

Diseño estructural de compuestos de coordinación poliméricos mediante la formación de ligandos *in situ* por vía hidrotermal

Antonio Rodríguez-Diéguez

Resumen: El campo de los materiales moleculares ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas. Ello unido a la necesidad de obtener nuevos sistemas con interesantes propiedades ha hecho que la síntesis hidrotermal sea una herramienta básica en la construcción planificada de arquitecturas supramoleculares. En este artículo, se describe el diseño y propiedades de algunos compuestos de coordinación sintetizados prestando especial interés a la obtención de polímeros multidimensionales con el objetivo de estudiar las interacciones magnéticas que se dan entre los centros metálicos a través de los ligandos puente sintetizados *in situ* en el seno de reacciones hidrotermales.

Palabras clave: Compuestos de coordinación, tetrazolatos, carboxilatos, magnetismo, luminiscencia.

Abstract: The field of molecular materials has experienced a tremendous development during the last two decades. Coupled with the need to obtain new systems with interesting properties has made of hydrothermal synthesis a basic tool in the planned construction of supramolecular architectures. This article is devoted to the design and properties of some multi-dimensional coordination compounds, placing a special emphasis on the study of the magnetic interactions between the metal centers through the bridging ligands synthesized within hydrothermal reactions.

Keywords: Coordination compounds, tetrazolates, carboxylates, magnetism, luminescence.

Introducción

La ingeniería cristalina (construcción planificada de arquitecturas supramoleculares) de nuevos materiales moleculares polimetálicos con dimensionalidad variable, basados en compuestos de coordinación, continúa siendo una de las áreas de investigación más importantes y más activas, tanto en Química Inorgánica como en la Química de Materiales. Ello no sólo es debido a las sorprendentes e intrigantes estructuras de dichos materiales sino, y sobre todo, a las interesantes propiedades físicas que pueden presentar. Como las propiedades de un material dependen fundamentalmente de su estructura, el control de la misma nos permitirá manipular y modular sus propiedades. Siguiendo esta estrategia, se han logrado diseñar de forma deliberada materiales moleculares con un amplio espectro de interesantes y útiles propiedades (magnéticas, electrónicas, ópticas, microporosidad, incluyendo cambio iónico y catálisis heterogénea, etc), o asociación de propiedades (magnetoópticas, fotomagnéticas, magnetoc conductoras, magnéticas y nanoporosidad, etc).^[1]

El campo de los materiales moleculares con propiedades magnéticas ha experimentado un enorme desarrollo durante las últimas dos décadas.^[2] Uno de los motores de la investigación en este campo ha sido la búsqueda de "*imanes moleculares*". Mediante el control de la interacción de canje magnético entre los iones paramagnéticos y de la estructura molecular del material final, se han logrado preparar con éxito una gran variedad de imanes moleculares con propiedades

típicas de los imanes clásicos basados en átomos, tales como coercitividad, temperatura crítica, magnetización remanente, etc. La mayoría de ellos consisten en sistemas extendidos de iones paramagnéticos unidos por ligandos puente que permiten la interacción de canje, generando *ferrí-*, *ferroimanes* o *débil ferromagnetismo* ("*spin-canting*"). A pesar del gran volumen de resultados en este campo, resulta de gran interés la búsqueda de *nuevos ligandos que puedan utilizarse como bloques precursores* en la construcción de imanes moleculares con nuevas características estructurales e interesantes propiedades.

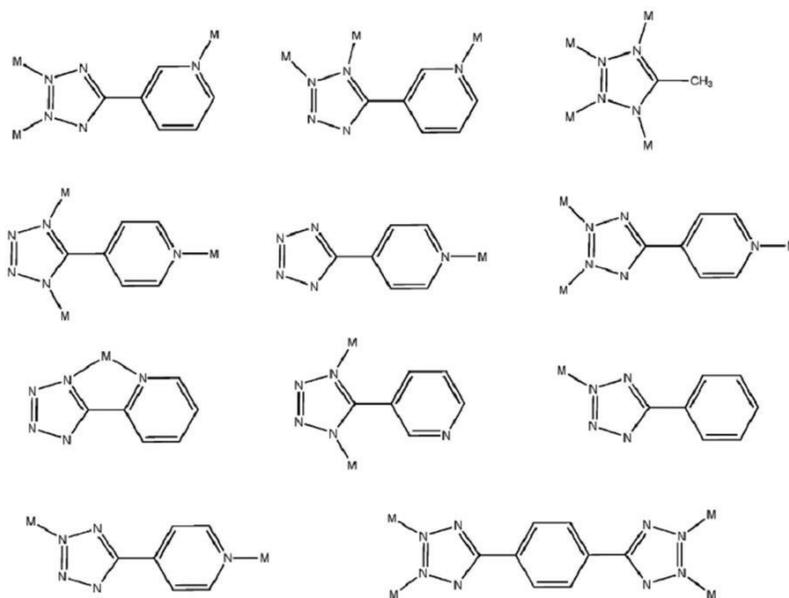
Con el nombre "síntesis hidrotermal" se agrupan una serie de técnicas en la que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado, generalmente, por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de síntesis hidrotermal, sin embargo, cada vez se usan con mayor frecuencia otros disolventes (metanol, DMF, etc).^[3] El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Se ha estimado que el agua calentada a gran temperatura experimenta una disociación mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria. Por lo que el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto, de ataques ácido-base mucho más agresivos. Se puede potenciar la capacidad de disolución del agua añadiendo mineralizadores (básicos o ácidos), oxidantes, reductores, etc. Además, en estas condiciones el agua suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar variaciones en los estados de oxidación de los elementos. Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado punto crítico del disolvente (374,1 °C, 218,3 atm para el agua), ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (fluido supercrítico) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial.

Como se indicó con anterioridad, existe un gran interés en la búsqueda de nuevos ligandos puente que puedan producir nuevos materiales magnéticos con interesantes estructuras y propiedades. Nosotros nos hemos basado en la síntesis



A. Rodríguez-Diéguez

Departamento de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Av. Severo Ochoa s/n, 18071, Granada
C-e: antonio5@ugr.es
Recibido: 11/05/2009. Aceptado: 05/08/2009.

