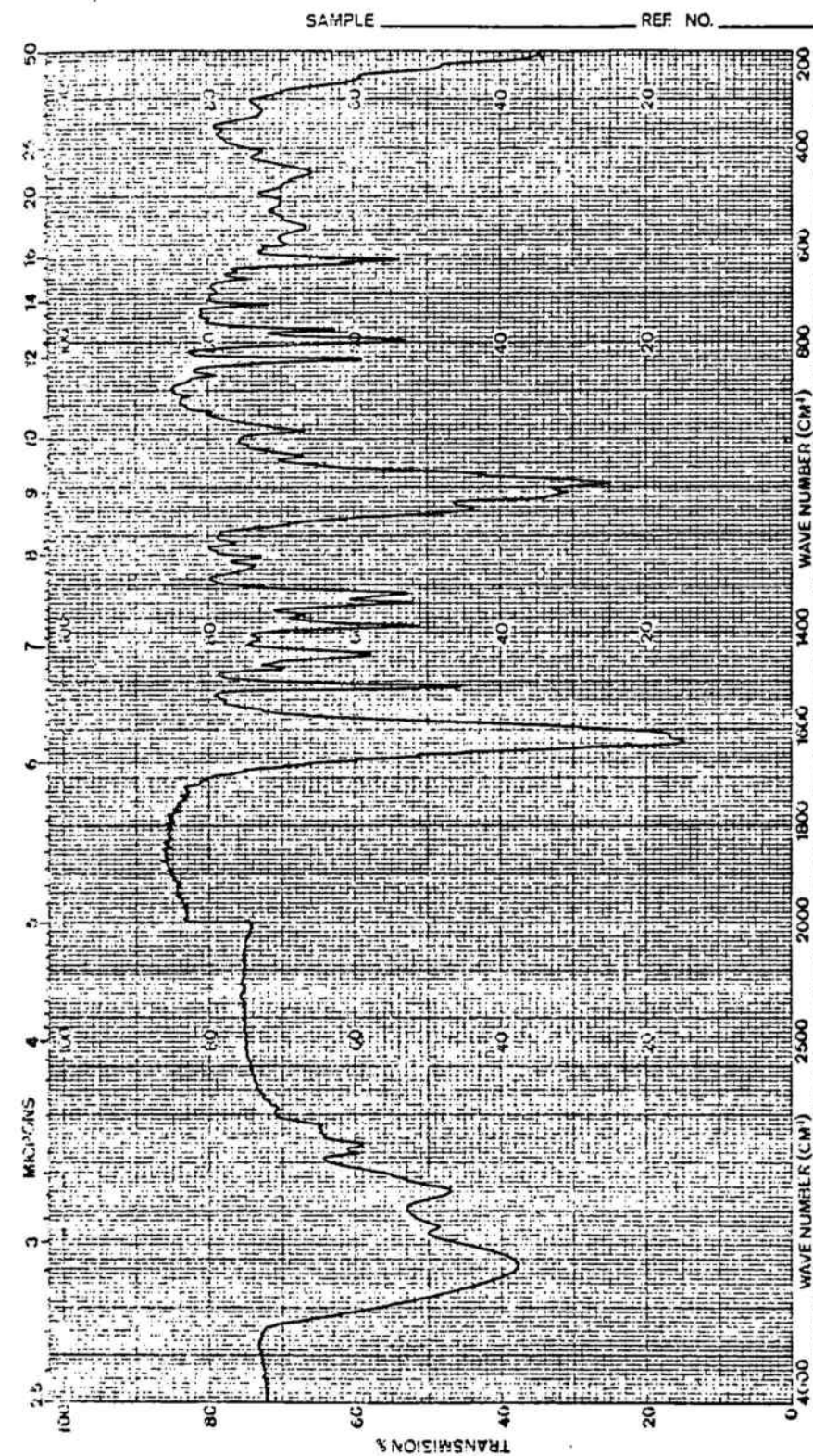


FIGURA 32: Espectre d'IR del producte
 $([\text{Ni}(\text{bqen})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]) (\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

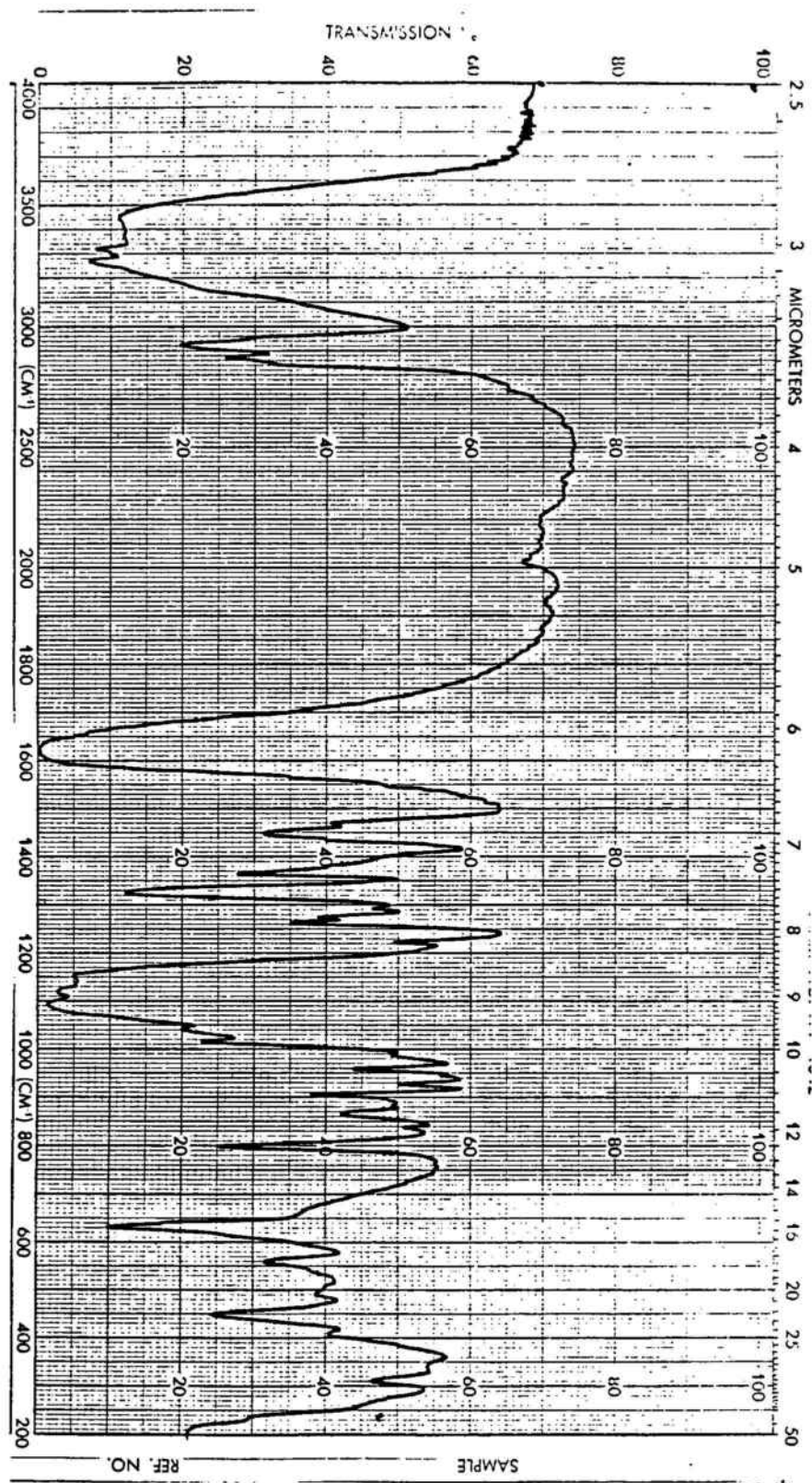


FIGURA 33: Espectre d'IR del producte
 $[[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]](\text{ClO}_4)_2$

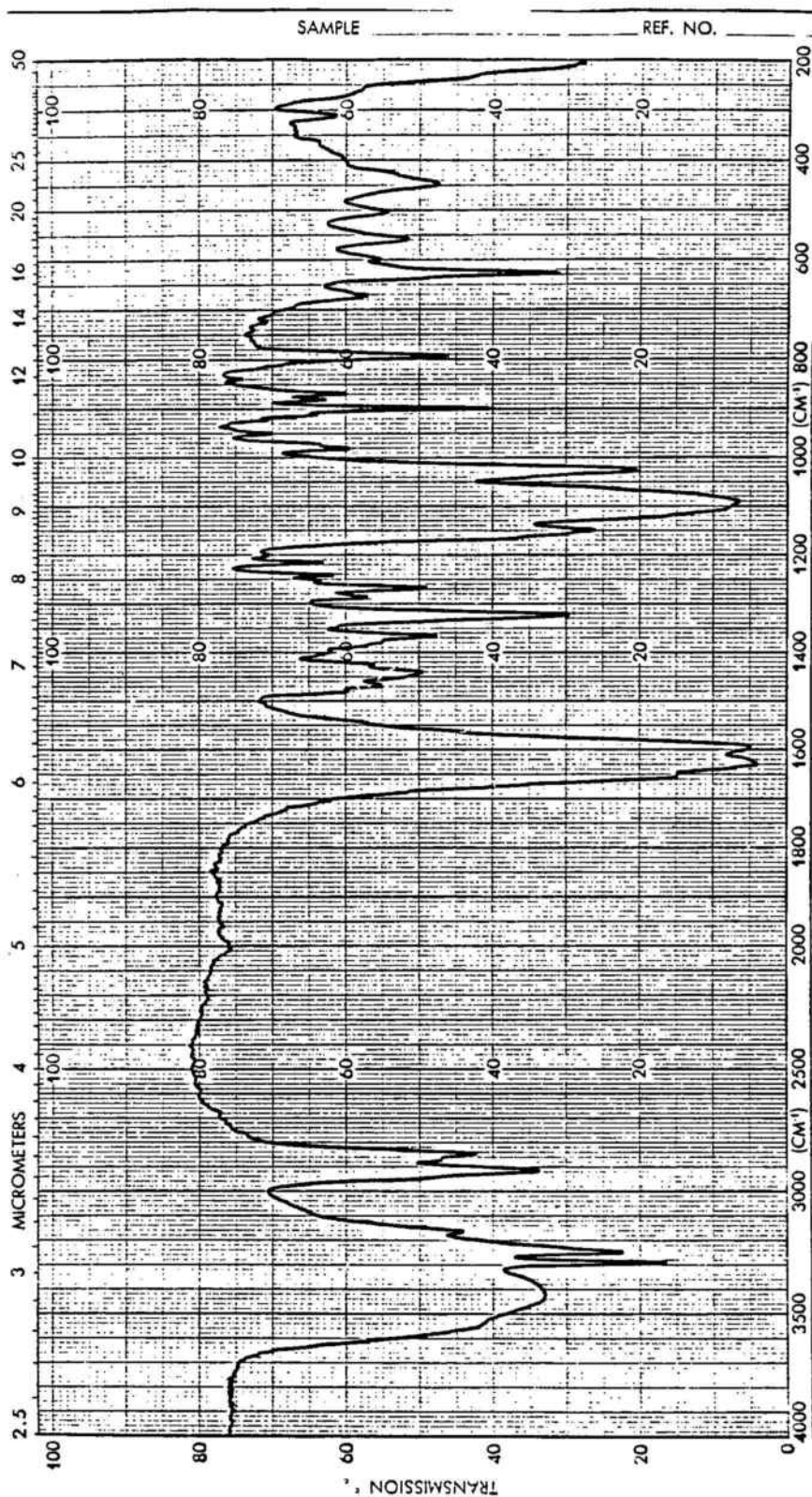


FIGURA 34: Espectre d'IR del producte
 $\{[\text{Ni}(\text{333})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

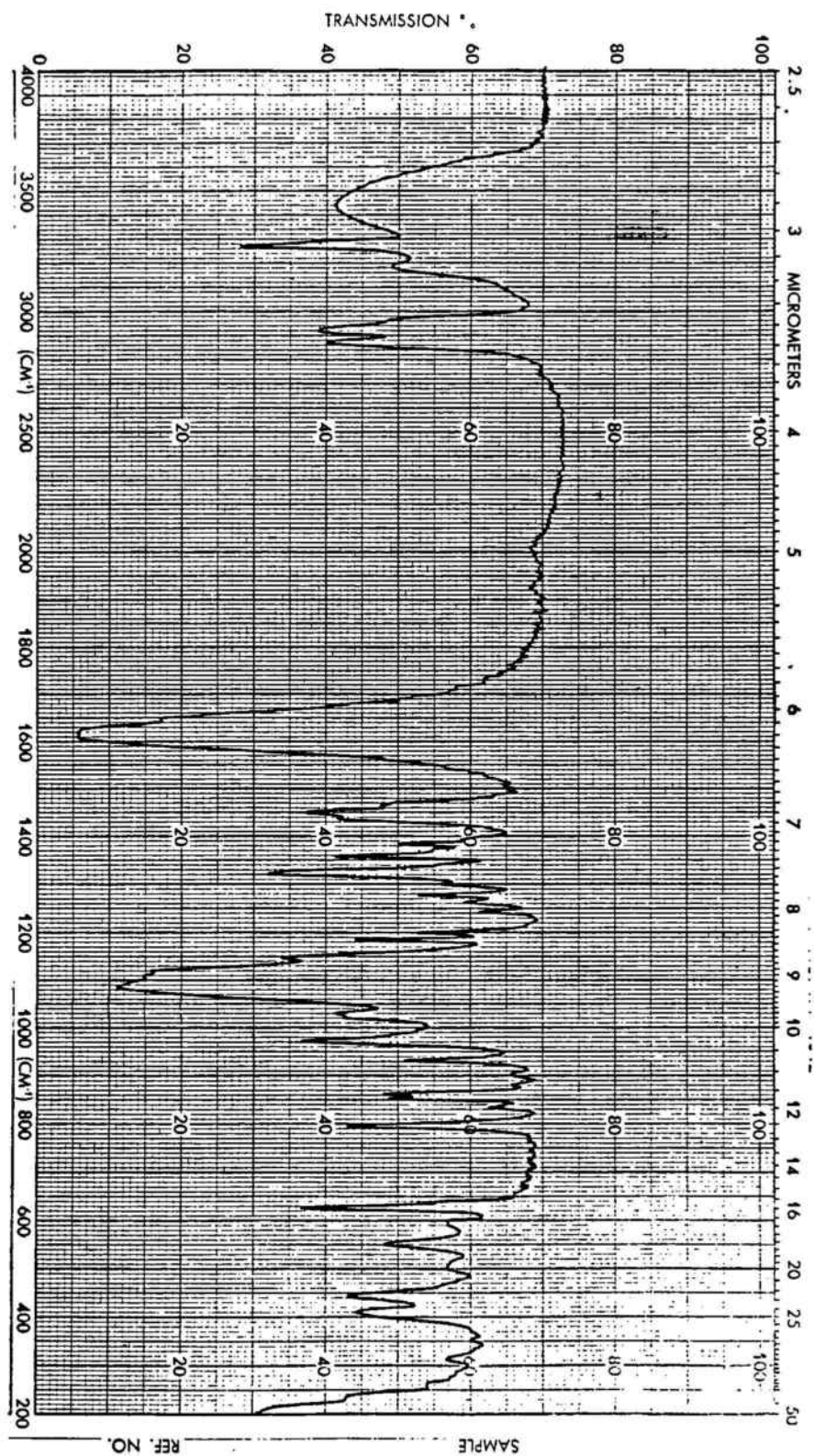


FIGURA 35: Espectre d'IR del producte
 $\{ [\text{Ni}(\text{cyclam})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

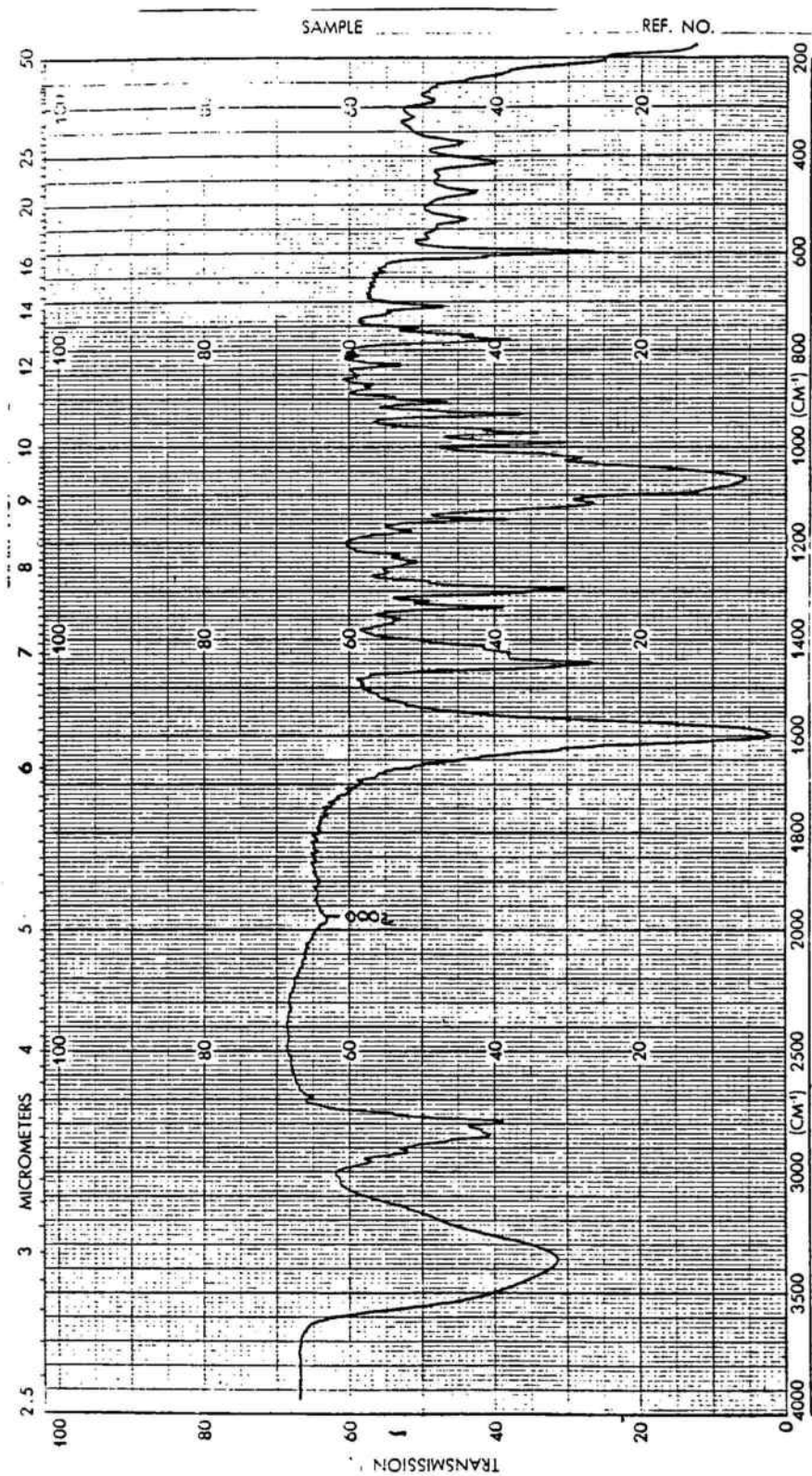
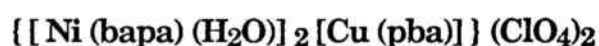


FIGURA 36: Espectre d'IR del producte
 $\{ [\text{Ni}(\text{tmcyclam})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

zona un pic intens a 900 cm^{-1} , la intensitat del qual el distingeix del compost similar de bapa. El compost amb bquen, té llur banda més característica a 1510 cm^{-1} , intensa i prima.

6. 4.- DESCRIPCIO DE L'ESTRUCTURA DEL TRINUCLEAR



El producte cristal·litza en el sistema ortorròmbic, dins una cel·la de paràmetres $a = 9.826\text{ \AA}$, $b = 12.793\text{ \AA}$ i $c = 27.266\text{ \AA}$. Cadascuna conté quatre cations trinuclears $[\text{NiCuNi}]^{2+}$ i dos conjunts independents de quatre anions perclorat.

L'estructura del catió trinuclear, amb l'etiquetatge atòmic, es pot veure en la figura 37. Les distàncies i angles d'enllaç més importants es poden veure en l'apèndix F, juntament amb la resta de dades cristal·logràfiques.

Es pot veure que el catió no és ben simètric, com passa en totes les estructures de trinuclears de Cu(II) . Com a conseqüència, els dos àtoms de níquel no són equivalents. Es troben en entorns octaèdrics asimètrics formats per dos oxígens de l'oxamato (O1i , O2i) i dos nitrògens de l'amina (N1i , N2i) en les posicions que podríem anomenar equatorials. El tercer àtom de nitrogen de l'amina (N3i) i un àtom d'oxigen de la molècula d'aigua coordinada (O_{wi}) queden situats en les posicions axials.

Els àtoms de níquel es desvien gairebé 0.1 \AA del pla equatorial mitjà vers els nitrògens apicals. Les distàncies entre Ni-O(oxamato) també difereixen 0.1 \AA : $\text{Ni(1) - O(11)} = 2.170\text{ \AA}$, $\text{Ni(1) - O(21)} = 2.058\text{ \AA}$, mentre per l'altre níquel són $\text{Ni(2) - O(12)} = 2.150\text{ \AA}$ i $\text{Ni(2) - O(22)} = 2.051\text{ \AA}$.

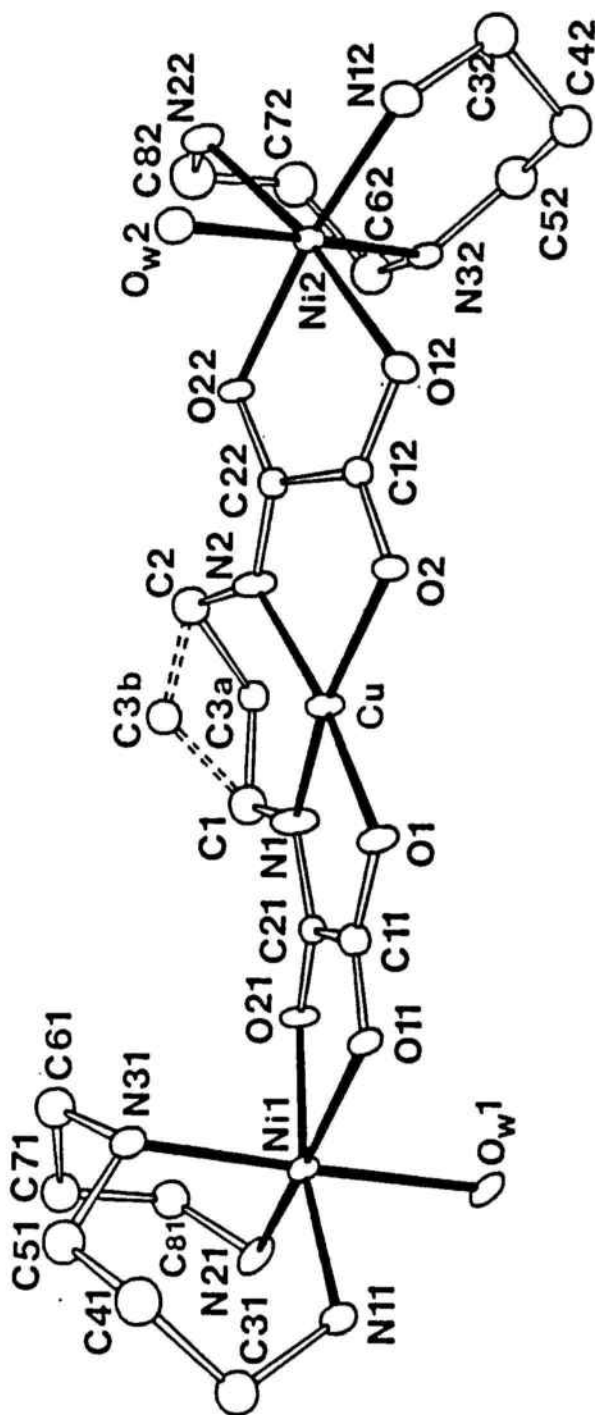


FIGURA 37: Estructura cristal.lina del catió trinuclear en el producte $\{[Ni(bapa)(H_2O)]_2[Cu(pba)]\}(ClO_4)_2$

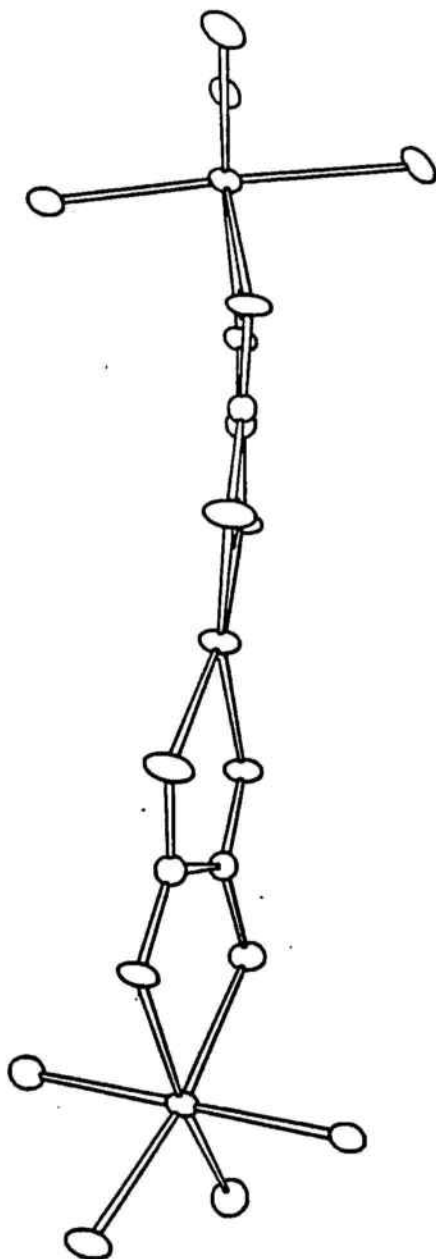


FIGURA 38: Perspectiva del catió trinuclear en el producte $\{ [\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$ on s'aprecia la distorsió tetraèdrica del $\text{Cu}(\text{II})$ central.

Quant al coure central, es troba en un entorn N_2O_2 plano-quadrat però amb una clara distorsió tetraèdrica que es pot apreciar millor en la figura 38. Aquesta distorsió l'avaluem altra vegada amb el paràmetre de Galy³⁴, que resulta ser d'un 20 %. De fet, l'angle diedre definit per Cu,N(1),O(1) i Cu,N(2),O(2) és de 16° .

A més d'aquesta torsió, els dos plans equatorials dels àtoms de níquel no es troben al mateix pla. Aquest efecte pot ser degut a quatre factors:

- (1) - La desviació pròpia de cada níquel de llur pla equatorial.
- (2) - L'angle diedre format dins el cicle quelat de cinc baules que formen el níquel i l'oxamato: plans Ni(i),O(1i),O(2i) i O(1i),C(1i),C(2i),O(2i), amb uns valors de 10° per $i = 1$ i 4° per $i = 2$.
- (3) - La torsió que es dóna en els ponts oxamato al voltant dels eixos C-C (6° per $i = 1$ i 10° per $i = 2$).
- (4) - Els angles diedres formats en el cicle quelat de cinc baules entre el coure central i cadascun dels seus lligands oxamato. Si definim els plans Cu,O(i),N(i) i N(i),O(i),C(1i),C(2i) tenim els valors de 5° per $i = 1$ i 1° per $i = 2$.

Un detall important que cal tenir en compte és que si bé les distàncies intermoleculars entre els ions són Cu - Ni(1) = 5.305 Å i Cu - Ni(2) = 5.326 Å, apareix una distància intermolecular mínima Cu - Ni(2) = 5.349 Å. En la figura 39 es pot veure una visió estereoscòpica de la cel.la elemental. Hi ha possibles enllaços d'hidrogen entre els hidrògens de l'amina i de l'aigua per una banda i oxígens de l'anió perclorat i del pont oxamato per l'altre. Aquest fet pot ser important en la formació d'interaccions intermoleculars.

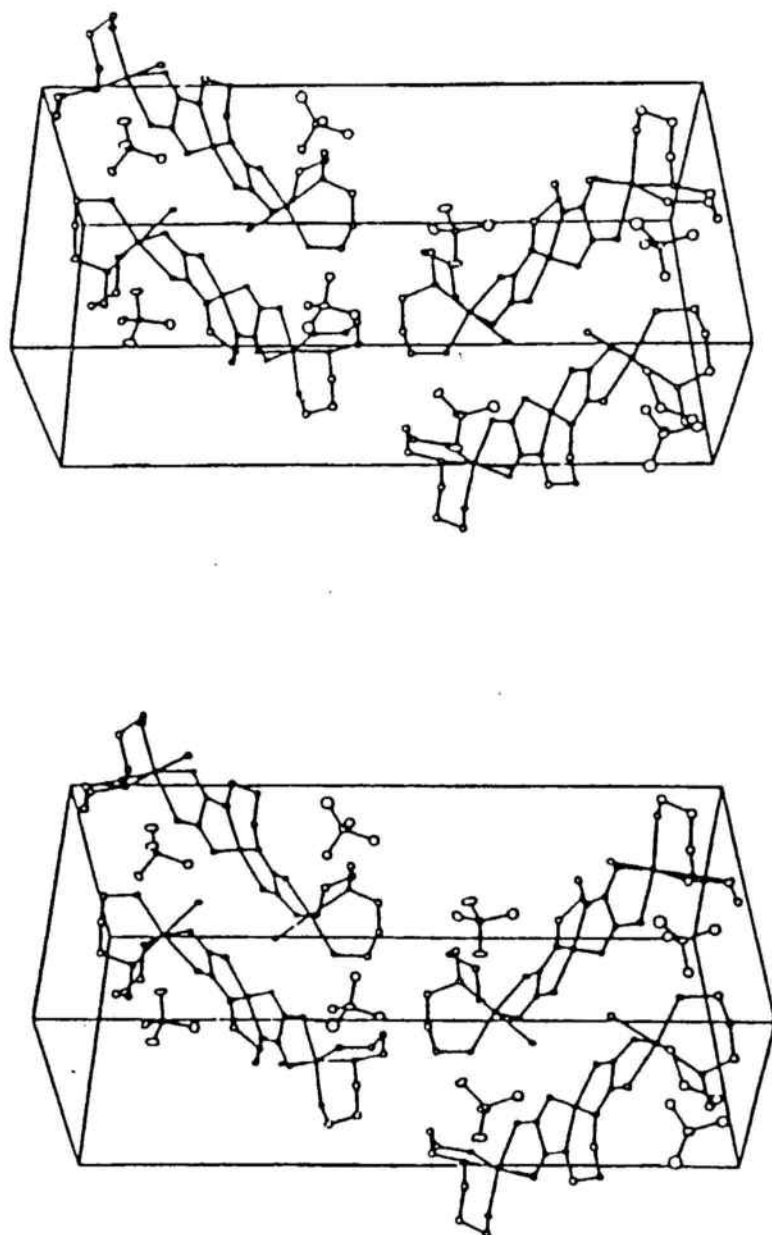


FIGURA 39: Visió estereoscòpica de la cel.la cristal.logràfica
del producte $\{ [\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$

6. 5.- ESTUDIS TEORICS DE LES PROPIETATS MAGNETIQUES DELS TRINUCLEARS [Ni Cu Ni]

6.5.1.- Càlcul dels estats energètics dels trinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)]

Encara que fa anys ja s'havien fet prediccions teòriques sobre la susceptibilitat magnètica de compostos de coordinació heterotrinuclears acoblats antiferromagnèticament⁷⁵, l'estructura concreta que hem sintetitzat no hi és considerada fins treballs molt recents⁷².

Per calcular els estats energètics d'un trinuclear [NiCuNi] lineal d'aquest tipus i suposat simètric, tornem a usar l'hamiltonià isòtrop simplificat, igual que feiem amb els trinuclears [CuCuCu]:

$$\mathcal{H} = -J (S_{A1} \cdot S_B + S_B \cdot S_{A2})$$

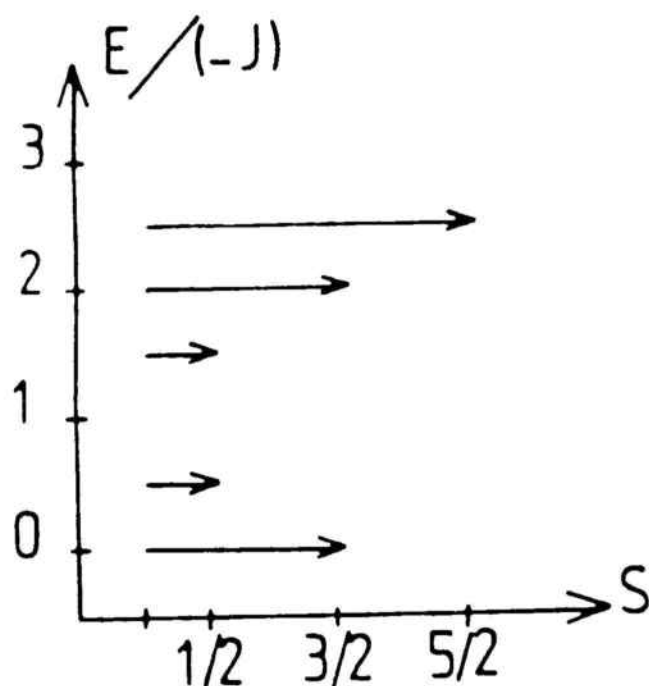
on A = Ni(II) (suposats ambdós cations equivalents) i B = Cu(II). Les energies pròpies les calculem amb el mètode vectorial de Kambe, el qual en valer $S_1 = S_3 = 1$ i $S_2 = 1/2$, ens dóna els valors:

$$E(S', S^*) = -J/2 [S'(S' + 1) - S^*(S^* + 1) - S_2(S_2 + 1)]$$

com ja havíem vist en el cas general dels trinuclears simètrics. Aquesta equació es pot reformular com:

$$E(S, S^*) = -J/2 [S(S + 1) - S^*(S^* + 1)]$$

si prenem com a S les combinacions dels spin S^* i S_2 , les quals poden prendre els valors de $|S^* - S_2|$ fins a $S^* + S_2$. En substituir, trobem els resultats que resumim en el següent diagrama, on representem l'energia de l'estat en funció de llur valor d'spin:



Una estructura d'estats d'spin d'aquest tipus s'anomena irregular: en ella l'energia de cadascun dels estats d'spin no varia de forma monòtona amb llur multiplicitat. En general, en un trinuclear simètric amb $S_A > S_B$, quan $2.S_A > S_B + 1/2$ es dona una estructura irregular, on inicialment la multiplicitat decreix amb l'energia i després torna a créixer en apropar-se a l'estat fonamental. Si $J < 0$, com és el nostre cas, l'estat més excitat té el màxim valor d'spin $2.S_A + S_B$, mentre l'estat fonamental té el valor d'spin associat immediatament inferior: $2.S_A - S_B$. L'equació de Van Vleck que es dedueix per a aquesta ordenació d'estats energètics és:

$$\chi_M = \frac{N_g 2\beta^2}{4kT} \left(\frac{10 + \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right) + 10 \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 35 \cdot \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right)}{2 + \exp\left(\frac{J}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right) + 2 \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + 3 \cdot \exp\left(\frac{5J}{2kT}\right)} \right)$$

En estudiar el comportament del producte $\chi_M.T$ enfront de la temperatura T , trobem que a altes temperatures ($k.T > |J|$), en ser poblats els estats de màxim spin, el valor és molt alt. Quan baixem la temperatura, els spin s'aparellen, és a dir, els estats de màxima multiplicitat es despoblen d'electrons els quals van a parar als estats de mínim spin (zona central del diagrama energètic). A partir d'aquí, i en baixar més la temperatura, despoblem aquests estats de mínima multiplicitat i poblem els estats fonamentals, que altra cop tornen a tenir alts valors d'spin. Per això, la gràfica comença amb un valor alt de $\chi_M.T$. En baixar la temperatura, assoleix un mínim i després torna a remontar el valor del producte, aconseguint un màxim al zero absolut, però amb un valor inferior al corresponent a temperatura ambient. Es pot deduir de l'equació de Van Vleck que el mínim del producte $\chi_M.T$ es dona a una temperatura determinada per la constant d'acoblament J i l'spin total dels ions del sistema.

6.5.2.- Relació entre els factors g moleculars i locals

Per a donar un model de comportament magnètic més acurat que el proporcionat per l'equació de Van Vleck amb un sol valor de g , cal buscar aquest per a cada estat energètic, i relacionar-lo amb els factors g locals de cada ió.

Això es pot fer si partim de dues suposicions: la primera, que el bescanvi és fort ($|J| \gg |D|$) i per tant els estats d'spin del trinuclear no interaccionen amb l'anisotropia local dels ions Ni(II) i la segona que el tensor g és aproximadament isòtrop.

En aquestes condicions, podem aplicar l'equació general trobada per Gatteschi i col.⁸, la qual ens dona les relacions que apareixen en la figura 40. Només cal tenir en compte els nous factors i substituir-los en l'equació de la susceptibilitat.

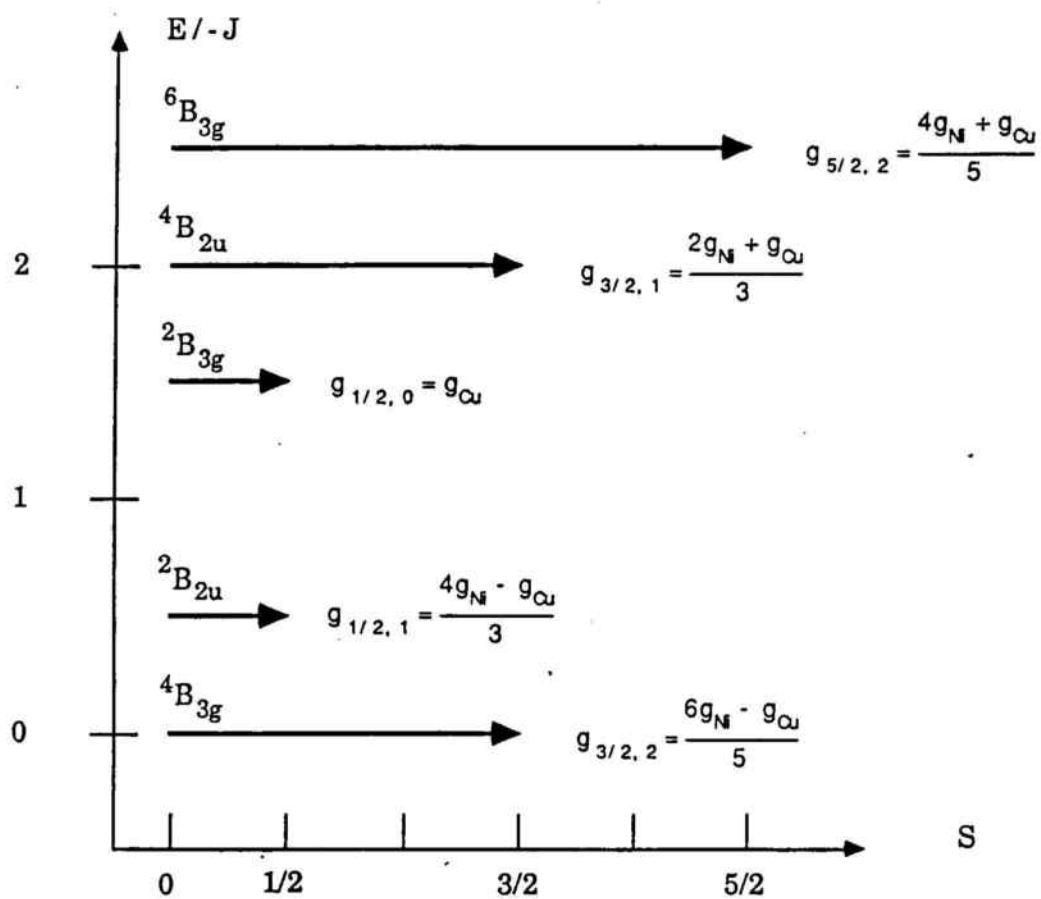


FIGURA 40: Diagrama dels estats d'spin i llurs respectius valors de g efectiva per a un trinuclear [Ni(II)Cu(II)Ni(II)]

6.5.3.- Efecte del ZFS als trinuclears [Ni(II) Cu(II) Ni(II)]

Es possible que en el nostre cas, en treballar amb àtoms de níquel d'spin enter, ens trobem que cal considerar un nou efecte en l'anterior diagrama energètic: el ZFS, molt normal i relativament important en ions Ni^{2+} . En aquest cas, caldrà afegir a l'operador de bescanvi isòtrop l'operador ZFS, que normalment considerarem axial.