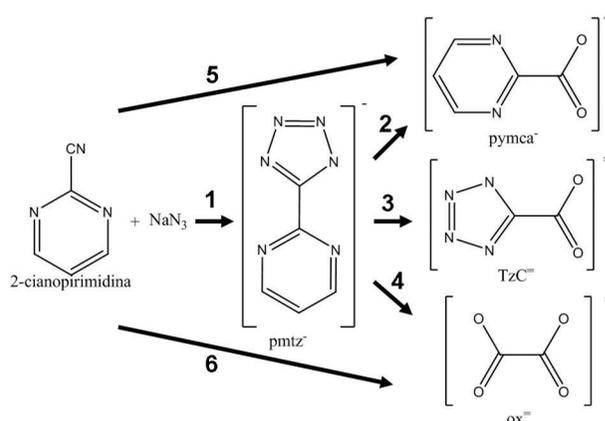


Esquema 1. Diferentes modos de coordinación en ligandos tetrazolatos.

hidrotermal para formar *in situ* distintos ligandos con los que hemos sintetizado complejos poliméricos.

En este sentido, hay que señalar que los tetrazoles sustituidos habían resultado ser muy efectivos y versátiles como ligandos puente en la formación de polímeros de coordinación multidimensionales diamagnéticos con interesantes propiedades ópticas,^[4] en los que dichos ligandos presentaban una amplia variedad de modos de coordinación (Esquema 1). Este tipo de ligandos, en principio, serían buenos candidatos para intentar obtener, con iones paramagnéticos, materiales poliméricos multidimensionales con nuevas topologías e interesantes propiedades magnéticas. Con este objetivo, se decidió sintetizar por primera vez el ligando 5-(pirimidil)-tetrazolato. Por otra parte, la síntesis hidrotermal no es tan sólo una potente herramienta para la formación de compuestos de coordinación poliméricos, sino que además, es una potente herramienta para la formación de nuevos ligandos formados *in situ* en el seno de reacción. Así, a partir de la 2-cianopirimidina hemos logrado obtener varios ligandos muy versátiles y con cada uno de ellos una gran cantidad de compuestos de coordinación, fundamentalmente poliméricos. En el esquema 2 se muestra todos los pasos que se han llevado a cabo en síntesis hidrotermales. Tanto el paso 2 como el paso 4, fueron optimizados en el paso 5 y paso 6, partiendo de la 2-cianopirimidina, ya que así el rendimiento en la formación de compuestos poliméricos era mayor al igual que la homogeneidad en las muestras.

En primer lugar, se sintetizó la 2-cianopirimidina siguiendo un procedimiento descrito en bibliografía.^[5] Posteriormente se llevó a cabo la síntesis del ligando pmtz⁻ (pmtz⁻ = 5-(pirimidil)-tetrazol) por reacción mediante síntesis hidrotermal de la 2-cianopirimidina con azida sódica, utilizando para ello prácticamente cualquier sal metálica como catalizador (esquema 2, paso 1). A pesar de que se formaron compuestos de coordinación con el pmtz⁻ siguiendo el paso 1, se decidió sintetizar de forma convencional el ligando tetrazolato para, posteriormente, llevar a cabo la síntesis hidrotermal directamente con la sal metálica, ya que así se aumentaba el rendimiento en la reacción. La sal sódica del ligando se sinte-



Esquema 2. Distintos pasos en la elaboración de ligandos *in situ* en síntesis hidrotermal.

tizó mediante reacción de la 2-cianopirimidina con NaN_3 en MeOH a temperatura ambiente.

Sal sódica del ligando pmtz⁻ (1) (esquema 2, paso 1)

El ligando pmtz⁻ presenta una gran variedad potencial de modos de coordinación, ya que no sólo puede actuar como ligando quelato (N_1, N_7), tal y como hace la 2,2'-bipiridina, sino que puede comportarse como ligando puente presentando varios modos de coordinación: bisquelato puente $\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7: \kappa^2\text{N}_4, \text{N}_{11}$, similar a la bispirimidina, quelato puente $\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7: \kappa\text{N}_3$, $\kappa\text{N}_2: \kappa\text{N}_3$ puente similar al pirazol, etc. Por lo tanto, en principio es un ligando perfectamente válido para tratar de obtener compuestos poliméricos con interesantes propiedades magnéticas. En la estructura del compuesto 1, el anión pmtz⁻ actúa como ligando bisbidentado puente entre los iones Na^+ , a través de los átomos de nitrógeno $\text{N}_1, \text{N}_7, \text{N}_4, \text{N}_{11}$, generando cadenas que se propagan en la dirección del eje cristalográfico a , con una distancia $\text{Na} \cdots \text{Na}$ de 6.252 Å (Figura 1). El ión Na^+ se une a dos ligandos pmtz⁻ y a una molécula de agua generando una geometría piramidal de base cuadrada. En esta descripción, los átomos de nitrógeno de los ligandos pmtz⁻ ocupan las posiciones ecuatoriales mientras que la molécula de agua ocupa la posición axial.

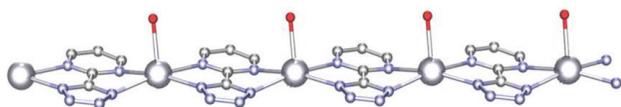


Figura 1. Cadena formada por el ligando pmtz- y el catión Na^+ .

Hay que señalar que se han estudiado durante las últimas décadas las propiedades luminiscentes de muchas moléculas orgánicas, aromáticas, polímeros orgánicos y compuestos de coordinación con ligandos puente aromáticos, con objeto de obtener materiales con potenciales aplicaciones como emisores fluorescentes.^[6] Debido a la aromaticidad del ligando tetrazolato (pmtz⁻) se llevaron a cabo medidas de luminiscencia en sólido a temperatura ambiente de este compuesto polimérico, observando que el espectro de fluorescencia del compuesto **1** muestra, cuando se excita a 317 nm, bandas de emisión intensas a 336 nm y 361 nm y una débil a 420 nm. Estas bandas están de acuerdo con las encontradas en otros ligandos tetrazolatos 5-sustituídos.^[7, 8]

Complejo $[\text{Cd}(\text{pmtz})_2]$ (**2**)

Un vez obtenida la sal sódica del ligando pmtz⁻ se empleó directamente en síntesis hidrotermal con distintas sales metálicas para observar su capacidad de formación de compuestos de coordinación. La reacción hidrotermal entre CdCl_2 y ligando Napmtz en agua produjo cristales incoloros de **2**.^[9] La estructura de este compuesto consiste en capas neutras de tipo (4, 4) formadas por unidades cuadradas (Figura 2). Dentro de estas capas, cada ión Cd^{II} , con número de coordinación ocho y geometría intermedia entre dodecaedro triangular y un antiprisma cuadrado, se une a otros cuatro iones Cd^{II} a través de ligandos bisdientados puente pmtz⁻ que presentan un modo de coordinación $\mu_4\text{-pmtz-}\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7:\kappa^2\text{N}_4, \text{N}_{11}$.