Aquest efecte es donarà en tots els estats d'spin ≥ 1 del trinuclear. Però a efectes del comportament magnètic, i degut al fet que rarament llur intensitat no és major de 10 cm^{-1} (molt inferior als valors de J) la seva influència tan sols quedarà palesa a molt baixes temperatures. En aquestes condicions, tan sols el nivell fonamental (en aquest cas el quadruplet) és poblat, i sols cal considerar aquesta pertorbació en ell.

L'hamiltonia anisòtrop per a un ió dins un camp de simetria axial i sota l'efecte d'un camp magnètic el podem escriure com:

$$\mathcal{H}_A = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g\beta HS$$

Com ja hem vist en el capítol 1, en ser el primer sumand només funció de l'operador S_z^2 , les energies sols dependran de $|S_z|$, i els estats formats s'agruparan en doblets de Kramer.

Degut al fet que la mostra de la qual volem conèixer la resposta magnètica es troba en forma de pols microcristal·lina, és d'esperar una resposta diferent segons els cristalls estiguin orientats de forma que llur component d'spin Z sigui paral·lela o perpendicular al camp. Per això, hem de preveure les dues possibles respostes del producte, car llurs cristalls es trobaran aleatòriament orientats. Cal doncs considerar les dues components de la susceptibilitat: $\chi_{||}$ i χ_{\perp} , i fer posteriorment la mitjana per càlcul de probabilitats.

6.5.4.- Càlcul de la susceptibilitat axial (eix Z)

Si plantegem l'hamiltonià en la forma adequada a la direcció del camp, tenim:

$$\mathcal{H}_{\parallel} = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g\beta H S_z$$

Les energies dels estats formats en el nivell fonamental en absència de camp magnètic, les trobem de forma immediata per aplicació directa de l'hamiltonià, car les funcions $|S, S_z\rangle$ són pròpies de l'operador S_z que el compona. Tenim doncs:

$$E |3/2, 3/2\rangle = D$$

$$E |3/2, -3/2\rangle = D$$

$$E |3/2, 1/2\rangle = -D$$

$$E |3/2, -1/2\rangle = -D$$

En presència del camp magnètic aquestes energies queden pertorbades per l'operador Zeemann. Per a calcular el seu efecte, aprofitem que el camp magnètic tan sols té component z. La matriu d'interacció és diagonal i les solucions són directes:

$$E |3/2, 3/2\rangle = D + 3/2 g\beta H$$

$$E |3/2, -3/2\rangle = D - 3/2 g\beta H$$

$$E |3/2, 1/2\rangle = -D + 1/2 g\beta H$$

$$E |3/2, -1/2\rangle = -D - 1/2 g\beta H$$

Si considerem aquestes energies expressades en forma de sèrie de potències del camp magnètic H:

$$E = E^{(0)} + H.E^{(1)} + H^2.E^{(2)} + \dots$$

podrem introduir aquests valors de l'estat fonamental en l'equació de Van Vleck de forma directa:

$$\chi = N \frac{\sum_{\lambda, \sigma} \left(\frac{[E_{\lambda, \sigma}^{(1)}]^2}{kT} - 2 E_{\lambda, \sigma}^{(2)} \right) \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right)}{\sum_{\lambda} \delta_{\lambda} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right)}$$

Per a trobar la susceptibilitat del conjunt dels estats juntem aquesta expressió amb la de la resta d'estats on no s'hi considera el ZFS. L'expressió total ens queda:

$$\begin{aligned} \chi_{\parallel} = (N\beta^2 / 4kT) \{ & [g_{3/2, 2}^2 (9 \cdot \exp(-D/kT) + \exp(D/kT)) + \\ & + g_{1/2, 1}^2 \exp(J/2kT) + g_{1/2, 0}^2 \exp(3J/2kT) + \\ & + 10 \cdot g_{3/2, 1}^2 \exp(2J/kT) + 35 \cdot g_{5/2, 2}^2 \exp(5J/2kT)] / \\ & [\exp(-D/kT) + \exp(D/kT) + \exp(J/2kT) + \\ & + \exp(3J/2kT) + 2 \cdot \exp(2J/kT) + 2 \cdot \exp(5J/2kT)] \} \end{aligned}$$

6.5.5.- Càlcul de la susceptibilitat equatorial (pla XY)

Quan el camp magnètic és contingut dins el pla xy, perpendicular a l'eix z, els valors propis de la part ZFS de l'hamiltonià són els mateixos que abans, car actüen altre cop sobre l'spin total S i llur component S_z . Tan sols caldrà considerar l'efecte Zeemann en les direccions x, y:

$$\mathcal{H}_{\perp} = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g\beta H S_x(y)$$

En aquest cas els operadors S_x i S_y no són propis, i cal descomposar-los en l'ascendent S^+ i descendent S^- :

$$S^+ = S_x + iS_y \quad S^- = S_x - iS_y$$

amb els quals es podrà fer càlculs, ja que llurs efectes en les funcions són:

$$S^{\pm} |S, M_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} |S, M_S \pm 1\rangle$$

Amb això, l'operador Zeemann equatorial queda expressat com:

$$g \beta H S_x = (1/2) g \beta H (S^+ + S^-)$$

$$g \beta H S_y = (1/2) g \beta H (S^+ - S^-)$$

Si el camp és paral·lel a la direcció X, el determinant secular que ens apareix per aplicació directa és tridiagonal:

$$\begin{array}{cccc} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| \begin{array}{cccc} D & \frac{\sqrt{3}}{2} g \beta H & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} g \beta H & -D & g \beta H & -D \\ 0 & g \beta H & -D & \frac{\sqrt{3}}{2} g \beta H \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} g \beta H & D \end{array} \right. \end{array}$$

Amb un senzill canvi de base, el podem resoldre analíticament. Tan sols cal treballar sobre les funcions combinació lineal:

$$|+\rangle = 1/\sqrt{2} |3/2, 1/2\rangle + |3/2, -1/2\rangle$$

$$|-\rangle = 1/\sqrt{2} |3/2, 1/2\rangle - |3/2, -1/2\rangle$$

amb la qual cosa el determinant es transforma en:

$$\begin{array}{cccc}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle & \left| + \right\rangle & \left| - \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \bar{\frac{3}{2}} \right\rangle \\
 \left| \begin{array}{cccc}
 D & +\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H & +\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H & 0 \\
 +\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H & -D + g \beta H & g \beta H & +\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H \\
 +\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H & g \beta H & -D - g \beta H & -\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H \\
 0 & +\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H & -\sqrt{\frac{3}{8}} g \beta H & D
 \end{array} \right|
 \end{array}$$

el qual per transformacions entre files i columnes es redueix a un determinant format per dos menors en diagonal:

$$\left| \begin{array}{cccc}
 2D & \sqrt{\frac{3}{2}} g \beta H & 0 & 0 \\
 \sqrt{\frac{3}{2}} g \beta H & 3(-D - g \beta H) & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -3(-D - g \beta H) & -\sqrt{\frac{3}{2}} g \beta H \\
 0 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{2}} g \beta H & 2D
 \end{array} \right|$$

En resoldre els dos determinants parcials com equacions de segon grau, obtenim les solucions exactes:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1,2} &= 1/2 g \beta H \pm (g^2 \beta^2 H^2 - g \beta H D + D^2)^{1/2} \\ \varepsilon_{3,4} &= -1/2 g \beta H \pm (g^2 \beta^2 H^2 + g \beta H D + D^2)^{1/2}\end{aligned}$$

les quals són molt difícils d'introduir en la fórmula de Van Vleck. Una bona aproximació la podem conseguir fent el desenvolupament de Taylor de la funció:

$$(g^2 \beta^2 H^2 - g \beta H D + D^2)^{1/2} = D \left[1 + \left(\frac{g^2 \beta^2 H^2}{D^2} - \frac{g \beta H}{D} \right) \right]^{1/2}$$

que es pot fer fins a tercer grau com:

$$(1+X)^{1/2} = 1 + X/2 - X^2/8 + \dots$$

Si apliquem aquesta expressió a les solucions exactes i només considerem els termes que contenen H fins la segona potència, els resultats són:

$$\varepsilon_{1,2} = D + \frac{3g^2\beta^2}{8D} H^2$$

$$\varepsilon_3 = -D + g\beta H - \frac{3g^2\beta^2}{8D} H^2$$

$$\varepsilon_4 = -D - g\beta H - \frac{3g^2\beta^2}{8D} H^2$$

Els quals introduïm en l'expressió del nivell fonamental en l'equació de Van Vleck, i després ampliem per a la resta de nivells. En conjunt, l'expressió de la susceptibilitat perpendicular ens queda:

$$\begin{aligned} \chi_{\perp} = (N\beta^2/4kT) \{ & [g_{3/2,2}^2 (-3kT/D)\exp(-D/kT) + \\ & + (4 + 3kT/D)\exp(D/kT)] + \\ & + g_{1/2,1}^2 \exp(J/2kT) + g_{1/2,0}^2 \exp(3J/2kT) + \\ & + 10.g_{3/2,1}^2 \exp(2J/kT) + 35.g_{5/2,2}^2 \exp(5J/2kT)] / \\ & [\exp(-D/kT) + \exp(D/kT) + \exp(J/2kT) + \\ & + \exp(3J/2kT) + 2.\exp(2J/kT) + 2.\exp(5J/2kT)] \} \end{aligned}$$

6.5.6.- Càlcul de la susceptibilitat mitjana

Com ja hem vist al capítol 1, la susceptibilitat mitjana d'una mostra en pols es relaciona amb les susceptibilitats anisòtropes calculades abans segons:

$$\chi_M = \langle \chi \rangle = 1/3 \chi_{\parallel} + 2/3 \chi_{\perp}$$

Degut al fet que l'efecte ZFS sols s'ha tingut en compte en l'estat fonamental (on és més important que l'efecte Zeemann), l'hamiltonià total al qual obeeix aquesta equació el podem escriure com:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J(S_{Ni1}.S_{Cu} + S_{Cu}.S_{Ni2}) + \\ & + D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)]\delta_{S,3/2}.\delta_{S',2} + \\ & + \beta H [g_{Ni}(S_{Ni1} + S_{Ni2}) + g_{Cu}.S_{Cu}] \end{aligned}$$

En ell es tenen en compte les relacions entre els factors giromagnètics de cada estat i els de cada ió.

6.6. - MESURES DE SUSCEPTIBILITAT MAGNETICA DELS TRINUCLEARS [Ni Cu Ni]

S'ha mesurat en el susceptòmetre del Departament la susceptibilitat magnètica en pols de tots els compostos [NiCuNi] sintetitzats (a excepció del producte amb bapa, mesurat a Orsay). Els resultats s'han representat en forma de gràfiques $\chi_M \cdot T$ enfront de T i s'han interpretat amb les equacions de Van Vleck modificades pel ZFS trobades en l'apartat anterior.

Els valors dels paràmetres magnètics s'han extret per una regressió de mínims quadrats (programa MINUIT) de les dades experimentals, sense tenir en compte el TIP ni les impureses, la qual cosa complicaria l'equació.

6.6.1.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb bapa

Els resultats de la mesura es poden veure en la figura 41. El producte exhibeix la corba típica per a aquests compostos: parteix d'un valor de $\chi_M \cdot T$ de $2.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}$, que decreix fins a assolir un valor mínim de $2.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}$ a uns 100 K. Posteriorment, s'observa un increment en refredar fins a arribar a uns valors del producte de $2.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{K}$ a 4.2 K.

Els paràmetres ajustats els podem veure a continuació:

J	gCu	gNi	D
- 90.3 cm ⁻¹	2.12	2.19	0 cm ⁻¹

Cal veure que la corba és poc contrastada, car el valor d'ordenades oscil·la molt poc (un 10 %): no és d'esperar un bon ajust dels paràmetres, com demostra el gràfic teòric. En aquest cas, el valor de D és prou petit com per a no ser captat per mesures de susceptibilitat.

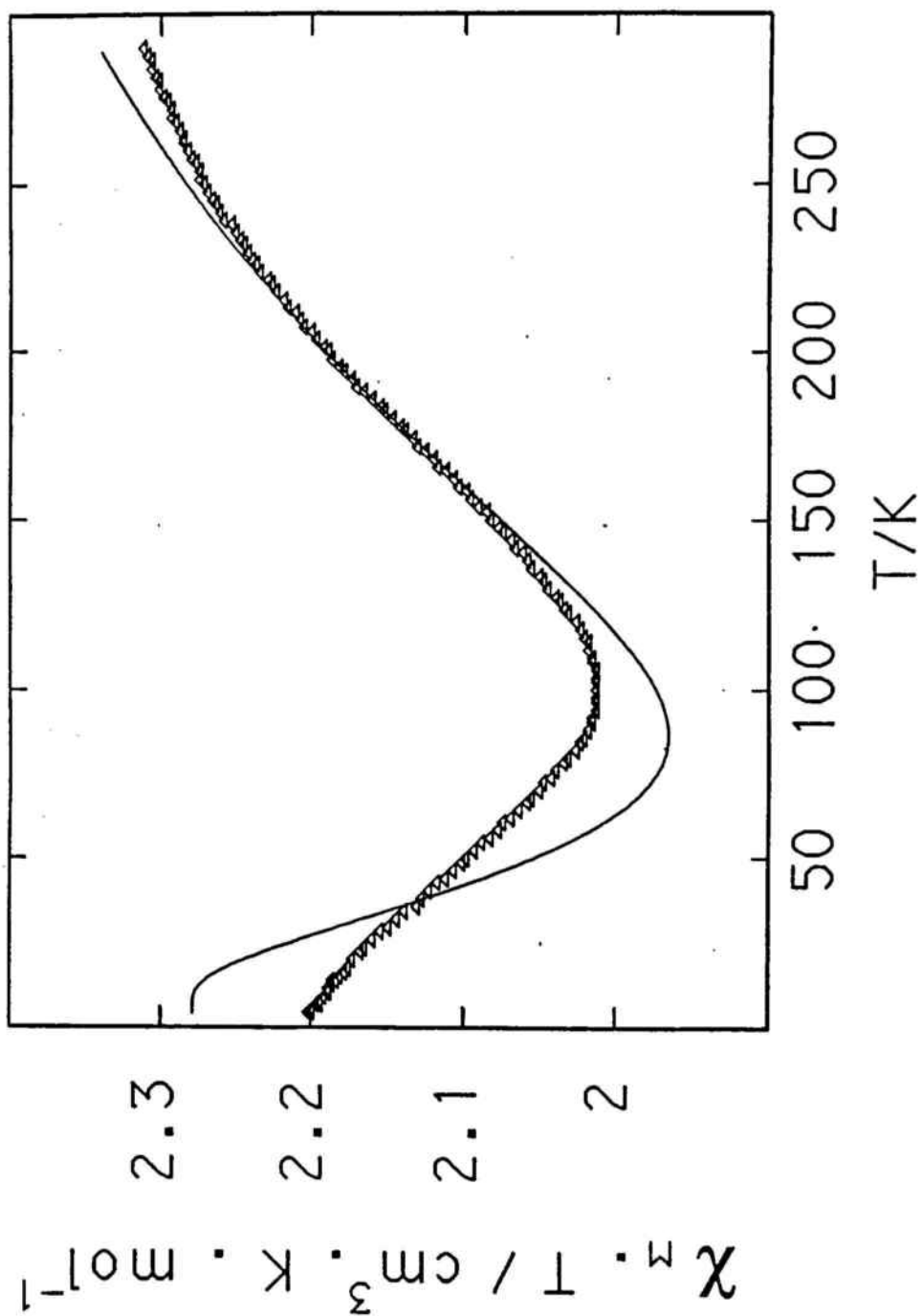


FIGURA 41: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $\{[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$

6.6.2.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb bquen

Les mesures d'aquest producte les veiem en la figura 42. La corba segueix a temperatures altes les mateixes directrius que l'anterior, amb un valor de $\chi_M \cdot T$ de $2.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a temperatura ambient i un mínim de $2.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ al voltant dels 100 K. Però ara, en refredar, es produeix tan sols un lleuger ascens fins arribar a uns 40 K ($\chi_M \cdot T$ de $2.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) i torna a baixar fins a un valor de $1.99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 4.2 K. Aquesta baixada final és ben possible que sigui deguda a efectes ZFS. De fet, en interpolar l'equació obtenim els següents resultats:

J	g_{Cu}	g_{Ni}	D
- 96 cm^{-1}	2.30	2.25	15 cm^{-1}

Obsevem que el valor de g_{Cu} és anormalment gran, encara que cau dins el marge possible, mentre el valor del factor de Landé pel Ni és normal. Pel que fa a la corba teòrica, sembla que explica bé el comportament a altes temperatures fins arribar al mínim, però no segueix acuradament els efectes del ZFS. Pot ser degut tant a interaccions intermoleculares com a que s'ha observat una certa descomposició del producte amb el temps (el producte utilitzat en la mesura es va sintetitzar 24 hores abans).

L'alt valor de D del compost pot estar en acord amb el gran valor de la g_{Cu} observada, car ambdós depenen dels mateixos efectes spin-òrbita. El valor de J i la temperatura del mínim, que en aquests sistemes es relacionen segons:

$$k \cdot T_{\min} / |J| = 1.42$$

també semblen concordar en el cas del trinuclear amb bapa.

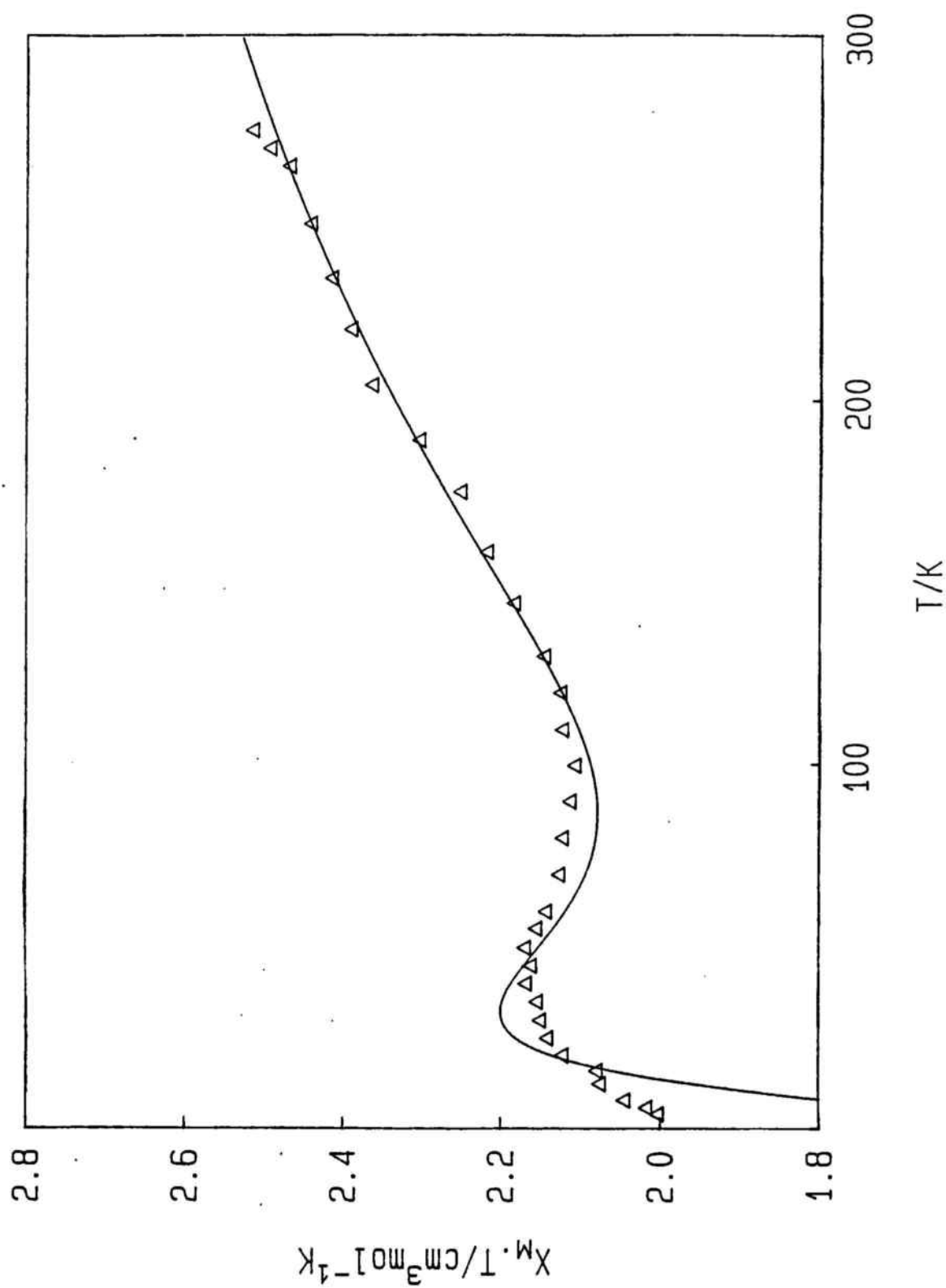


FIGURA 42: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $\{[\text{Ni}(\text{bqen})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

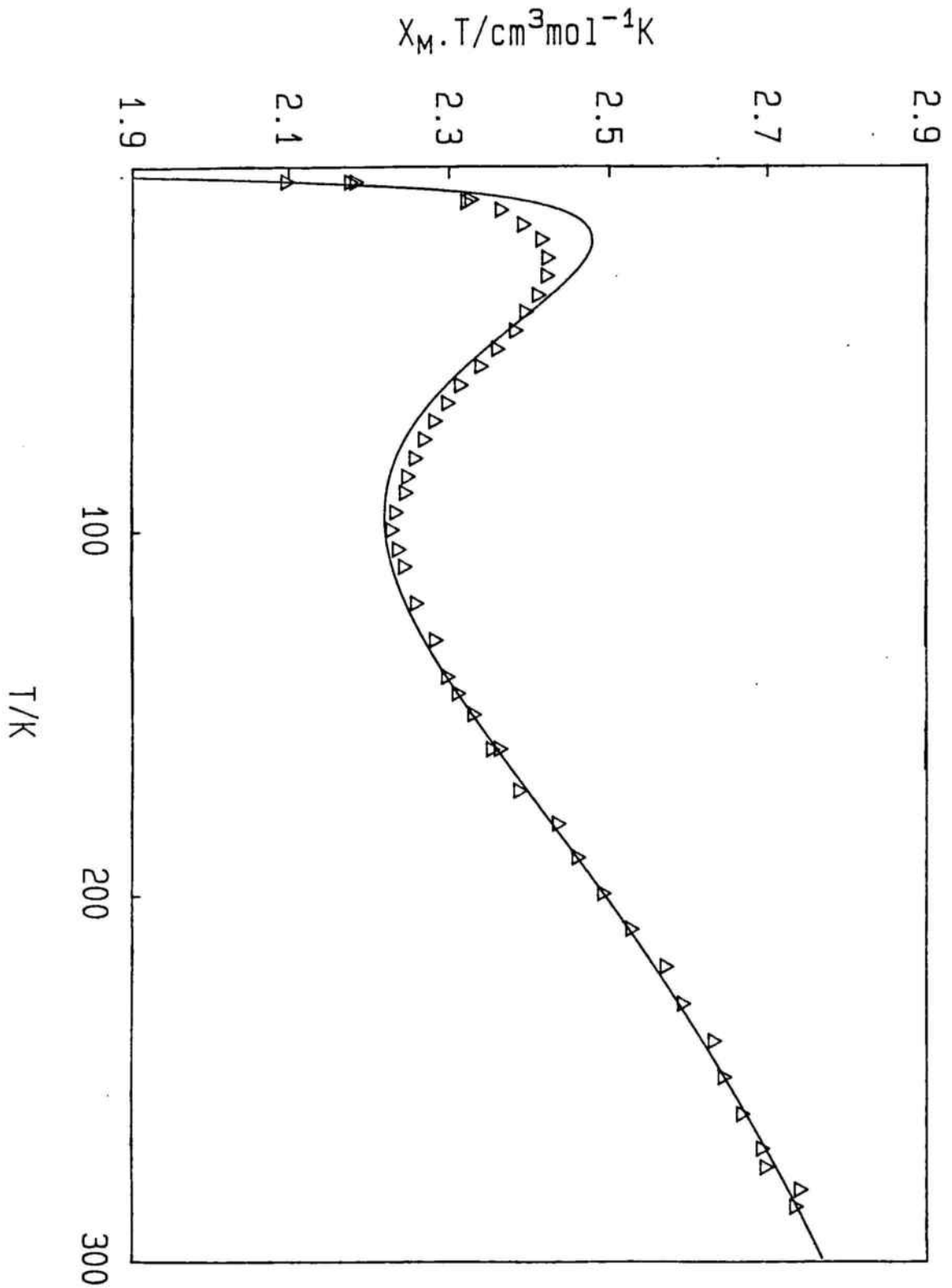


FIGURA 43: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $\{[\text{Ni}(\text{333})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6.6.3.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb (333)

La corba de dades és representada en la figura 43, així com l'equació teòrica. En aquest compost, el producte $\chi_M \cdot T$ a temperatura ambient és encara més alt: $2.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$. Es produeix un descens fins a un valor de $2.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ a 100 K, una posterior pujada en refredar fins arribar a un màxim de $2.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ a uns 25 K i un fort descens final que acaba en un producte $\chi_M \cdot T$ de $2.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ a 4.2 K. Els paràmetres òptims són:

J	g_{Cu}	g_{Ni}	D
- 116 cm^{-1}	2.79	2.40	4.48 cm^{-1}

Encara que la corba sembla seguir molt bé les dades experimentals (en part degut a l'alt contrast de les dades) cal estar previngut enfront del molt alt valor de g_{Cu} interpolat, que no guarda relació amb el baix valor de D. L'explicació a aquest fenomen potser requereix repetir amb molta més cura l'estudi o bé disposar de l'estructura. Un darrer aspecte a comentar seria l'augment experimentat en J i el descens en D respecte del cas anterior. Això podria indicar una geometria més regular dels metalls implicats, que afavoriria la interacció de bescanvi (major solapament) mentre disminuiria els efectes de segon ordre.

6.6.4.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb cyclam

La representació de les mesures efectuades en aquest producte s'exposen en la figura 44. En ella, observem que la corba és força contrastada i l'acord amb la teòrica seria molt bo si no fos per l'interval entre el mínim

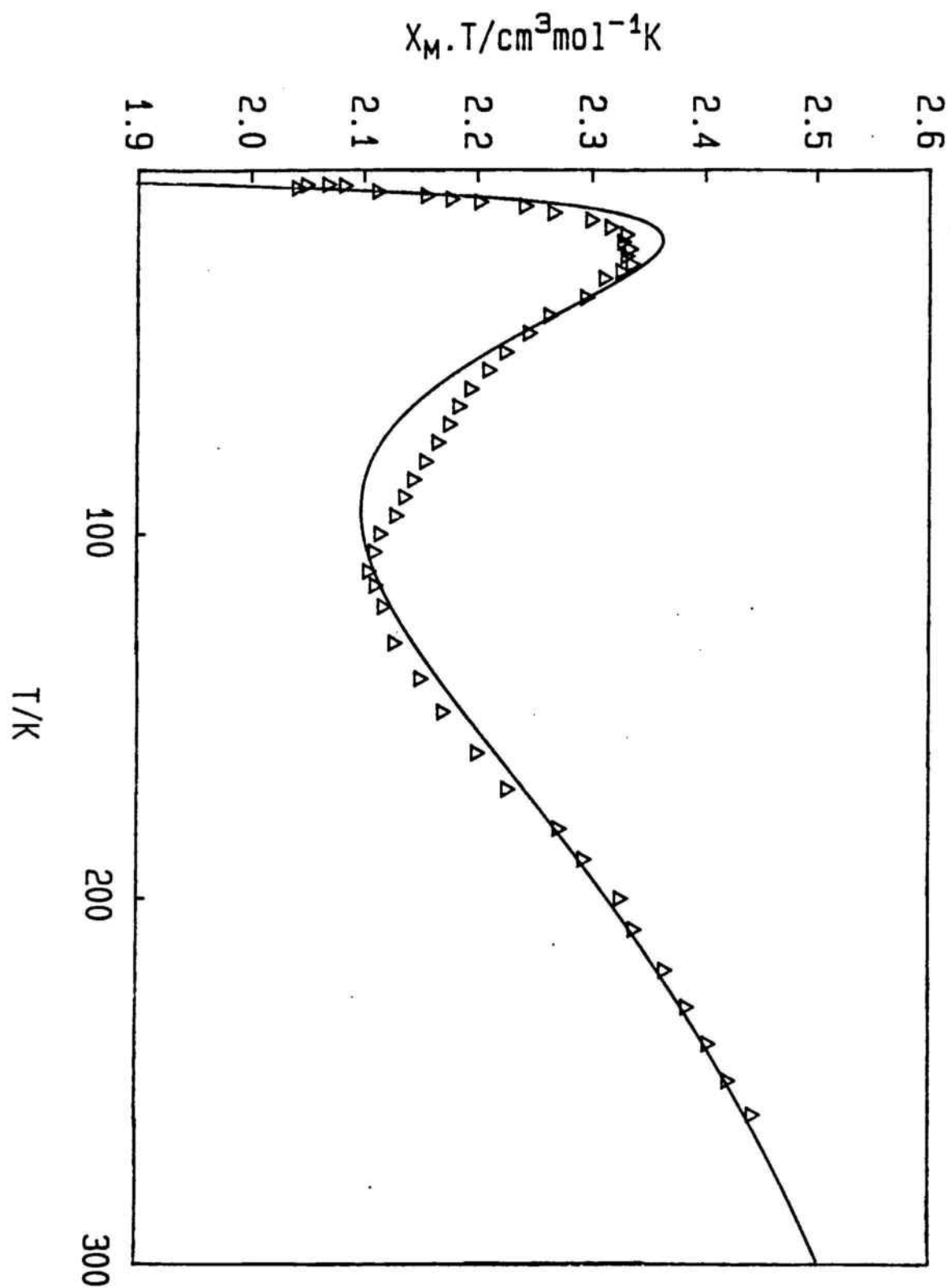


FIGURA 44: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(a uns 110 K) i les dades a 45 K. Els paràmetres trobats són:

J	g_{Cu}	g_{Ni}	D
- 99 cm^{-1}	2.35	2.27	5.04 cm^{-1}

Tots ells són similars al cas del trinuclears amb (333), l'acoblament un xic menor (el macrocicle crea fàcilment tensions que trenquen la regularitat de les geometries) i el valor de g_{Cu} més proper als normals, encara que notablement alt.

No s'ha trobat cap explicació a la discrepància, fora de defectes en la mesura.

6.6.5.- Susceptibilitat magnètica del trinuclear amb tmcyclam

Aquest producte presenta la corba millor ajustada de tots (figura 45). De fet, llur puresa és garantida per la seva facilitat de cristal·litzar i la gran estabilitat química que presenta. La corba parteix d'un valor de $\chi_{M.T}$ a temperatura ambient de 2.35 $cm^3 Kmol^{-1}$ i baixa amb alguna discontinuïtat fins a un valor mínim de 1.94 $cm^3 Kmol^{-1}$ a uns 80 K. Remunta fins a 2.01 $cm^3 Kmol^{-1}$ al voltant de 40 K i presenta un descens final molt brusc que arriba a un valor de $\chi_{M.T}$ de 1.52 $cm^3 Kmol^{-1}$ a 4.2 K.

Els valors trets de la regressió són:

J	g_{Cu}	g_{Ni}	D
- 96 cm^{-1}	2.22	2.19	14.8 cm^{-1}

Força normals per a aquest tipus de compostos (en especial g_{Cu} , on no s'espera una geometria excessivament regular) i amb un considerable efecte de ZFS que produeix la forta devallada final.

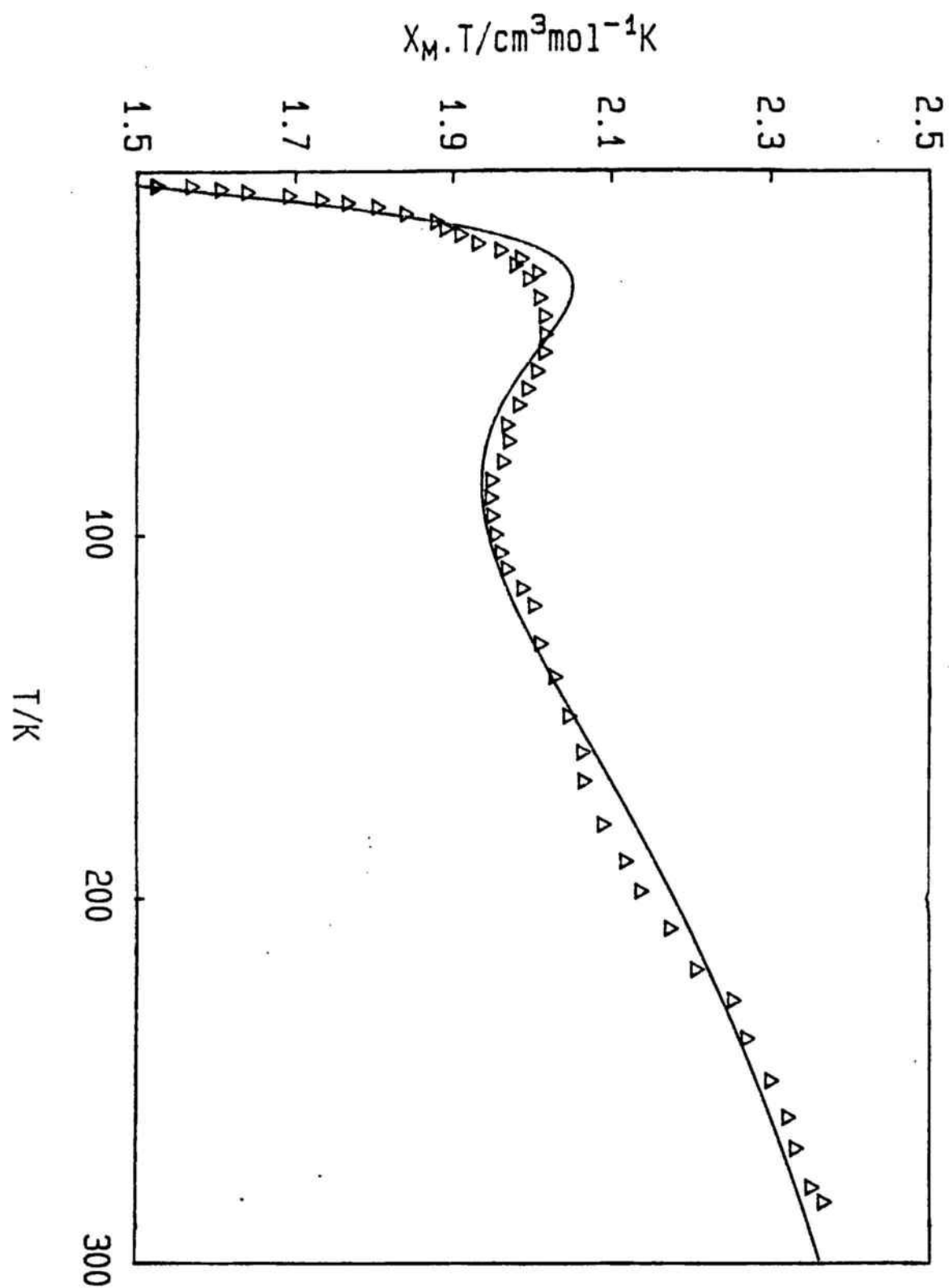
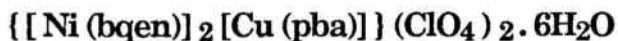


FIGURA 45: Corba de susceptibilitat magnètica de
 $([\text{Ni}(\text{tmcyclam})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]) (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

6. 7. - ESPECTRE D' E P R DEL TRINUCLEAR



La síntesi dels trinuclears d'aquest capítol ha estat dificultosa, però potser ho ha estat més l'obtenció de les mesures experimentals. Malhauradament, en aquest moment tan sols es disposa d'una mesura EPR prou bona: la del trinuclear amb bqen, que va ser el primer en ser sintetitzat ⁷³.

L'altre espectre del qual disposem correspon al compost amb bapa, registrat a baixa temperatura però que resulta molt poc resolt. Això pot ser degut tant a interaccions dipolars com al fet que s'estableixen enllaços d'hidrògen entre els trinuclears a través de la molècula d'aigua de coordinació del níquel cap els oxígens del grup oxamato que coordinen el core del següent catió. Es forma així una mena de cadena molt feble de trinuclears paral·lela a l'eix a de la cel·la. Les interaccions intermoleculares que d'ella se'n deriven poden afectar l'espectre EPR en produir que les bandes s'eixamplin.

Centrarem doncs el nostre estudi EPR en el compost de bqen.

6.7.1.- Descripció de l'espectre EPR a varies temperatures

S'han fet experiències EPR sobre el compost a les temperatures de 8.2, 14.2, 24.0, 142 i 295 K, enregistrades en la figura 46 A,B,C i D respectivament.

En el de més baixa temperatura observem una ressonància de intensitat mitja a $g = 2.35$ i un senyal molt més intens a aproximadament camp meitat ($g = 4.12$). En escalfar, veiem com la banda a camp meitat perd intensitat relativa enfront de l'altre senyal, i sembla que a la vora de 142 K ambdues s'igualin. A temperatura ambient ja observem tres senyals: el més intens a $g = 2.14$, el corresponent a camp meitat (a $g = 4.16$) un xic més feble i finalment, entre ells, un senyal molt feble a $g = 2.52$, que en els espectres intermedis podria estar amagat dins el segon senyal.