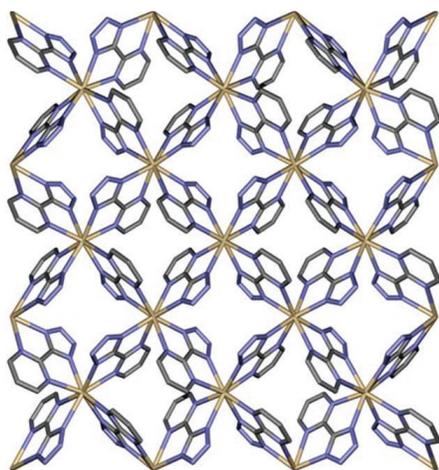


Figura 2. Vista del polímero bidimensional correspondiente al compuesto **2** en el plano *ab*.

Debido a que las propiedades emisoras de una molécula aromática pueden verse modificadas por su coordinación a un ión metálico, se podrían obtener nuevos materiales luminiscentes mediante una elección adecuada del ligando puente y del ión metálico. En este caso, el espectro de fluorescencia del compuesto **2** en estado sólido (Figura 3), cuando se excita a 340 nm, presenta una banda de emisión ancha e intensa a 416 nm. Esta banda se puede asignar a una transición dentro del ligando, pues su posición está de acuerdo con las encontradas

en otros complejos de Zn y Cd con ligandos tetrazolato 5-sustituídos puente, cuyo origen es de tipo ligando→ligando.^[10] La coordinación del ligando al Cd aumenta de una forma muy importante la intensidad de la emisión y la desplaza alrededor de 50 nm a longitudes de onda más altas.

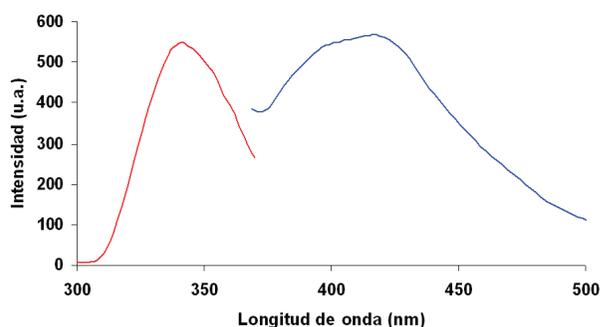


Figura 3. Espectro de luminiscencia en estado sólido del compuesto **2**.

Complejos con metales de la primera serie de transición, $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ (**3**), y $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (**4**)

Se decidió llevar a cabo, por primera vez en este tipo de síntesis hidrotermales, la reacción con metales paramagnéticos con objeto de obtener nuevos materiales magnéticos poliméricos con grupos tetrazolato puente. Así, la reacción hidrotermal entre Napmtz y MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) condujo a los compuestos **3** y **4**.

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ (**3**) y $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (**4**) fueron resueltas por difracción de rayos X en monocristal y rayos X en polvo, respectivamente. La estructura del compuesto de cobalto consiste en capas neutras paralelas construidas a partir de iones $\text{Co}(\text{II})$ y ligandos puente pmtz⁻ en proporción estequiométrica 1:2. En la estructura, cada ión $\text{Co}(\text{II})$ está localizado en un centro de inversión y muestra una geometría octaédrica distorsionada (CoN_6) donde los seis átomos de nitrógeno pertenecen a cuatro ligandos tridentados desprotonados (Figura 4). La esfera de coordinación octaédrica achatada la completan dos átomos de nitrógeno tetraédricos (N_3) pertenecientes a dos unidades

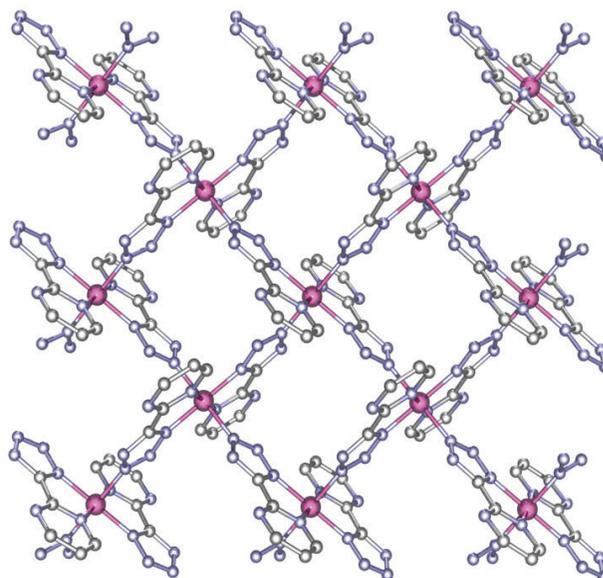


Figura 4. Capa polimérica correspondientes al compuesto **3**.

vecinas $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$. Ésta es la primera vez que se observa este modo de coordinación tridentado $\text{N}_3\text{-pmtz-}\kappa^2\text{N}_1, \text{N}_7\text{:}\kappa\text{N}_{11}$ en complejos con tetrazolatos-5-sustituidos puente.^[11]

Para llevar a cabo la resolución estructural del compuesto 4 se recurrió a métodos no convencionales de difracción de rayos X. en polvo, los cuales indicaron que 3 y 4 eran isoestructurales.

En la Figura 5, se han representado las propiedades magnéticas del complejo $[\text{Co}(\text{pmtz})_2]$ en la forma $\chi_M T$ vs T (donde χ_M es la susceptibilidad por átomo de Co) para dos valores distintos de campo magnético aplicado. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente de $2,58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ es mayor que el calculado para un ión Co(II) octaédrico de alto espín aislado con $S = 3/2$ y $g = 2$ ($1,875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), lo cual está de acuerdo con la contribución orbital de los iones Co(II) octaédricos. Conforme se baja la temperatura el valor de $\chi_M T$ disminuye hasta alcanzar un valor mínimo ($\chi_M T = 0,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) a una temperatura de 20 K, entonces sufre un incremento muy fuerte hasta alcanzar un máximo alrededor de 15 K ($35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 300 G) antes de volver a disminuir en la región de baja temperatura. La susceptibilidad magnética en el rango 100–300 K obedece la ley de Curie-Weiss con valores de las constantes de Curie y de Weiss de $C = 2,86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\Theta = -36 \text{ K}$, respectivamente.

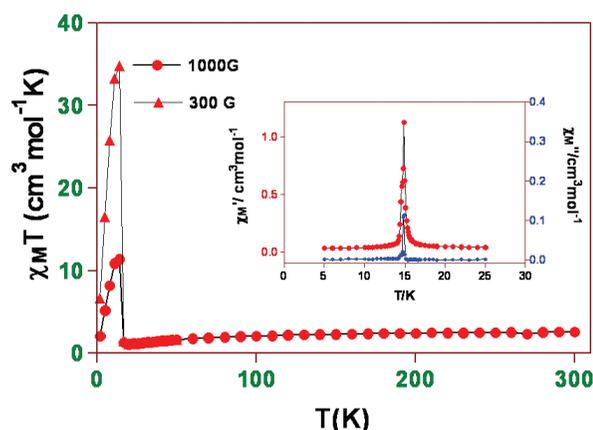


Figura 5. Dependencia de $\chi_M T$ frente a T. En el interior se muestran las señales de susceptibilidad ac en fase (χ_M') y fuera de fase (χ_M'').

El descenso continuo en el valor de $\chi_M T$ desde temperatura ambiente a 20 K puede ser atribuido al efecto combinado del acoplamiento espín-órbita de los iones Co(II) octaédricos con un término fundamental $4T_{1g}$ y al acoplamiento antiferromagnético entre los centros de Co(II) a través de los ligandos puente tetrazolato. Por debajo de 20 K, se produce un incremento brusco en el valor de $\chi_M T$ y la susceptibilidad se hace dependiente del campo, sugiriendo la existencia de una transición de fase ferromagnética. Las señales de susceptibilidad ac, en fase (χ_M') y fuera de fase (χ_M''), confirman la existencia de un ordenamiento tridimensional ferromagnético (Figura 5 interna). A 2 K, este compuesto muestra un ciclo de histéresis magnético con un campo coercitivo de 0.4 T y una magnetización remanente de $0,024 \text{ N}\beta$.

Todas estas propiedades magnéticas son características de un ordenamiento antiferromagnético con *spin-canting*.^{[12],[13]} Dos mecanismos pueden conducir al *spin-canting*: la

anisotropía magnética y el canje magnético antisimétrico.^[14] En este caso, el *canting* no se deriva del mecanismo de canje antisimétrico debido a que el grupo espacial de este compuesto es centrosimétrico.^[15] Por lo tanto, el *spin-canting* observado puede ser atribuido a la anisotropía magnética del ión Co(II) octaédrico y a la alternancia sistemática de la orientación relativa de los cromóforos CoN_6 de los Co(II) vecinos. Esto es una característica típica de algunos de estos sistemas con *spin-canting*.

Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pmtz})_2]$ (4), a medida que disminuye la temperatura, $\chi_M T$ disminuye gradualmente hasta alcanzar un valor de $0,020 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Los datos de susceptibilidad magnética en el rango 50–300 K obedecen la ley de Curie-Weiss con una constante de Weiss de $\theta = -51,5 \text{ K}$. Esto junto con que la curva de χ_M en función de la temperatura muestre un máximo a 20 K indica la existencia de una interacción antiferromagnética a través de los ligandos puente pmtz. El hecho de que la χ_M a 2 K sea, aproximadamente, 2/3 del valor del máximo, está de acuerdo con la existencia de un ordenamiento tridimensional antiferromagnético.

Cabe destacar que estos compuestos fueron los primeros ejemplos de polímeros de coordinación sintetizados por vía hidrotermal con ligandos tetrazolatos 5-sustituidos y metales paramagnéticos.

Propiedades estructurales y magnéticas del compuesto bimetalico $[\text{CoNi}(\text{pmtz})_4]$ (5)

Se está estudiando la transformación vía hidrotermal de compuestos mononucleares de fórmula $[\text{M}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ para obtener complejos poliméricos de tipo $[\text{M}(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{pmtz}$) que no han podido prepararse por reacción directa o en condiciones hidrotermales, gracias a la pérdida del agua coordinada al átomo metálico. Además de tratar de obtener estos compuestos, nos planteamos como reto la preparación mediante esta metodología sintética de compuestos bimetalicos. De esta forma aislamos en primer lugar los dos compuestos monoméricos $[\text{M}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Co(II)}$ y Ni(II)) y posteriormente los hicimos reaccionar bajo condiciones hidrotermales en agua y con estequiometría 1:1, obteniendo cristales naranjas del compuesto bimetalico 5 (Figura 6).

Este compuesto, al igual que el complejo 3, presenta antiferromagnetismo con *spin-canting*, ya que por debajo de 30 K

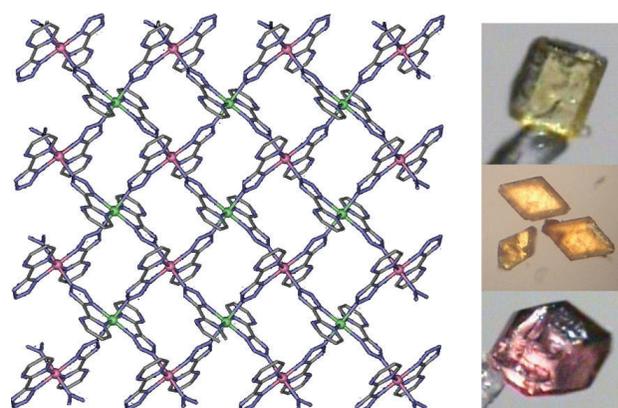


Figura 6. Perspectiva del compuesto 5 isoestructural a 3 y 4 (izquierda). A la derecha, y de arriba a abajo se pueden observar fotos de los cristales pertenecientes a los compuestos 3, 5 y 4, respectivamente.

se puede considerar como un sistema [$S = 1/2(\text{Co}) - S = 1(\text{Ni})$] en el que se da una compensación accidental de los momentos magnéticos de los iones Co(II) y Ni(II) ($g_{\text{Co}} \approx 4-4,3$ and $g_{\text{Ni}} \approx 2,1-2,3$). Esta compensación de espines también se ha observado en una cadena $[\text{CoNi}]$ produciendo antiferromagnetismo 1D.^[16] Por lo que sabemos, esta es la primera vez que se observa un antiferromagnetismo con *spin-canting* conteniendo iones metálicos con diferente valor de spin.^[17]