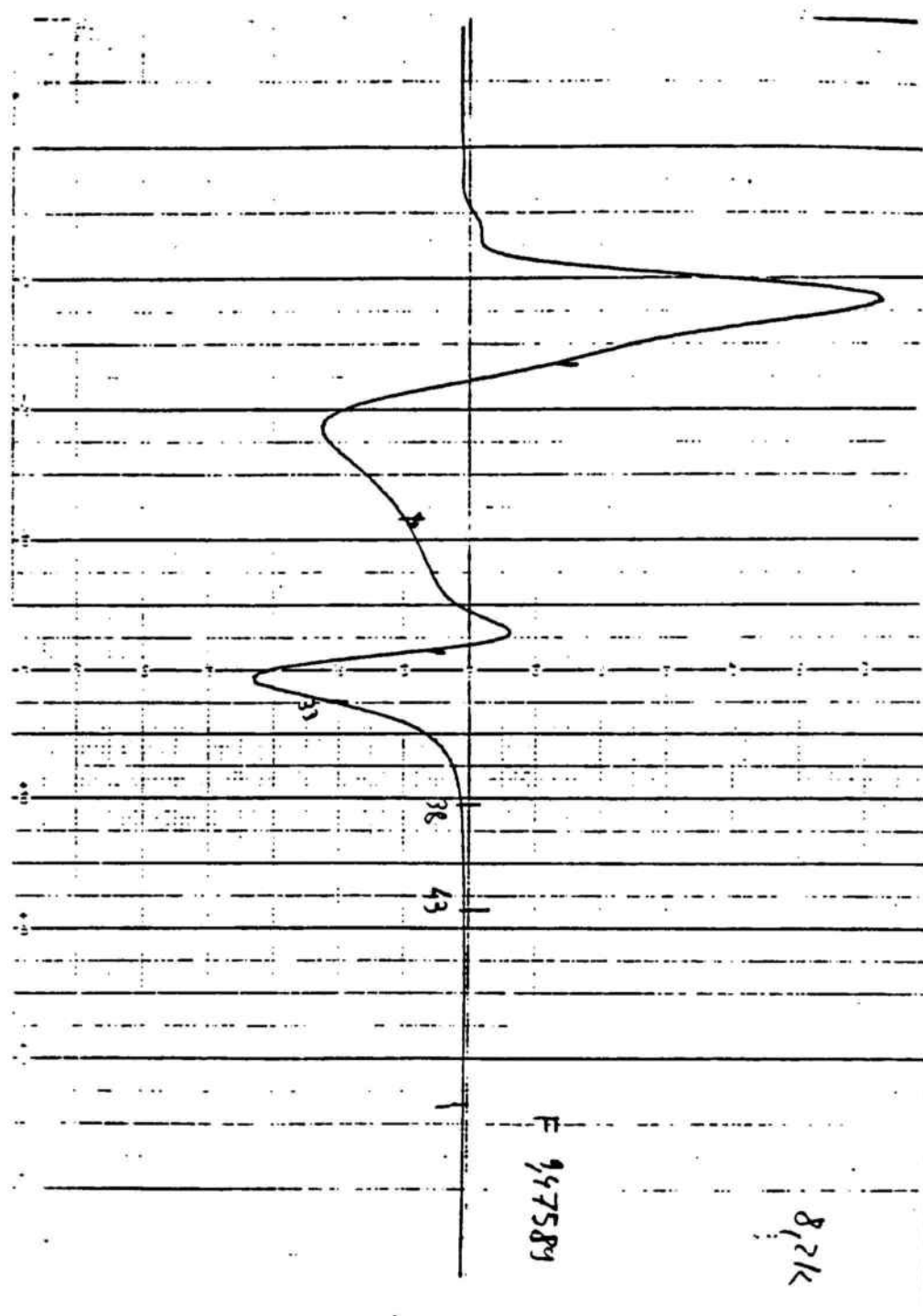


FIGURA 46 A: Espectre d'EPR de $([Ni(bqen)]_2 [Cu(pba)]) (ClO_4)_2 \cdot 6 H_2 O$

a 8.2 K

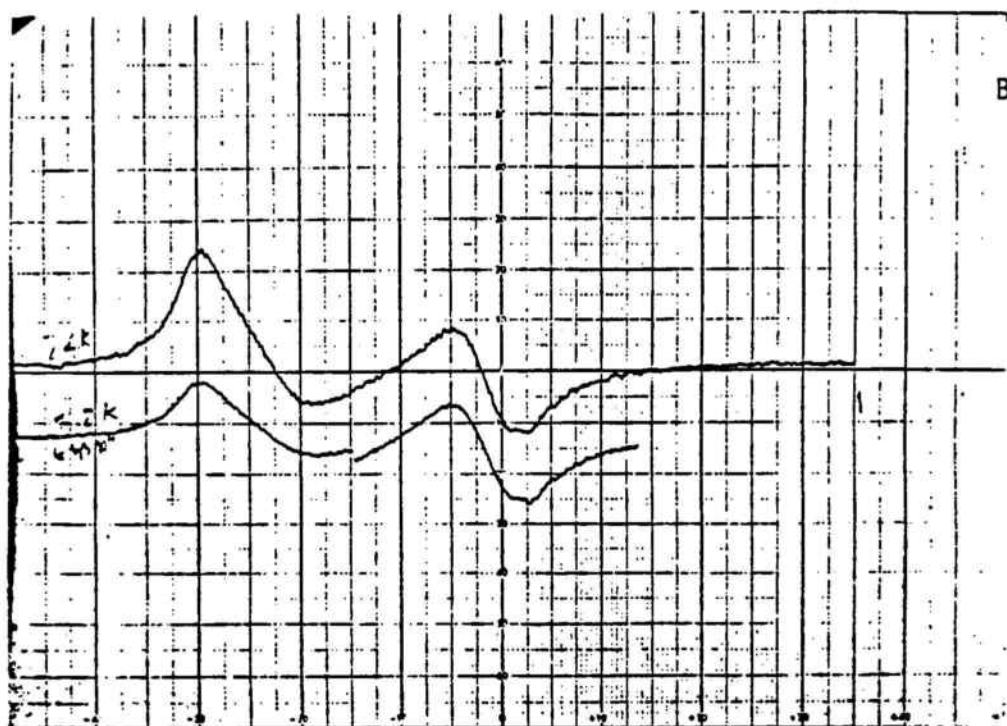


FIGURA 46 B: Espectre d'EPR de $[Ni(bqen)]_2Cl$

a 14.2 K (corba inferior)

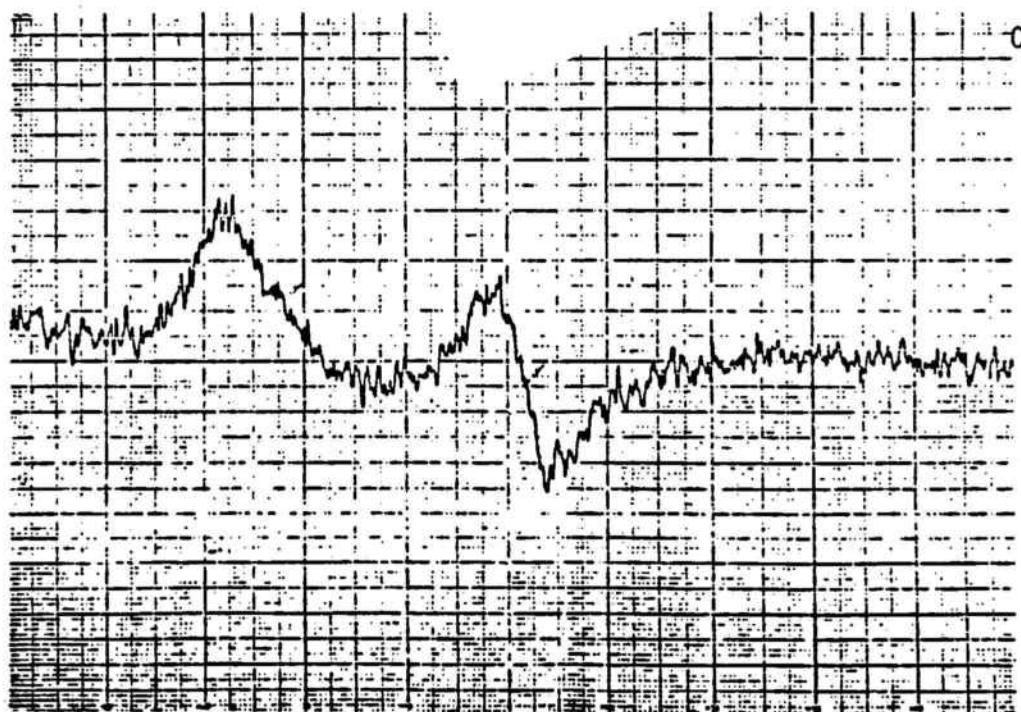


FIGURA 46 C: Espectre d'EPR de $[Ni(bqen)]_2[Cu(pba)](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$

a 142 K

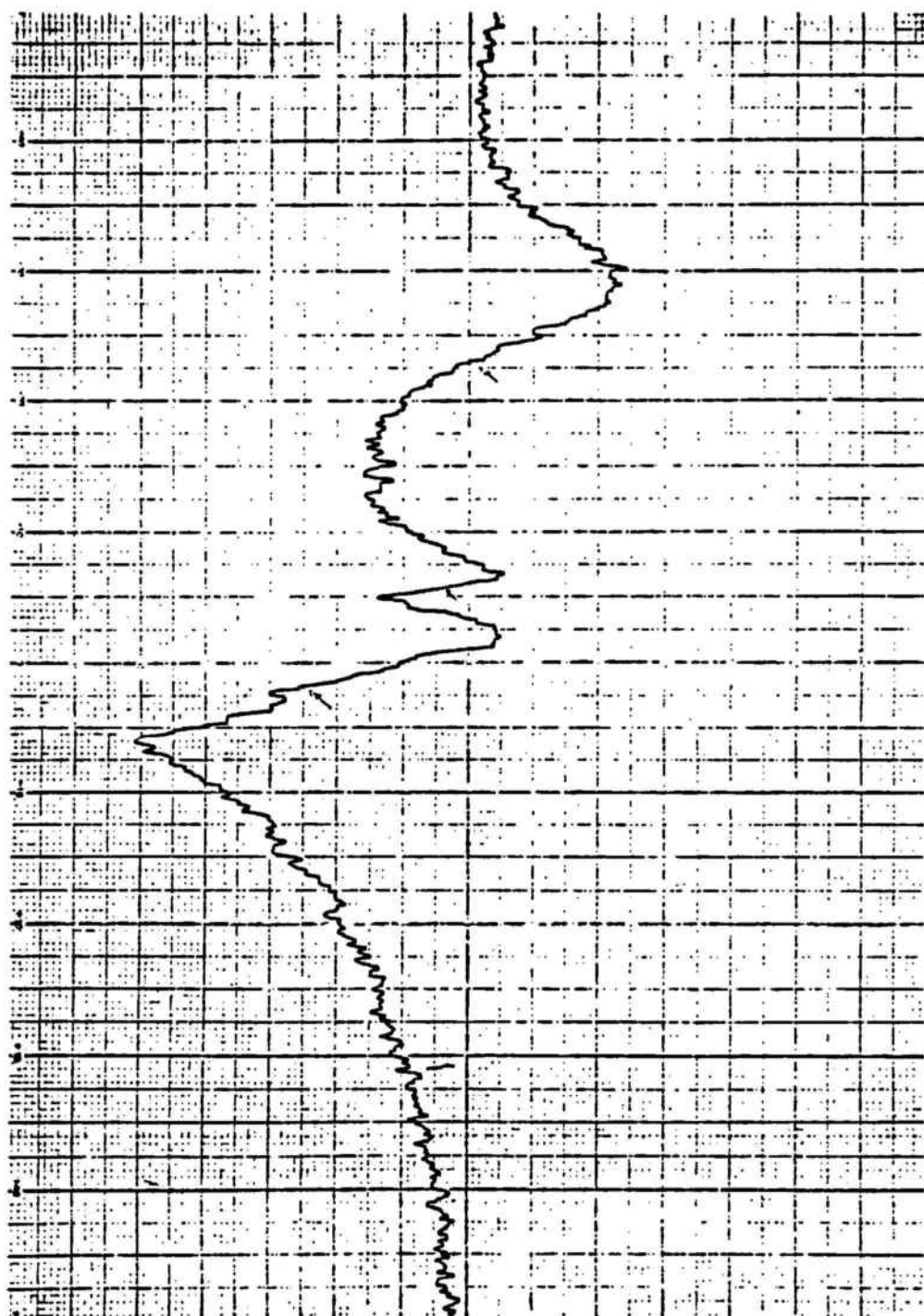


FIGURA 46 D: Espectre d'EPR de $\{ [\text{Ni}(\text{bqen})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

a 295 K

6.7.2.- Interpretació dels espectres

En els apartats 6.5.3 - 6.5.6 d'aquest capítol, hem vist el que succeeix al tensor susceptibilitat corresponent al nivell fonamental en aplicar els efectes ZFS i posteriorment la pertorbació Zeemann: la resposta axial del producte és diferent a la que dona en el pla perpendicular, amb dues corbes diferents de susceptibilitat. En ser la mostra formada per microcristalls orientats aleatòriament, mesurem la mitjana.

En el cas d'experiències EPR, succeeix quelcom molt semblant, però a temperatures properes a l'heli líquid queda molt simplificat. A tals temperatures, tan sols el nivell fonamental és poblat, i per tant l'espectre ha de respondre al d'aquest quadruplet ⁷⁶. Quan tenim una D prou alta com la mesurada a magnetisme (15 cm^{-1}), els dos doblets de Kramer són d'energies prou separades com per a que tan sols tinguem transicions dins cada doblet, però no entre ells: és l'aproximació del camp feble ⁷⁷, a la qual respon el comportament del nostre compost. Si suposem que el doblet fonamental és $|3/2, \pm 1/2\rangle$, a molt baixa temperatura tan sols ell serà poblat, i per tant tindrem una sola transició observable a EPR: la que es dona entre els seus dos estats quan es separen per efecte Zeemann. Si juntem les interaccions paral·lela i perpendicular a l'eix axial dins un sol determinant secular, tenim:

$$\begin{array}{c}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \left| \frac{3}{2}, \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle
 \end{array}
 \begin{vmatrix}
 1/2 g_z \beta H_z - \varepsilon & g_{\perp} \beta (H_x - i H_y) \\
 g_{\perp} \beta (H_x + i H_y) & -1/2 g_z \beta H_z - \varepsilon
 \end{vmatrix}
 \begin{array}{c}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle \\
 \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle
 \end{array}$$

Si considerem el caràcter diagonal del tensor g i resollem el determinant anterior, les solucions valdran:

$$\varepsilon(H_z) = \pm 1/2 g_z \beta H_z$$

$$\varepsilon(H_{xy}) = \pm g_{\perp} \beta H_{xy}$$

i la diferència d'energies entre els nivells implicats valdrà:

$$\Delta E(H_z) = g_z \beta H_z = g_{\parallel}' \beta H_z$$

$$\Delta E(H_{xy}) = 2 g_{\perp} \beta H_{xy} = g_{\perp}' \beta H_{xy}$$

de la qual cosa es dedueix la relació entre els factors g efectius (indicats com g') que hem observat experimentalment en la temperatura més baixa:

$$g_{\perp}' = 2 g_{\parallel}'$$

Si la transició es donés dins el triplet $| 3/2, \pm 3/2 \rangle$, els valors efectius trobats serien⁷⁷:

$$g_{\parallel}' = 3 g_z \quad \text{i} \quad g_{\perp}' = 2 g_{\perp}$$

que no és el cas observat. Com a conclusió, podem pensar que en aquest producte el factor de ZFS és positiu: $D = + 15 \text{ cm}^{-1}$.

Es evident que l'espectre EPR ens recull les dues transicions sense fer cap mitjana i, com succeïa amb la susceptibilitat, el senyal equatorial ha de tenir intensitat doble que l'axial, com així s'ha mesurat.

Pel que fa a la resta d'espectres, el que enregistrem en pujar la temperatura és el resultat de la població de nivells superiors, les transicions dins els quals es sumen a les anterior i arriben a conferir a l'espectre un aspecte difús.

En escalfar, l'espectre del primer doblet excitat (i a més alta temperatura potser el del segon doblet excitat) queda sobreposat a l'anterior, mentre els intercanvis de població electrònica afebleixen la intensitat del senyal del doblet de Kramer fonamental respecte del doblet excitat.

6. 8. - PROPIETATS ESPECTROSCOPIQUES DEL TRINUCLEAR



En els compostos polinuclears acoblats magnèticament, la interacció magnètica crea uns estats electrònics diferents als dels ions que els componen. Degut a aquest fenomen, moltes de les seves propietats canvien, fins i tot les espectroscòpiques ⁷⁸.

D'aquestes, les més vistoses són les transicions prohibides d'spin dins la configuració electrònica fonamental (spin-flip). De fet, si el nivell fonamental és degenerat, l'acoblament L-S pot trencar parcialment la degeneració, i els estats formats poden acoblar amb les vibracions moleculars o de la xarxa per a donar els nivells vibrònics. Per tant, en compostos polinuclears acoblats, la interacció de bescanvi és un factor important que també pot trencar la degeneració tant del nivell fonamental com dels excitats. Aquest fet pot crear noves disposicions electròniques en les quals les transicions prohibides per spin tinguin una intensitat mesurable. Això és el que busquem en el nostre complex.

L'espectre electrònic del trinuclear el tenim recollit a la figura 47. En ell, fora de la transició de càrrega, observem tres bandes. Una primera d'intensa ($\epsilon = 156 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$) a 560 nm, que és la suma de dues transicions permeses per spin: ${}^3\text{A}_2(\text{Ni}) \longrightarrow {}^3\text{T}_1(\text{Ni})$ i ${}^2\text{B}_2(\text{Cu}) \longrightarrow {}^2\text{B}_1(\text{Cu})$ anomenades així si empren les geometries locals O i D₂ pels dos metalls respectivament. La banda ${}^2\text{B}_2(\text{Cu}) \longrightarrow {}^2\text{B}_1(\text{Cu})$ del precursor [Cu(pba)] la trobem a 564 nm.

La segona transició observada és una de molt feble i estreta a 760 nm ($\epsilon = 12 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$). que assignem a la transició prohibida per l'spin ${}^3\text{A}_2(\text{Ni}) \longrightarrow {}^1\text{E}(\text{Ni})$, activada pel mecanisme de bescanvi ^{5, 77}.

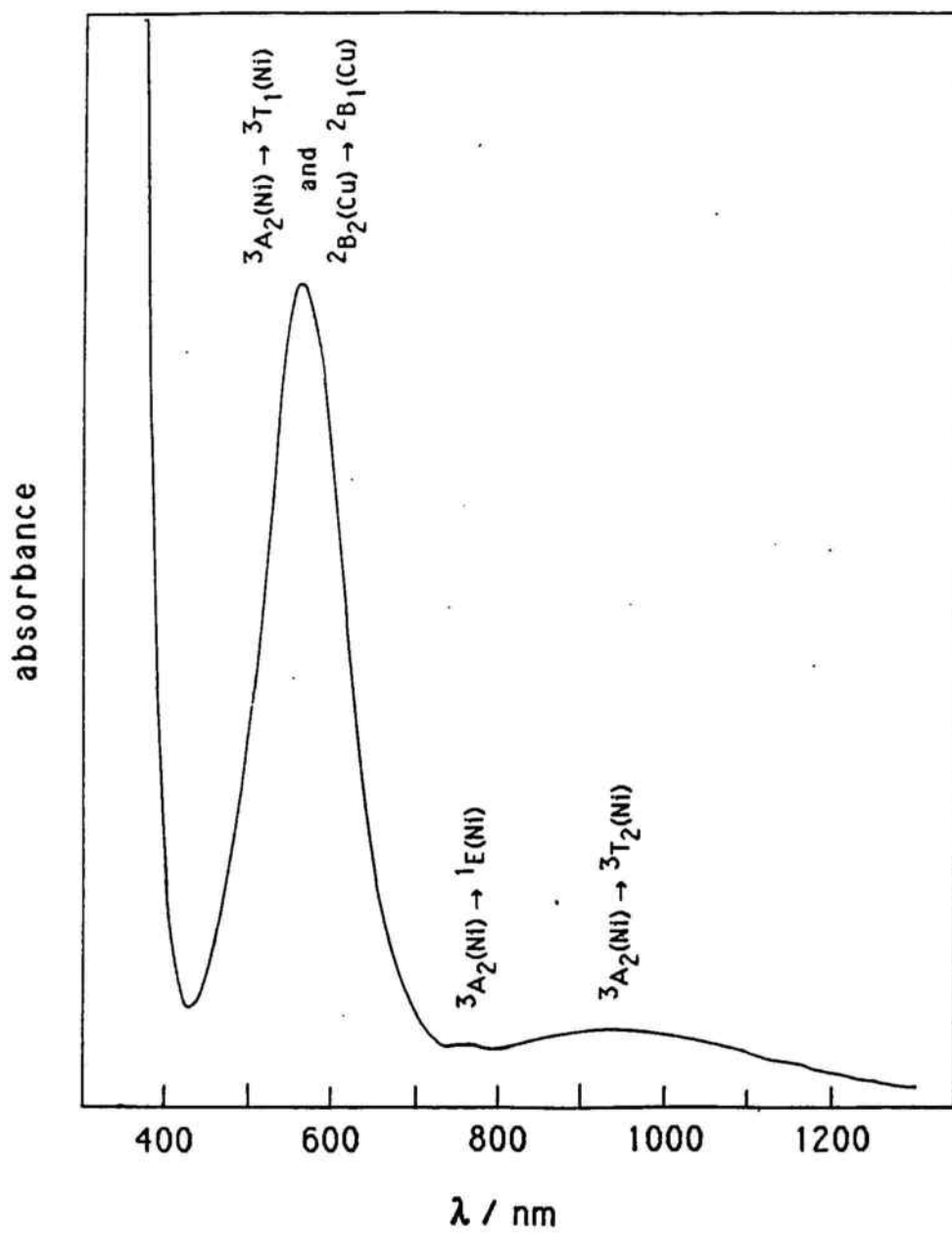


FIGURA 47: Espectre d'UV-VIS del producte $\{[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$ amb especial atenció a la zona d'IR llunyà

La darrera que observem és un senyal feble i ample en la regió de l'infrarroig proper ($\epsilon = 15 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$), la qual correspon a la transició ${}^3\text{A}_2(\text{Ni}) \longrightarrow {}^3\text{T}_2(\text{Ni})$.

Encara ens queda per veure la tercera transició permesa per l'spin del cromòfor de níquel(II), la ${}^3\text{A}_2(\text{Ni}) \longrightarrow {}^3\text{T}_1(\text{Ni})$, la qual té la major energia i per tant seria d'esperar a la regió de l'UV pròxim. Aquesta banda queda amagada per la banda de transferència de càrrega del cromòfor de Cu(II).

CAPITOL VII

ESTUDI DEL COMPORTAMENT
MAGNETIC DEL TRINUCLEAR
{ [Mn(CTH)]₂ [Cu(pba)] } (PF₆)₂

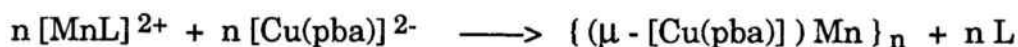
7. 1. - COMPOSTOS HETEROTRINUCLEARS [Mn(II) Cu(II) Mn(II)]

Seguint l'estratègia del capítol anterior, hem provat de fer síntesis de trinuclears que, aprofitant interaccions antiferromagnètiques, ens donin un nivell fonamental del màxim spin possible dins la primera sèrie de metalls de transició. Amb estats d'oxidació estables i fent ús del lligand central de partida [Cu(pba)]²⁻, tenim dues possibilitats: [Mn(II)Cu(II)Mn(II)] i [Fe(III)Cu(II)Fe(III)], ambdues amb un estat fonamental d'spin 9/2.

En la bibliografia, trobem pocs exemples d'aquestes estructures: el compost [Fe(III)Cu(II)Fe(III)]⁷⁰ amb un acoblament molt baix, del que ja hem parlat en el capítol 6. Una cadena similar amb ponts fluoro trobada dins una estructura Ba₂CaCuFe₂F₁₄ tipus usovita⁷¹, una altra cadena del tipus [Mn(II)Ti(II)Mn(II)] trobada dins MnCl₂ dopat⁷² i finalment el producte { [Mn (CTH)]₂ [Cu (pba)] } (CF₃SO₃)₂ · 2H₂O descrit per O. Kahn recentment⁷², sense estructura cristal·lina.

Quan hem volgut fer la síntesi de compostos similars, ens hem trobat amb seriosos problemes. En el cas de trinuclears que contenen Fe(III), no hem trobat lligands aminats adequats que estabilitzessin el catió Fe(III) enfront de la hidròlisi: el lligand bisbidentat [Cu(pba)]²⁻ que fem servir en la preparació de les sèries sols es soluble en aigua.

Quant al cas del Mn(II), no presenta aquest problema però sí d'altres. El fet que siguin cations d⁵ fa difícil estabilitzar els complexos precursors enfront de la polimerització en contacte amb el lligand pont:



Aquesta polimerització se'ns ha donat en els assaigs amb bapa, bqen, cyclam, tmcyclam i en menor extensió amb [333]. En cap d'aquests casos s'ha pogut aïllar el trinuclear amb un grau raonable de puresa.

Per això, vam recórrer al lligand (\pm) 5,7,7,12,14,14 - hexametil - 1,4,8,11 - tetraazaciclotetradecà (abreujat CTH) ⁷³ que va emprar O. Kahn en la seva síntesi ⁷², si bé hem optat per a modificar-la a fi de poder jugar amb diversos anions que afavoreixin la solubilitat i facilitin la cristallització.

7.2. - SINTESI I CARACTERITZACIO DE



La síntesi d'aquest compost presenta una variació respecte del compost homònim descrit per O. Kahn. En el nostre cas, el complex precursor de manganès s'aïlla en forma de clorur, anió que sembla conferir més estabilitat al llarg de la síntesi.

Partim de 3.12 g de clorur de manganès (II) anhidre, els qual dissolem en 100 mL d'HCl concentrat (12 N) a fi de formar en solució el complex $[\text{MnCl}_4]^{2-}$. Aquest es precipita afegint una solució clorhídrica de 9.2 g de clorur de tetraetilamoni (el qual abreujem com $(\text{Et}_4\text{N}) \text{Cl}$) i evaporant. El precipitat format de $[\text{MnCl}_4] (\text{Et}_4\text{N})_2$ s'asseca el millor possible primer en corrent d'aire i posteriorment en un dessecador de buit amb KOH.

El següent pas consisteix en coordinar el manganès amb el macrocicle. Per això dissolem 0.91 g (2 mmol) de $[\text{MnCl}_4] (\text{Et}_4\text{N})_2$ en 50 mL d'acetonitril en un matràs Slenck sota nitrogen. D'altra banda, dissolem 0.60 g (2 mmol) de CTH en 50 mL d'acetonitril sota les mateixes condicions. S'escalfen ambdues solucions i s'hi afegeixen 10 mL d'ortoformiat d'etil, el qual en calent reaccionarà amb la humitat residual i donarà condicions totalment anhidres. Quan s'ha mantingut 2 hores l'escalfament, es mesclen les solucions i s'agiten fins la formació de precipitat blanc de $[\text{Mn}(\text{CTH})] \text{Cl}_2$. El producte es filtra sota nitrogen, es renta amb acetonitril i éter anhidres i s'asseca al buit.

La formació del trinuclear requereix unes condicions molt estrictes d'absència d'oxigen: cal treballar tota l'estona sota N_2 i amb dissolvents desoxigenats. Dissolem d'una banda 0.41 g (1 mmol) de $[Mn(CTH)] Cl_2$ en 20 mL d'aigua desoxigenada, i d'altra 0.21 g (0.5 mmol) de $Na_2[Cu(pba)].6H_2O$ en 20 mL del mateix dissolvent. Addicionem aquest darrer gota a gota sobre el primer, amb agitació continua. La solució pren color blau intens. Al cap d'una estona, hi afegim gota a gota i amb molta agitació una solució de 0.4 g de $K[PF_6]$ en 10 mL d'aigua. En pocs moments comença a formar-se un precipitat que sembla marronós de $\{ [Mn(CTH)]_2 [Cu(pba)] \} (PF_6)_2$, el qual es filtra i asseca al buit. Acabades aquestes operacions, llur aspecte és el d'un pols violeta molt clar. Cal emmagatzemar-lo sota N_2 .

En intentar dissoldre el producte en els dissolvents usuals de laboratori, bé no dissol, bé experimenta descomposició.

La caracterització del producte s'ha fet primer per anàlisis químiques:

	C	H	N	Cu	Mn
Calc.	37.58	6.31	11.24	5.10	8.81
Trobat	37.7	6.0	11.2	4.9	8.6

La segona tècnica ha estat l'espectroscòpia d'IR. En la figura 48 podem veure llur espectre enregistrat. En ell, observem les bandes típiques del grup $[Cu(pba)]^{2-}$ ja discutides i les bandes a 850 i 560 cm^{-1} de l'anió PF_6^- . Les bandes característiques del lligand CTH són les vibracions de NH a 3300 , 2975 i 2925 cm^{-1} i tres bandes característiques de l'isòmer racèmic a 1270 , 1285 i 1320 cm^{-1} . La banda ampla al voltant dels 3400 cm^{-1} s'assigna a enllaços d'hidrogen amb el lligand.

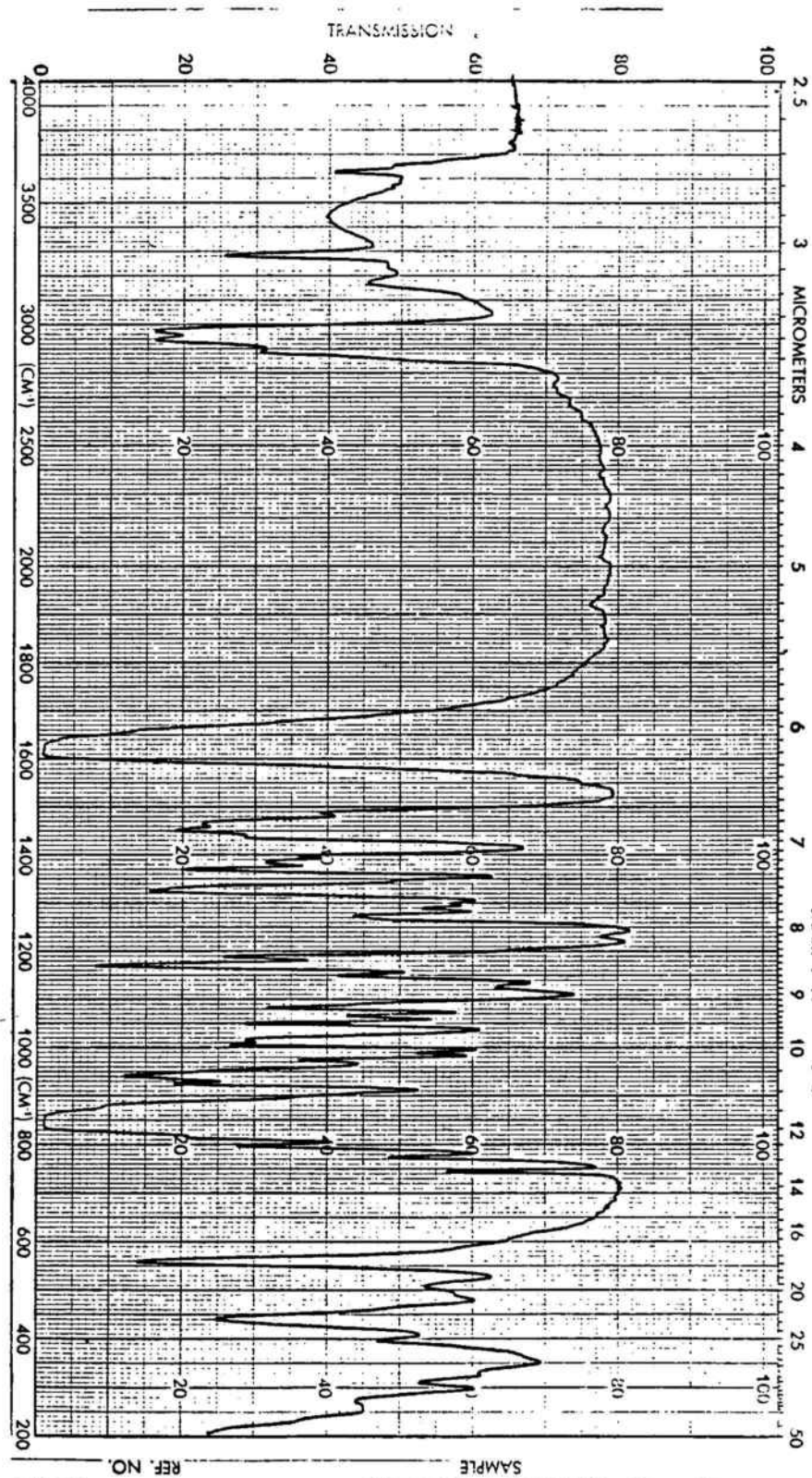


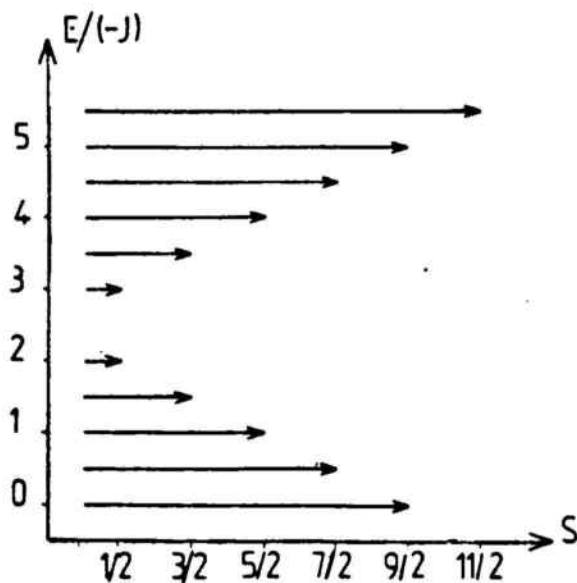
FIGURA 48: Espectre d'IR del producte
 $\{ [\text{Mn}(\text{CTH})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{PF}_6)_2$

7.3. - ESTUDI TEORIC DELS NIVELLS ENERGETICS SENSE ANISOTROPIA

Aquests sistemes són de síntesi molt recent i la teoria de llurs estats energètics no està gaire desenvolupada. El que farem és aplicar les equacions generals de Kambe al sistema per a tenir una primera aproximació isòtropa i posteriorment aplicar les correccions convenients.

7.3.1.- Equació de Van Vleck per a sistemes [Mn(II)Cu(II)Mn(II)]

Per calcular els nivells energètics derivats de l'estructura d'spin definida per $S_1 = S_3 = 5/2$ i $S_2 = 1/2$, el primer que ens cal és crear els dos nombres quàntics utilitzats en el model de Kambe: $S^* = S_1 + S_3 = 5$ i el d'spin total $S' = S^* + S_2 = 11/2$. Llurs combinacions permeses ens creen els onze estats que podem visualitzar en el següent diagrama:

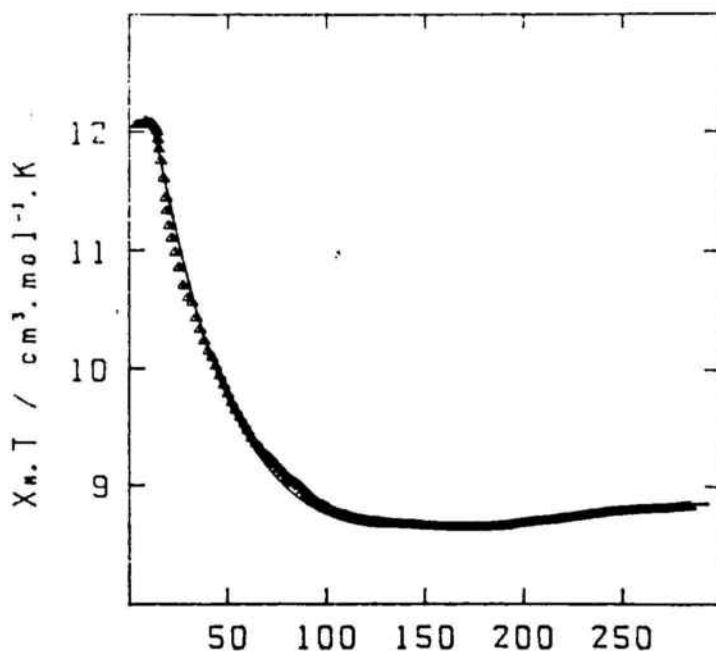


on ja s'expliciten les energies extrems de la mateixa fórmula de Kambe (vegeu l'apartat 4.4.2).

Amb aquestes dades, ja es pot construir l'equació de Van Vleck per a la interacció isòtropa, la qual resulta:

$$\chi_M = (N\beta^2 / 4kT) \left\{ \left[165.g_{9/2,5}^2 + 84.g_{7/2,4}^2 \cdot \exp(J/2kT) + \right. \right. \\
+ 35.g_{5/2,3}^2 \exp(J/kT) + 10.g_{3/2,2}^2 \exp(3J/2kT) + \\
+ g_{1/2,1}^2 \exp(2J/kT) + g_{1/2,0}^2 \exp(3J/kT) + \\
+ 10.g_{3/2,1}^2 \exp(7J/2kT) + 35.g_{5/2,2}^2 \exp(4J/kT) + \\
+ 84.g_{7/2,3}^2 \exp(9J/2kT) + 165.g_{9/2,4}^2 \exp(5J/kT) + \\
\left. \left. + 286.g_{11/2,5}^2 \exp(11J/2kT) \right] / \right. \\
\left[5 + 4.\exp(J/2kT) + 3.\exp(J/kT) + \right. \\
+ 2.\exp(3J/2kT) + \exp(2J/kT) + \exp(3J/kT) + \\
+ 2.\exp(7J/2kT) + 3.\exp(4J/kT) + 4.\exp(9J/2kT) + \\
\left. \left. + 5.\exp(5J/kT) + 6.\exp(11J/2kT) \right] \right\}$$

El comportament d'aquesta equació es pot veure en el següent gràfic, on es representen els resultats experimentals interpolats pel compost descrit per O. Kahn $\{ [Mn(CTH)_2 [Cu(pba)]] (CF_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O \}^{72}$:



El comportament és qualitativament semblant al del trinuclear $[Ni(II)Cu(II)Ni(II)]$ car, com ell, presenta un estat irregular d'spin amb un valor mínim en els estats intermedis: comença en un valor alt (mitjana dels

spin de gairebé tots els nivells). En baixar la temperatura experimenta un petit descens fruit de la transferència de població electrònica dels nivells superiors als mitjos de menor valor d'spin (encara que aquesta baixada és molt poc pronunciada degut a la poca separació dels nivells). A partir d'un determinat valor mínim la corba $\chi_M \cdot T$ enfront de T experimenta un increment de gairebé un 50 % del valor del producte fins arribar al zero absolut, pel fet que cada cop queden poblats els nivells de major spin.

7.3.2.- Relacions entre els factors g moleculars i locals

El segon pas consisteix a tenir en compte els factors g moleculars, i relacionar aquests amb els locals de cada ió (suposats aquests equivalents i isòtrops). Les relacions corresponents a cada estat d'spin les podem treure de la fórmula general expressada per D. Gatteschi ⁸:

$$g|9/2, 5\rangle = \frac{12 g_{Mn} - g_{Cu}}{11} \quad g|7/2, 4\rangle = \frac{10 g_{Mn} - g_{Cu}}{9}$$

$$g|5/2, 3\rangle = \frac{8 g_{Mn} - g_{Cu}}{7} \quad g|3/2, 2\rangle = \frac{6 g_{Mn} - g_{Cu}}{5}$$

$$g|1/2, 1\rangle = \frac{4 g_{Mn} - g_{Cu}}{3} \quad g|3/2, 1\rangle = \frac{2 g_{Mn} + g_{Cu}}{3}$$

$$g|5/2, 2\rangle = \frac{4 g_{Mn} + g_{Cu}}{5} \quad g|7/2, 3\rangle = \frac{6 g_{Mn} + g_{Cu}}{7}$$

$$g|9/2, 4\rangle = \frac{8 g_{Mn} + g_{Cu}}{9} \quad g|11/2, 5\rangle = \frac{10 g_{Mn} + g_{Cu}}{11}$$

$$g|1/2, 0\rangle = g_{Cu}$$

7.4.- EFECTE DEL ZFS EN EL NIVELL FONAMENTAL

En fer les mesures experimentals de magnetisme en el nostre compost, trobem que segueix el comportament general de l'equació de Van Vleck fins la remuntada. Però en comptes de ser aquesta continua fins el zero, marca un màxim i tot seguit experimenta una baixada encara més brusca que l'anterior pujada. Aquest fet tan sols es pot explicar de dues formes: bé hi ha interaccions intermoleculares antiferromagnètiques que aparellen els cations trinuclears de forma que llurs spin s'anul·lin, bé tornem a tenir efectes ZFS.