Compuestos con la 2-carboxipirimidina

Actualmente, los compuestos poliméricos que contienen grupos carboxilato puente entre los iones metálicos son de gran interés no sólo por su gran variedad estructural, sino por sus potenciales aplicaciones en áreas tan interesantes como el magnetismo, óptica no lineal, conductividad eléctrica, química dador-aceptor y nanoporosidad.^[18] En función de las condiciones de reacción hidrotermal, hemos logrado preparar *in situ* compuestos de coordinación que contienen los ligandos 2-carboxipirimidina, 5-carboxitetrazolato y oxalato (esquema 2, pasos 2, 3 y 4). No obstante, para aumentar el rendimiento se utilizaron directamente los ligandos 2-cianopirimidina y 5-carboxitetrazolato en las correspondientes síntesis hidrotermales. La 2-cianopirimidina se hidroliza en el seno de la reacción dando lugar directamente a la 2-carboxipirimidina, mientras que el ligando 5-carboxitetrazolato fue sintetizado a partir de la reacción descrita por Ramsden en 1986.^[19]

Complejo $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3(\text{OH})]$ (6) (esquema 2, paso 5)

La reacción hidrotermal entre $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la 2-cianopirimidina produjo el polímero bidimensional $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3(\text{OH})]$ en el que el ligando cianopirimidina se ha hidrolizado completamente a pymca (2-carboxipirimidina), actuando este último en forma bisquelato puente. La estructura de éste compuesto consiste en capas catiónicas $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3]^+$ y aniones OH^- (Figura 7). El átomo metálico tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada, CoN_3O_3 , en la que sus seis posiciones de coordinación están ocupadas por tres ligandos 2-carboxipirimidina, de forma que cada ligando se une al metal a través de dos nitrógenos de la pirimidina y dos oxígenos del grupo carboxilato.

Cada ión metálico se encuentra unido a otros tres a través de los ligandos bisdidentados puente pymca, generando capas de anillos hexagonales (6,3) similares a las de un panel de

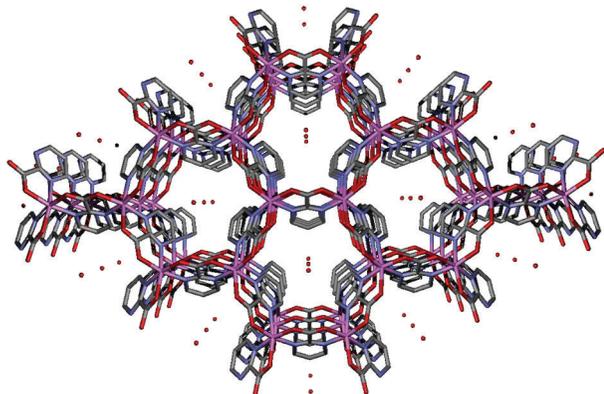


Figura 7. Vista de la red cristalina a lo largo del eje c para el compuesto 6.

miel (Figura 7). Esta estructura es topológicamente análoga a la descrita para sistemas bimetalicos 2D de tipo $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]_n^{n-}$, con grupos oxalato puente.^[20] Existe un plano de simetría que pasa por el átomo de carbono del grupo carboxilato y por el átomo de carbono dos del anillo de pirimidina, dividiendo el ligando en dos partes iguales. Por ello, cada dos iones metálicos vecinos tienen configuraciones opuestas (Λ y Δ), generando una capa en lugar de la estructura tridimensional que se formaría cuando los iones metálicos tuvieran la misma configuración absoluta. Este comportamiento es análogo al observado para complejos con ligandos bisdidentados oxalato puente.^[21] En los anillos hexagonales, las distancias $\text{Co} \cdots \text{Co}$ medidas en las aristas del hexágono son de 5,514 Å, mientras que, en la diagonal, las distancias $\text{Co} \cdots \text{Co}$ son de 11,026 Å. Debe destacarse que dentro de estos anillos, en un ligando los átomos de oxígeno del grupo carboxilato se acercan a la normal del plano del anillo de seis metales mientras que en los dos ligandos vecinos dichos átomos de oxígeno se alejan de la normal. Las capas catiónicas $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3]^+$ se neutralizan con aniones OH^- que se colocan en la vertical al baricentro del anillo hexagonal de seis metales. En el caso de 6, cada OH^- se sitúa entre las capas y es equidistante de los átomos C_4 de los anillos de pirimidina que se dirigen hacia dentro del anillo hexagonal en una capa, con una distancia $\text{O}_2 \cdots \text{C}_4$ de 3,049 Å. También, es equidistante de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de una capa vecina que se dirige hacia dentro del anillo hexagonal, con una distancia $\text{O}_2 \cdots \text{O}_1$ de 4,273 Å.

Las propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Co}_2(\text{pymca})_3(\text{OH})]$ (6) en la forma $\chi_{\text{M}}T$ vs T (χ_{M} es la susceptibilidad magnética por átomo de Co(II)) se recogen para dos valores de campo magnético aplicado en la Figura 8.

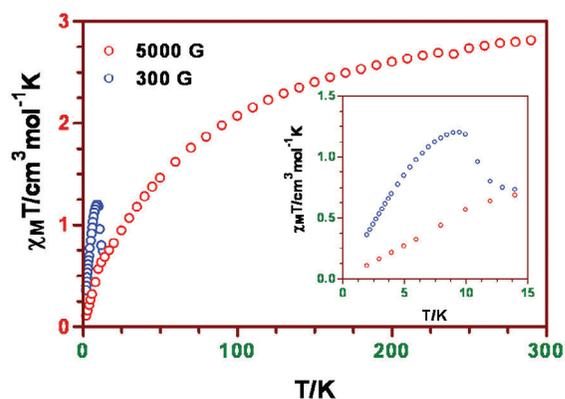


Figura 8. Dependencia del valor $\chi_{\text{M}}T$ vs T para el compuesto 6.

Al disminuir la temperatura, $\chi_{\text{M}}T$ disminuye gradualmente hasta alcanzar un valor de $0.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, como consecuencia de la presencia de una interacción antiferromagnética entre los iones Co(II) a través del ligando pymca. La naturaleza antiferromagnética se confirma por el máximo incipiente que se observa alrededor de 10 K en la curva de χ_{M} vs T . En un campo de 300 G, se observa un aumento brusco del producto $\chi_{\text{M}}T$ alrededor de 10 K y, por debajo de esta temperatura, la susceptibilidad se vuelve dependiente del campo indicando la existencia de una transición de fase ferromagnética. Cuando la muestra se enfría en un campo de 300 G, la magnetización (FCM, *field cooled magnetization*) muestra un aumento muy brusco alrededor de 10 K, lo cual es caracterís-

tico de un ordenamiento ferromagnético. Sin embargo, sólo las medidas de susceptibilidad ac en fase, χ'_{ac} , muestran una señal a 10 K. A 2 K, el compuesto presenta histéresis con un valor de M_R de $94 \text{ cm}^3\text{Gmol}^{-1}$ y un campo coercitivo de 580 G, valores típicos de un imán blando. Todas estas propiedades magnéticas, a excepción de la susceptibilidad ac, están de acuerdo con antiferromagnetismo con *spin-canting*, que da lugar a un ordenamiento ferromagnético por debajo de 10 K como consecuencia de que los espines no están compensados. El hecho de que no aparezca la señal fuera de fase en la susceptibilidad ac puede deberse, como en otros casos,^[22] a que el valor del momento magnético resultante es tan pequeño que, la pérdida de energía relacionada con la señal fuera de fase, es prácticamente insignificante. El origen del *spin-canting* es consecuencia de la combinación de la anisotropía local del Co^{II} octaédrico de alto espín y de la interacción antisimétrica entre los iones Co^{II} vecinos que tiende a orientar los espines vecinos perpendiculares unos a otros. Esta interacción desaparece cuando la entidad molecular es centrosimétrica o cuando la simetría molecular es C_{nv} ($n \geq 2$) o más alta, en la que el eje de orden n une los centros que interaccionan.^[23] Dado que el grupo espacial de este compuesto es no centrosimétrico y el eje de orden tres es perpendicular al plano de los metales, debe existir interacción antisimétrica. A un campo de 5000 G, la interacción entre capas se destruye, no se puede producir el ordenamiento tridimensional, y el aumento brusco de $\chi_M T$ a 10 K desaparece.^[24]

Compuesto $[\text{Co}_6(\mu\text{-pymca})_6(\text{tmda})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7)

En vista de la estructura bidimensional en panal de abeja del compuesto **6**, se decidió intentar la formación de compuestos hexanucleares en forma de rueda, empleando la estrategia de utilizar ligandos bloqueantes en la estequiometría adecuada para evitar la propagación de la estructura. Las estructuras tipo rueda que contienen metales paramagnéticos son de interés, no sólo por sus fascinantes estructuras, sino por sus propiedades mesoscópicas con aplicaciones en el almacenamiento de información, computación cuántica y refrigerantes magnéticos a baja temperatura.^[25] Además, por lo que sabemos, no hay ejemplos en bibliografía de estudios magnéticos realizados sobre compuestos hexanucleares Co_6 o Ni_6 tipo rueda.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante métodos convencionales y no hidrotermales. Así, la reacción entre la 2-carboxipirimidina con perclorato de cobalto y la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina como agente bloqueante dio lugar a cristales del compuesto $[\text{Co}_6(\mu\text{-pymca})_6(\text{tmda})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7). Los resultados de difracción de RX en monocristal indican que el compuesto consiste en una unidad

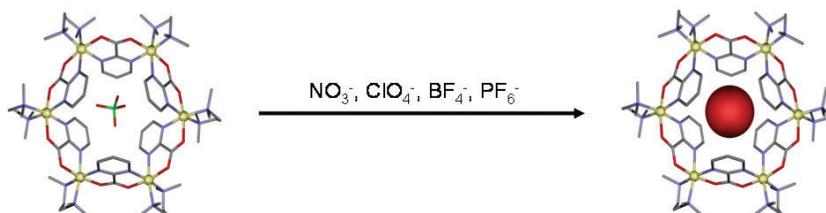


Figura 9. Esquema general de reconocimiento de aniones por parte de las cápsulas. Estructura cristalina del compuesto **7** (izquierda).

hexanuclear catiónica, que compensa su carga con la presencia de 6 aniones perclorato, y 4 moléculas de agua (Figura 9, izquierda). En el interior de la rueda se aloja uno de los aniones percloratos corroborando que estos compuestos se pueden comportar como *cápsulas* albergando especies aniónicas dentro de ellas. Hay que señalar que existen fuertes interacciones entre el anión perclorato y la densidad electrónica π de los anillos de los ligandos, las cuales estabilizan la formación del compuesto hexanuclear, explicando así el porqué no se han obtenido compuestos tipo rueda con aniones que no son capaces de formar fuertes interacciones anión $\cdots\pi$.^[26]

En vista de los resultados obtenidos, actualmente estamos llevando a cabo síntesis de compuestos hexanucleares tipo rueda similares utilizando para ello distintas sales metálicas (níquel, hierro, etc) y distintos ligandos bloqueantes (etilendiamina, 2,2-bipiridilo, etc), con el objetivo de estudiar la estabilidad de dichas ruedas y fundamentalmente su capacidad selectiva e intercambiadora frente a distintos aniones (nitratos, tetrafluoroboratos, etc) (Figura 9).

Complejos con ligandos oxalato: $[\text{Zn}_2(\text{ox})(\text{pmtz})_2]$ (8) (esquema 2, pasos 4 y 6)

Cuando las condiciones de las reacciones hidrotermales son drásticas y los tiempos prolongados, normalmente el ligando 2-cianopirimidina o pmtz^- se oxidan a oxalato, siendo el rendimiento en la primera de ellas mucho mayor que en la segunda.

La reacción hidrotermal entre ZnCl_2 y la sal sódica del ligando pmtz^- a 180°C durante doce horas, produjo el complejo $[\text{Zn}_2(\text{ox})(\text{pmtz})_2]$ (8).