Per a poder discernir entre ambdós efectes caldria l'anàlisi dels espectres d'EPR, dels quals no disposem en aquest moment. Ens inclinem doncs per la segona possibilitat, car el descens comença a temperatures prou altes com per a requerir interaccions molt més fortes que les mesurades en el compost homòleg ⁷².

El problema que trobem és que no s'ha desenvolupat cap equació pel ZFS en sistemes d'aquesta multiplicitat, i per tant cal formular-la. Partim doncs dels mateixos mètodes emprats per a resoldre l'efecte ZFS de simetria axial en els trinuclears [NiCuNi] del capítol 6. En ser l'efecte ZFS de poca intensitat, el considerem com una pertorbació de les funcions isòtropes que tan sols afecta el nivell fonamental $|9/2, 5 \rangle$.

7.4.1.- Equació de la susceptibilitat axial

Quan el camp magnètic és aplicat en la direcció z (eix de la simetria axial), l'hamiltonià que crea l'anisotropia s'escriu:

$$\mathcal{H}_{\parallel} = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g\beta H S_z$$

Si el que volem és trobar la resposta en la direcció paral·lela, tan sols cal recordar que les funcions $|S', M_S\rangle$ dels estats del nivell fonamental són pròpies dels operadors usats en l'anterior expressió, i per tant les energies pròpies seran directament els valors propis amb els corresponents coeficients que els multipliquen. Així, pels estats del nivell fonamental observem la formació de cinc doblets de Kramer:

$$E |9/2, \pm 9/2\rangle = 12 D$$

$$E |9/2, \pm 7/2\rangle = 4 D$$

$$E |9/2, \pm 5/2\rangle = -2 D$$

$$E |9/2, \pm 3/2\rangle = -6 D$$

$$E |3/2, \pm 1/2\rangle = -8 D$$

si immediatament apliquem la pertorbació Zeeman, que també actua sobre funcions pròpies, tenim les expressions finals per a les energies creades pel camp en direcció z:

$$E |9/2, 9/2\rangle = 12 D + 9/2 g B H$$

$$E |9/2, -9/2\rangle = 12 D - 9/2 g B H$$

$$E |9/2, 7/2\rangle = 4 D + 7/2 g B H$$

$$E |9/2, -7/2\rangle = 4 D - 7/2 g B H$$

$$E |9/2, 5/2\rangle = -2 D + 5/2 g B H$$

$$E |9/2, -5/2\rangle = -2 D - 5/2 g B H$$

$$E |9/2, 3/2\rangle = -6 D + 3/2 g B H$$

$$E |9/2, -3/2\rangle = -6 D - 3/2 g B H$$

$$E |9/2, 1/2\rangle = -8 D + 1/2 g B H$$

$$E |9/2, -1/2\rangle = -8 D - 1/2 g B H$$

Les prenem com a expressions en sèrie de potències i les introduïm directament en l'equació de Van Vleck: obtenim així l'expressió de la susceptibilitat molar del nivell fonamental:

$$\chi_{||}(|9/2, 5\rangle) = (N\beta^2 g_{9/2,5}^2 / 4kT) \left\{ \left[81.\exp(-12D/kT) + 49.\exp(-4D/kT) + 25.\exp(2D/kT) + 9.\exp(6D/kT) + \exp(8D/kT) \right] / \left[\exp(-12D/kT) + \exp(-4D/kT) + \exp(2D/kT) + \exp(6D/kT) + \exp(8D/kT) \right] \right\}$$

valor que substitueix al provisional que hi ha en l'equació isòtropa.

7.4.2.- Susceptibilitat en el pla equatorial

Si el camp magnètic que apliquem per a fer les mesures es troba en direcció perpendicular als eixos de simetria axial del compost, la formació dels doblets de Kramer obeeirà el mateix esquema que a l'apartat anterior, car l'hamiltonià ZFS segueix essent el mateix. Però la direcció del camp magnètic sí que afecta de forma diferent al producte escalar de la pertorbació Zeemann, i cal escriure un nou hamiltonià:

$$\mathcal{H}_\perp = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g\beta H S_x(y)$$

Ara les funcions $|S, M_S\rangle$ ja no són pròpies dels operadors S_x i S_y , i cal tornan a usar els operadors ascendent i descendent per a resoldre la situació.

El determinant secular que ens queda plantejat té unes dimensions de 10×10 i és tridiagonal. El podem veure en la figura 49.

A despit dels molts intents efectuats, llur envergadura no ens ha permès resoldre'l per mètodes analítics. Per tant, cal anar a buscar altres mètodes a fi d'aproximar les expressions de les energies pròpies.

$ 9/2, 9/2 \rangle$	$ 9/2, 7/2 \rangle$	$ 9/2, 5/2 \rangle$	$ 9/2, 3/2 \rangle$	$ 9/2, 1/2 \rangle$	$ 9/2, -1/2 \rangle$	$ 9/2, -3/2 \rangle$	$ 9/2, -5/2 \rangle$	$ 9/2, -7/2 \rangle$	$ 9/2, -9/2 \rangle$
$12D - \epsilon$	$\frac{3}{2} g\beta H$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{3}{2} g\beta H$	$4D - \epsilon$	$2g\beta H$	0	0	0	0	0	0	0
0	$2g\beta H$	$-2D - \epsilon$	$\frac{\sqrt{21}}{2} g\beta H$	0	0	0	0	0	0
0	0	$\frac{\sqrt{21}}{2} g\beta H$	$-6D - \epsilon$	$\sqrt{6} g\beta H$	0	0	0	0	0
0	0	0	$\sqrt{6} g\beta H$	$-8D - \epsilon$	$\frac{5}{2} g\beta H$	0	0	0	0
0	0	0	0	$\frac{5}{2} g\beta H$	$-8D - \epsilon$	$\sqrt{6} g\beta H$	0	0	0
0	0	0	0	0	$\sqrt{6} g\beta H$	$-6D - \epsilon$	$\frac{\sqrt{21}}{2} g\beta H$	0	0
0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{21}}{2} g\beta H$	$-2D - \epsilon$	$2g\beta H$	0
0	0	0	0	0	0	0	$2g\beta H$	$4D - \epsilon$	$\frac{3}{2} g\beta H$
0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{3}{2} g\beta H$	$12D - \epsilon$

FIGURA 49: Determinant secular del nivell fonamental amb ZFS
per a un trinuclear [Mn(II)Cu(II)Mn(II)]

7.4.3.- Resolució numèrica del determinant secular

Davant la impossibilitat de resoldre el determinant plantejat per mètodes analítics, es va optar per l'ús de mètodes numèrics. L'estratègia consisteix en buscar primer un model d'equació analítica paramètrica que ens permeti interpolar les solucions del sistema, i tot seguit ajustar aquests paràmetres a les solucions numèriques calculades.

7.4.3.1.- Anàlisi de les energies per teoria de pertorbacions

Si recordem l'equació general de Van Vleck, aquesta s'expressa en funció dels coeficients d'ordre zero, un i dos de l'expansió en sèrie de potències de l'energia de cadascun dels estats que es consideren:

$$\chi = N \frac{\sum_{\lambda, \sigma} \left(\frac{[E_{\lambda, \sigma}^{(1)}]^2}{kT} - 2 E_{\lambda, \sigma}^{(2)} \right) \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right)}{\sum_{\lambda} \delta_{\lambda} \exp\left(\frac{-E_{\lambda}^0}{kT}\right)}$$

El què ens interessa és veure quina forma tenen aquests coeficients, la qual ens pot guiar en llur recerca.

Això es pot fer aplicant el mètode de pertorbacions a l'hamiltonià de la interacció ZFS, considerant l'efecte Zeemann com una pertorbació de l'anterior:

$$\mathcal{H} = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + g\beta HS = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

Si ens centrem en un estat n qualsevol, el coeficient d'ordre zero de la sèrie serà, justament, el valor propi de l'hamiltonià sense pertorbar (en aquest cas l'hamiltonià de ZFS). Es a dir:

$$\mathcal{H}_0 |S, M_S\rangle = E^0 |S, M_S\rangle$$

per la qual cosa els coeficients d'ordre zero seran les energies dels doblets de Kramer. Per a cada nivell n del nivell fonamental S , tindrem una solució d'ordre zero del tipus:

$$E_n^{(0)} = k(S,n) \cdot D$$

on $k(S,n)$ és un nombre enter, positiu o negatiu.

Quant a l'energia pertorbada d'ordre 1, la teoria ens diu que prové d'aplicar l'hamiltonià pertorbació a les funcions d'ona sense pertorbar:

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \mathcal{H}' | \psi_n^0 \rangle = H'_{nn}$$

En ser l'hamiltonià pertorbació el Zeemann, la solució serà del tipus:

$$\langle \psi_n^0 | g\beta H | \psi_n^0 \rangle = g\beta H \langle \psi_n^0 | S | \psi_n^0 \rangle = a(S, n) \cdot g\beta H$$

és a dir, un valor real que multiplica a un producte $g\beta H$. Llavors els coeficient de primer ordre en l'expansió serà del tipus:

$$E_n^{(1)} = g\beta \cdot a(S, n)$$

El coeficient de segon ordre és més difícil de trobar. En teoria de pertorbacions s'expressa com:

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | \mathcal{H}' | \psi_n^1 \rangle$$

i per tant depèn de la correcció en primer ordre de la funció d'ona sense pertorbar, l'expressió de la qual és:

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \mathcal{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \cdot \psi_m^0$$

la qual suma és extesa a la resta d'estats diferents del considerat. Si substituïm aquesta expressió en l'equació anterior ens queda:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \cdot \langle \Psi_n^0 | \mathcal{H}' | \Psi_m^0 \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn} \cdot H'_{nm}}{E_n^0 - E_m^0}$$

Fórmula que en posar-hi l'hamiltonià Zeemann i treure tots els valors purament numèrics com a factor comú ens ha de quedar de la forma:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0} = b(S, n) \cdot \frac{g^2 \beta^2 H^2}{D}$$

en el numerador ens queda un quadrat de $g\beta H$ degut al producte d'hamiltonians, mentre en el denominador ens ha de quedar el paràmetre D (recordem les expressions dels termes E_n^0 d'ordre zero).

De tot treiem que els darrers coeficients que ens interessin tenen la forma:

$$E_n^{(2)} = b(S, n) \cdot \frac{g^2 \beta^2 H^2}{D}$$

7.4.3.2. - Càlcul numèric dels coeficients de primer i segon ordre

En aquest moment, tot el problema es redueix a trobar el valor numèric dels coeficients $a(S, n)$ i $b(S, n)$ (el coeficient d'ordre zero és el mateix que en la direcció axial) pels n estats del nivell fonamental S .

L'únic mètode que vam trobar va ser introduir el determinant secular en funció de les variables D i H en un programa FORTRAN que fa servir rutines estandaritzades NAG (Mark 11) per a calcular numèricament els valors propis. El programa es pot veure en l'apèndix G.

Fem que el programa doni al camp una sèrie de valors creixents de forma que el producte $g\beta H$ variï de 0 fins a 0.1, per a dues sèries de valors $D=1$ i $D=5$. Tot seguit calculem els 10 valors propis per a cada parella, els quals representem en una sèrie de gràfiques d'energia enfront de $g\beta H$ per a cada estat i pels dos valors de D (1 i 5) que hem parametritzat. Els resultats es poden veure en les deu gràfiques (A - J) de la figura 50. Cada parella de gràfiques de la mateixa pàgina es refereix a un doblet de Kramer del nivell fonamental. Les cinc de la part superior ens presenten la variació d'energia de cada doblet de Kramer per $D = 1$, mentre les cinc de la part inferior ho fan per $D = 5$.

Tot seguit, interpolem els valors calculats per a cada estat com polinomis de grau quatre de la forma:

$$P_n(g\beta H) = a_n^{(0)} + a_n^{(1)} \cdot (g\beta H) + a_n^{(2)} \cdot (g\beta H)^2 \\ ++ a_n^{(3)} \cdot (g\beta H)^3 + a_n^{(4)} \cdot (g\beta H)^4$$

Si les suposicions fetes en l'apartat 7.4.3.1 són certes, $a_n^{(0)}$ i $a_n^{(1)}$ es relacionen amb els coeficients de l'equació de Van Vleck segons:

$$E_n^{(0)} = a_n^{(0)} = k_n \cdot D \\ E_n^{(1)} = a_n^{(1)} \cdot gb$$

els quals han de ser invariants pels dos valors de D que hem pres.

Pel que fa referència al coeficient d'ordre 2, la relació serà:

$$E_n^{(2)} = a_n^{(2)} \cdot g^2 \beta^2$$

Això vol dir que el coeficient $a_n^{(2)}$ ja porta implícit el valor de D emprat en cada càlcul, car:

$$E_n^{(2)} = b(S, n) \cdot \frac{g^2 \beta^2}{D}$$

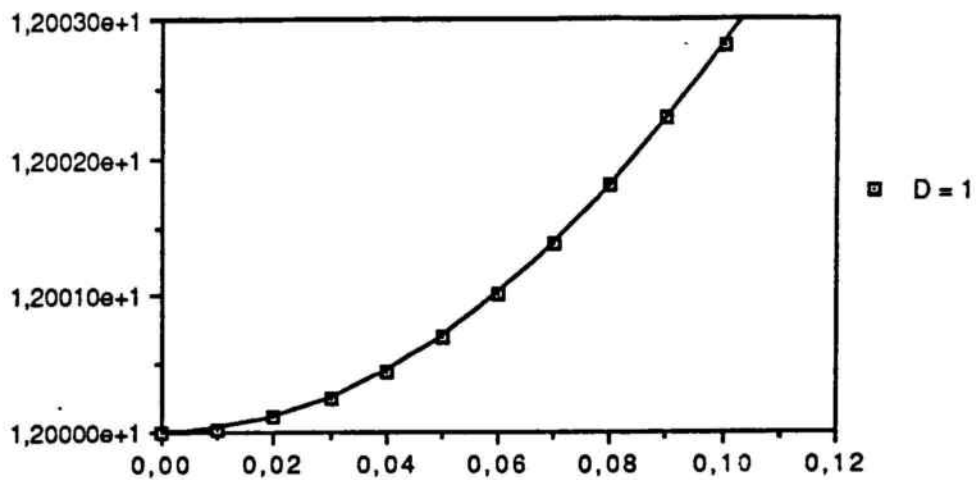


FIGURA 50 A: Diagrama $E(g\beta H)$ dels estats $|9/2, \pm 9/2\rangle$ per $D = 1$

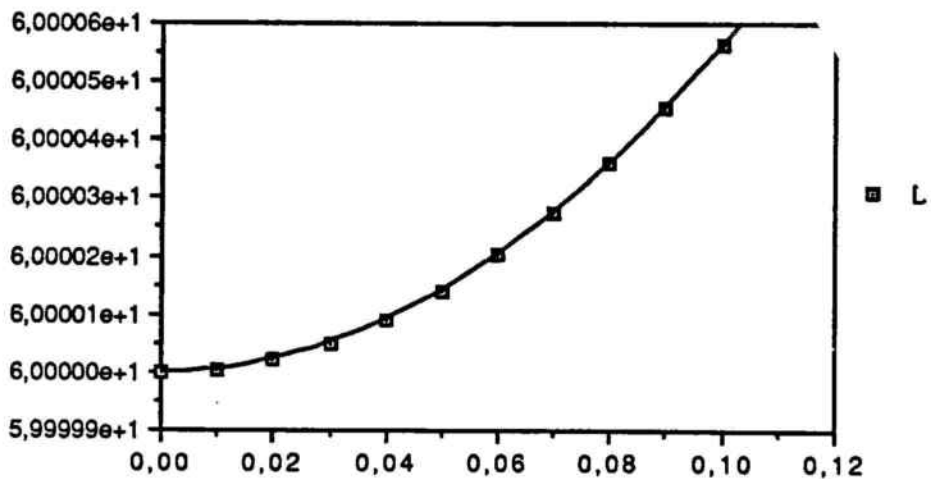


FIGURA 50 B: Diagrama $E(g\beta H)$ dels estats $|9/2, \pm 9/2\rangle$ per $D = 5$

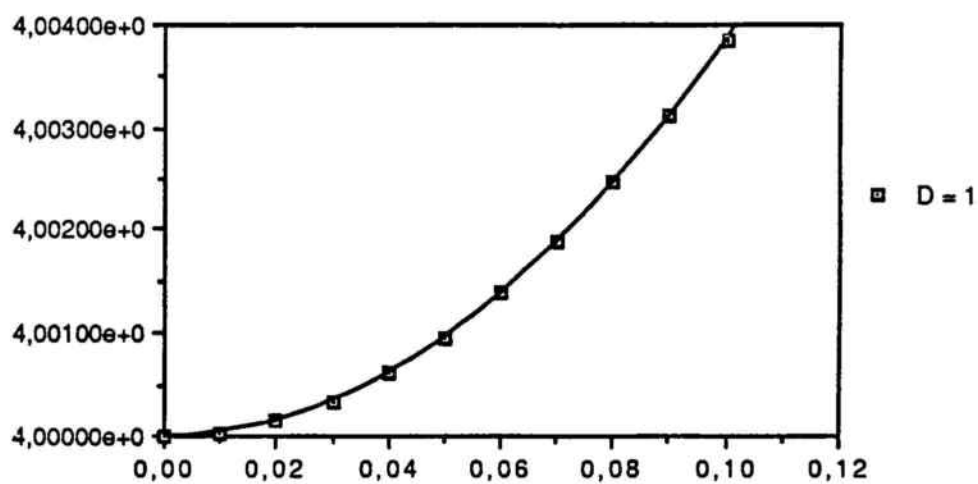


FIGURA 50 C: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats $|9/2, \pm 7/2\rangle$ per $D = 1$

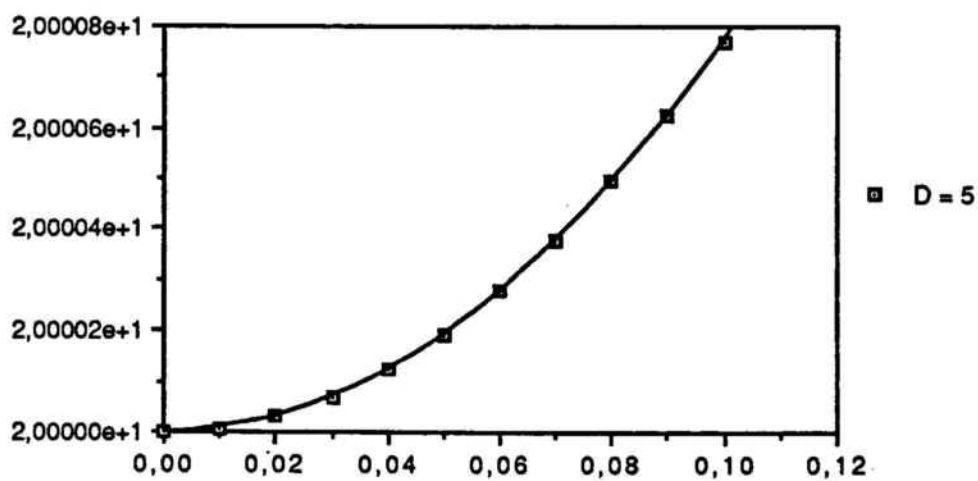


FIGURA 50 D: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats $|9/2, \pm 7/2\rangle$ per $D = 5$

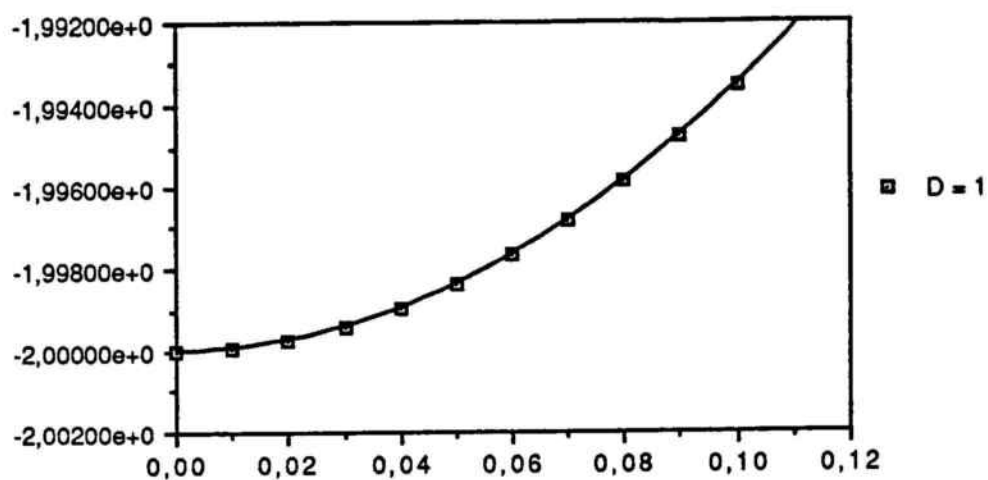


FIGURA 50 E: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats
 $|9/2, \pm 5/2 \rangle$ per $D = 1$

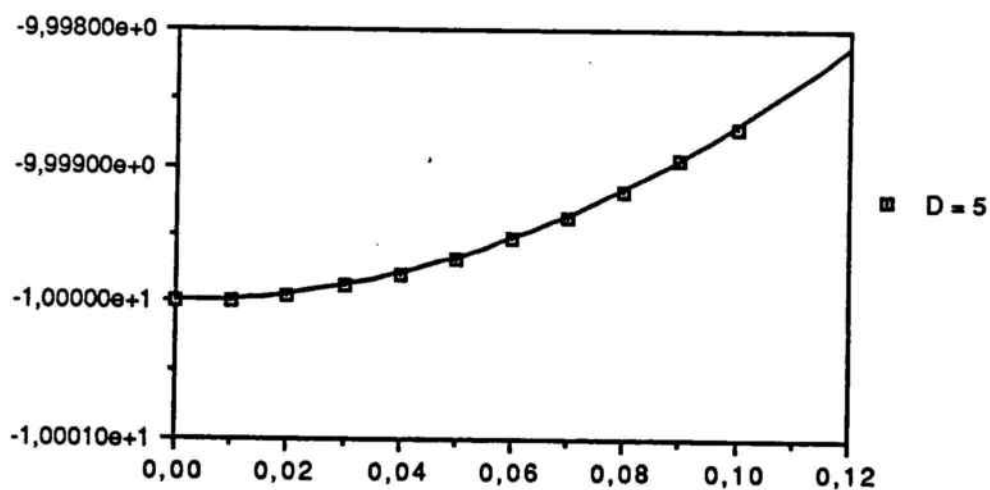


FIGURA 50 F: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats
 $|9/2, \pm 5/2 \rangle$ per $D = 5$

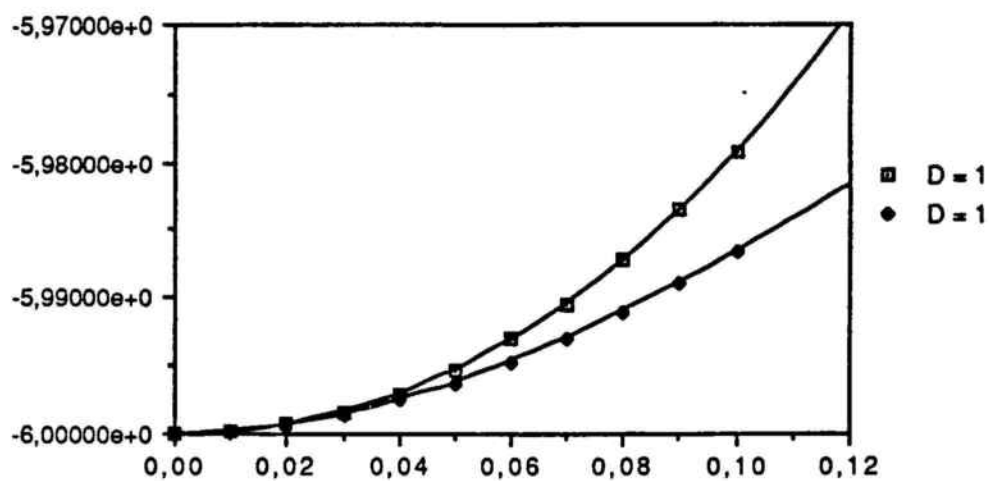


FIGURA 50 G: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats $|9/2, + 3/2 \rangle$ (\square) i $|9/2, - 3/2 \rangle$ (\blacklozenge) per $D = 1$

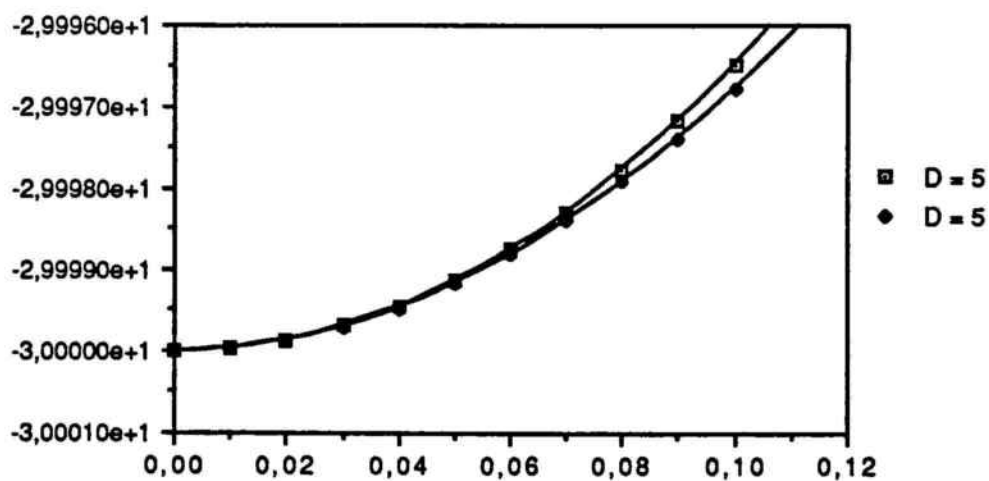


FIGURA 50 H: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats $|9/2, + 3/2 \rangle$ (\square) i $|9/2, - 3/2 \rangle$ (\blacklozenge) per $D = 5$

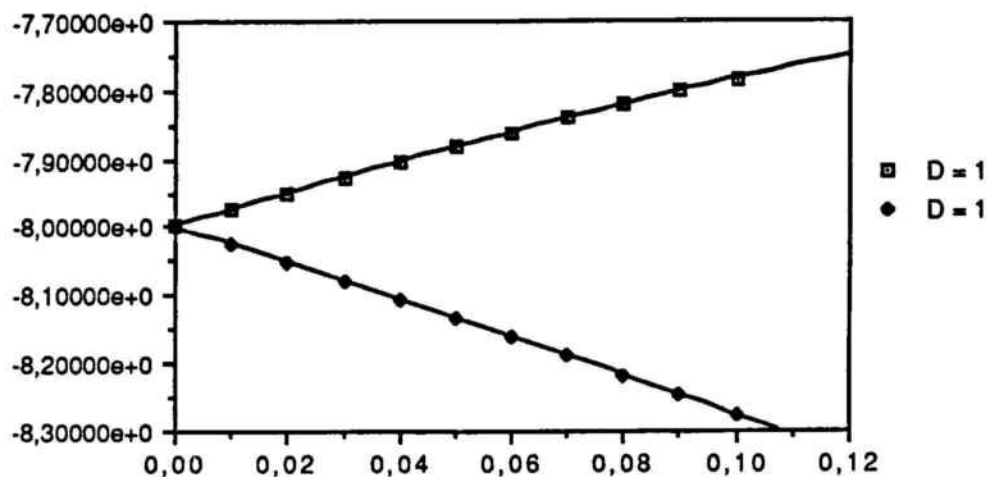


FIGURA 50 I: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats $|9/2, + 1/2 \rangle$ (□) i $|9/2, - 1/2 \rangle$ (◆) per $D = 1$

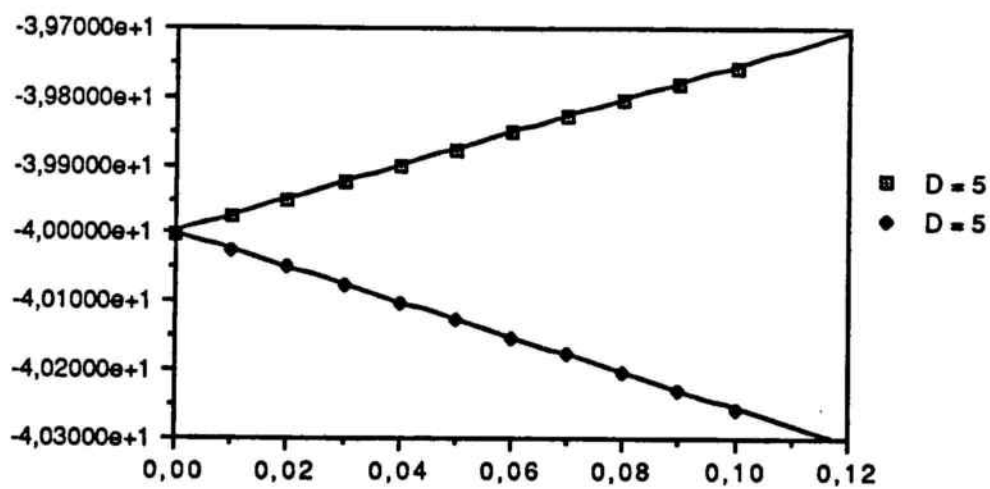


FIGURA 50 J: Diagrama E ($g \beta H$) dels estats $|9/2, + 1/2 \rangle$ (□) i $|9/2, - 1/2 \rangle$ (◆) per $D = 5$

D = 1

MS	+ 9/2	- 9/2	+ 7/2	- 7/2	+ 5/2	- 5/2	+ 3/2	- 3/2	+ 1/2	- 1/2
E (0)	12.000	12.000	4.004	4.004	- 2.000	- 2.000	- 6.000	- 6.000	- 8.0000	- 8.0000
E (1)	- 1.9 10 ⁻⁷	- 1.9 10 ⁻⁷	- 5.7 10 ⁻⁷	- 5.7 10 ⁻⁷	- 6.7 10 ⁻⁷	- 6.7 10 ⁻⁷	3.5 10 ⁻⁴	- 2.8 10 ⁻⁵	2.4999	- 2.5000
E (2)	0.2812	0.2812	0.3854	0.3854	0.6459	0.6459	1.67	1.69	- 2.991	- 3.002

D = 5

MS	+ 9/2	- 9/2	+ 7/2	- 7/2	+ 5/2	- 5/2	+ 3/2	- 3/2	+ 1/2	- 1/2
E (0)	12.000	12.000	4.000	4.000	- 2.000	- 2.000	- 6.000	- 6.000	- 8.0000	- 8.0000
E (1)	- 3.5 10 ⁻⁷	- 3.5 10 ⁻⁷	- 2.3 10 ⁻⁷	- 2.3 10 ⁻⁷	6.4 10 ⁻⁷	6.4 10 ⁻⁷	1.9 10 ⁻⁷	9.8 10 ⁻⁶	2.500	- 2.500
E (2)	0.2813	0.2813	0.3854	0.3854	0.6457	0.6457	1.687	1.685	- 2.999	- 3.000

En conseqüència, per a cada parella de coeficients de cadascun dels estats considerats, trobats per $D = 1$ i $D = 5$, s'ha d'acomplir la relació:

$$\frac{a_n^{(2)}(D=1)}{a_n^{(2)}(D=5)} = \frac{D^5}{D^1} = 5$$

si les suposicions teòriques i els càlcul fets són correctes. Per a veure-ho, hem presentat els resultats de les interpolacions en la taula III.

La major discrepància observada es troba en els estats $|9/2, \pm 3/2 \rangle$, on els valor trobats oscil·len dues centèsimes.

Una posterior comprovació que podem fer de la correcció dels resultats obtinguts és veure que l'energia es conserva, és a dir, que els guanys d'energia d'uns estats es compensen amb les pèrdues dels altres. Aquesta condició s'acompleix força bé:

$$D \cdot \sum_n a_n^{(2)} = 0.01 \approx 0$$

7.4.4.- Equació de la susceptibilitat en el pla equatorial

Un cop ja hem calculat tots el coeficients necessaris podem desenvolupar l'equació de Van Vleck pel nivell fonamental. El resultat obtingut és:

$$\chi_{\perp}(|9/2, 5 \rangle) = (N\beta^2 g_{9/2, 5}^2 / 4kT) \left\{ \left[25 + (24kT/D) \cdot \exp(8D/kT) - (13.48kT/D) \cdot \exp(6D/kT) - (5.166kT/D) \cdot \exp(2D/kT) - (3.083kT/D) \cdot \exp(-4D/kT) - (2.250kT/D) \cdot \exp(-12D/kT) \right] / \left[\exp(-12D/kT) + \exp(-4D/kT) + \exp(2D/kT) + \exp(6D/kT) + \exp(8D/kT) \right] \right\}$$

que només cal substituir pel valor del nivell fonamental en l'equació isòtropa a fi d'obtenir l'equació total de la susceptibilitat perpendicular.

7.5. - ESTUDI DE LA SUSCEPTIBILITAT MAGNETICA DE



Les mesures del producte $\chi_M \cdot T$ enfront de T pel trinuclear les tenim representades en la figura 51. Observem que llur comportament és qualitativament semblant al dels trinuclears $[\text{NiCuNi}]$, però quantitativament molt diferent. La corba comença en un valor de $8.74 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a temperatura ambient, el qual baixa molt lentament fins a assolir un mínim de $8.49 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 180 K. En aquest interval, es produeixen petits intercanvis de població des dels nivells més excitats vers als nivells intermedis d'spin mínim, però en conjunt els percentatges de població varien poc per a tots ells.

En baixar d'aquesta temperatura, comença un ascens progressiu que es frena a partir d'uns 40 K, fins arribar a un màxim de $10.54 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 15 K. Ara, els nivells més excitats són gairebé despoblats i els nivells mitjos transfereixen ràpidament població als nivells fonamentals, que altre cop tornen a tenir alts valors d'spin.

A temperatures inferiors als 15 K observem un descens molt brusc del producte, que només hem pogut mesurar fins a 6.5 K amb un valor de $9.23 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. En aquesta zona, la població electrònica està concentrada en el nivell fonamental, i en baixar la temperatura els intercanvis de població ja es donen dins els seus estats (doblets de Kramer), alguns dels quals tenen valors d'spin prou baixos com per a fer descendir el valor ponderat.

Tots aquests fenòmens queden recollits en les equacions de susceptibilitat anisòtropa que hem deduït en l'apartat anterior. Tan sols cal tenir en compte que la mostra és en forma de pols policristalina i per tant cal formular la susceptibilitat mitjana:

$$\chi_M = \langle \chi \rangle = 1/3 \chi_{\parallel} + 2/3 \chi_{\perp}$$

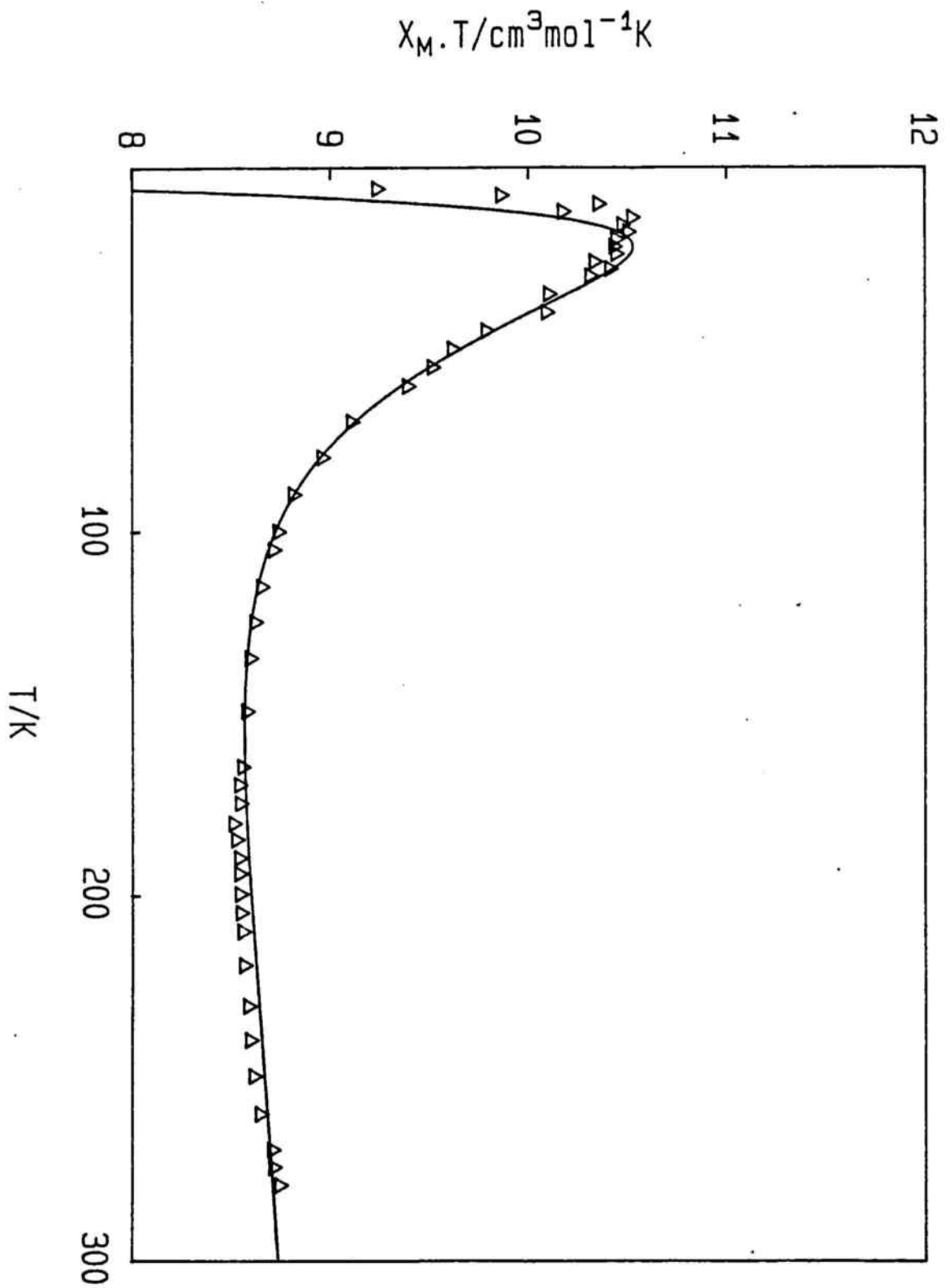


FIGURA 51: Corba de susceptibilitat magnètica del producte
 $\{[\text{Mn}(\text{CTH})]_2[\text{Cu}(\text{pba})]\}(\text{PF}_6)_2$

En fer la regressió pel mètode de mínims quadrats, els resultats són:

J	g_{Cu}	g_{Mn}	D
- 38.9 cm^{-1}	2.11	2.04	1.7 cm^{-1}

els quals ajusten força bé les dades experimentals, a excepció de les corresponents a les temperatures més baixes.

Cal fer abans de concluir aquest capítol uns petits comentaris. El primer, que el valor de la constant d'acoblament trobada és molt semblant a la corresponent al producte homònim d'O. Kahn (- 36.6 cm^{-1}). Els valors dels factors g dels dos ions són força normals, en especial en el cas del Mn(II), que es sol caracteritzar per tenir un valor molt proper a g_e .