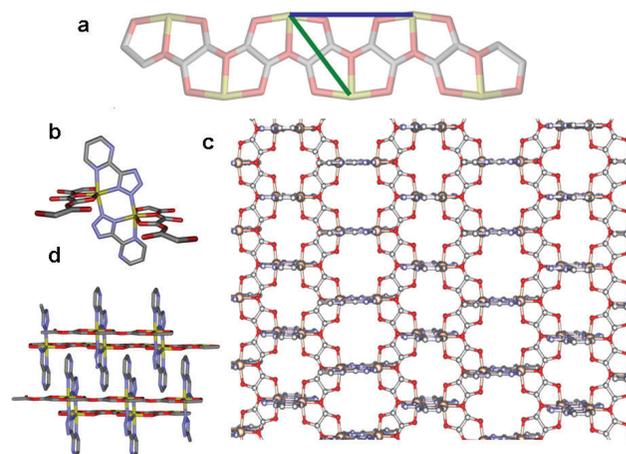


Figura 10. a) Cadena infinita de polioxalato-Zn(II). b) Unión de cadenas de polioxalatos a través del ligando pmtz^- . c) Capa bidimensional correspondiente al compuesto **8** en el plano ac . d) Interacciones π - π existentes entre los anillos aromáticos del ligando pmtz^- .

Durante el transcurso de la reacción se produce la rotura parcial del ligando pmtz^- , generando *in situ* aniones oxalato. La estructura consiste en cadenas infinitas de polioxalato- Zn^{II} (Figura 10a) en la dirección del eje a , unidas por el ligando puente pmtz^- , (Figura 10 b) generando capas en el plano ac (Figura 10 c).

El átomo de zinc tiene una geometría de coordinación octaédrica distorsionada en la que tres posiciones están ocupadas por oxígenos del polímero lineal de oxalato. Las otras tres posiciones están ocupadas por tres nitrógenos pertenecientes al ligando tetrazolato en posición *mer*, con un modo de coordinación $\mu\text{-pmtz-}\kappa^2\text{,N}^1\text{,N}^7\text{:}\kappa\text{N}^8$. Las distancias $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ a través del ligando pmtz^- son 4,282 (5) Å, mientras que las distancias $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ a través del ligando polioxalato son $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ de 5,656(5) (línea verde) y 7,030(5) (línea violeta) Å. Unas capas se apilan con otras gracias a las interacciones de *stacking* o interacciones $\pi\text{-}\pi$ existentes entre los anillos aromáticos de seis y cinco miembros pertenecientes al ligando tetrazolato (Figura 10 d). Hay que señalar que, por lo que nosotros conocemos, el ligando polioxalato es la primera vez que se observa en compuestos de coordinación.^[27]

Compuestos con el 2-carboxitetrazolato: $[\text{La}(\text{pmtz})(\text{TzC})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (9) y $[\text{Mn}_2(\text{TzC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (10) (esquema 2, paso 3)

En muchas reacciones, utilizando condiciones drásticas y empleando sales metálicas de la primera serie de transición e incluso sales lantánidas, se ha conseguido dar el paso 2 del esquema 2 (paso del ligando pmtz^- a pymca). Sin embargo, sólo al utilizar sales de lantano se produce el paso 3 del esquema 2, es decir, el paso del pmtz^- a TzC^{2-} ($\text{TzC} =$ tetrazolato-5-carboxilato). De esta forma, al hacer reaccionar pmtz^- con nitrato de lantano se obtiene un MOF (Metal Organic Framework) que posee canales que se propagan en la dirección del eje a cristalográfico y que contienen dos moléculas de agua de cristalización. En esta estructura (Figura 11) cada ión La muestra una geometría LaN_4O_5 en la que cuatro nitrógenos pertenecen a dos ligandos bisbidentados desprotonados pmtz^- , dos oxígenos pertenecen al grupo carboxilato del ligando TzC y los tres oxígenos restantes son moléculas de agua. Hay que resaltar, por su interés, que este compuesto presenta fosforescencia en estado sólido.

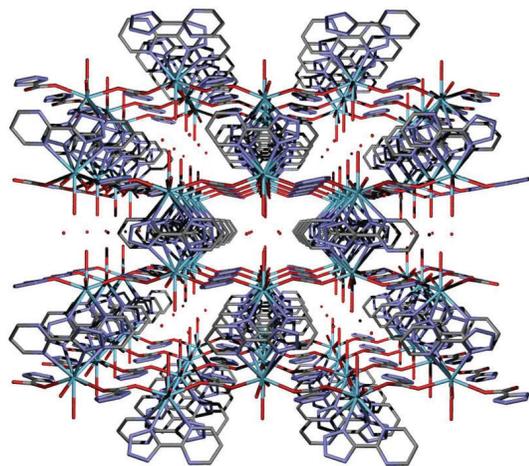


Figura 11. Vista en perspectiva en la dirección del eje a cristalográfico de la estructura tridimensional tipo diamante compuesto 9.

Este nuevo ligando (TzC^{2-}) se sintetizó por vía convencional,^[19] con la intención de usarlo directamente en reacciones hidrotermales para aumentar el rendimiento de las mismas. En principio este ligando puede hacer de puente entre iones metálicos a través de una amplia variedad de modos de coordinación para generar sistemas polinucleares. La reacción entre $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y el ligando TzC^{2-} en agua dio lugar a unos cristales incoloros, que consisten en moléculas dinucleares centrosimétricas $[\text{M}_2(\text{TzC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Figura 12).

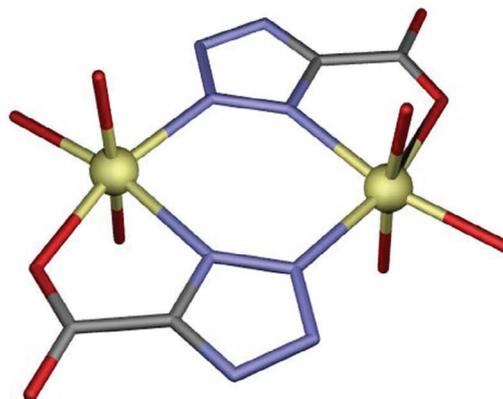


Figura 12. Unidades dinucleares de $[\text{Mn}_2(\text{TzC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (10).

Dentro de la unidad dinuclear cada ión metálico muestra un entorno de coordinación distorsionado MnN_2O_4 formado por la coordinación en el mismo plano del átomo de oxígeno perteneciente al grupo carboxilato, los nitrógenos vecinos del grupo tetrazolato y una molécula de agua, generando un anillo hexagonal $\text{Mn}(\text{N}_2)_2\text{Mn}$. Las restantes posiciones están ocupadas por moléculas de agua. La distancia $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ es de 4,475 Å. Actualmente se están llevando a cabo medidas de magnetismo y se están realizando cálculos DFT sobre este compuesto.