Finalment, el paràmetre D trobat no ajusta de forma exacta el comportament per sota de 15 K. L'ur valor estimat cau dins el marge de validesa dels paràmetres calculats en l'equació de susceptibilitat anisòtropa (entre 1 i 5). Així i tot, és prou gran com per a que l'estat més energètic del nivell fonamental (a $12 D = 20.5 cm^{-1}$) no es trobi prou allunyat del següent nivell doblet (a $- J/2 = 20 cm^{-1}$) com per a conferir validesa plena a l'aproximació que els efectes ZFS i Zeemann són tan sols una pertorbació de l'hamiltonià isòtrop.

CAPITOL VIII

CAUSES I EFECTES DE LA DISTORSIO
TETRAEDRICA OBSERVADA EN EL
FRAGMENT [Cu(pba)]²⁻

8. 1.- EFECTE JAHN - TELLER DE SEGON ORDRE EN L' ANIO [Cu (pba)]²⁻

Al llarg de la present Memòria s'han pogut resoldre prou estructures cristal·lines de cations trinuclears [Cu(II)Cu(II)Cu(II)] com per a veure que en gairebé totes s'observa un comportament constant en el fragment central [Cu(pba)]²⁻: apareix una distorsió de la coordinació del catió Cu(II) des d'una geometria plano-quadrada, que podríem idealitzar com D_{4h}, vers una geometria final tetraèdrica T_d. Aquest fet repetit ens fa pensar que aquesta distorsió sigui d'alguna forma pròpia del mateix fragment central. Aprofitant que es disposa d'una estructura cristal·lina on l'anió [Cu(pba)]²⁻ es troba aïllat, s'ha pensat en fer un estudi de les causes d'aquest gir.

L'efecte quàntic que ens permet interpretar una distorsió d'aquest tipus és el Jahn-Teller de segon ordre.

8. 2.- BREU REVISIO DE L' EFECTE JAHN - TELLER DE SEGON ORDRE ^{82, 83}

Suposem que partim d'una molècula amb una geometria donada, a la qual apliquem una distorsió que podem representar per una coordenada normal S_i. L'energia de llurs funcions d'ona vindran afectades de forma que l'hamiltonià inicial \mathcal{H}^0 se'ns modificarà. Aquesta variació es pot escriure en forma d'expansió de potències de Taylor segons:

$$\mathcal{H}(S_i) = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_{i1} \cdot S_i + \frac{1}{2} \mathcal{H}_{i2} \cdot S_i^2 + \dots \quad \text{amb} \quad \mathcal{H}_{in} = \left(\frac{\partial^n \mathcal{H}}{\partial S_i^n} \right)_0$$

Les energies corresponents les podem trobar per aplicació de la teoria de pertorbacions. Llurs expressions fins a segon ordre són:

$$E(S_i) = E_0 + S_i \langle \varphi_0 | \mathcal{H}_{i1} | \varphi_0 \rangle + \\ + \frac{1}{2} S_i^2 \left[\langle \varphi_0 | \mathcal{H}_{i2} | \varphi_0 \rangle - 2 \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \mathcal{H}_{i2} | \varphi_m \rangle}{E(\varphi_m) - E(\varphi_0)} \right]$$

Observem que en aquest desenvolupament ens apareixen tres sumands. El primer, és l'energia abans de la distorsió E_0 . El segon, es pot veure com una constant de força de primer ordre (lleï de Hooke $k.x$) que depèn de l'estat estudiat φ_0 . Aquest terme és el responsable de l'efecte Jahn-Teller de primer ordre.

El tercer, que apareix entre claudàtors, es pot assimilar a una constant de força de segon ordre: ell és el responsable de l'efecte Jahn-Teller de segon ordre. El conjunt d'aquesta constant de força haurà de ser negatiu per a que es doni la distorsió, car ha d'implicar una estabilització energètica del sistema.

Si estudiem la constant de força, veiem que es compon de dos sumands. El primer, és l'anomenat "terme clàssic":

$$\left\langle \varphi_0 \left| \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial S_i^2} \right| \varphi_0 \right\rangle$$

Es intrínsecament positiu i ens mesura la variació energètica deguda al desplaçament nuclear dins la distribució electrònica preexistent abans de la distorsió. Per això, tan sols depèn de les funcions d'ona sense pertorbar.

El segon terme dins el claudàtor és negatiu, i se l'anomena "terme de relaxació". S'interpreta com la variació energètica associada a l'ajust de la distribució electrònica la qual segueix als nuclis que s'han mogut. Aquest ajust implica la modificació de les funcions d'ona originals, i per això ens apareixen productes hermítics creuats.

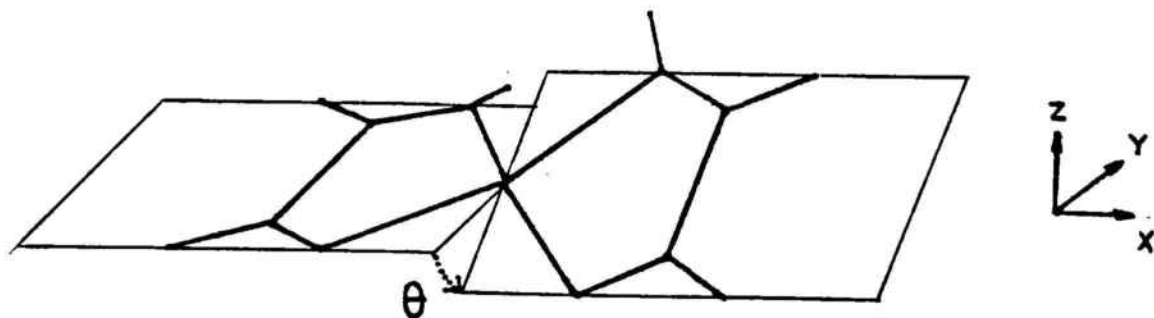
La constant clàssica és, doncs, positiva; el fet de moure els nuclis dins una densitat electrònica estàtica que abans de la distorsió representava un mínim energètic, implica una desestabilització. En canvi, la relaxació ha de ser negativa, car busca una distribució electrònica que presenti un nou mínim energètic. Per a que es doni la distorsió, aquest terme ha de ser dominant sobre l'anterior. Això pot ser degut a dos factors: una forta mescla que incrementi el numerador (que es troba elevat al quadrat) o bé una diferència energètica dels nivells implicats petita que faci mínim el denominador.

Si ens ho mirem des del punt de vista OM, el fet serà la interacció d'un cert número de nivells electrònics, alguns dels quals s'estabilizen. La resta, augmenten llurs energies. Segons la població electrònica dels nivells que varien aquesta distorsió es donarà o no.

Pel que s'ha dit, sembla que càlculs monoelectrònics tipus OM-EH són força adequats per l'estudi d'aquest efecte.

8.3. - CALCULS OM-EH DE LA DISTORSIO TETRAEDRICA EN EL FRAGMENT [Cu (pba)]²⁻

S'ha dut a terme aquest tipus de càlculs sobre un model idealitzat de l'anió bisbidentat [Cu (C₂O₃NH)]²⁻, de simetria C_{2v}. S'ha aplicat una distorsió tetraèdrica creixent (C₂) sobre aquest per rotació de 0 a 90° dels lligands oxamato:



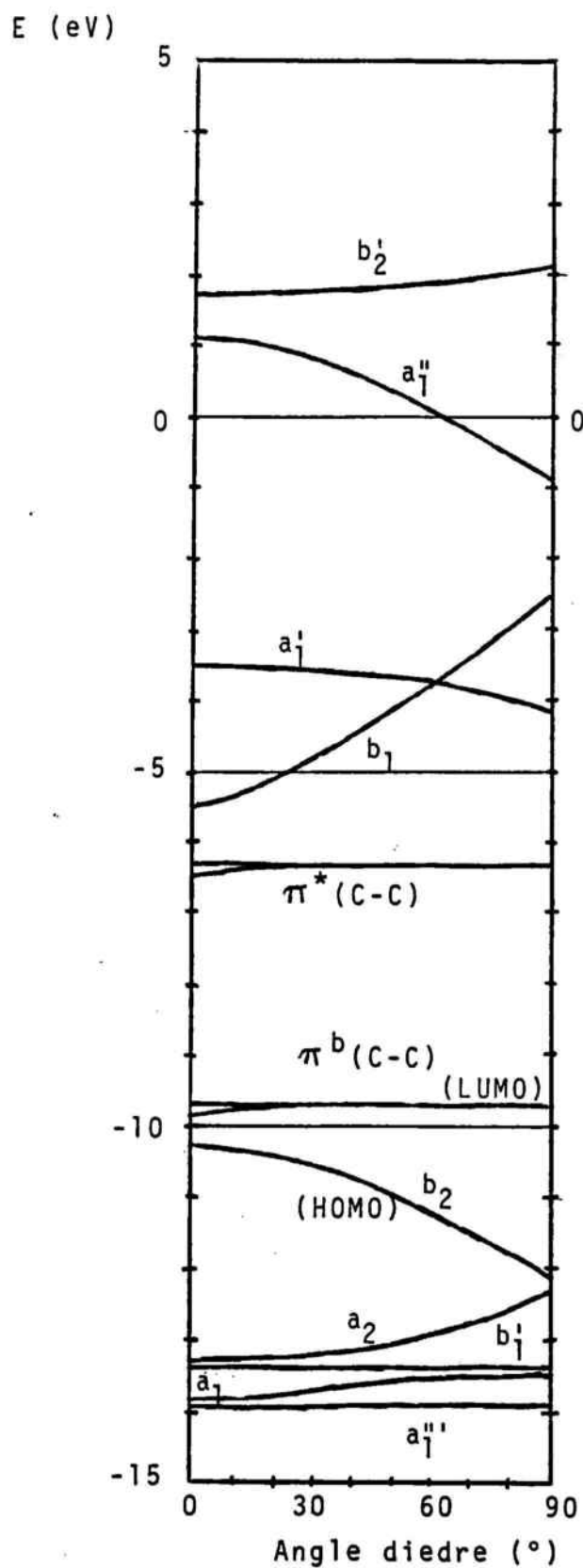


FIGURA 52: Diagrama de Walsh per a la distorsió tetraèdrica del fragment modelitzat $[Cu(C_2O_3NH)]^{2-}$.

El diagrama de Walsh d'aquesta distorsió, reduït a la zona del voltant dels nivells HOMO i LUMO, el podem veure en la figura 52. En ella s'observa que l'HOMO es correspon al nivell b_2 , mentre el LUMO és la combinació enllaçant π^b corresponent al doble enllaç C-C.

Dels orbitals amb població electrònica, els únics que poden ser responsables de la distorsió són b_2 i a_2 : el primer (HOMO) experimenta una forta estabilització, que no queda compensada per la desestabilització del segon. Això implica un descens global de l'energia total monoelectrònica, la qual provoca la distorsió.

Ara bé, l'HOMO és tan sols semioocupat (1 electró) mentre a_2 és totalment ocupat (2 electrons). Això es pot traduir en que la progressiva desestabilització de a_2 arribi en algun moment a compensar l'estabilització de l'HOMO. Això queda recollit en la figura 53, on en línia continua hem traçat l'energia total del sistema envers la distorsió, mentre en línia discontinua s'ha representat la variació d'energia deguda exclusivament als OM b_2 i a_2 tenint en compte les respectives poblacions. S'observa que la concordància és prou bona com per a responsabilitzar-los de la distorsió.

8.4. - ANALISI O M DE LA VARIACIO ENERGETICA

Pel fet que les interaccions entre orbitals només es poden donar dins la mateixa espècie de simetria, agruparem els OM segons aquestes en dos grups: un de simetria general B (amb les espècies B_1 i B_2 del grup C_{2v} abans de la distorsió, les quals degeneren a l'espècie B de la simetria C_2 un cop distorsionat l'anió) i un grup general A que conté A_1 , A_2 (C_{2v}) i A (C_2).

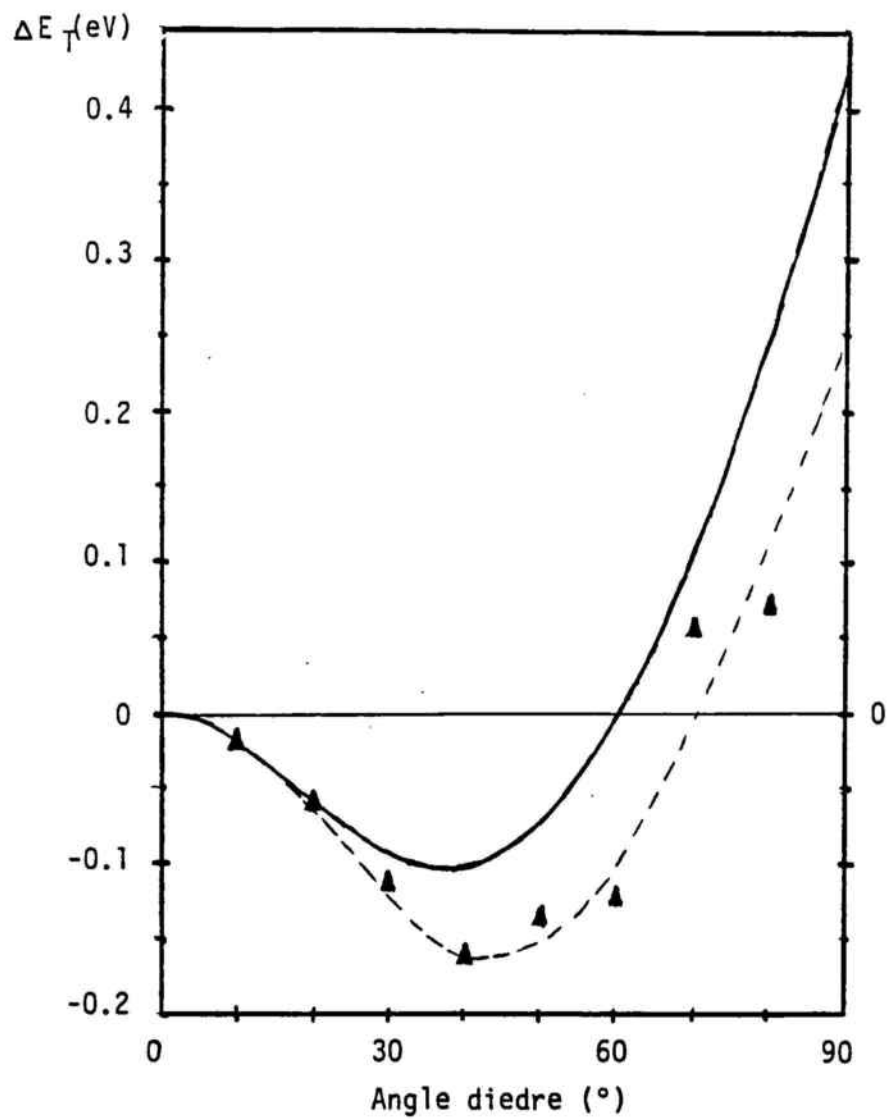


FIGURA 53: Diagrama de la variació de l'energia total monoelèctrica segons el grau de distorsió tetraèdrica del fragment $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})]^{2-}$ (—) calculada amb tots els OMs i (---) calculada amb els OM b_2 i a_2 .

8.4.1.- Estudi de la distorsió en el grup de simetria B

En aquest grup es troba l'HOMO (b_2), el comportament del qual ens interessa sobremanera. Dels quatre OM que podrien influir en la variació energètica, és evident que b_2 i b_1 són els més implicats, i en menor mesura b_2' . Els podem veure representats en el diagrama de la figura 54.

En llur part esquerra, s'observa que l'HOMO és bàsicament l'orbital d_{xy} del Cu(II) amb les combinacions σ -antienllaçants dels àtoms coordinadors, l'OM b_1 es correspon amb l'OA p_z del metall amb les combinacions π dels lligands i el b_2' es correspon amb el p_x .

Quan es dona la distorsió, b_1 i b_2 es mesclen i intercanvien caràcter σ i π . Podem modelitzar aquest efecte si pensem que l'OA del metall permaneceix quiet i fem girar els lligands. En la figura 55 observem com en b_2 els lligands passen de tenir una interacció amb el metall de tipus σ a una tipus π , la qual cosa afebleix el caràcter antienllaçant de la interacció i en conseqüència l'OM baixa en energia.

En l'OM b_1 passa el contrari: de tenir una interacció π antienllaçant amb els lligands, la rotació provoca que es transformi en una σ , més intensa, i per tant guanyi caràcter antienllaçant: l'OM es desestabilitza.

Evidentment, l'efecte calculat és més complicat pel que respecta a mescles i canvis de topologia en els OM, com es veu en la part dreta de la figura 54, però el model ens sembla prou adient.

Amb totes aquestes interaccions, b_2' també veu incrementat lleugerament llur caràcter antienllaçant. Però en ser ambdós orbitals b_1 i b_2' buits, llurs desestabilitzacions no afecten l'energia monoelectrònica final de la distorsió. L'OM b_1' queda gairebé inafectat.

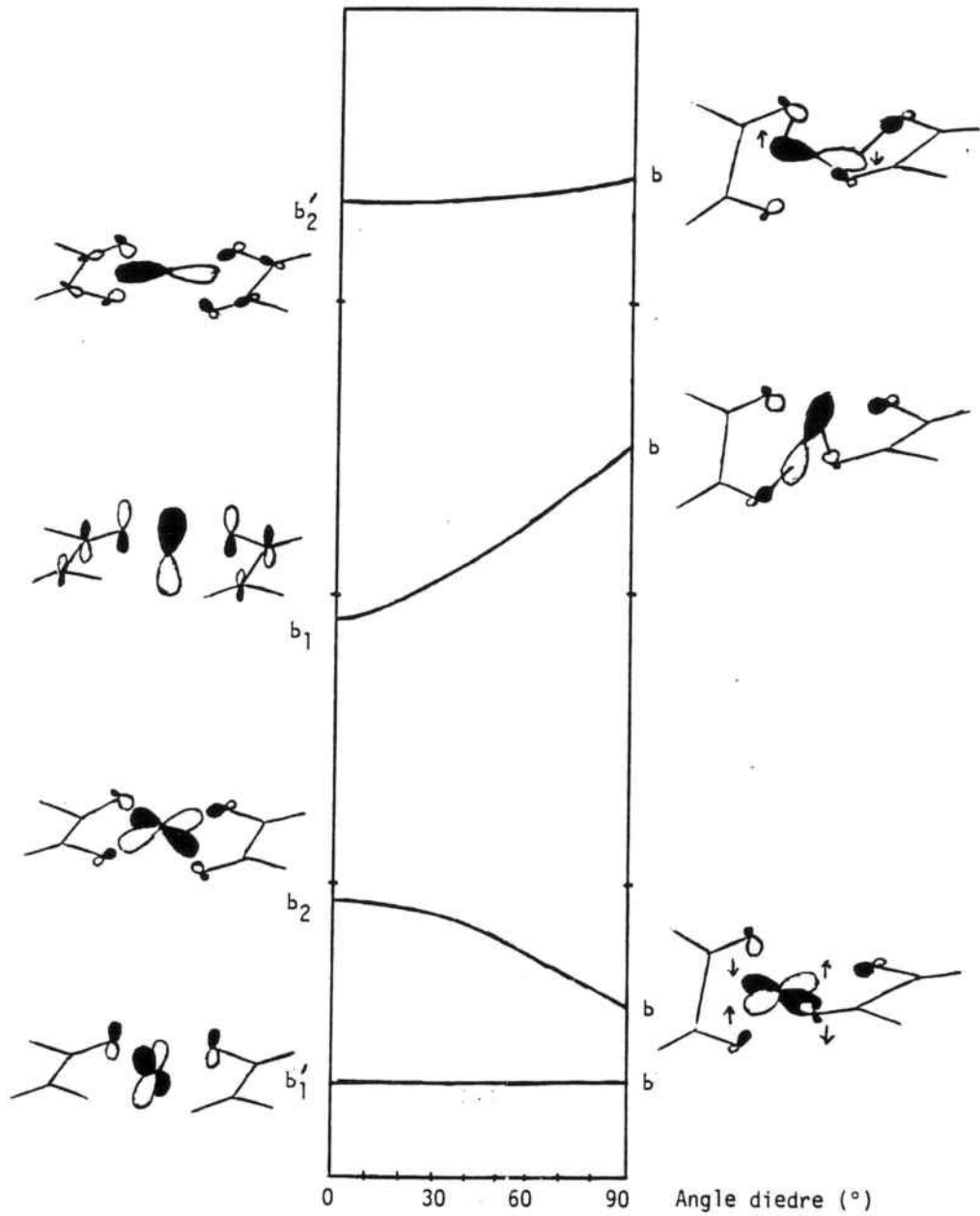


FIGURA 54: Diagrama de Walsh per a la distorsió tetraèdrica del fragment modelitzat $[Cu(C_2O_3NH)]^{2-}$ restringida als OMs de simetria B

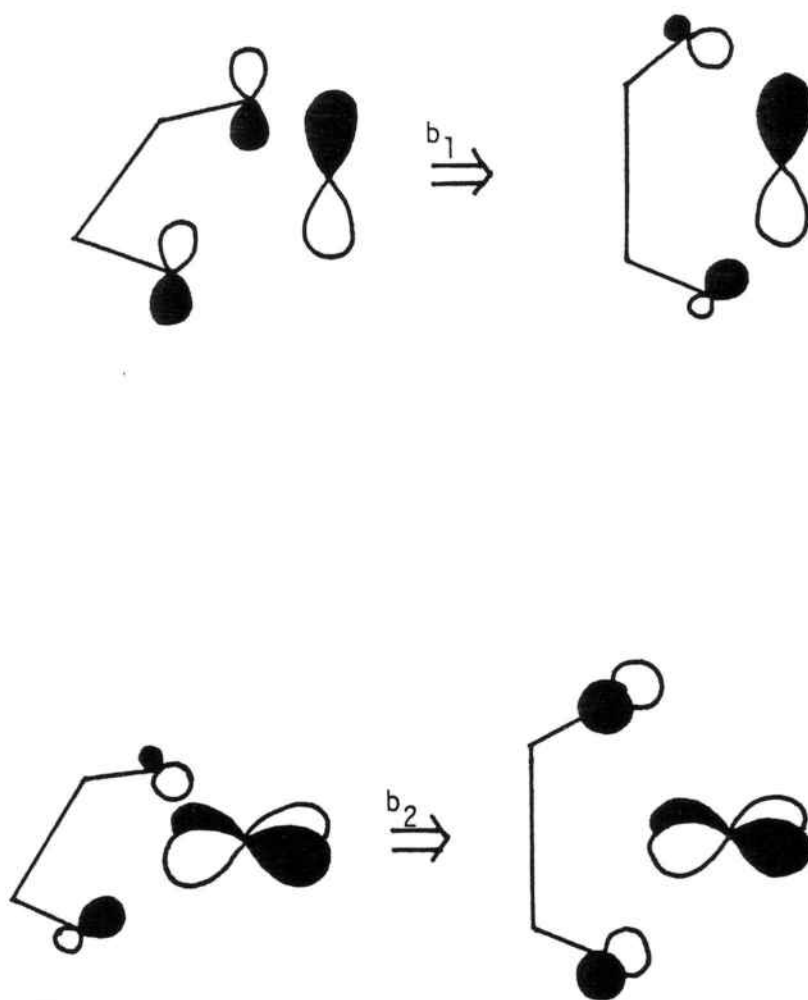


FIGURA 55: Model simplificat de la variació de les interaccions σ i π en donar-se la distorsió tetraèdrica

8.4.2.- Estudi de la distorsió en el grup de simetria A

En aquest grup hi tenim un major número d'orbitals, però el què ens governa en major mesura l'efecte Jahn-Teller és l' a_2 . La resta són de simetria A_1 i els podem veure representats en la figura 56.

L'OM a_2 és la combinació de l'OA d_{xz} del coure(II) amb un sistema π dels àtoms dels lligands. En experimentar la distorsió, l'orbital metàl·lic no experimenta mutació, però sí ho fa la distribució electrònica en el lligand: aquesta es concentra en els àtoms coordinadors i adquireix caràcter σ , de forma semblant al que succeïa en el grup de simetria B. Amb la rotació dels fragments oxamato es produeix, doncs, un increment de la interacció antienllaçant que desestabilitza l'orbital. En ser totalment ocupat, el seu efecte és incrementar l'energia total del sistema.

Aquesta variació del solapament amb pèrdua de caràcter π i guany de caràcter σ , es fa a expenses de la resta d'OM, en especial d' a_1 , que experimenta l'efecte contrari, resultant també una petita desestabilització.

Quant a a_1' (inicialment de gran contribució s dels OA del metall, mesclada amb p_y) i a_1'' (de forta contribució p_y , mesclada amb s), es mesclen de forma que gairebé resulten híbrids sp direccionals. En ambdós, la rotació juntament amb la hibridació produeix un efecte d'estabilització que, en ser buits, no té efectes en l'energia final.

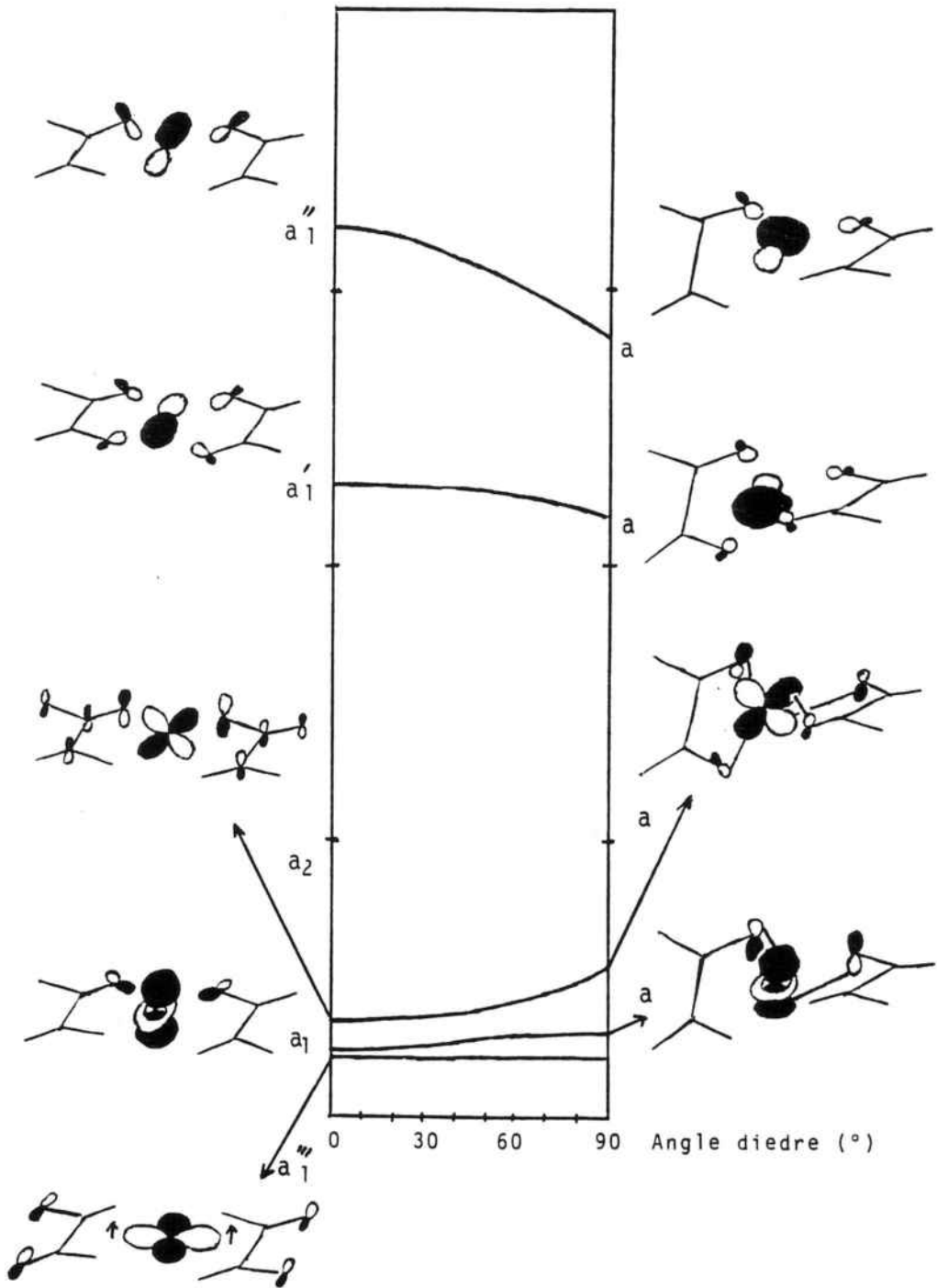


FIGURA 56: Diagrama de Walsh per a la distorsió tetraèdrica del fragment modelitzat $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})]^{2-}$ restringida als OMs de simetria A

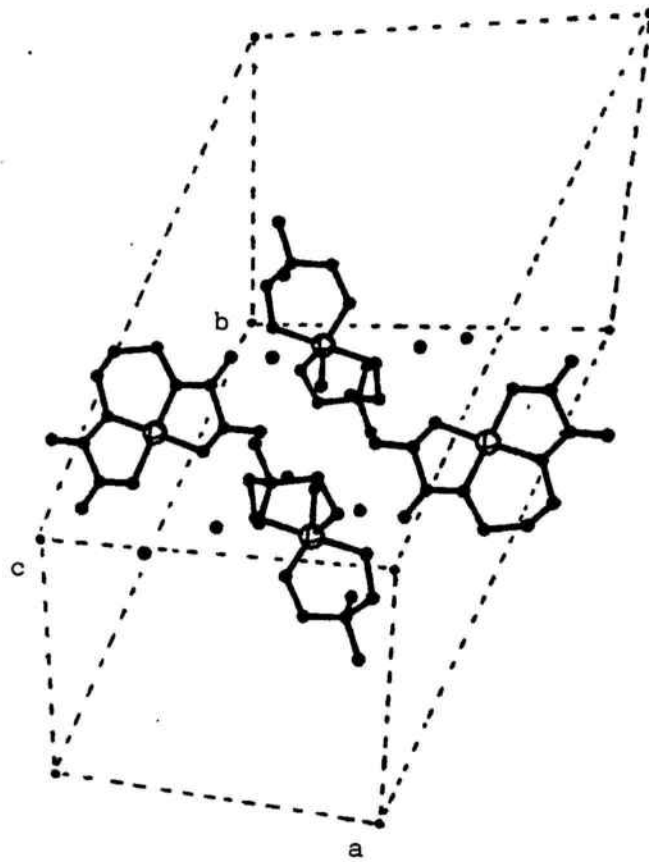


FIGURA 57: Cel.la cristal.logràfica del producte iònic
 $[[\text{Cu}(\text{dmtn})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})]] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

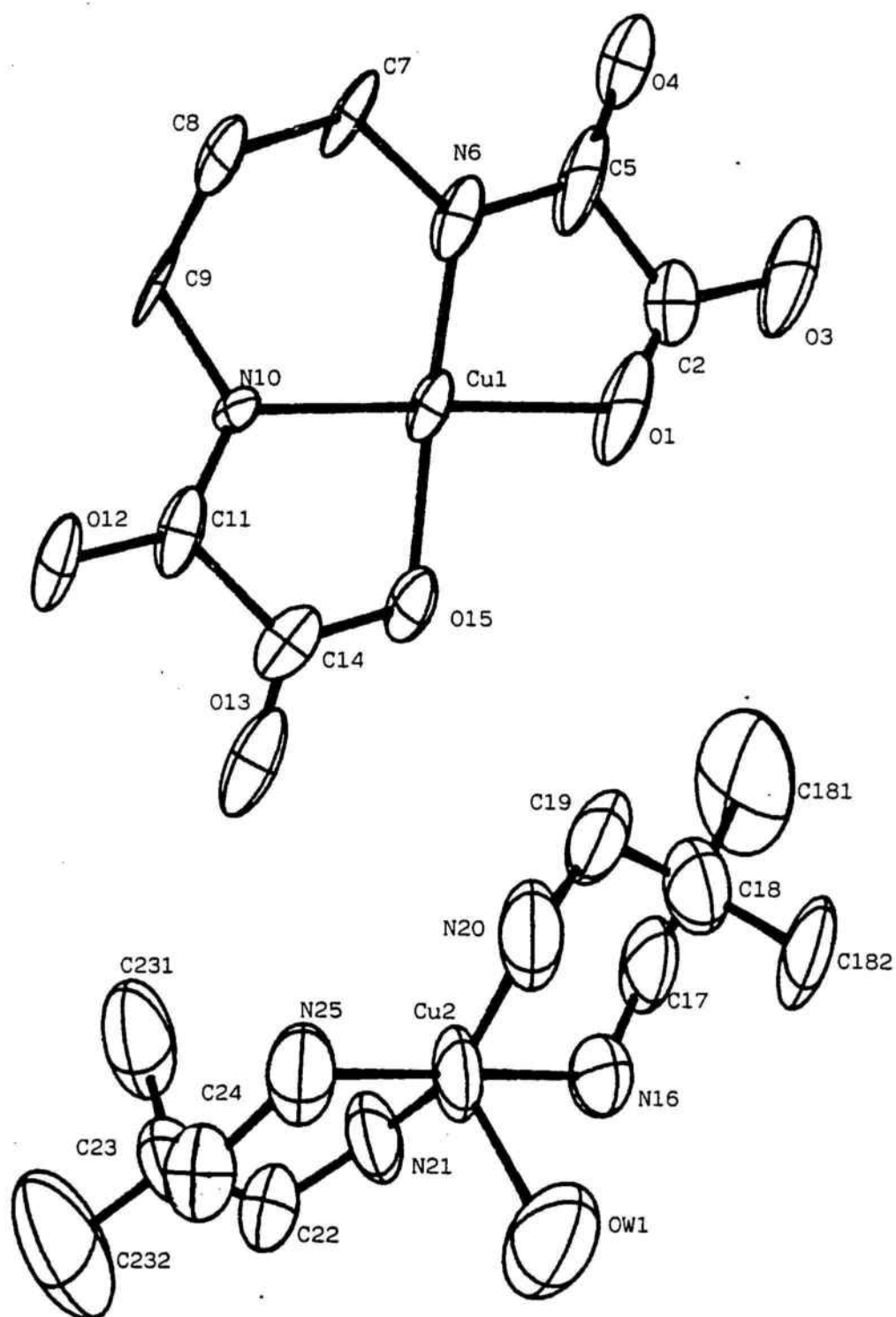


FIGURA 58: Estructura de l'anió (a dalt) i el catió (a baix) del producte iònic $\{ [\text{Cu}(\text{dmtn})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu}(\text{pba})] \} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

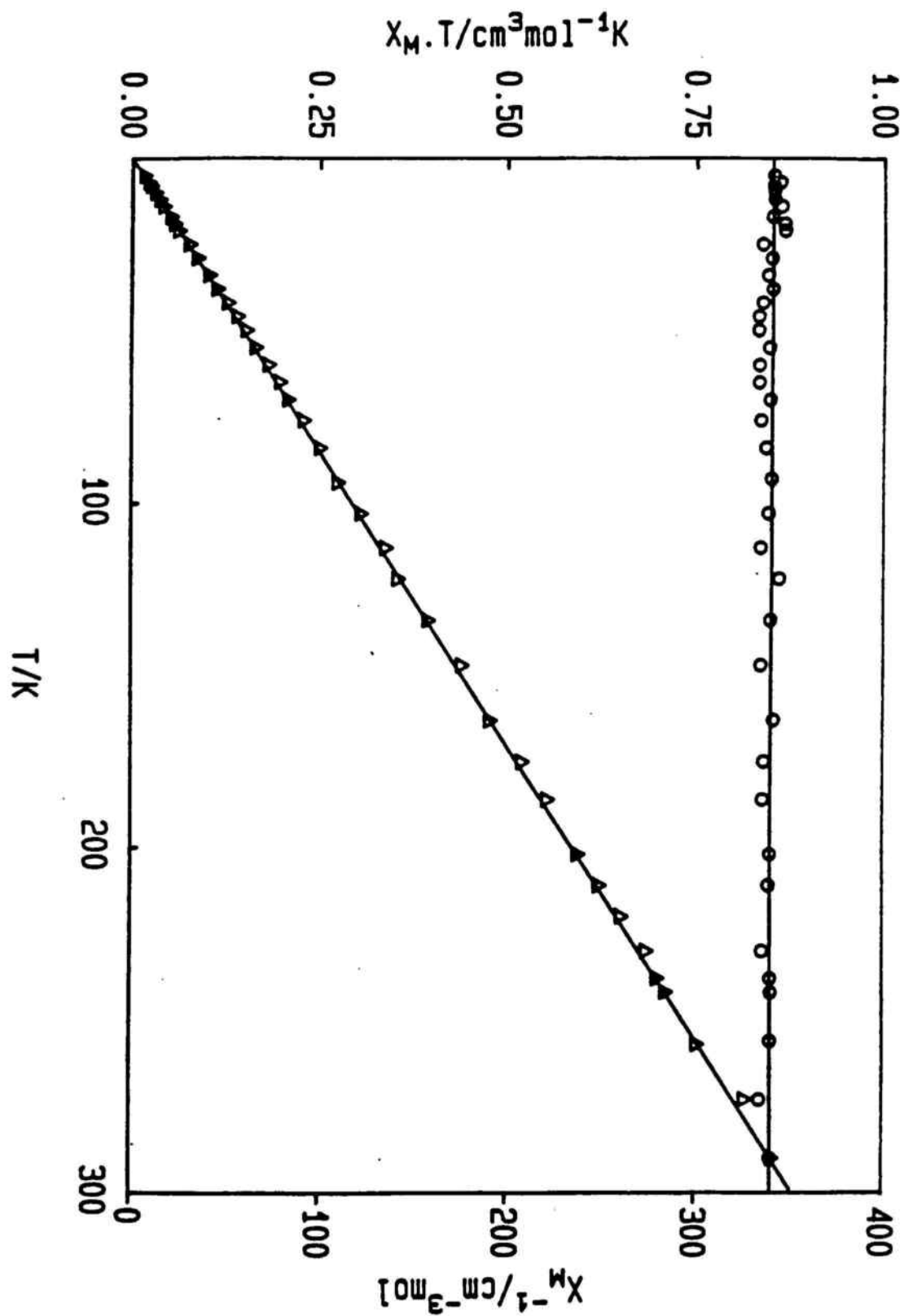


FIGURA 59: Corba de les susceptibilitats magnètiques $\chi_M \cdot T$ (o)
i $1/\chi_M$ (Δ) enfront de T del producte $\{[\text{Cu}(\text{dmtn})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{pba})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

8.5. - APLICACIONS ESTRUCTURALS

Hem observat en la figura 53 que l'energia total de l'anió idealitzat presenta un mínim per a una distorsió de d'uns 40°. Afortunadament, disposem d'un sistema en el qual podem verificar aquesta predicció.

Durant la síntesi de trinuclears de Cu(II), en un dels assaigs amb l'amina blocadora 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina (abreujada dmtn) es van poder recollir uns cristalls, l'anàlisi i espectre d'IR dels quals responien als d'un possible dinuclear $\{ [Cu(dmtn)_2][Cu(pba)] \} \cdot 4 H_2O$. En resoldre l'estructura, va resultar ser iònica: $[Cu(dmtn)_2(H_2O)][Cu(pba)] \cdot 3 H_2O$, és a dir, formada per l'anió i el catió sense cap mena de contacte que afavorís l'acoblament magnètic. En la figura 57 podem veure la cel.la del producte, i en la 58 les estructures d'anió i catió. Un cop es van poder fer les mesures de magnetisme, va resultar que es comportava segons la llei de Curie (veure figura 59).

Però aquesta estructura l'aprofitem ara per a veure que l'angle de distorsió en l'anió aïllat té un valor de 2.45-2.60°: evidentment és molt menor que el predit, però això té explicació: els càlculs fets no són estrictament quantitativs, no hem tingut en compte l'efecte de l'empaquetament cristal·lí ni el del pont propilè que, en el cas real, exerceix com un lligam que impedeix que la rotació sigui lliure.

En el cas dels trinuclears de Cu(II), les conseqüències d'aquesta distorsió tant en el comportament magnètic com en l'energia total ja s'han estudiat (apartats 4.5.3 i 4.5.4).

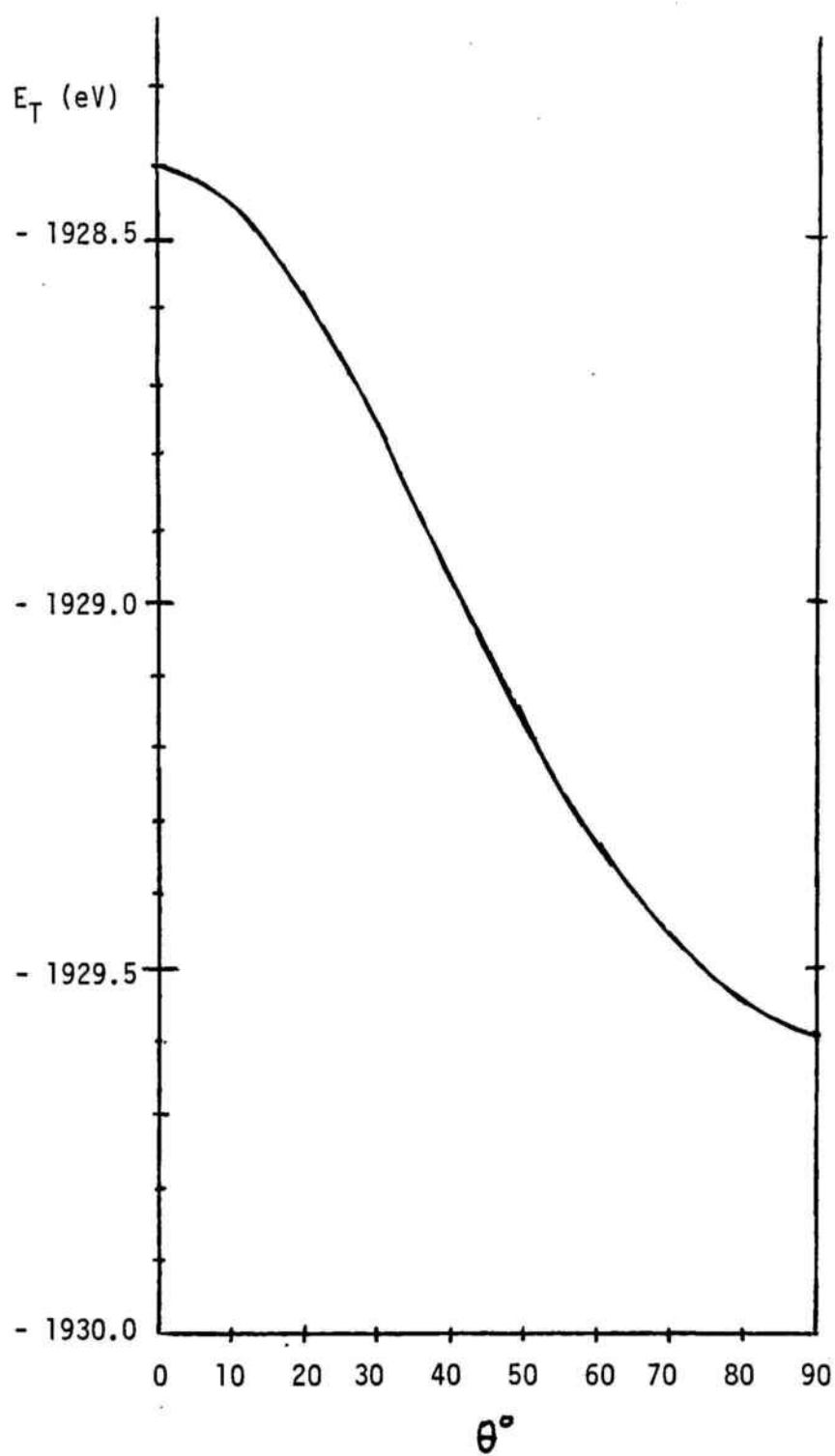


FIGURA 60: Diagrama de Walsh de l'energia total monoelectrònica per al trinuclear modelitzat $\{ [NiH_4]_2 [Cu(C_2O_3NH)] \}^{6-}$

Finalment, s'han fet uns càlculs senzills sobre la influència de la distorsió en l'energia total d'un sistema $[\text{Ni(II)Cu(II)Ni(II)}]$. Per a simplificar els càlculs, s'ha prè un model idealitzat $\{[\text{NiH}_4]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})]\}^6$ amb geometries O_h pels Ni(II) i D_{4h} pel Cu(II) . La variació de l'energia monoelectrònica total envers l'angle de distorsió del fragment central es veu en la figura 60.

Aquest resulta ser l'únic cas en què la rotació no es veuria frenada, arribant a la disposició tetraèdrica que correspon als 90° . De fet, de totes les estructures resoltes, la corresponent al trinuclear $[\text{Ni(II)Cu(II)Ni(II)}]$ és la que experimenta un major angle de torsió: 16° . Podriem dir que les prediccions qualitatives queden prou complertes, car en aquesta situació podem pensar que l'únic efecte de frenada que té lloc és la tensió del pont propilèn, que sols pot permetre aquest angle.

CAPITOL IX

CONCLUSIONS

9.- CONCLUSIONS

I.1) S'ha sintetitzat i caracteritzat el dinuclear de Cu(II) { [Cu (tn) (H₂O)] [Cu (pba) (H₂O)] } . 2 H₂O. S'ha resolt llur estructura cristal·lina, la qual és la primera descrita amb pont oxamato. Els dos cations coure(II) presenten entorns de coordinació piràmide de base quadrada, amb una molècula d'aigua coordinada en la posició apical.

I.2) S'ha mesurat llur comportament magnètic, ajustant-lo a l'equació de Bleaney-Bowers, amb uns resultats de $J = - 351 \text{ cm}^{-1}$ i $g = 2.11$. Aquests valors s'ajusten a les prediccions teòriques per a dinuclears amb aquest tipus de lligands i geometria de coordinació.

I.3) S'ha enregistrat l'espectre d'EPR a temperatura ambient i 110 K del producte. A baixa temperatura es pot observar un senyal a camp meitat que assignem a una transició prohibida $\Delta M_S = 2$.

I.4) L'estudi teòric OM-EH del compost modelitzat ens ha permès predir una distribució de càrrega asimètrica en l'estat singlet, deguda bàsicament a la pròpia asimetria del lligand pont oxamato.

II.1) S'han sintetitzat i caracteritzat el següents trinuclears de Cu(II): { [Cu(tmen)]₂ [Cu(pba)] } (ClO₄)₂, { [Cu(bapa)]₂ [Cu(pba)(H₂O)] } (PF₆)₂, { [Cu(pmdien)]₂ [Cu(pba)] } [B(C₆H₆)₄]₂ .CH₃CN, { [Cu(ettmdien)]₂ [Cu(pba)] } (ClO₄)₂ .2H₂O, { [Cu(petdien)]₂ [Cu(pba)] } [B(C₆H₆)₄]₂ i { [Cu(petdien)]₂ [Cu(pba)] } (S₂O₆)₂ .6H₂O. S'han escollit els lligands blocadors a fi i efecte de variar la geometria de coordinació dels cations Cu(II) terminals des de plano-

quadrada fins a una gradació de piràmide de base quadrada a bipiràmide trigonal. S'han resolt les estructures cristal·lines de tots els compostos a excepció dels dos que contenen l'amina blocadora petdien, i s'han confirmat les geometries previstes.

II.2) S'ha mesurat la susceptibilitat magnètica envers la temperatura de tots els trinuclears. Les constants d'acoblament han presentat la següent gradació: - 360, - 117, - 152, - 141, -158 i - 163 cm^{-1} respectivament. Aquesta està plenament d'acord amb les dades estructurals, i amb la bibliografia consultada per a compostos dinuclears amb els mateixos lligands.

II.3) S'ha fet un estudi teòric OM-EH de tots els compostos trinuclears de Cu(II) caracteritzats estructuralment. D'una banda s'ha estudiat l'estructura dels OM responsables del comportament magnètic en el compost de tmen. D'altra, s'ha estudiat la variació que experimenten els orbitals magnètics en la resta de trinuclears en passar d'una geometria ideal piràmide de base quadrada a una bipiràmide trigonal. El comportament predit en base a aquests models s'ajusta qualitativament a les dades magnètiques mesurades.

III) S'ha sintetitzat i caracteritzat el compost heterodinuclear $\{ [\text{Ni} (\text{bapa}) (\text{H}_2\text{O})] [\text{Cu} (\text{pba})] \} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. S'ha mesurat el comportament de la susceptibilitat enfront de la temperatura i s'ha vist que és comparable al d'altres compostos similars. El valor de la constant de bescanvi ($J = - 94.6 \text{ cm}^{-1}$) és similar al del trinuclear amb iguals amina blocadora i lligand pont, el qual es descriu en aquesta Memòria, i comparable al de sistemes amb ponts similars.

IV.1) S'han sintetitzat i caracteritzat els següents compostos heterotrinnuclears: $\{ [Ni(bqen)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $\{ [Ni(bapa)(H_2O)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2$, $\{ [Ni(333)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $\{ [Ni(cyclam)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ i $\{ [Ni(tmcyclam)]_2 [Cu(pba)] \} (ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$. S'ha resolt l'estructura cristal·lina del producte amb bapa. En ella s'observa que els cations Ni(II) són en entorns gairebé octaèdrics, mentre el catió central Cu(II) és en un entorn plano-quadrat amb una forta distorsió tetraèdrica de 16° . Aquesta és la primera estructura caracteritzada d'un compost heterotrinnuclear lineal d'aquest tipus.

IV.2) S'han fet les mesures de susceptibilitat magnètica de tots els compostos, amb els resultats de $J = -96$, -90.3 , -116 , -99 i -96 cm^{-1} respectivament, molt semblants entre ells. S'ha vist que tots, excepte el producte amb bapa, presenten efecte ZFS de simetria axial entre $D = 5 - 15 \text{ cm}^{-1}$ en l'estat quadruplet fonamental.

IV.3) En el cas del compost amb bqen s'ha pogut complementar l'estudi amb espectroscòpia d'EPR des de temperatura ambient fins a heli líquid. Això ens ha permès confirmar l'existència ZFS en el quadruplet fonamental.

V.1) Partint de l'idea d'un compost d'esquelet $[Mn(II)Cu(II)Mn(II)]$ descrit en la bibliografia, s'ha modificat el mètode sintètic a fi de poder introduir diversos anions amb l'idea essencial de caracteritzar estructuralment un sistema amb estat fonamental d'spin $9/2$. Malgrat tots els intents, no s'han obtingut monocristalls, però sí s'ha pogut sintetitzar i caracteritzar el compost similar $\{ [Mn(CTH)]_2 [Cu(pba)] \} (PF_6)_2$.

V.2) En estudiar la susceptibilitat magnètica del producte envers la temperatura, s'han observat fenòmens a baixa temperatura que hem interpretat com un efecte ZFS de simetria axial en el nivell fonamental. Tenint en compte que és el primer cas en què això s'observa en un sistema de tan alta multiplicitat, s'ha fet un estudi teòric d'aquest comportament, arribant a deduir una fórmula que ens permet ajustar els valors experimentals. Els paràmetres trobats han estat $J = -38.9 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Cu}} = 2.11$, $g_{\text{Mn}} = 2.04$ i $D = 1.7 \text{ cm}^{-1}$, comparables als valors en el compost homònim, sense ZFS, descrit.

VI) Finalment, s'ha vist que en totes les estructures resoltes en aquesta Memòria la distorsió tetraèdrica de l'entorn plano-quadrat del catió Cu(II) dins el fragment $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ central és un comportament constant. S'ha fet un estudi OM-EH de llurs causes i efectes. En base a ell, es pot predir que si els cations terminals són Ni(II), la distorsió serà màxima, fet corroborat en l'estructura del compost $\{ [\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2$.

CAPITOL X

BIBLIOGRAFIA

10. - BIBLIOGRAFIA

- (1) Gerloch, M. *Magnetism and ligand field analysis* . Cambridge Univ. Press. Cambridge, U.K. 1983 .
- (2) Carlin, R.L. *Magnetochemistry* . Springer-Verlag. Berlin. 1986 .
- (3) Mabbs, F.E.; Machin, D.J. *Magnetism and transition metal complexes*. Chapman and Hall. London. 1973 .
- (4) Boudreaux, E.A.; Mulay, L.N. *Theory and applications of molecular paramagnetism* . John Wiley and Sons. New York. 1976 .
- (5) Willet, R.D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. Ed. *Magneto-structural correlations in exchange coupled systems* . Reidel. Dordetch, Holland. 1985 .
- (6) Drago, R.S. *Physical methods in inorganic chemistry* . Reinhold. New York. 1965 .
- (7) Girerd, J.J. *Thèse* . Université Paris-Sud. Orsay. 1982 .
- (8) Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems* . Springer-Verlag. Berlin. 1990 .
- (9) (a) Anderson, P.W. *Phys. Rev.* 1950 , 79 , 2 , 350. (b) Anderson, P.W. *Phys. Rev.* 1959 , 115 (1) , 1.
- (10) Ginsberg, A.P. *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1971 , 45.
- (11) Carlin, R.L. *Acc. Chem. Res.* 1980 , 13 (7) , 231.
- (12) Griffith, J.S. *Struct. Bonding* 1972 , 10 , 87.
- (13) Stevens, K.W.H. *Phys. Reports Phys. Letters , section C* . 1976 . 24(1), 1.
- (14) Hay P.J.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc* . 1975 , 97(17) , 4884.
- (15) Van Kalkeren, C.; Schmidt, W.W.; Block, R.; *Physica* , 1979 , 97 B , 315.
- (16) Kahn, O.; Charlot, M.F. *Nouv. Journ. Chim.* 1980 , 4 , 567.
- (17) Dzialoshinski, M.; Moriya, T. *J. Phys. Chem. Solids* 1958 , 4 , 241.
- (18) Moriya, T. *Phys. Rev. B* , 1960 , 120 , 91.
- (19) Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids* 1959 , 10 , 87.

- (20) Hodgson, D.J. *Prog. Inorg. Chem.* **1975** , 19 , 173.
- (21) Kato, M.; Jonassen, H.B.; Fanning, J.C. *Chem. Rev.* **1964** , 64 , 99.
- (22) Casellato, U.; Vigato, P.A.; Vidali, M. *Coord. Chem. Rev.* **1977** , 23 , 31.
- (23) (a) Kahn, O.; Galy, J.; Journaux, Y.; Jaud, J.; Morgenstern-Badarau, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982** , 104 (8) , 2166. (b) De Loth, P.; Karafilogou, J.P.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988** , 110 , 5676.
- (24) (a) Drew, M.G.B.; Fowles, G.W.A.; Lewis, D.F. *Chem. Comm.* **1969** , 876. (b) Duggan, D.M.; Barefield, E.K.; Hendrickson, D.N. *Inorg. Chem.* **1973** , 12 , 985. (c) Curtis, N.F.; McCormick, I.R.; Waters, T.N. *J. Chem. Soc. Dalton* , **1973** , 1537. (d) Hall, G.R.; Duggan, D.M.; Hendrickson, D.N. *Inorg. Chem.* **1975** , 14 , 8 , 1956. (e) Felthouse, T.R.; Laskowski, E.J.; Bieksza, D.S.; Hendrickson, D.N. *Chem. Comm.* **1976** , 777. (f) Kopf, U.; Behrens, U.; Klar, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977** , 39 , 889. (g) Wroblewski, J.T.; Brown, D.B. *Inorg. Chem.* **1979** , 18 , 2738. (h) Bloomquist, D.R.; Hansen, J.J.; Landee, C.P.; Willet, R.D.; Burder, R. *Inorg. Chem.* **1981** , 20 , 3308. (i) Julve, M.; Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **1983** , 76 , L39. (j) Sletten, J. *Acta. Chem. Scand.* **1983** , 37A , 569. (k) Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984** , 106 , 8306. (l) Bencini, A.; Gatteschi, D.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1986** , 25 , 3181. (m) Bencini, A.; Fabretti, A.C.; Zanchini, C.; Zannini, P. *Inorg. Chem.* **1987** , 26 , 1445. (n) Castro, I.; Faus, J.; Julve, M. *Inorg. Chim. Acta* **1989** , 161 , 97.
- (25) (a) Berry, K.J.; Black, D.S.C.; Van der Zalk, C.H.B.; Moss, G.I.; Murray, K.S. *Inorg. Chim. Acta* **1980** , 46 , L21. (b) Nonoyama, K.; Ojima, H.; Nonoyama, M. *Inorg. Chim. Acta* **1984** , 84 , 13. (c) Bencini, A.; Di Vaira, M.; Febretti, A.C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1984** , 23 , 1620. Sletten, J. *Acta Chem. Scand.* **1985** , 39A , 475. (d) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1985** , 24 , 4063.

- (26) (a) Gleizes, A.; Verdaguer, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7373.
(b) Gleizes, A.; Verdaguer, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3727.
- (27) (a) Girerd, J.J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3034. (b) Girerd, J.J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3037. (c) Girerd, J.J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3015. (d) Veit, R.; Girerd, J.J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y.; Murray, N.E. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4448.
- (28) Vicente, R.; Ribas, J.; Alvarez, S.; Segui, A.; Solans, X.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4004.
- (29) (a) Felthouse, T.R.; Laskowski, E.J.; Hendrickson, D.N. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1077. (b) Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 368. (c) Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808. (d) Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 3. (e) Kahn, O. *Comments Inorg. Chem.* **1984**, *3*, 105. (f) Kahn, O. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **1985**, *24*, 834. (g) Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**. Acceptat.
- (30) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4063.
- (31) (a) Nonoyama, K.; Ojima, H.; Ohki, K.; Nonoyama, M. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 155. (b) Nonoyama, M.; Nonoyama, K. *I. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2567. (c) Nakao, Y.; Yamazaki, M.; Suzuki, S.; Mori, W.; Nakahara, A.; Matsumoto, K.; Ooi, S. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 159. (d) Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; Fabretti, A.C.; Franchini, G.C. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 169.
- (32) Verdaguer, M.; Kahn, O.; Julve, M.; Gleizes, A. *Nouv. Journ. Chimie* **1985**, *9*, 325.
- (33) Nonoyama, K.; Ojima, H.; Nonoyama, M. *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 127.

- (34) Galy, J.; Bonnet, J.J.; Anderson, S. *Acta Chem. Scand.* A 1979 , A 33 , 383.
- (35) Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. Roy. Soc.* 1952 , 214 (4) , 451.
- (36) Jotham, R.W.; Kettle, S.F.A. *J. Chem. Soc.* 1969 , A , 2816.
- (37) Bencini, a.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; Fabretti, G.C. *Inorg. Chim. Acta* 1984 , 86 , 169.
- (38) Bencini, A.; Gatteschi, D. *Transit. Metal Chem.* 1982 , 8 , 1.
- (39) Bencini, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1986 , 108 , 5763.
- (40) (a) Hoffmann, R.; Lipscomb, W.N. *J. Chem. Phys.* 1962 , 36 , 2179.
(b) Hoffmann, R.; Lipscomb, W.N. *J. Chem. Phys.* 1962 , 37 , 2872.
(c) Hoffmann, R.; Lipscomb, W.N. *J. Chem. Phys.* 1963 , 39 , 1397.
(d) Ammeter, J.; Bürgi, H.B.; Thibeault, J.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1978 , 100 , 3686.
- (41) Spira-Solomon, D.J.; Allendorf, M.D.; Solomon, E.I. *J. Am. Chem. Soc.* 1986 , 108 (17) , 5318.
- (42) Grigereit, T.E.; Willet, R.D. *Inorg. Chem.* 1987 , 26 , 2235.
- (43) (a) Veit, R.; Girerd, J.J.; Kahn, O.; Robert, F.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* 1986 , 25 , 4175. (b) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* 1986 , 25 , 439.
- (44) Journaux, Y. *Thèse . Université Paris-Sud. Orsay.* 1985 .
- (45) Kambe, K. *J. Phys. Soc. Japan* 1950 , 5 , 48.
- (46) (a) Curtis, N.F. *J. Chem. Soc. (A)* 1968 , 1584. (b) Curtis, N.F.; Ross, I.; McCormick, N.; Walters, T.N. *J. Chem. Soc. Dalton* 1973 , 1537.
(c) Shvelashvili, A.E.; Poraikoshits, M.A.; Kritashvili, A.I. *Zh. Strukt. Khim.* 1974 , 15 (2) , 310.
- (47) (a) Shvelashvili, A.E.; Zelentsov, V.V.; Padalkov, M.; Bodganov, A.P. *Issled. Obl. Khim. Kompleksn. Prostykh.* 1978 , 3 , 78. (b) Zelentsov, V.V.; Padalko, V.M.; Bodganov, A.P. *Koord. Khim.* 1978 , 4 (5) , 764.
- (48) Drew, M.G.B.; Fowles, G.W.A.; Lewis, D.F. *Chem. Commun.* 1969 , 876.

- (49) Preti, C.; Tosi, G. *Austr. J. Chem.* **1979**, *32*, 989.
- (50) Alcock, N.W. *Chem. Commun.* **1986**, 1327.
- (51) (a) Julve, M.; Kahn, O. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L39. (b) Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Solans, X.; Journaux, Y.; Morgenstern-Badarau, I. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2232.
- (52) (a) Morgenstern-Badarau, I.; Rerat, M.; Kahn, O.; Jaud, J.; Galy, J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3050. (b) Journaux, Y.; Kahn, O.; Galy, J.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6305. (c) Bencini, A.; Gatteschi, D.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1374.
- (53) Costes, J.P.; Serra, J.F.; Dahan, F.; Laurent, J.P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2790.
- (54) (a) Journaux, Y.; Sletten, J.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 439. (b) Nakatani, K.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5739.
- (55) Brewer, G.A.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1529.
- (56) Mikuriya, M.; Okawa, H.; Kida, S.; Ueda, I. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1978**, *51*, 2920.
- (57) Krost, D.A.; McPherson, G.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 987.
- (58) Journaux, Y.; Kahn, O.; Zarembowitch, J.; Galy, J.; Jaud, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7585.
- (59) (a) Banci, L.; Bencini, A.; Benelli, C.; Dei, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1399. (b) Banci, L.; Bencini, A.; Benelli, C.; Dei, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3868.
- (60) Chandhuri, P.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (20), 3302.
- (61) Kahn, O. *Struct. and Bonding* **1987**, *68*, 89.
- (62) (a) Chao, C. *Journ. Magn. Res.* **1973**, *10*, 1. (b) Scaringe, R.P.; Hodgson, D.J.; Hatfield, W.E. *Mol. Phys.* **1978**, *35* (3), 701.
- (63) Sekutowski, D.; Jungst, D.; Stucky, G.D. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (7), 1848.

- (64) Bencini, A.; Benelli, C.; Dei, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 695.
- (65) Morgenstern-Badarau, I.; Wickman, H.H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 176.
- (66) (a) Bencini, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8128.
(b) Bencini, A.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 572.
- (67) Duckwoth, D.M.; Murray, K.S. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1823.
- (68) Okawa, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1979**, *52*, 3459.
- (69) Cabin, K.M.; Hodgson, D.J. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *159*, 129.
- (70) Hatfield, W.E.; Elliot, C.M. Ensling, J.; Akabori, K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1930.
- (71) Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 695.
- (72) (a) Pei, Y.; Journaux, Y.; Kahn, O.; Dei, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Soc. Chem. Comm.* **1986**, 1300. (b) Pei, Y.; Journaux, Y.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 399.
- (73) Costa, R. *Tesi de Llicenciatura*. Universitat de Barcelona. Barcelona. **1985**.
- (74) (a) Jensen, K.A.; Nielsen, P.H.; *Acta. Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1.
(b) Diaz, C. *Tesis Doctoral*. Universidad de Barcelona. Barcelona. **1982**.
- (75) Gruber, S.J.; Harris, C.M.; Sinn, E. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49* (5), 2183.
- (76) Brickmann, J.; Kothe, G. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59* (6), 2807.
- (77) Pilbrow, J.R. *J. Magn. Res.* **1978**, *31*, 479.
- (78) Güdel, H. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297.
- (79) Darriet, J.; Quiang, X.; Tressand, A.; Hagenmuller, P. *Mat. Res. Bull.* **1986**, *21*, 1351.
- (80) Herren, M.; Jacobsen, S.M.; Güdel, H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 504.
- (81) Martin, A.; Busch, D.H.; Curtis, N.F. *Coord. Chem. Rev.* **1968**, (3), 3.
- (82) (a) Jahn, H.A.; Teller, E. *Proc. Roy. Soc.* **1937**, *A 161*, 220.
(b) Bartell, L.S. *J. Chem. Ed.* **1968**, *45*, 754.

- (83) (a) Albright, T.A.; Burdett, J.K.; Whangboo, M.H. *Orbital Interactions in Chemistry* . John Wiley and Sons. New York . 1985 . (b) Burdett, J.K. *Molecular Shapes* . John Wiley and Sons. New York. 1980 .

APENDIXS

APENDIX A

DADES ESTRUCTURALS DE
{ [Cu(tn)(H₂O)] [Cu(pba)(H₂O)] } · 2 H₂O

chemical formula	$C_{10}H_{24}N_4O_{10}Cu_2$
formula weight	487.08
space group	$P\bar{1}$
T (K)	298
a, Å	10.135(4)
b, Å	11.209(4)
c, Å	9.836(3)
α , deg	116.15(3)
β , deg	80.36(2)
γ , deg	116.55(3)
v, Å ³	896.6(9)
Z	2
d_{calcd} (g cm ⁻³)	1.790
λ , Å	Mo K α (0.71069)
μ (Mo K α), cm ⁻¹	25.23
R(F _o)	0.064
Rw(F _o)	0.064

FINAL ATOMIC COORDINATES (X10000) OF
(BEQ = 8 /3 UIJ AI# AJ# AI.AJ)

[C₁₀H₂₀N₄O₈Cu₂.2H₂O]

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ
CU(1)	69208(8)	46228(7)	53292(8)	1.83(4)
CU(2)	26403(8)	-3842(7)	21808(7)	1.85(4)
O(1)	8668(5)	8059(5)	4805(5)	2.45(18)
C(2)	992(6)	2639(6)	4179(6)	1.80(22)
O(3)	-12(5)	1522(5)	4249(5)	2.53(18)
C(4)	1900(6)	2481(6)	2725(6)	1.69(23)
O(5)	1521(5)	1219(5)	1650(5)	2.41(18)
N(6)	7014(6)	6290(5)	7188(6)	1.98(21)
C(7)	6053(7)	6268(7)	8472(7)	2.38(25)
C(8)	4485(7)	5062(8)	7998(8)	2.59(28)
C(9)	4346(8)	3524(7)	7190(7)	2.56(26)
N(10)	5040(8)	3253(6)	5713(6)	1.87(21)
C(11)	4371(7)	2081(7)	4504(7)	1.86(25)
O(12)	3142(5)	1011(5)	4367(5)	2.15(18)
O(13)	4669(5)	864(5)	1875(5)	2.31(19)
C(14)	5269(7)	2040(7)	3069(6)	1.71(24)
O(15)	6520(5)	3068(5)	3206(5)	2.16(18)
N(16)	580(6)	-1375(6)	2711(6)	2.04(20)
C(17)	-266(7)	-2845(7)	1710(8)	2.67(28)
C(18)	-261(7)	-3224(8)	51(8)	3.00(29)
C(19)	1222(8)	-3061(7)	-653(8)	2.98(28)
N(20)	2333(6)	-1511(6)	-54(6)	2.19(21)
O(21)	3598(6)	-1889(6)	2337(7)	3.38(25)
O(22)	8202(6)	3419(6)	5775(6)	3.10(24)
O(23)	6477(6)	229(6)	3754(6)	3.13(24)
O(24)	8298(7)	-330(7)	1388(6)	4.26(27)

MAIN BOND LENGTHS AND ANGLES FOR

[Cu(H₂O)(tn)Cu(H₂O)(pba)]·2H₂O

O(1) ---- Cu(1)	1.967(4)	N(6)--Cu(1)--O(1)	84.8(2)
N(6) ---- Cu(1)	1.932(5)	N(10)-Cu(1)--O(1)	172.4(2)
N(10)---- Cu(1)	1.946(5)	N(10)-Cu(1)--N(6)	95.4(2)
O(15)---- Cu(1)	2.002(4)	O(15)-Cu(1)--O(1)	94.0(2)
O(22)---- Cu(1)	2.445(5)	O(15)-Cu(1)--N(6)	164.9(2)
O(12)---- Cu(2)	2.005(4)	O(22)-Cu(1)--O(1)	96.7(2)
O(13)---- Cu(2)	2.004(4)	O(22)-Cu(1)--N(6)	108.5(2)
N(16)---- Cu(2)	1.984(5)	O(22)-Cu(1)--N(10)	90.4(2)
N(20)---- Cu(2)	1.989(5)	O(22)-Cu(1)--O(15)	86.6(2)
O(21)---- Cu(2)	2.356(5)	O(13)-Cu(2)--O(12)	83.3(2)
		N(16)-Cu(2)--O(12)	89.7(2)
		N(16)-Cu(2)--O(13)	169.2(2)
		N(20)-Cu(2)--O(12)	171.5(2)
		N(20)-Cu(2)--O(13)	89.4(2)
		N(20)-Cu(2)--N(16)	96.8(2)
		O(21)-Cu(2)--O(12)	93.1(2)
		O(21)-Cu(2)--O(13)	90.3(2)
		O(21)-Cu(2)--N(16)	98.3(2)
		O(21)-Cu(2)--N(20)	91.4(2)

APENDIX B

DADES ESTRUCTURALS DE
{ [Cu(tmen)]₂ [Cu(pba)] } (ClO₄)₂

1 FINAL ATOMIC COORDINATES (X10000) OF C19H38N6O14CL2CU3
 (BEQ = 8 /3 UIJ AI* AJ* AI.AJ)

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ
CU(1)	-1791(1)	3010	1494(3)	4.44 (145)
CU(3)	-509(1)	9047(2)	-3949(3)	3.38 (113)
CU(2)	-1304(1)	6085(2)	-1460(2)	2.92 (108)
N(1)	-1984(7)	2773(12)	3771(22)	4.97 (416)
C(2)	-2203(12)	1783(17)	3825(32)	6.65 (584)
C(3)	-2359(12)	1454(17)	2340(36)	7.76 (555)
N(4)	-2088(7)	1716(12)	967(23)	4.24 (116)
O(5)	-1669(6)	3421(9)	-741(15)	4.33 (484)
C(6)	-1526(7)	4260(15)	-821(21)	3.43 (245)
O(7)	-1446(6)	4749(10)	-2049(15)	4.13 (476)
O(8)	-1585(6)	4272(10)	2058(15)	4.89 (545)
C(9)	-1507(9)	4742(18)	771(23)	3.58 (342)
N(10)	-1400(6)	5646(12)	737(20)	3.73 (103)
C(11)	-1368(9)	6224(16)	2218(24)	5.04 (345)
C(12)	-1544(9)	7213(18)	1962(26)	4.87 (445)
C(13)	-1234(10)	7887(16)	740(23)	5.15 (126)
N(14)	-1202(6)	7392(12)	-867(19)	2.97 (505)
C(15)	-1011(8)	7896(18)	-2058(22)	3.79 (287)
O(16)	-823(6)	8737(9)	-1942(14)	3.41 (390)
O(17)	-1129(5)	6503(10)	-3634(13)	3.50 (642)
C(18)	-967(6)	7329(13)	-3609(18)	1.92 (237)
O(19)	-752(5)	7769(9)	-4704(15)	3.40 (629)
F(20)	-304(7)	10298(11)	-3142(18)	3.95 (600)
C(21)	-94(8)	10872(14)	-4539(24)	3.70 (232)
C(22)	190(11)	10114(18)	-5581(22)	5.42 (245)
N(23)	-155(7)	9367(10)	-5948(17)	3.44 (508)
C(101)	-2322(14)	3522(19)	4423(28)	7.66 (376)
C(102)	-1517(10)	2810(29)	4863(30)	8.93 (361)
C(201)	80(9)	10224(16)	-1808(22)	4.53 (332)
C(202)	-754(9)	10854(13)	-2526(35)	5.13 (434)
C(231)	-558(12)	9652(20)	-7267(27)	7.19 (221)
C(232)	153(11)	8540(13)	-6688(29)	5.69 (511)
C(401)	-1708(10)	1064(26)	723(59)	12.19 (458)
C(402)	-2449(11)	1807(18)	-484(36)	7.01 (274)
CL(1)	412(2)	7576(4)	-1611(6)	3.75 (268)
O(11)	36(10)	6996(18)	-1408(30)	10.62 (379)
O(12)	298(6)	8121(13)	-3015(15)	5.59 (353)
O(13)	-852(7)	2233(16)	1811(20)	7.21 (350)
O(14)	447(11)	8162(16)	-286(28)	11.67 (355)
CL(2)	-1944(3)	9425(5)	-4578(10)	5.87 (392)
O(21)	-1484(27)	9578(40)	-5320(57)	8.62 (355)
O(22)	-1902(9)	8483(13)	-3817(29)	9.39 (532)
O(23)	-2149(26)	9315(29)	-6146(53)	12.94 (503)
O(24)	-2079(20)	10178(33)	-3403(55)	9.23 (184)
C(21)*	-1481(22)	9856(35)	-4612(66)	7.98 (500)
O(24)*	-2347(14)	9668(64)	-4856(94)	16.19 (347)

1 BOND LENGTHS AND ANGLES FOR C19H36N6O14CL2CU3

N(1)	---CU(1)	1.996 (18)	C(11)	---N(10)	1.483 (27)
N(4)	---CU(1)	2.039 (17)	C(12)	---C(11)	1.488 (33)
O(5)	---CU(1)	1.980 (13)	C(13)	---C(12)	1.620 (33)
O(8)	---CU(1)	1.924 (15)	N(14)	---C(13)	1.514 (26)
O(13)	---CU(1)	2.742 (17)	C(15)	---N(14)	1.324 (26)
O(16)	---CU(3)	1.922 (13)	O(16)	---C(15)	1.292 (28)
O(19)	---CU(3)	2.018 (13)	C(18)	---C(15)	1.526 (26)
N(20)	---CU(3)	1.968 (16)	C(18)	---O(17)	1.245 (22)
N(23)	---CU(3)	1.968 (15)	O(19)	---C(18)	1.243 (21)
O(12)	---CU(3)	2.631 (17)	C(21)	---N(20)	1.525 (26)
O(7)	---CU(2)	1.987 (14)	C(201)	---N(20)	1.515 (27)
N(10)	---CU(2)	1.952 (17)	C(202)	---N(20)	1.521 (29)
N(14)	---CU(2)	1.930 (16)	C(22)	---C(21)	1.572 (32)
O(17)	---CU(2)	1.963 (12)	N(23)	---C(22)	1.431 (31)
C(2)	---N(1)	1.515 (31)	C(231)	---N(23)	1.589 (31)
C(101)	---N(1)	1.490 (35)	C(232)	---N(23)	1.555 (27)
C(102)	---N(1)	1.544 (32)	O(11)	---CL(1)	1.305 (27)
C(3)	---C(2)	1.387 (40)	O(12)	---CL(1)	1.434 (16)
N(4)	---C(3)	1.403 (35)	O(13)	---CL(1)	1.279 (16)
C(401)	---N(4)	1.382 (36)	O(14)	---CL(1)	1.385 (24)
C(402)	---N(4)	1.551 (35)	O(21)	---CL(2)	1.388 (69)
C(6)	---O(5)	1.246 (25)	O(22)	---CL(2)	1.479 (21)
O(7)	---C(6)	1.254 (23)	O(23)	---CL(2)	1.426 (49)
C(9)	---C(6)	1.493 (28)	O(24)	---CL(2)	1.491 (47)
C(9)	---O(8)	1.279 (25)	O(21)'	---CL(2)	1.373 (58)
N(10)	---C(9)	1.308 (30)	O(24)'	---CL(2)	1.151 (47)

symmetry code 1: -x, 1/2+y, -z

N(4)	-CU(1)	-N(1)	87.4 (7)	N(10)	-C(9)	-C(6)	115.7 (18)
O(5)	-CU(1)	-N(1)	171.0 (7)	N(10)	-C(9)	-O(8)	124.0 (19)
O(5)	-CU(1)	-N(4)	97.1 (7)	C(9)	-N(10)	-CU(2)	111.0 (13)
O(8)	-CU(1)	-N(1)	89.8 (6)	C(11)	-N(10)	-CU(2)	126.8 (13)
O(8)	-CU(1)	-N(4)	173.6 (7)	C(11)	-N(10)	-C(9)	122.1 (17)
O(8)	-CU(1)	-O(5)	85.0 (5)	C(12)	-C(11)	-N(10)	112.3 (17)
O(13)	-CU(1)	-N(1)	94.4 (8)	C(13)	-C(12)	-C(11)	118.8 (20)
O(13)	-CU(1)	-N(4)	90.9 (8)	N(14)	-C(13)	-C(12)	108.3 (17)
O(13)	-CU(1)	-O(5)	93.4 (8)	C(13)	-N(14)	-CU(2)	131.3 (13)
O(13)	-CU(1)	-O(8)	95.5 (8)	C(15)	-N(14)	-CU(2)	112.1 (14)
O(19)	-CU(3)	-O(16)	85.9 (5)	C(15)	-N(14)	-C(13)	116.0 (17)
N(20)	-CU(3)	-O(16)	91.6 (6)	O(16)	-C(15)	-N(14)	125.9 (18)
N(20)	-CU(3)	-O(19)	176.9 (7)	C(18)	-C(15)	-N(14)	112.6 (19)
N(23)	-CU(3)	-O(16)	177.2 (7)	C(18)	-C(15)	-O(16)	121.1 (17)
N(23)	-CU(3)	-O(19)	95.4 (6)	C(15)	-O(16)	-CU(3)	108.2 (11)
N(23)	-CU(3)	-N(20)	87.2 (6)	C(18)	-O(17)	-CU(2)	110.4 (10)
O(12)	1-CU(3)	-O(16)	89.1 (5)	O(17)	-C(18)	-C(15)	118.6 (15)
O(12)	1-CU(3)	-O(19)	84.8 (5)	O(19)	-C(18)	-C(15)	113.4 (16)
O(12)	1-CU(3)	-N(20)	96.9 (7)	O(19)	-C(18)	-O(17)	128.0 (15)
O(12)	1-CU(3)	-N(23)	88.6 (6)	C(18)	-O(19)	-CU(3)	111.4 (11)
N(10)	-CU(2)	-O(7)	84.6 (6)	C(21)	-N(20)	-CU(3)	108.5 (11)
N(14)	-CU(2)	-O(7)	177.1 (7)	C(201)	-N(20)	-CU(3)	112.1 (12)
N(14)	-CU(2)	-N(10)	94.7 (7)	C(201)	-N(20)	-C(21)	110.5 (16)
O(17)	-CU(2)	-O(7)	95.9 (5)	C(202)	-N(20)	-CU(3)	111.2 (13)
O(17)	-CU(2)	-N(10)	173.7 (6)	C(202)	-N(20)	-C(21)	105.9 (16)
O(17)	-CU(2)	-N(14)	85.2 (6)	C(202)	-N(20)	-C(201)	108.6 (16)
C(2)	-N(1)	-CU(1)	106.4 (14)	C(22)	-C(21)	-N(20)	103.7 (15)
C(101)	-N(1)	-CU(1)	112.6 (14)	N(23)	-C(22)	-C(21)	108.3 (20)
C(101)	-N(1)	-C(2)	114.4 (21)	C(22)	-N(23)	-CU(3)	107.1 (11)
C(102)	-N(1)	-CU(1)	110.4 (14)	C(231)	-N(23)	-CU(3)	108.8 (14)