Conclusiones

En este trabajo se presentan una gran variedad de compuestos de coordinación sintetizados fundamentalmente por métodos hidrotermales. A pesar de que la síntesis hidrotermal normalmente es tachada de poco reproducible y bastante fortuita, es posible llevar a cabo trabajos de diseño estructural de forma coherente y programada. Normalmente hay que controlar muy bien todos los factores que entran en juego, fundamentalmente estequiometría, temperatura y tiempo. Una vez controlados éstos, es tan reproducible como los métodos de síntesis convencionales, en los cuales, bastante a menudo, los primeros resultados también suelen ser también casuales. Tal y como muchas veces nos han dicho: "*Quién más sabe de Química es la propia Química*". La síntesis hidrotermal puede ser una herramienta muy útil ya que, tal y como se muestra en este trabajo, podemos sintetizar compuestos de coordinación con ligandos generados *in situ* que, o bien no están sintetizados, o bien reaccionan de forma distinta por el modo en que han sido preparados. A partir de la 2-cianopirimidina hemos sintetizado una gran cantidad de compuestos de coordinación multidimensionales que presentan interesantes propiedades físicas. Generalmente los hemos sintetizado por vía hidrotermal, aunque en ocasiones hemos sintetizado el ligando gene-

rado *in situ* por vía convencional y posteriormente hemos llevado a cabo la reacción hidrotermal con éste para obtener mejores rendimientos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTQ2005/0935 y CTQ2008-02269/BQU del Ministerio de Ciencia e Innovación. Y en especial, me gustaría agradecer al Dr. Enrique Colacio Rodríguez todo el apoyo recibido desde que inicié mi vida científica.

Bibliografía

- [1] a) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474–484. b) P. J. Hagerman, D. Hagerman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2639–2684. c) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3052–3054. d) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658. e) S. R. Batten, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2001**, *5*, 107–114. c) Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804. f) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [2] a) O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH Publishers, Inc., New York (USA), **1993**. b) O. Kahn, "Magnetism: A Supramolecular Function", Eds. NATO ASI Series C484, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. c) E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi, J. S. Miller, "Molecular Magnetism: From the Molecular Assemblies to the Devices", Eds. NATO ASI Series E321, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1996**. d) K. R. Dunbar, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 251–252. e) J. S. Miller, A. J. Epstein, "Molecule-Based Magnets", (Eds.), MRS Bulletin, 25, Noviembre, **2000**. f) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391. g) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 1023–1047. h) S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103–130.
- [3] a) R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, *65*, 30–35. b) E. Morán Miguélez, M. A. Alario y Franco, *An. Quím.* **2002**, vol. 98, número 2, 5.
- [4] a) F. A. Mautner, C. Gspan, K. Gatterer, M. A. S. Goher, M. A. M. Abu-Youssef, E. Bucher, W. Sitte, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1217–1224; b) J. Tao, Z. J. Ma, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6133–6135; c) X. J. Mo, E. Q. Gao, Z. He, W. J. Li, C. H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 353–355; d) H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y. M. Song, Y. J. Liu, R. G. Xiong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1367–1370.
- [5] F. H. Case y E. Kofit, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 905–6.
- [6] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644.
- [7] J. Tao, Z. J. Ma, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6133–6135.
- [8] C. Jiang, Z. P. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. M. Li, Z. Y. Wang, Y. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3662–3667.
- [9] A. Rodríguez-Diéguez, A. Salinas-Castillo, S. Galli, N. Masciocchi, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Vitoria, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2007**, 1821–1828.
- [10] X. S. Wang, Y. Z. Tang, X. F. Huang, Z. R. Qu, C. M. Che, P. W. H. Chang, R. G. Xiong, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5278–5285.
- [11] A. Rodríguez, R. Kivekäs and E. Colacio, *Chem. Commun.* **2005**, 5228–5230.
- [12] a) M. A. Martínez-Lorente, V. Petrolueas, R. Poinso, J. P. Tuchages, J. M. Savariault, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3587–3589. b) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropiero, M. Julve, F. Lloret, *Chem. Commun.* **2004**, 1160–1161. c) Ben Salah, S. Vilminot, A. Giles, F. Bouree-Vignerón, M. Richard-Plouet, M. Tahar, M. Kurmoo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2612–2621.
- [13] S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1360–1363R.
- [14] a) R. C. Carlin, "Magnetochemistry", Springer, Verlag, Berlín, **1986**. b) A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. Mautner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3440–3446.
- [15] a) I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Solids* **1958**, *4*, 241. b) T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 91.
- [16] E. Coronado, F. Sapiña, M. Drillon and L. J. de Jongh, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 6001–2.
- [17] A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Palacios, A. Sironi, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2008**, 2887–2893.
- [18] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375. b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3–14. c) M. Kurmoo, H. Kumagai, S. M. Hughes, C. J. Kepert, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6709–6722. d) P. Day, E. Coronado, "Magnetism: Molecules to materials V". Editores J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-Verlag, **2005**, 105. e) M. Riou-Cavellec, C. Lesaint, M. Nogués, J. M. Grenèche, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5669–5674.
- [19] R. E. Ford, P. Knowles, E. Lunt, S. M. Marshall, A. J. Penrose, C. A. Ramsden, A. J. H. Summers, J. L. Walker, D. E. Wright, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 538–49.
- [20] M. Pilkington, S. Decurtins, "Perspectives in Supramolecular Chemistry", **2003**, *7*, 275–323.
- [21] M. Pilkington, S. Decurtins, "Magnetism: Molecules to materials II", Editores J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-Verlag, **2001**, 339.
- [22] T. Yun-Qi, C. Chen-Xin, R. Xiao-Ming, D. Chun-Ying, X. Yan, G. Song, Y. Xiao-Zeng, *Chem. Eur. J.* **2003**, 5673.
- [23] O. Kahn, "Molecular Magnetism". VCH Publishers, New York, **1993**.
- [24] A. Rodríguez-Diéguez, J. Cano, R. Kivekäs, A. Debdoubi, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2503–2510.
- [25] a) M. N. Luenberger, M. N. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789. b) F. Meier, D. Loss, *Physica B*, **2003**, *329*, 1140–1141. c) M. Affronte, A. Ghirri, S. Caretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3468–3470.
- [26] E. Colacio, H. Aouryaghal, A. J. Mota, J. Cano, R. Sillanpää, A. Rodríguez-Diéguez, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 2054–2064.
- [27] A. Rodríguez-Diéguez, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2006**, 4140–4142.