C(102)-N(1)	-C(2)	108.9 (22)
C(102)-N(1)	-C(101)	104.3 (20)
C(3) -C(2)	-N(1)	113.4 (21)
N(4) -C(3)	-C(2)	119.1 (25)
C(3) -N(4)	-CU(1)	105.1 (14)
C(401)-N(4)	-CU(1)	110.2 (17)
C(401)-N(4)	-C(3)	108.6 (25)
C(402)-N(4)	-CU(1)	109.5 (13)
C(402)-N(4)	-C(3)	109.9 (20)
C(402)-N(4)	-C(401)	113.1 (25)
C(6) -O(5)	-CU(1)	112.3 (11)
O(7) -C(6)	-O(5)	128.3 (17)
C(9) -C(6)	-O(5)	113.3 (17)
C(9) -C(6)	-O(7)	118.0 (19)
C(6) -O(7)	-CU(2)	110.7 (12)
C(9) -O(8)	-CU(1)	108.7 (13)
O(8) -C(9)	-C(6)	120.3 (21)

C(231)-N(23)	-C(22)	113.2 (17)
C(232)-N(23)	-CU(3)	114.6 (11)
C(232)-N(23)	-C(22)	107.5 (18)
C(232)-N(23)	-C(231)	105.8 (16)
O(12) -CL(1)	-O(11)	106.2 (13)
O(14) -CL(1)	-O(11)	108.8 (16)
O(14) -CL(1)	-O(12)	110.2 (12)
CL(1) -O(12)	-CU(3)	133.0 (9)
O(22) -CL(2)	-O(21)	105.4 (26)
O(23) -CL(2)	-O(21)	86.9 (34)
O(23) -CL(2)	-O(22)	108.9 (19)
O(24) -CL(2)	-O(21)	113.3 (30)
O(24) -CL(2)	-O(22)	112.2 (21)
O(24) -CL(2)	-O(23)	126.1 (28)
O(21)' -CL(2)	-O(22)	109.9 (24)
O(21)' -CL(2)	-O(23)	111.9 (34)
O(24)' -CL(2)	-O(22)	115.1 (43)

APENDIX C

DADES ESTRUCTURALS DE
{ [Cu(bapa)]₂ [Cu(pba)(H₂O)] } (PF₆)₂

1 FINAL ATOMIC COORDINATES (X10000) OF C. N806CU3P2F12

(BEQ = 8 /3 UIJ AI* AJ* AI.AJ)

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ(0)	F(4)'	1935(8)	3271(25)	2755(34)	5.45(23)
CU(1)	2565(1)	1378(2)	3850(2)	3.92(12)	F(5)	1499(9)	4409(26)	4355(38)	6.82(156)
CU(2)	1399(1)	1321(1)	1368(2)	3.26(10)	F(5)'	1539(22)	4392(60)	4121(79)	19.87(119)
CU(3)	561(1)	-489(1)	-1138(2)	3.11(10)	F(6)	1532(7)	4218(17)	2381(22)	6.62(143)
N(1)	2613(4)	186(10)	4162(16)	5.73(101)	F(6)'	1712(17)	4313(46)	2185(68)	22.01(98)
C(1)	2775(6)	-290(15)	3202(22)	8.20(170)	F(7)	-138(14)	2863(23)	1052(71)	8.31(235)
C(2)	3124(6)	82(18)	2894(28)	9.03(207)	F(7)'	215(14)	-2583(22)	-1044(73)	6.39(221)
C(3)	3130(8)	820(20)	2385(22)	8.43(189)	F(8)	289(16)	2165(53)	1513(36)	27.96(613)
N(4)	3052(4)	1457(11)	3281(13)	4.06(84)	F(8)'	-392(8)	-2792(20)	-1230(32)	6.12(180)
C(4)	3139(6)	2250(19)	2799(21)	8.34(183)	F(9)	101(7)	1526(11)	1073(25)	5.32(145)
C(5)	3101(6)	2861(16)	3757(32)	10.98(214)	F(10)	473(3)	2000(6)	-244(12)	8.06(74)
C(6)	2755(5)	3104(15)	4084(24)	8.87(178)	F(11)	-104(4)	1924(10)	-455(15)	12.89(118)
N(7)	2551(4)	2473(9)	4577(14)	4.25(82)	F(12)	143(9)	2939(19)	-628(27)	7.19(186)
O(8)	2377(3)	1580(8)	2010(9)	4.41(69)	F(12)'	-239(15)	-3209(19)	-76(81)	21.12(492)
C(9)	2062(4)	1523(10)	1975(15)	2.71(90)					
O(10)	1879(3)	1585(8)	1041(9)	4.16(65)					
O(11)	2053(3)	1247(7)	4118(10)	3.78(64)					
C(12)	1879(4)	1339(10)	3150(15)	2.43(83)					
N(13)	1556(3)	1292(8)	3024(11)	3.11(73)					
C(14)	1327(5)	1062(12)	4070(14)	4.63(106)					
C(15)	939(5)	1219(11)	3731(14)	4.44(102)					
C(16)	812(5)	627(12)	2751(16)	4.60(111)					
N(17)	966(3)	802(9)	1606(11)	3.23(74)					
C(18)	853(4)	492(12)	643(17)	3.81(103)					
O(19)	606(3)	-15(6)	539(9)	3.26(61)					
O(20)	1305(3)	1142(7)	-363(9)	3.26(61)					
O(21)	1060(4)	671(11)	-514(17)	3.14(96)					
O(22)	979(3)	359(7)	-1476(10)	3.93(65)					
N(23)	151(3)	244(9)	-1351(11)	3.63(72)					
C(24)	153(5)	731(10)	-2461(15)	4.12(100)					
C(25)	172(5)	210(12)	-3605(17)	4.79(108)					
C(26)	502(5)	-222(11)	-3714(15)	4.78(106)					
N(27)	544(4)	-907(8)	-2871(11)	3.61(73)					
C(28)	858(5)	-1361(13)	-3207(17)	4.83(112)					
C(29)	887(5)	-2122(14)	-2437(21)	6.52(141)					
C(30)	1035(5)	-1922(12)	-1188(18)	5.41(117)					
N(31)	793(4)	-1486(9)	-479(14)	5.15(90)					
OW	1178(4)	2657(8)	1107(11)	7.36(84)					
P(1)	1728(2)	3888(4)	3469(7)	6.54(41)					
P(2)	146(2)	2353(4)	388(6)	5.47(33)					
F(1)	1840(13)	3418(23)	4695(45)	7.83(231)					
F(1)'	1961(13)	3713(35)	4508(50)	14.47(401)					
F(2)	1429(4)	3290(11)	3511(16)	14.05(132)					
F(3)	1970(9)	-339(16)	1508(37)	7.64(187)					
F(3)'	2072(13)	4247(22)	3527(67)	14.94(360)					
F(4)	1932(15)	3435(31)	2413(45)	15.93(356)					

1 BOND LENGTHS AND ANGLES

N(1) ---CU(1)	2.057 (16)	N(17) ---C(16)	1.438 (22)
N(4) ---CU(1)	1.998 (14)	C(18) ---N(17)	1.272 (23)
N(7) ---CU(1)	2.025 (15)	O(19) ---C(18)	1.290 (22)
O(8) ---CU(1)	2.203 (11)	C(21) ---C(18)	1.550 (26)
O(11) ---CU(1)	2.024 (11)	C(21) ---O(20)	1.252 (20)
O(10) ---CU(2)	1.951 (11)	O(22) ---C(21)	1.235 (22)
N(13) ---CU(2)	1.943 (13)	C(24) ---N(23)	1.486 (21)
N(17) ---CU(2)	1.916 (13)	C(25) ---C(24)	1.551 (25)
O(20) ---CU(2)	1.985 (10)	C(26) ---C(25)	1.481 (28)
OW ---CU(2)	2.438 (14)	N(27) ---C(26)	1.500 (22)
O(19) ---CU(3)	2.041 (11)	C(28) ---N(27)	1.489 (24)
O(22) ---CU(3)	2.200 (12)	C(29) ---C(28)	1.553 (31)
N(23) ---CU(3)	2.031 (14)	C(30) ---C(29)	1.543 (31)
N(27) ---CU(3)	2.057 (13)	N(31) ---C(30)	1.432 (25)
N(31) ---CU(3)	2.050 (15)	F(1) ---P(1)	1.638 (49)
C(1) ---N(1)	1.480 (30)	F(1)' ---P(1)	1.497 (54)
C(2) ---C(1)	1.531 (36)	F(2) ---P(1)	1.540 (19)
C(3) ---C(2)	1.372 (44)	F(3)' ---P(1)	1.469 (50)
N(4) ---C(3)	1.500 (34)	F(4) ---P(1)	1.611 (53)
C(4) ---N(4)	1.485 (35)	F(4)' ---P(1)	1.539 (39)
C(5) ---C(4)	1.493 (42)	F(5) ---P(1)	1.594 (42)
C(6) ---C(5)	1.453 (32)	F(5)' ---P(1)	1.340 (93)
N(7) ---C(6)	1.437 (28)	F(6) ---P(1)	1.536 (27)
C(9) ---O(8)	1.226 (20)	F(6)' ---P(1)	1.603 (77)
O(10) ---C(9)	1.263 (20)	F(7) ---P(2)	1.582 (56)
C(12) ---C(9)	1.522 (24)	F(8) ---P(2)	1.408 (49)
C(12) ---O(11)	1.281 (20)	F(9) ---P(2)	1.606 (22)
N(13) ---C(12)	1.263 (21)	F(10) ---P(2)	1.572 (13)
C(14) ---N(13)	1.516 (21)	F(11) ---P(2)	1.533 (17)
C(15) ---C(14)	1.576 (25)	F(12) ---P(2)	1.504 (31)
C(16) ---C(15)	1.562 (25)		

N(4)	-CU(1)	-N(1)	92.0 (7)	C(6)	-N(7)	-CU(1)	120.9 (13)
N(7)	-CU(1)	-N(1)	146.5 (7)	C(9)	-O(8)	-CU(1)	110.4 (10)
N(7)	-CU(1)	-N(4)	95.2 (6)	O(10)	-C(9)	-O(8)	125.3 (15)
O(8)	-CU(1)	-N(1)	109.8 (6)	C(12)	-C(9)	-O(8)	117.0 (15)
O(8)	-CU(1)	-N(4)	90.5 (5)	C(12)	-C(9)	-O(10)	117.7 (14)
O(8)	-CU(1)	-N(7)	102.7 (6)	C(9)	-O(10)	-CU(2)	111.3 (10)
O(11)	-CU(1)	-N(1)	87.4 (6)	C(12)	-O(11)	-CU(1)	112.4 (10)
O(11)	-CU(1)	-N(4)	169.7 (5)	O(11)	-C(12)	-C(9)	120.2 (14)
O(11)	-CU(1)	-N(7)	90.8 (5)	N(13)	-C(12)	-C(9)	112.4 (14)
O(11)	-CU(1)	-O(8)	80.1 (4)	N(13)	-C(12)	-O(11)	127.4 (15)
N(13)	-CU(2)	-O(10)	83.3 (5)	C(12)	-N(13)	-CU(2)	114.5 (11)
N(17)	-CU(2)	-O(10)	165.8 (6)	C(14)	-N(13)	-CU(2)	123.6 (10)
N(17)	-CU(2)	-N(13)	97.5 (5)	C(14)	-N(13)	-C(12)	120.8 (13)
O(20)	-CU(2)	-O(10)	91.7 (4)	C(15)	-C(14)	-N(13)	109.3 (13)
O(20)	-CU(2)	-N(13)	167.3 (5)	C(16)	-C(15)	-C(14)	111.1 (14)
O(20)	-CU(2)	-N(17)	84.4 (5)	N(17)	-C(16)	-C(15)	110.9 (15)
OW	-CU(2)	-O(10)	95.8 (5)	C(16)	-N(17)	-CU(2)	125.5 (11)
OW	-CU(2)	-N(13)	104.3 (5)	C(18)	-N(17)	-CU(2)	112.0 (11)
OW	-CU(2)	-N(17)	97.7 (5)	C(18)	-N(17)	-C(16)	121.3 (15)
OW	-CU(2)	-O(20)	87.7 (4)	O(19)	-C(18)	-N(17)	127.3 (17)
O(22)	-CU(3)	-O(19)	80.6 (4)	C(21)	-C(18)	-N(17)	116.2 (15)
N(23)	-CU(3)	-O(19)	86.2 (5)	C(21)	-C(18)	-O(19)	116.1 (16)
N(23)	-CU(3)	-O(22)	99.1 (5)	C(18)	-O(19)	-CU(3)	114.1 (11)
N(27)	-CU(3)	-O(19)	<u>175.6 (5)</u>	C(21)	-O(20)	-CU(2)	111.6 (11)
N(27)	-CU(3)	-O(22)	95.0 (5)	O(20)	-C(21)	-C(18)	114.0 (15)
N(27)	-CU(3)	-N(23)	94.3 (5)	O(22)	-C(21)	-C(18)	120.4 (15)
N(31)	-CU(3)	-O(19)	87.6 (5)	O(22)	-C(21)	-O(20)	125.6 (16)
N(31)	-CU(3)	-O(22)	106.0 (5)	C(21)	-O(22)	-CU(3)	108.6 (10)
N(31)	-CU(3)	-N(23)	152.8 (6)	C(24)	-N(23)	-CU(3)	115.7 (10)
N(31)	-CU(3)	-N(27)	93.9 (6)	C(25)	-C(24)	-N(23)	111.6 (14)
C(1)	-N(1)	-CU(1)	116.8 (14)	C(26)	-C(25)	-C(24)	113.0 (15)
C(2)	-C(1)	-N(1)	108.3 (20)	N(27)	-C(26)	-C(25)	115.1 (15)
C(3)	-C(2)	-C(1)	118.9 (23)	C(26)	-N(27)	-CU(3)	109.0 (10)
N(4)	-C(3)	-C(2)	112.1 (22)	C(28)	-N(27)	-CU(3)	112.8 (10)
C(3)	-N(4)	-CU(1)	110.7 (14)	C(28)	-N(27)	-C(26)	109.3 (14)
C(4)	-N(4)	-CU(1)	112.8 (13)	C(29)	-C(28)	-N(27)	110.4 (15)
C(4)	-N(4)	-C(3)	111.4 (17)	C(30)	-C(29)	-C(28)	110.1 (17)
C(5)	-C(4)	-N(4)	110.3 (20)	N(31)	-C(30)	-C(29)	111.5 (16)
C(6)	-C(5)	-C(4)	117.8 (22)	C(30)	-N(31)	-CU(3)	121.0 (12)
N(7)	-C(6)	-C(5)	113.2 (20)				

1 FINAL HYDROGEN COORDINATES (X10000) OF (N806CU3P2F12

	X/A	Y/B	Z/C
H(1)	2445(4)	64(10)	4913(16)
H(1)	2813(6)	-888(15)	3512(22)
H(1)'	2612(6)	-293(15)	2417(22)
H(2)	3252(6)	-313(18)	2277(28)
H(2)'	3270(6)	115(18)	3719(28)
H(3)	3383(8)	922(20)	2012(22)
H(3)'	2940(8)	844(20)	1677(22)
H(4)	3401(6)	2248(19)	2474(21)
H(4)'	2966(6)	2388(19)	2069(21)
H(5)	3238(6)	3381(16)	3461(32)
H(5)'	3222(6)	2630(16)	4556(32)
H(6)	2627(5)	3324(15)	3290(24)
H(6)'	2771(5)	3569(15)	4745(24)
H(7)	2333(4)	2438(9)	5178(14)
H(14)	1362(5)	442(12)	4269(14)
H(14)'	1395(5)	1408(12)	4848(14)
H(15)	915(5)	1813(11)	3388(14)
H(15)'	781(5)	1156(11)	4524(14)
H(16)	535(5)	669(12)	2673(16)
H(16)'	882(5)	35(12)	3016(16)
H(23)	31(3)	270(9)	-477(11)
H(24)	-81(5)	1078(10)	-2492(15)
H(24)'	373(5)	1119(10)	-2442(15)
H(25)	142(5)	585(12)	-4382(17)
H(25)'	-36(5)	-214(12)	-3577(17)
H(26)	522(5)	-443(11)	-4621(15)
H(26)'	710(5)	189(11)	-3546(15)
H(28)	845(5)	-1519(13)	-4145(17)
H(28)'	1083(5)	-998(13)	-3055(17)
H(29)	1055(5)	-2537(14)	-2881(21)
H(29)'	634(5)	-2381(14)	-2335(21)
H(30)	1266(5)	-1574(12)	-1299(18)
H(30)'	1097(5)	-2465(12)	-727(18)
H(31)	738(4)	-1440(9)	470(-14)

APENDIX D

DADES ESTRUCTURALS DE

{ [Cu(pmdien)]⁻₂ [Cu(pba)] }

[B(C₆H₅)₄]₂ · CH₃CN

Crystal data for $[\text{Cu}_3(\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_6)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

M	1430.9
Space group	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	12.127(1)
$b/\text{Å}$	35.447(5)
$c/\text{Å}$	17.112(2)
$\beta/^\circ$	95.72(1)
$V/\text{Å}^3$	7319(3)
Z	4
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.299
$F(000)$	753
Crystal size (mm)	0.18x0.29x0.52
$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	9.20
Max., min., transm., factors	0.95, 0.78
Max, $2\theta/^\circ$	45
Scan type	ω
Scan range/ $^\circ$	$0.80+0.34 \tan\theta$
Scan speed/ $^\circ \text{min}^{-1}$	8
Reflections collected	9523
Reflections in refinement ^a	4879
No. of parameters refined	840
$R (= \sum F_o - F_c / \sum F_o)$	0.045
$R_w (= [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2})$	0.043 ^b

^a $I \geq 3.0 \sigma(I)$,

^b $w = 4F_o^2 / [\sigma_c^2 + (0.02 F_o^2)^2]$

Final atomic coordinates with estimated standard deviations in parentheses. Starred atoms were refined isotropically. For anisotropically refined atoms the isotropic equivalent displacement parameter is given: $B(\text{eq}) = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	B(A ²)
Cu1	0.71524(7)	0.07389(2)	0.73679(5)	3.50(2)
Cu2	0.44439(7)	0.13605(2)	0.51265(5)	4.07(2)
Cu3	0.17780(7)	0.19188(2)	0.28083(5)	3.88(2)
O1	0.6396(3)	0.1287(1)	0.7096(2)	4.4(1)
O2	0.6321(3)	0.0607(1)	0.6362(2)	3.8(1)
O3	0.5183(4)	0.1519(1)	0.6156(2)	4.3(1)
O4	0.3672(4)	0.1833(1)	0.4923(2)	4.5(1)
O5	0.2432(4)	0.1434(1)	0.3171(2)	4.5(1)
O6	0.2541(4)	0.2096(1)	0.3961(2)	4.5(1)
N1	0.8638(4)	0.0742(2)	0.6907(3)	4.7(2)
N2	0.8016(4)	0.0854(2)	0.8398(3)	4.6(2)
N3	0.6056(4)	0.0472(2)	0.8006(3)	4.5(2)
N4	0.5125(4)	0.0877(1)	0.5374(3)	3.9(1)
N5	0.3712(4)	0.1192(1)	0.4136(3)	4.3(1)
N6	0.0192(4)	0.1790(2)	0.3022(3)	4.4(2)
N7	0.1157(4)	0.2409(2)	0.2398(3)	4.6(2)
N8	0.2857(4)	0.1959(2)	0.1961(3)	4.6(2)
N9	0.6427(7)	0.3878(3)	0.0283(5)	12.7(3)*
C1	0.8915(7)	0.0348(2)	0.6745(5)	8.0(3)
C2	0.8647(6)	0.0962(2)	0.6155(5)	7.3(3)
C3	0.9452(6)	0.0909(2)	0.7505(5)	6.5(2)
C4	0.9194(6)	0.0774(2)	0.8304(4)	6.3(2)
C5	0.7880(6)	0.1252(2)	0.8592(5)	7.5(2)
C6	0.7582(6)	0.0599(2)	0.8999(4)	6.8(2)

Atom	x	y	z	B(A ²)
----	-	-	-	-----
C7	0.6331(6)	0.0586(2)	0.8825(4)	6.8(2)
C8	0.4879(6)	0.0573(2)	0.7767(5)	6.8(2)
C9	0.6197(7)	0.0065(2)	0.7894(5)	7.4(3)
C10	0.5784(5)	0.1255(2)	0.6477(4)	3.8(2)
C11	0.5755(5)	0.0881(2)	0.6042(3)	2.9(2)
C12	0.5041(6)	0.0519(2)	0.4914(4)	4.7(2)
C13Y	0.397(1)	0.0527(4)	0.4345(7)	4.1(3)*
C13X	0.475(1)	0.0598(4)	0.4039(8)	4.3(3)*
C14	0.3762(7)	0.0818(2)	0.3762(4)	6.1(2)
C15	0.3086(5)	0.1825(2)	0.4265(4)	3.7(2)
C16	0.3074(5)	0.1450(2)	0.3821(3)	3.7(2)
C17	-0.0210(7)	0.1467(3)	0.2555(6)	9.6(3)
C18	0.0066(7)	0.1711(4)	0.3838(5)	13.5(4)
C19	-0.0428(7)	0.2109(3)	0.2771(8)	14.7(4)
C20	-0.0056(6)	0.2393(2)	0.2411(5)	8.4(3)
C21	0.1615(7)	0.2730(2)	0.2863(5)	7.1(3)
C22	0.1441(6)	0.2431(2)	0.1593(5)	7.1(2)
C23	0.2590(7)	0.2315(2)	0.1548(5)	7.4(3)
C24	0.2646(6)	0.1628(2)	0.1432(4)	6.5(2)
C25	0.4039(6)	0.1958(2)	0.2277(5)	7.0(2)
C27	0.6920(8)	0.3802(3)	0.0895(6)	10.9(3)*
C28	0.7430(8)	0.3716(3)	0.1651(6)	10.0(3)*
C111	0.7863(5)	0.2866(2)	0.3860(4)	3.9(2)
C112	0.8618(6)	0.2719(2)	0.4439(4)	4.5(2)

Atom	x	y	z	B(A ²)
----	-	-	-	-----
C113	0.9650(6)	0.2878(2)	0.4660(4)	5.6(2)
C114	0.9961(6)	0.3198(2)	0.4301(4)	6.9(2)
C115	0.9259(7)	0.3353(2)	0.3723(5)	8.3(3)
C116	0.8207(7)	0.3193(2)	0.3510(5)	7.2(3)
C121	0.6629(5)	0.2235(2)	0.3770(4)	3.6(2)
C122	0.6612(5)	0.1969(2)	0.3166(4)	4.4(2)
C123	0.6693(6)	0.1582(2)	0.3302(5)	5.8(2)
C124	0.6826(6)	0.1447(2)	0.4059(5)	6.5(2)
C125	0.6829(6)	0.1692(2)	0.4669(5)	6.4(2)
C126	0.6723(6)	0.2075(2)	0.4523(4)	5.0(2)
C131	0.6134(6)	0.2805(2)	0.2746(4)	4.3(2)
C132	0.6751(6)	0.2730(2)	0.2106(4)	6.3(2)
C133	0.6345(8)	0.2808(3)	0.1335(4)	8.7(3)
C134	0.5307(8)	0.2962(2)	0.1165(5)	8.6(3)
C135	0.4696(7)	0.3045(2)	0.1755(5)	7.1(2)
C136	0.5102(6)	0.2964(2)	0.2523(4)	5.2(2)
C141	0.5780(5)	0.2890(2)	0.4249(4)	4.0(2)
C142	0.5946(6)	0.3255(2)	0.4568(4)	4.6(2)
C143	0.5235(6)	0.3420(2)	0.5041(4)	5.8(2)
C144	0.4294(6)	0.3235(2)	0.5216(4)	6.4(2)
C145	0.4088(6)	0.2877(2)	0.4918(4)	5.9(2)
C146	0.4823(6)	0.2711(2)	0.4445(4)	5.0(2)
C211	0.7053(5)	0.5213(2)	0.2216(4)	3.7(2)
C212	0.6845(6)	0.5506(2)	0.1691(4)	5.6(2)

Atom	x	y	z	B(A ²)
----	-	-	-	-----
C213	0.6798(8)	0.5459(2)	0.0889(4)	8.5(3)
C214	0.7032(8)	0.5116(3)	0.0581(4)	9.5(3)
C215	0.7280(8)	0.4822(2)	0.1073(5)	8.7(3)
C216	0.7291(6)	0.4874(2)	0.1878(4)	5.4(2)
C221	0.7472(5)	0.4927(2)	0.3697(4)	3.3(2)
C222	0.6983(5)	0.4570(2)	0.3591(4)	4.3(2)
C223	0.7338(6)	0.4255(2)	0.4014(4)	5.4(2)
C224	0.8217(6)	0.4281(2)	0.4594(4)	5.7(2)
C225	0.8689(6)	0.4625(2)	0.4751(4)	4.7(2)
C226	0.8340(5)	0.4940(2)	0.4299(4)	3.7(2)
C231	0.7799(5)	0.5654(2)	0.3402(3)	3.2(2)
C232	0.7519(5)	0.5954(2)	0.3860(4)	4.1(2)
C233	0.8263(6)	0.6238(2)	0.4102(4)	5.3(2)
C234	0.9318(6)	0.6229(2)	0.3888(4)	5.2(2)
C235	0.9627(5)	0.5944(2)	0.3415(4)	5.2(2)
C236	0.8880(6)	0.5665(2)	0.3173(4)	4.7(2)
C241	0.5731(5)	0.5366(2)	0.3361(4)	3.3(2)
C242	0.4877(5)	0.5483(2)	0.2812(4)	4.6(2)
C243	0.3835(6)	0.5581(2)	0.3011(4)	5.9(2)
C244	0.3586(5)	0.5551(2)	0.3772(5)	5.5(2)
C245	0.4404(6)	0.5430(2)	0.4338(4)	5.4(2)
C246	0.5445(5)	0.5338(2)	0.4127(4)	4.6(2)
B1	0.6601(7)	0.2694(2)	0.3661(5)	3.8(2)
B2	0.7018(6)	0.5288(2)	0.3161(4)	3.3(2)

Bond distances (Å) and angles (°) in the copper coordination spheres.

Cu1 - O1	2.180(4)	Cu3 - O6	2.185(4)
Cu1 - O2	1.963(4)	Cu3 - O5	1.968(4)
Cu1 - N1	2.037(5)	Cu3 - N6	2.046(5)
Cu1 - N2	2.001(5)	Cu3 - N7	1.994(5)
Cu1 - N3	2.037(5)	Cu3 - N8	2.053(5)
Cu2 - O3	1.976(4)	Cu2 - O4	1.934(4)
Cu2 - N4	1.930(5)	Cu2 - N5	1.927(5)

O1 - Cu1 - O2	81.8(2)	O6 - Cu3 - O5	81.1(2)
O1 - Cu1 - N1	106.4(2)	O6 - Cu3 - N6	102.9(2)
O1 - Cu1 - N2	100.2(2)	O6 - Cu3 - N7	100.3(2)
O1 - Cu1 - N3	104.2(2)	O6 - Cu3 - N8	112.0(2)
O2 - Cu1 - N1	93.4(2)	O5 - Cu3 - N6	96.0(2)
O2 - Cu1 - N2	178.0(2)	O5 - Cu3 - N7	177.4(2)
O2 - Cu1 - N3	93.1(2)	O5 - Cu3 - N8	91.1(2)
N1 - Cu1 - N2	86.2(2)	N6 - Cu3 - N7	85.9(2)
N1 - Cu1 - N3	149.3(2)	N6 - Cu3 - N8	145.0(2)
N2 - Cu1 - N3	86.3(2)	N7 - Cu3 - N8	86.3(2)
O3 - Cu2 - O4	94.7(2)	N4 - Cu2 - N5	93.9(2)
O3 - Cu2 - N4	84.9(2)	O4 - Cu2 - N5	86.4(2)
O3 - Cu2 - N5	178.4(2)	O4 - Cu2 - N4	175.7(2)

. Bond lengths (Å) involving non-hydrogen atoms.

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
Cu1	O1	2.180(4)	O6	C15	1.248(7)	N7	C21	1.464(9)
Cu1	O2	1.963(4)	N1	Cu1	2.037(5)	N7	C22	1.456(9)
Cu1	N1	2.037(5)	N1	C1	1.47(1)	N8	Cu3	2.053(5)
Cu1	N2	2.001(5)	N1	C2	1.50(1)	N8	C23	1.47(1)
Cu1	N3	2.037(5)	N1	C3	1.473(9)	N8	C24	1.49(1)
Cu2	O3	1.976(4)	N2	Cu1	2.001(5)	N8	C25	1.481(8)
Cu2	O4	1.934(4)	N2	C4	1.482(9)	N9	C27	1.18(1)
Cu2	N4	1.930(5)	N2	C5	1.46(1)	C1	N1	1.47(1)
Cu2	N5	1.927(5)	N2	C6	1.503(9)	C2	N1	1.50(1)
Cu3	O5	1.968(4)	N3	Cu1	2.037(5)	C3	N1	1.473(9)
Cu3	O6	2.185(4)	N3	C7	1.464(9)	C3	C4	1.51(1)
Cu3	N6	2.046(5)	N3	C8	1.488(9)	C4	N2	1.482(9)
Cu3	N7	1.994(5)	N3	C9	1.47(1)	C4	C3	1.51(1)
Cu3	N8	2.053(5)	N4	Cu2	1.930(5)	C5	N2	1.46(1)
O1	Cu1	2.180(4)	N4	C11	1.310(7)	C6	N2	1.503(9)
O1	C10	1.237(7)	N4	C12	1.491(8)	C6	C7	1.52(1)
O2	Cu1	1.963(4)	N5	Cu2	1.927(5)	C7	N3	1.464(9)
O2	C11	1.280(7)	N5	C14	1.478(8)	C7	C6	1.52(1)
O3	Cu2	1.976(4)	N5	C16	1.281(8)	C8	N3	1.488(9)
O3	C10	1.277(7)	N6	Cu3	2.046(5)	C9	N3	1.47(1)
O4	Cu2	1.934(4)	N6	C17	1.45(1)	C10	O1	1.237(7)
O4	C15	1.270(7)	N6	C18	1.44(1)	C10	O3	1.277(7)
O5	Cu3	1.968(4)	N6	C19	1.40(1)	C10	C11	1.519(8)
O5	C16	1.294(7)	N7	Cu3	1.994(5)	C11	O2	1.280(7)
O6	Cu3	2.185(4)	N7	C20	1.473(9)	C11	N4	1.310(7)

Table SIV continues on next page.

continues:

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
C11	C10	1.519(8)	C22	C23	1.46(1)	C122	C123	1.39(1)
C12	N4	1.491(8)	C23	N8	1.47(1)	C123	C122	1.39(1)
C12	C13Y	1.55(1)	C23	C22	1.46(1)	C123	C124	1.37(1)
C12	C13X	1.53(1)	C24	N8	1.49(1)	C124	C123	1.37(1)
C13Y	C12	1.55(1)	C25	N8	1.481(8)	C124	C125	1.36(1)
C13Y	C14	1.44(1)	C27	N9	1.18(1)	C125	C124	1.36(1)
C13X	C12	1.53(1)	C27	C28	1.41(1)	C125	C126	1.38(1)
C13X	C14	1.47(1)	C28	C27	1.41(1)	C126	C121	1.403(9)
C14	N5	1.478(8)	C111	C112	1.382(9)	C126	C125	1.38(1)
C14	C13Y	1.44(1)	C111	C116	1.39(1)	C131	C132	1.41(1)
C14	C13X	1.47(1)	C111	B1	1.65(1)	C131	C136	1.39(1)
C15	O4	1.270(7)	C112	C111	1.382(9)	C131	B1	1.66(1)
C15	O6	1.248(7)	C112	C113	1.39(1)	C132	C131	1.41(1)
C15	C16	1.531(9)	C113	C112	1.39(1)	C132	C133	1.39(1)
C16	O5	1.294(7)	C113	C114	1.36(1)	C133	C132	1.39(1)
C16	N5	1.281(8)	C114	C113	1.36(1)	C133	C134	1.38(1)
C16	C15	1.531(9)	C114	C115	1.36(1)	C134	C133	1.38(1)
C17	N6	1.45(1)	C115	C114	1.36(1)	C134	C135	1.34(1)
C18	N6	1.44(1)	C115	C116	1.41(1)	C135	C134	1.34(1)
C19	N6	1.40(1)	C116	C111	1.39(1)	C135	C136	1.39(1)
C19	C20	1.29(1)	C116	C115	1.41(1)	C136	C131	1.39(1)
C20	N7	1.473(9)	C121	C122	1.397(9)	C136	C135	1.39(1)
C20	C19	1.29(1)	C121	C126	1.403(9)	C141	C142	1.410(9)
C21	N7	1.464(9)	C121	B1	1.64(1)	C141	C146	1.39(1)
C22	N7	1.456(9)	C122	C121	1.397(9)	C141	B1	1.64(1)

Table SIV continues on next page.

continues

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====
C142	C141	1.410(9)	C221	C226	1.398(8)	C236	C235	1.375(9)
C142	C143	1.37(1)	C221	B2	1.637(9)	C241	C242	1.390(8)
C143	C142	1.37(1)	C222	C221	1.403(9)	C241	C246	1.393(9)
C143	C144	1.37(1)	C222	C223	1.374(9)	C241	B2	1.65(1)
C144	C143	1.37(1)	C223	C222	1.374(9)	C242	C241	1.390(8)
C144	C145	1.38(1)	C223	C224	1.38(1)	C242	C243	1.38(1)
C145	C144	1.38(1)	C224	C223	1.38(1)	C243	C242	1.38(1)
C145	C146	1.39(1)	C224	C225	1.36(1)	C243	C244	1.37(1)
C146	C141	1.39(1)	C225	C224	1.36(1)	C244	C243	1.37(1)
C146	C145	1.39(1)	C225	C226	1.401(9)	C244	C245	1.384(9)
C211	C212	1.379(9)	C226	C221	1.398(8)	C245	C244	1.384(9)
C211	C216	1.38(1)	C226	C225	1.401(9)	C245	C246	1.39(1)
C211	B2	1.64(1)	C231	C232	1.384(9)	C246	C241	1.393(9)
C212	C211	1.379(9)	C231	C236	1.407(9)	C246	C245	1.39(1)
C212	C213	1.38(1)	C231	B2	1.635(9)	B1	C111	1.65(1)
C213	C212	1.38(1)	C232	C231	1.384(9)	B1	C121	1.64(1)
C213	C214	1.37(1)	C232	C233	1.386(9)	B1	C131	1.66(1)
C214	C213	1.37(1)	C233	C232	1.386(9)	B1	C141	1.64(1)
C214	C215	1.35(1)	C233	C234	1.37(1)	B2	C211	1.64(1)
C215	C214	1.35(1)	C234	C233	1.37(1)	B2	C221	1.637(9)
C215	C216	1.39(1)	C234	C235	1.37(1)	B2	C231	1.635(9)
C216	C211	1.38(1)	C235	C234	1.37(1)	B2	C241	1.65(1)
C216	C215	1.39(1)	C235	C236	1.375(9)			
C221	C222	1.403(9)	C236	C231	1.407(9)			

Bond angles () involving non-hydrogen atoms.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
01	Cu1	O2	81.8(2)	N7	Cu3	N8	86.3(2)	Cu2	N4	C11	112.5(4)
01	Cu1	N1	106.4(2)	Cu1	O1	C10	107.7(4)	Cu2	N4	C12	129.3(4)
01	Cu1	N2	100.2(2)	Cu1	O2	C11	113.7(4)	C11	N4	C12	118.2(5)
01	Cu1	N3	104.2(2)	Cu2	O3	C10	111.3(4)	Cu2	N5	C14	128.6(4)
02	Cu1	N1	93.4(2)	Cu2	O4	C15	111.1(4)	Cu2	N5	C16	110.8(4)
02	Cu1	N2	178.0(2)	Cu3	O5	C16	114.9(4)	C14	N5	C16	120.5(5)
02	Cu1	N3	93.1(2)	Cu3	O6	C15	108.4(4)	Cu3	N6	C17	110.4(5)
N1	Cu1	N2	86.2(2)	Cu1	N1	C1	107.2(4)	Cu3	N6	C18	114.1(4)
N1	Cu1	N3	149.3(2)	Cu1	N1	C2	114.6(4)	Cu3	N6	C19	104.4(5)
N2	Cu1	N3	86.3(2)	Cu1	N1	C3	106.9(4)	C17	N6	C18	108.5(7)
03	Cu2	O4	94.7(2)	C1	N1	C2	108.0(6)	C17	N6	C19	109.1(6)
03	Cu2	N4	84.9(2)	C1	N1	C3	111.2(5)	C18	N6	C19	110.2(8)
03	Cu2	N5	178.4(2)	C2	N1	C3	108.9(5)	Cu3	N7	C20	107.7(5)
04	Cu2	N4	175.7(2)	Cu1	N2	C4	106.9(4)	Cu3	N7	C21	112.1(4)
04	Cu2	N5	86.4(2)	Cu1	N2	C5	109.7(4)	Cu3	N7	C22	105.2(4)
N4	Cu2	N5	93.9(2)	Cu1	N2	C6	106.9(4)	C20	N7	C21	110.3(6)
05	Cu3	O6	81.1(2)	C4	N2	C5	110.0(5)	C20	N7	C22	110.3(6)
05	Cu3	N6	96.0(2)	C4	N2	C6	111.5(5)	C21	N7	C22	111.1(6)
05	Cu3	N7	177.4(2)	C5	N2	C6	111.7(6)	Cu3	N8	C23	105.9(4)
05	Cu3	N8	91.1(2)	Cu1	N3	C7	106.6(4)	Cu3	N8	C24	106.9(4)
06	Cu3	N6	102.9(2)	Cu1	N3	C8	113.5(4)	Cu3	N8	C25	113.8(4)
06	Cu3	N7	100.3(2)	Cu1	N3	C9	107.2(4)	C23	N8	C24	111.7(5)
06	Cu3	N8	112.0(2)	C7	N3	C8	108.5(5)	C23	N8	C25	109.7(6)
N6	Cu3	N7	85.9(2)	C7	N3	C9	112.2(6)	C24	N8	C25	108.8(5)
N6	Cu3	N8	145.0(2)	C8	N3	C9	108.8(6)	N1	C3	C4	108.4(6)

Table SV continues on next page.

continues:

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
N2	C4	C3	109.1(5)	N7	C22	C23	110.6(6)	C134	C135	C136	119.7(7)
N2	C6	C7	107.2(6)	N8	C23	C22	112.4(7)	C131	C136	C135	124.6(7)
N3	C7	C6	108.9(6)	N9	C27	C28	176.(1)	C142	C141	C146	114.5(6)
O1	C10	O3	124.6(6)	C112	C111	C116	114.7(6)	C142	C141	B1	123.7(6)
O1	C10	C11	118.9(5)	C112	C111	B1	122.9(6)	C146	C141	B1	121.8(6)
O3	C10	C11	116.4(5)	C116	C111	B1	122.1(6)	C141	C142	C143	123.1(6)
O2	C11	N4	127.4(5)	C111	C112	C113	123.9(6)	C142	C143	C144	120.7(7)
O2	C11	C10	117.8(5)	C112	C113	C114	119.7(6)	C143	C144	C145	118.8(7)
N4	C11	C10	114.8(5)	C113	C114	C115	119.1(7)	C144	C145	C146	119.9(7)
N4	C12	C13Y	109.1(7)	C114	C115	C116	120.7(8)	C141	C146	C145	123.0(6)
N4	C12	C13X	111.0(7)	C111	C116	C115	121.9(7)	C212	C211	C216	114.6(6)
				C122	C121	C126	113.6(6)	C212	C211	B2	120.0(6)
C12	C13Y	C14	121.7(9)	C122	C121	B1	126.0(6)	C216	C211	B2	125.5(6)
C12	C13X	C14	121(1)	C126	C121	B1	120.3(6)	C211	C212	C213	123.0(7)
N5	C14	C13Y	110.8(7)	C121	C122	C123	123.0(6)	C212	C213	C214	120.1(7)
N5	C14	C13X	113.8(7)	C122	C123	C124	120.0(7)	C213	C214	C215	119.1(7)
				C123	C124	C125	119.6(7)	C214	C215	C216	119.6(8)
O4	C15	O6	125.4(6)	C124	C125	C126	119.6(7)	C211	C216	C215	123.3(7)
O4	C15	C16	115.8(5)	C121	C126	C125	124.1(6)	C222	C221	C226	113.7(5)
O6	C15	C16	118.8(5)	C132	C131	C136	113.4(6)	C222	C221	B2	121.2(5)
O5	C16	N5	128.0(6)	C132	C131	B1	122.0(6)	C226	C221	B2	125.0(5)
O5	C16	C15	116.2(5)	C136	C131	B1	124.6(6)	C221	C222	C223	123.9(6)
N5	C16	C15	115.8(5)	C131	C132	C133	122.2(7)	C222	C223	C224	120.1(6)
N6	C19	C20	125.2(8)	C132	C133	C134	120.7(8)	C223	C224	C225	118.6(6)
N7	C20	C19	115.8(7)	C133	C134	C135	119.3(7)	C224	C225	C226	120.5(6)

Table SV continues on next page.

continues:

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
C221	C226	C225	123.0(6)	C242	C241	B2	124.4(6)	C121	B1	C131	110.1(5)
C232	C231	C236	115.0(6)	C246	C241	B2	120.8(5)	C121	B1	C141	111.0(6)
C232	C231	B2	125.8(6)	C241	C242	C243	123.0(6)	C131	B1	C141	107.9(5)
C236	C231	B2	119.0(5)	C242	C243	C244	120.6(6)	C211	B2	C221	112.7(5)
C231	C232	C233	122.6(6)	C243	C244	C245	118.5(6)	C211	B2	C231	107.8(5)
C232	C233	C234	120.2(6)	C244	C245	C246	119.9(6)	C211	B2	C241	110.4(5)
C233	C234	C235	119.6(6)	C241	C246	C245	123.2(6)	C221	B2	C231	108.9(5)
C234	C235	C236	119.8(6)	C111	B1	C121	109.6(5)	C221	B2	C241	106.7(5)
C231	C236	C235	122.8(6)	C111	B1	C131	109.2(6)	C231	B2	C241	110.4(5)
C242	C241	C246	114.7(6)	C111	B1	C141	108.9(5)				

APENDIX E

DADES ESTRUCTURALS DE
 $\{ [\text{Cu}(\text{ettmdien})]_2 [\text{Cu}(\text{pba})] \} (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1 FINAL ATOMIC COORDINATES (X10000) OF C₂₇H₅₈N₈O₁₅CL₂CU₃
 (BEG : 8 /3 UIJ AI AJ AJ AJ ;

	X/A	Y/B	Z/C	BEG
CU(1)	5346(1)	3400(2)	7554(2)	3.82(12)
CU(2)	3335(1)	1590(2)	5070(1)	3.08(11)
CU(3)	1048(1)	-116(2)	2779(1)	3.08(11)
N(1)	6053(9)	4157(11)	7038(11)	4.90(95)
C(2)	6844(12)	4011(15)	7623(14)	4.97(128)
C(3)	6820(13)	3975(17)	8555(19)	7.80(166)
N(4)	6264(10)	3200(16)	8607(11)	6.58(116)
C(5)	6088(18)	3302(26)	9350(25)	10.63(247)
C(6)	5456(32)	3741(29)	9233(19)	15.91(333)
N(7)	4737(11)	3574(12)	8382(14)	6.73(124)
O(8)	4452(7)	3622(9)	6540(8)	4.56(74)
C(9)	4186(11)	2915(14)	6093(13)	3.43(108)
N(10)	3613(8)	2848(9)	5406(9)	2.69(72)
O(11)	4320(6)	1296(8)	5943(7)	3.50(62)
C(12)	4599(10)	2005(14)	6369(12)	3.31(99)
O(13)	5164(7)	1998(8)	7006(8)	4.66(68)
N(14)	2385(8)	1904(10)	4216(9)	3.28(74)
C(15)	2009(10)	1147(14)	3880(11)	2.94(92)
O(16)	1331(6)	1096(8)	3365(7)	3.40(62)
O(17)	2232(6)	-449(8)	3656(8)	3.65(66)
C(18)	2492(10)	268(13)	4063(11)	2.94(95)
O(19)	3146(6)	324(7)	4611(7)	3.32(59)
N(20)	429(10)	-558(12)	3561(10)	5.40(103)
C(21)	151(18)	-1516(19)	3251(24)	9.13(211)
C(22)	-63(15)	-1561(20)	2331(19)	8.67(182)
N(23)	646(9)	-1272(11)	2061(10)	4.75(88)
C(24)	323(14)	-927(18)	1169(14)	7.00(150)
C(25)	965(17)	-368(16)	1029(14)	7.61(159)
N(26)	1225(9)	436(12)	1699(10)	5.10(96)
C(101)	3149(10)	3702(12)	5075(12)	4.45(100)
C(102)	2639(11)	3532(13)	4131(11)	4.45(102)
C(103)	2024(10)	2809(12)	4029(12)	4.15(98)
CN(1)	5832(13)	5190(13)	7000(15)	6.81(141)
CN(1)'	6006(14)	3872(16)	6154(12)	7.31(150)
CN(4)	6720(14)	2277(18)	8648(18)	9.60(171)
CN(4)'	6231(20)	1436(23)	8829(20)	13.49(242)
CN(7)	4424(38)	2706(52)	8613(28)	9.77(451)
CN(7)	3949(28)	2906(35)	8033(34)	6.19(319)
CN(7)'	4309(15)	4461(18)	8164(16)	8.96(181)
CN(20)	-155(12)	174(16)	3557(18)	8.33(160)
C(20)'	898(14)	-709(20)	4484(14)	8.85(173)
CN(23)	1289(12)	-1936(15)	2249(14)	6.64(130)
C(23)'	1093(15)	-2800(16)	1560(16)	8.83(166)
CN(26)	2059(12)	755(18)	1846(15)	7.50(152)
C(26)'	713(12)	1291(14)	1444(12)	5.84(120)
CL(1)	1658(4)	8903(5)	9175(4)	6.25(36)
CL(2)	2094(4)	1439(5)	6340(4)	6.51(37)
O(101)	1726(47)	8052(56)	9419(48)	18.10(87)
O(101)	1282(15)	8256(19)	9574(16)	6.30(24)
O(102)	2368(31)	8735(34)	9046(38)	9.58(51)
O(102)	794(64)	9576(100)	6334(78)	49.71(230)
O(103)	1128(32)	9107(40)	8347(39)	12.01(58)
O(103)	1257(17)	9713(25)	9014(20)	9.82(33)
O(104)	2229(16)	9379(20)	9832(18)	3.74(30)
O(104)	1949(24)	8825(25)	8439(29)	12.52(38)
O(201)	2803(17)	1313(20)	6272(18)	6.62(29)
O(201)	2509(25)	903(31)	5955(28)	7.05(42)
O(202)	1908(18)	1416(26)	7052(21)	8.66(35)
O(202)	1934(20)	772(31)	6968(25)	6.60(41)
O(203)	1839(27)	417(37)	6102(33)	16.10(66)
O(203)	2543(30)	2063(40)	6876(35)	12.79(72)
O(204)	1544(16)	1917(22)	5758(18)	6.24(28)
O(204)	1299(35)	1410(46)	5541(36)	12.51(62)
OW	3277(16)	6684(21)	8271(19)	8.04(27)

1 BOND LENGTHS FOR C₂₇H₅₈N₈O₁₅CL₂CU₃

N(1) ---CU(1)	2.08 (2)	C(15) ---N(14)	1.31 (2)
N(4) ---CU(1)	2.01 (1)	C(103)---N(14)	1.45 (2)
N(7) ---CU(1)	2.05 (2)	O(16) ---C(15)	1.27 (2)
O(8) ---CU(1)	1.96 (1)	C(18) ---C(15)	1.52 (3)
O(13) ---CU(1)	2.19 (1)	C(18) ---O(17)	1.24 (2)
N(10) ---CU(2)	1.91 (1)	O(19) ---C(18)	1.25 (2)
O(11) ---CU(2)	1.97 (1)	C(21) ---N(20)	1.50 (3)
N(14) ---CU(2)	1.91 (1)	CN(20)---N(20)	1.51 (3)
O(19) ---CU(2)	1.96 (1)	C(20)'---N(20)	1.50 (3)
O(201)---CU(2)	2.52 (3)	C(22) ---C(21)	1.44 (5)
O(201)'---CU(2)	2.63 (5)	N(23) ---C(22)	1.57 (4)
O(16) ---CU(3)	1.98 (1)	C(24) ---N(23)	1.48 (3)
O(17) ---CU(3)	2.24 (1)	CN(23)---N(23)	1.48 (3)
N(20) ---CU(3)	2.08 (2)	C(25) ---C(24)	1.51 (4)
N(23) ---CU(3)	2.04 (1)	N(26) ---C(25)	1.57 (3)
N(26) ---CU(3)	2.08 (2)	CN(26)---N(26)	1.55 (3)
C(2) ---N(1)	1.48 (2)	C(26)'---N(26)	1.53 (2)
CN(1) ---N(1)	1.54 (2)	C(102)---C(101)	1.56 (2)
CN(1)'---N(1)	1.49 (3)	C(103)---C(102)	1.51 (3)
C(3) ---C(2)	1.56 (4)	O(101)---CL(1)	1.28 (8)
N(4) ---C(3)	1.54 (3)	O(101)---CL(1)	1.44 (3)
C(5) ---N(4)	1.38 (5)	O(102)---CL(1)	1.42 (6)
CN(4) ---N(4)	1.56 (3)	O(103)---CL(1)	1.43 (5)
C(6) ---C(5)	1.28 (6)	O(103)---CL(1)	1.36 (3)
N(7) ---C(6)	1.61 (4)	O(104)---CL(1)	1.42 (3)
CN(7) ---N(7)	1.48 (8)	O(104)---CL(1)	1.48 (5)
CN(7) ---N(7)	1.68 (5)	O(201)---CL(2)	1.36 (3)
CN(7)'---N(7)	1.48 (3)	O(201)---CL(2)	1.38 (5)
C(9) ---O(8)	1.26 (2)	O(202)---CL(2)	1.33 (4)
N(10) ---C(9)	1.28 (2)	O(202)---CL(2)	1.51 (4)
C(12) ---C(9)	1.51 (3)	O(203)---CL(2)	1.56 (5)
C(101)---N(10)	1.50 (2)	O(203)---CL(2)	1.34 (5)
C(12) ---O(11)	1.25 (2)	O(204)---CL(2)	1.34 (3)
O(13) ---C(12)	1.22 (2)	O(204)---CL(2)	1.63 (5)

1 BOND ANGLES FOR C H N₈O₁₅CL₂CU₃

N(4) -CU(1)-N(1)	88.1 (7)	C(12)-O(13)-CU(1)	108.8 (12)
N(7) -CU(1)-N(1)	139.6 (7)	C(15)-N(14)-CU(2)	110.3 (11)
N(7) -CU(1)-N(4)	86.0 (8)	C(103)-N(14)-CU(2)	128.1 (10)
O(8) -CU(1)-N(1)	91.7 (6)	C(103)-N(14)-C(15)	120.8 (13)
O(8) -CU(1)-N(4)	178.8 (7)	O(16)-C(15)-N(14)	127.1 (17)
O(8) -CU(1)-N(7)	93.4 (7)	C(18)-C(15)-N(14)	114.3 (14)
O(13) -CU(1)-N(1)	110.1 (6)	C(18)-C(15)-O(16)	118.2 (15)
O(13) -CU(1)-N(4)	101.4 (7)	C(15)-O(16)-CU(3)	115.2 (11)
O(13) -CU(1)-N(7)	110.2 (6)	C(18)-O(17)-CU(3)	107.3 (10)
O(13) -CU(1)-O(8)	79.8 (5)	O(17)-C(18)-C(15)	119.1 (13)
O(11) -CU(2)-N(10)	84.0 (5)	O(19)-C(18)-C(15)	117.0 (15)
N(14) -CU(2)-N(10)	94.9 (6)	O(19)-C(18)-O(17)	123.9 (16)
N(14) -CU(2)-O(11)	178.7 (6)	C(18)-O(19)-CU(2)	110.3 (11)
O(19) -CU(2)-N(10)	171.3 (6)	C(21)-N(20)-CU(3)	105.4 (19)
O(19) -CU(2)-O(11)	95.1 (4)	CN(20)-N(20)-CU(3)	108.7 (14)
O(19) -CU(2)-N(14)	85.9 (5)	CN(20)-N(20)-C(21)	118.4 (19)
O(201) -CU(2)-N(10)	93.3 (8)	C(20)'-N(20)-CU(3)	115.0 (14)
O(201) -CU(2)-O(11)	83.7 (7)	C(20)'-N(20)-C(21)	103.5 (20)
O(201) -CU(2)-N(14)	96.9 (8)	C(22)-C(21)-N(20)	110.2 (25)
O(201) -CU(2)-O(19)	95.2 (8)	N(23)-C(22)-C(21)	108.7 (21)
O(201) -CU(2)-N(10)	110.1 (11)	C(22)-N(23)-CU(3)	103.4 (14)
O(201) -CU(2)-O(11)	94.3 (9)	C(24)-N(23)-CU(3)	105.0 (13)
O(201) -CU(2)-N(14)	86.6 (10)	C(24)-N(23)-C(22)	105.6 (17)
O(201) -CU(2)-O(19)	78.6 (10)	CN(23)-N(23)-CU(3)	106.9 (11)
		CN(23)-N(23)-C(22)	117.1 (17)

O(17)-CU(3)-O(16)	80.0 (4)	CN(23)-H(23)-C(24)	117.4 (19)
H(20)-CU(3)-O(16)	94.4 (6)	C(25)-C(24)-H(23)	104.4 (17)
H(20)-CU(3)-O(17)	98.6 (5)	H(26)-C(25)-C(24)	111.2 (21)
H(23)-CU(3)-O(16)	172.6 (5)	C(25)-H(26)-CU(3)	103.1 (13)
H(23)-CU(3)-O(17)	107.2 (5)	CN(26)-H(26)-CU(3)	113.9 (12)
H(23)-CU(3)-H(20)	86.7 (7)	CN(26)-H(26)-C(25)	113.0 (19)
H(26)-CU(3)-O(16)	89.6 (6)	C(26)-H(26)-CU(3)	106.9 (13)
H(26)-CU(3)-O(17)	104.1 (5)	C(26)-H(26)-C(25)	112.3 (14)
H(26)-CU(3)-H(20)	157.3 (6)	C(102)-C(101)-H(10)	108.9 (14)
H(26)-CU(3)-H(23)	86.6 (7)	C(103)-C(102)-C(101)	114.1 (16)
C(2)-H(1)-CU(1)	105.9 (13)	C(102)-C(103)-H(14)	108.6 (14)
CN(1)-H(1)-CU(1)	109.2 (14)	O(102)-CL(1)-O(101)	83.3 (47)
CN(1)-H(1)-C(2)	110.8 (15)	O(102)-CL(1)-O(101)	124.3 (24)
CN(1)-H(1)-CU(1)	114.4 (13)	O(103)-CL(1)-O(101)	117.6 (38)
CN(1)-H(1)-C(2)	109.3 (17)	O(103)-CL(1)-O(101)	106.9 (27)
CN(1)-H(1)-CN(1)	107.3 (16)	O(103)-CL(1)-O(102)	105.7 (36)
C(3)-C(2)-H(1)	108.1 (19)	O(103)-CL(1)-O(101)	150.6 (45)
H(4)-C(3)-C(2)	108.3 (18)	O(103)-CL(1)-O(101)	109.3 (20)
C(3)-H(4)-CU(1)	103.7 (14)	O(103)-CL(1)-O(102)	126.1 (26)
C(5)-H(4)-CU(1)	112.3 (17)	O(104)-CL(1)-O(101)	104.3 (33)
C(5)-H(4)-C(3)	109.2 (22)	O(104)-CL(1)-O(101)	108.0 (16)
CN(4)-H(4)-CU(1)	116.7 (14)	O(104)-CL(1)-O(103)	137.7 (26)
CN(4)-H(4)-C(3)	105.0 (18)	O(104)-CL(1)-O(101)	99.3 (44)
CN(4)-H(4)-C(5)	109.4 (22)	O(104)-CL(1)-O(101)	132.9 (19)
C(6)-C(5)-H(4)	112.6 (30)	O(104)-CL(1)-O(103)	103.0 (21)
H(7)-C(6)-C(5)	120.6 (33)	O(104)-CL(1)-O(104)	106.7 (21)
C(6)-H(7)-CU(1)	97.3 (22)	O(202)-CL(2)-O(201)	127.1 (18)
CN(7)-H(7)-CU(1)	114.4 (29)	O(202)-CL(2)-O(201)	137.5 (24)
CN(7)-H(7)-C(6)	100.5 (26)	O(202)-CL(2)-O(201)	112.4 (19)
CN(7)-H(7)-CU(1)	107.6 (23)	O(202)-CL(2)-O(201)	102.9 (26)
CN(7)-H(7)-C(6)	139.6 (28)	O(203)-CL(2)-O(201)	94.2 (24)
		O(203)-CL(2)-O(202)	93.2 (27)
CN(7)-H(7)-CU(1)	107.9 (17)	O(203)-CL(2)-O(201)	111.3 (32)
CN(7)-H(7)-C(6)	107.8 (21)	O(203)-CL(2)-O(202)	101.0 (30)
C(9)-O(8)-CU(1)	115.4 (11)	O(204)-CL(2)-O(201)	122.1 (19)
H(10)-C(9)-O(8)	129.3 (18)	O(204)-CL(2)-O(201)	111.1 (22)
C(12)-C(9)-O(8)	117.5 (15)	O(204)-CL(2)-O(202)	107.1 (20)
C(12)-C(9)-H(10)	113.2 (16)	O(204)-CL(2)-O(202)	123.2 (20)
C(9)-H(10)-CU(2)	113.3 (12)	O(204)-CL(2)-O(203)	102.0 (21)
C(101)-H(10)-CU(2)	127.2 (9)	O(204)-CL(2)-O(203)	106.9 (26)
C(101)-H(10)-C(9)	118.1 (14)	O(204)-CL(2)-O(201)	124.6 (29)
C(12)-O(11)-CU(2)	110.4 (10)	O(204)-CL(2)-O(201)	95.8 (30)
O(11)-C(12)-C(9)	117.6 (14)	O(204)-CL(2)-O(202)	107.0 (29)
O(13)-C(12)-C(9)	118.4 (17)	O(204)-CL(2)-O(202)	102.4 (28)
O(13)-C(12)-O(11)	124.0 (17)	O(204)-CL(2)-O(203)	138.9 (33)

APENDIX F

DADES ESTRUCTURALS DE
{ [Ni(bapa)(H₂O)]₂ [Cu(pba)] } (ClO₄)₂

Crystallographic Data and Experimental Parameters for
 $\{[Ni(bapa)(H_2O)]_2Cu(pba)\}(ClO_4)_2$.

Crystal data	
Formula	(CuNi ₂ O ₈ N ₈ C ₁₉ H ₄₄)(ClO ₄) ₂
Crystal System	Orthorhombic
Space Group	Pna2 ₁
a (Å)	9.826(2)
b (Å)	12.793(1)
c (Å)	27.266(3)
V (Å ³)	3427
Mol. Weight	892.47
Z	4
ρ_{cal} (g.cm ⁻³)	1.729
$\mu(MoK\alpha)$ (cm ⁻¹)	19.43
Data collection	
Take-off ang.(deg)	2.6
Scan mode	$\Theta - 2\Theta$
Max. Bragg ang.(deg)	28
$\Delta \Theta$ ° ^a	0.65
SIGPRE ^a ; SIGMA ^a	0.750 ; 0.018
VPRE ^a (deg/min)	10
TMAX ^a (sec)	50
Std. intensity rfns.	
measd. ev. 3600s	2 0 0; 1 5 1; 2 1 0
Std. orientatio. rfns.	
chkd. ev. 100 rfns	8 0 0; 0 8 0; 0 20 0
Indpt. refns. collected	3462
Structure refinement	
Nbr. refns. used	2198 (I > $\sigma(I)$)
Nbr. variables	337
Absorption correction	no
Secondary extinction	no
Weighting scheme	$w=(\sigma^2(F)+0.0004F^2+1)^{-1}$
Esd in an observation.	
of unit weight (el.)	1.16
R	0.056
R _w	0.059

a) These parameters have been defined in: Mosset, A., Bonnet, J.-J., Galy, J. *Acta Crystallogr., Sect. B* 1977, B33, 2633.

Positional Parameters and their Estimated Standard Deviations for
non-H Atoms in $[[\text{Ni}(\text{bapa})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Cu}(\text{pba})](\text{ClO}_4)_2$.

Atom	x	y	z	B(A ²)
----	-	-	-	-----
Cu	0.2125(2)	0.4214(1)	1/4	2.65(3)
Ni 1	0.6552(2)	0.4360(1)	0.13889(7)	2.22(3)
Ni 2	-0.2493(2)	0.4344(1)	0.35211(7)	2.22(3)
O1	0.3333(9)	0.3182(6)	0.2184(3)	2.9(2)
O2	0.0883(8)	0.3209(6)	0.2831(3)	2.7(2)
O11	0.5161(8)	0.3225(6)	0.1702(3)	2.5(2)
O21	0.5519(8)	0.5256(6)	0.1893(3)	2.6(2)
O12	-0.0916(9)	0.3255(6)	0.3326(3)	2.7(2)
O22	-0.1280(8)	0.5308(7)	0.3109(3)	3.0(2)
Ow1	0.8008(8)	0.3886(7)	0.1980(4)	2.9(2)
Ow2	-0.3522(9)	0.3906(7)	0.2881(3)	3.1(2)
N1	0.348(1)	0.5220(8)	0.2326(5)	3.4(2)
N2	0.078(1)	0.5235(8)	0.2717(5)	3.3(2)
N11	0.750(1)	0.3211(9)	0.0998(4)	2.8(2)
N21	0.779(1)	0.5611(8)	0.1207(5)	3.5(3)
N31	0.514(1)	0.4775(8)	0.0857(4)	3.0(2)
N12	-0.349(1)	0.3129(9)	0.3883(4)	3.5(3)
N22	-0.401(1)	0.5464(9)	0.3588(5)	3.6(3)
N32	-0.144(1)	0.4892(8)	0.4162(4)	2.6(2)
C1	0.344(2)	0.636(1)	0.2396(6)	4.3(3)*
C2	0.090(2)	0.636(1)	0.2640(6)	4.0(3)*
C3a	0.246(3)	0.668(2)	0.2756(9)	2.9(5)*
C3b	0.199(3)	0.671(2)	0.233(1)	3.5(6)*
C11	0.432(1)	0.363(1)	0.1972(5)	2.6(2)*
C21	0.451(1)	0.4817(9)	0.2069(4)	2.1(2)*
C31	0.726(2)	0.309(1)	0.0462(6)	4.0(3)*
C41	0.581(2)	0.326(1)	0.0344(6)	4.6(3)*

Atom -----	x -	y -	z -	B(A2) -----
C51	0.537(2)	0.437(1)	0.0355(6)	4.2(3)*
C61	0.482(2)	0.591(1)	0.0825(6)	4.2(3)*
C71	0.608(2)	0.658(1)	0.0735(6)	4.2(3)*
C81	0.710(2)	0.662(1)	0.1156(6)	4.1(3)*
C12	-0.010(1)	0.3669(9)	0.3031(5)	2.2(2)*
C22	-0.023(1)	0.483(1)	0.2936(5)	2.4(2)*
C32	-0.353(2)	0.308(1)	0.4421(6)	4.3(3)*
C42	-0.213(2)	0.331(1)	0.4630(6)	4.3(3)*
C52	-0.172(2)	0.445(1)	0.4635(6)	4.7(3)*
C62	-0.137(2)	0.604(1)	0.4199(7)	5.1(4)*
C72	-0.277(2)	0.654(1)	0.4192(7)	5.8(4)*
C82	-0.355(2)	0.651(1)	0.3728(7)	5.7(4)*
Cl 1	0.1155(3)	0.4742(3)	0.1140(2)	3.41(7)
Cl 2	0.2526(4)	0.4883(3)	0.4150(2)	5.9(1)
O1p1	0.239(1)	0.4171(9)	0.1137(6)	7.2(4)
O2p1	0.024(1)	0.431(1)	0.0802(5)	6.6(3)
O3p1	0.143(1)	0.5788(9)	0.1021(7)	8.5(4)
O4p1	0.058(1)	0.465(1)	0.1613(5)	7.5(4)
O1p2	0.182(2)	0.489(2)	0.461(1)	7.9(6)*
O2p2	0.371(2)	0.429(2)	0.4257(8)	6.7(5)*
O3p2	0.156(2)	0.439(2)	0.3874(8)	6.5(5)*
O4p2	0.285(3)	0.591(3)	0.390(1)	11.2(9)*
O5p2	0.195(5)	0.443(3)	0.471(2)	11(1)*
O6P2	0.152(5)	0.526(3)	0.389(2)	10(1)*
O7P2	0.323(4)	0.410(3)	0.381(2)	9(1)*
O1 P2	0.337(3)	0.576(2)	0.426(1)	6.2(7)*

Main Bonds Lengths (Å) and Angles (°) in
 {[Ni(bapa)(H₂O)]₂Cu(pba)}(ClO₄)₂.

Around Cu

Cu-O(1)	1.974(9)	O(1)-Cu-O(2)	97.7(3)	O(1)-Cu-N(2)	171.2(5)
Cu-O(2)	1.988(8)	O(2)-Cu-N(2)	83.1(4)	O(2)-Cu-N(1)	167.3(5)
Cu-N(1)	1.910(11)	N(2)-Cu-N(1)	95.4(4)		
Cu-N(2)	1.948(11)	N(1)-Cu-O(1)	85.6(4)		
Cu...Ni(1)	5.305(2)				
Cu...Ni(2)	5.326(2)				

Around Ni's

	i = 1	i = 2		i = 1	i = 2
Ni(i)-O(1i)	2.170(8)	2.150(9)	O(2i)-Ni(i)-O(wi)	89.2(4)	89.1(4)
Ni(i)-O(2i)	2.058(9)	2.051(9)	O(2i)-Ni(i)-N(1i)	167.3(4)	168.6(4)
Ni(i)-O(wi)	2.238(9)	2.094(9)	O(2i)-Ni(i)-N(2i)	91.1(4)	92.8(4)
Ni(i)-N1(i)	2.041(11)	2.082(12)	O(2i)-Ni(i)-N(3i)	89.7(4)	88.2(4)
Ni(i)-N2(i)	2.073(10)	2.073(11)	O(wi)-Ni(i)-N(1i)	83.6(4)	88.3(4)
Ni(i)-N3(i)	2.074(12)	2.148(11)	O(wi)-Ni(i)-N(2i)	90.3(4)	85.0(4)
			O(wi)-Ni(i)-N(3i)	177.8(4)	176.4(4)
O(1i)-Ni(i)-O(2i)	78.4(3)	80.5(3)	N(1i)-Ni(i)-N(2i)	99.3(5)	98.0(5)
O(1i)-Ni(i)-O(wi)	86.4(3)	88.2(3)	N(1i)-Ni(i)-N(2i)	97.2(5)	94.8(5)
O(1i)-Ni(i)-N1(i)	90.7(4)	88.4(4)	N(2i)-Ni(i)-N(3i)	91.6(5)	92.7(5)
O(1i)-Ni(i)-N2(i)	169.1(4)	170.6(5)			
O(1i)-Ni(i)-N3(i)	91.5(4)	93.7(4)			

Oxamido ligand

	i = 1	i = 2		i = 1	i = 2
C(1i)-O(i)	1.272(16)	1.255(14)	O(i)-C(1i)-O(1i)	126.6(12)	125.0(11)
C(1i)-O(1i)	1.220(16)	1.254(14)	O(i)-C(1i)-C(2i)	117.3(12)	116.9(12)
C(2i)-N(i)	1.339(17)	1.275(16)	O(1i)-C(1i)-C(2i)	116.1(12)	117.9(11)
C(2i)-O(2i)	1.234(14)	1.287(15)	N(i)-C(2i)-O(2i)	129.6(12)	127.0(13)
C(1i)-C(2i)	1.548(17)	1.511(17)	N(i)-C(2i)-C(1i)	112.0(12)	114.4(12)
N(i)-C(i)	1.467(19)	1.455(19)	O(2i)-C(2i)-C(1i)	118.4(12)	118.4(12)
Cu-N(i)-C(i)	128.0(10)	124.3(9)	Cu-C(i)-C(1i)	110.8(8)	111.5(8)
Cu-N(i)-C(2i)	113.6(9)	113.5(9)	Ni(i)-O(1i)-C(1i)	112.0(8)	110.3(7)

C(i)-N(i)-C(2i)	118.1(12)	122.3(12)	Ni(i)-O(2i)-C(2i)	113.6(8)	112.2(8)
C(1)-C(3a)	1.44(3)		C(1)-C(3a)-C(2)	115.3(19)	
C(2)-C(3a)	1.61(3)		C(1)-C(3b)-C(2)	122.2(21)	
C(1)-C(3b)	1.50(3)				
C(2)-C(3b)	1.44(3)				

Terminal ligands

	i = 1	i = 2		i = 1	i = 2
N(1i)-C(3i)	1.490(19)	1.468(19)	Ni(i)-N(1i)-C(3i)	121.0(9)	121.1(10)
C(3i)-C(4i)	1.479(22)	1.513(22)	N(1i)-C(3i)-C(4i)	110.7(13)	110.1(13)
C(4i)-C(5i)	1.487(21)	1.514(21)	C(3i)-C(4i)-C(5i)	114.6(14)	115.3(14)
C(5i)-N(3i)	1.481(20)	1.438(20)	C(4i)-C(5i)-N(3i)	113.5(13)	115.3(14)
N(3i)-C(6i)	1.487(19)	1.470(20)	Ni(i)-N(3i)-C(5i)	117.1(9)	120.5(9)
C(6i)-C(7i)	1.526(2)	1.524(24)	Ni(i)-N(3i)-C(6i)	115.7(9)	113.9(10)
C(7i)-C(8i)	1.530(21)	1.480(26)	C(5i)-N(3i)-C(6i)	108.8(12)	110.1(12)
C(8i)-N(2i)	1.469(17)	1.458(21)	N(3i)-C(6i)-C(7i)	112.8(12)	112.0(14)
			C(6i)-C(7i)-C(8i)	115.6(13)	117.9(17)
			C(7i)-C(8i)-N(2i)	110.2(12)	114.0(16)
			C(8i)-N(2i)-Ni(i)	115.5(9)	116.0(10)

Perchlorate Anions

Cl(1)-O(1p1)	1.419(11)	O(1p1)-Cl(1)-O(2p1)	110.2(9)	O(2p1)-Cl(1)-C(3p1)	110.4(10)
Cl(1)-O(2p1)	1.401(12)	O(1p1)-Cl(1)-O(3p1)	109.0(8)	O(2p1)-Cl(1)-O(4p1)	108.1(8)
Cl(1)-O(3p1)	1.403(12)	O(1p1)-Cl(1)-O(4p1)	107.5(9)	O(3p1)-Cl(1)-O(4p1)	111.6(11)
Cl(1)-O(4p1)	1.412(13)				
Cl(2)-O(1p2)	1.43(4)	O(1p2)-Cl(2)-O(2p2)	102.6(17)	O(2p2)-Cl(2)-O(3p2)	115.8(14)
Cl(2)-O(2p2)	1.418(23)	O(1p2)-Cl(2)-O(3p2)	98.6(18)	O(2p2)-Cl(2)-O(4p2)	112.6(17)
Cl(2)-O(3p2)	1.367(25)	O(1p2)-Cl(2)-O(4p2)	119.2(10)	O(3p2)-Cl(2)-O(4p2)	107.7(18)
Cl(2)-O(4p2)	1.51(4)				
Cl(2)-O(5p2)	1.74(6)	O(5p2)-Cl(2)-O(6p2)	119(3)	O(6p2)-Cl(2)-O(7p2)	104.1(29)
Cl(2)-O(6p2)	1.32(5)	O(5p2)-Cl(2)-O(7p2)	118.0(25)	O(6p2)-Cl(2)-O(8p2)	105.4(26)
Cl(2)-O(7p2)	1.53(5)	O(5p2)-Cl(2)-O(8p2)	105.4(25)	O(7p2)-Cl(2)-O(8p2)	112.4(22)
Cl(2)-O(8p2)	1.43(3)				

H-bonding

O(1)...O(w1) ⁱ	2.72(1)	O(1)...H(1w1)-O(w1) ⁱ	140.9(6)
O(2)...O(w2) ⁱⁱ	2.77(1)	O(2)...H(2w2)-O(w2) ⁱⁱ	148.0(6)
O(w1)...O(w2) ⁱⁱⁱ	2.88(1)	O(w1)...H(1w2)-O(w2) ⁱⁱⁱ	143.6(5)
O(w1)...O(4p1) ⁱⁱⁱ	2.89(2)	O(w1)-H(2w1)...O(4p1) ⁱⁱⁱ	140(1)
N(11)...O(1p1) ⁱⁱ	3.07(2)	H-atom not located	
N(11)...O(2p1) ⁱⁱⁱ	3.08(2)	H-atom not located	
N(31)...O(1p1)	2.91(2)	H-atom not located	
N(32)...O(6p2)	3.03(5)	N(32)-H(32)...O(6p2)	112(1)

Roman numeral superscripts refer to the following positions with respect to x, y, z: ⁱ: x-1/2, 1/2-y, z; ⁱⁱ: 1/2+x, 1/2-y, z; ⁱⁱⁱ: 1+x, y, z.

APENDIX G

PROGRAMA DE CALCUL DELS
NIVELLS DEL ZERO FIELD SPLITTING

APENDIX H

DADES ESTRUCTURALS DE
{ [Cu(dmtn)₂(H₂O)] [Cu(pba)] } . 3 H₂O

chemical formula	$C_{17}H_{42}N_6O_{10}Cu_2$
formula weight	617.14
space group	$P\bar{1}$
T (K)	298
a, Å	13.196(3)
b, Å	11.088(2)
c, Å	11.501(2)
α , deg	116.39(2)
β , deg	116.89(3)
γ , deg	79.52(2)
V, Å ³	1344.0(7)
Z	2
d_{calc} (g cm ⁻³)	1.570
λ , Å	MoK α (0.71069)
ν (Mo K α), cm ⁻¹	17.10
R(F _o)	0.049
Rw(F _o)	0.051

FINAL ATOMIC COORDINATES (X10000) OF [C₁₇H₃₇N₆O₇Cu₂.3H₂O]
 (BEQ = 8 $\pi^2/3$ UIJ AI* AJ* AI.AJ)

	X/A	Y/B	Z/C	BEQ
CU(1)	11337(3)	11009(4)	64054(4)	2.25(2)
O(1)	2665(2)	653(3)	6623(3)	3.52(12)
C(2)	3021(3)	1205(4)	6105(4)	2.65(14)
O(3)	3927(2)	978(3)	6016(3)	4.01(13)
O(4)	2525(2)	2859(3)	5087(3)	3.31(12)
C(5)	2209(3)	2178(3)	5517(3)	2.29(13)
N(6)	1261(2)	2235(3)	5591(3)	2.37(11)
C(7)	396(3)	3142(4)	5113(4)	2.99(15)
C(8)	-352(3)	3620(4)	5917(4)	2.99(15)
C(9)	-1048(3)	2528(4)	5703(4)	2.94(15)
N(10)	-353(2)	1562(3)	6274(3)	2.33(11)
C(11)	-672(3)	1073(3)	6930(3)	2.11(12)
O(12)	-1566(2)	1259(3)	7076(3)	3.73(13)
O(13)	62(2)	-324(3)	8254(3)	3.22(11)
C(14)	233(3)	179(4)	7580(3)	2.45(13)
O(15)	1139(2)	64(3)	7415(3)	2.72(10)
CU(2)	28510(3)	1372(4)	11528(4)	2.31(2)
N(16)	1868(2)	1445(3)	2009(3)	2.77(12)
C(17)	1259(3)	2435(4)	1395(4)	3.21(16)
C(18)	2049(3)	3393(3)	1497(4)	2.73(14)
C(181)	1282(4)	4323(5)	815(6)	5.39(26)
C(182)	2814(3)	4199(4)	3029(4)	3.79(17)
C(19)	2682(3)	2638(4)	567(4)	3.17(15)
N(20)	3487(2)	1649(3)	1071(4)	2.98(13)
N(21)	1808(2)	-1388(3)	454(3)	2.58(12)
C(22)	2208(3)	-2804(4)	210(4)	3.15(16)
C(23)	2954(3)	-3313(3)	-600(4)	2.56(13)
C(231)	2343(4)	-3249(4)	7944(4)	3.98(18)
C(232)	3229(4)	-4766(4)	-770(5)	3.91(18)
C(24)	4045(3)	-2535(4)	284(4)	3.32(16)
N(25)	3947(2)	-1100(3)	455(3)	2.97(13)
OW(1)	4180(2)	568(3)	3523(3)	4.46(14)
OW(2)	3649(3)	-2337(3)	4133(4)	4.89(15)
OW(3)	4620(3)	4163(3)	6580(4)	5.18(16)
OW(4)	4019(2)	-800(3)	8091(3)	3.64(12)
OW(5)	4391(3)	6628(4)	6380(4)	5.31(16)

MAIN BOND LENGTHS AND ANGLES FOR
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{tn})_2][\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O(1) ----- Cu(1)	1.918(3)	N(6)--Cu(1)--O(1)	83.5(1)
N(6) ----- Cu(1)	1.937(4)	N(10)-Cu(1)--O(1)	177.6(1)
N(10)----- Cu(1)	1.889(3)	N(10)-Cu(1)--N(6)	97.9(1)
O(15)----- Cu(1)	1.961(4)	O(15)-Cu(1)--O(1)	93.4(1)
N(16)----- Cu(2)	1.989(3)	O(15)-Cu(1)--N(6)	174.0(1)
N(20)----- Cu(2)	2.061(4)	O(15)-Cu(1)--N(10)	85.0(1)
N(21)----- Cu(2)	2.009(3)	N(20)-Cu(2)--N(16)	90.4(1)
N(25)----- Cu(2)	1.992(3)	N(21)-Cu(2)--N(16)	90.3(1)
OW(1)----- Cu(2)	2.357(3)	N(21)-Cu(2)--N(20)	157.2(1)
		N(25)-Cu(2)--N(16)	175.1(1)
		N(25)-Cu(2)--N(20)	88.2(1)
		N(25)-Cu(2)--N(21)	92.8(1)
		OW(1)-Cu(2)--N(16)	86.3(1)
		OW(1)-Cu(2)--N(20)	94.1(1)
		OW(1)-Cu(2)--N(21)	108.7(1)
		OW(1)-Cu(2)--N(25)	89.2(1)