

**Estudio cristalográfico, espectroscópico y
magnético del compuesto**



**A crystallographic, spectroscopic and
magnetic study of the
 $\{\text{Co}(\text{dpk} \cdot \text{OH})(\text{dpk} \cdot \text{OCH}_3)(\text{NCO})_2\}_2$ compound**

Z.E. SERNA (2), M.K. URTIAGA (1), R. CORTÉS (3), M.G. BARANDIKA (3), M.I. ARRIORTUA (1).

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología y

(2) Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Univ. del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080-Bilbao,

(3) Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Univ. del País Vasco/EHU, Apdo. 450, 01080-Vitoria, España

El estudio de nuevos sistemas magnéticos moleculares de dimensionalidad elevada, formados por compuestos de coordinación, ha captado una gran atención en los últimos años, por su interés intrínseco y por la posibilidad de establecer correlaciones magneto-estructurales. Así, existe una relación entre las propiedades magnéticas de un material y sus características estructurales y químicas.

En los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos para comprender las interacciones de intercambio que tienen lugar entre centros paramagnéticos en compuestos que van desde dímeros a compuestos 1-D, 2-D y 3-D. Aspectos tales como la identidad de los puentes intermetálicos, la distancia intermetálica, las distancias y ángulos de enlace de los ligandos que actúan a modo de puente intermetálico, son imprescindibles para la comprensión de las propiedades magnéticas.

En particular, hemos estudiado el uso del ligando di-2-piridil cetona (dpk) para la preparación de compuestos polinucleares, redes infinitas y clusters. En relación

con estos últimos compuestos, es de destacar que el ligando dpk presenta una gran tendencia a formar clusters ya que se puede comportar como un ligando tetradentado, como consecuencia de que a pH básicos, el grupo carbonilo del ligando es susceptible de ser atacado por agua (para dar dpk·H₂O), alcoholes (para dar dpk·ROH), y ciertas aminas formando dioles en presencia de cationes de metales de transición.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha preparado un compuesto polinuclear de Co(II)-dpk-pseudohaluro, en concreto el complejo dicubano ferromagnético de fórmula [Co₂(dpk·OH)(dpk·OCH₃)(NCO)₂]₂, donde dpk·OH y dpk·OCH₃ son las formas desprotonadas de los derivados diólicos. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/c, con a=13.039(1) Å, b=12.303(1) Å, c=19.365(2) Å, β=122.575(9)°. Su estructura consiste en unidades tetrámeras de tipo dicubano centrosimétrico (i = 1-x, 1-y, -z), formadas por dos cubos compartiendo una cara, a cada uno de los cuales les falta un vértice (Fig. 1).

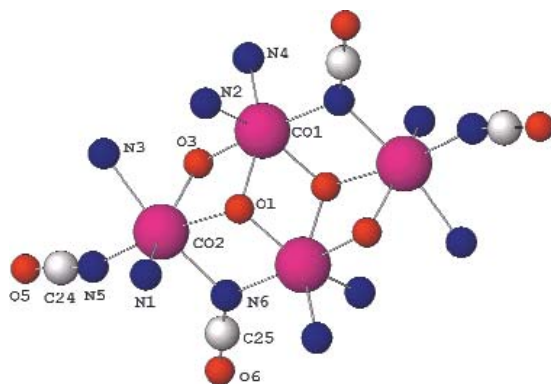


Figura 1.

Los iones Co(II) se unen a través de puentes oxo, correspondientes a los átomos de oxígeno de los derivados del ligando di-2-piridil cetona (que actúan como tridentados) y de puentes cianato "end-on". Así, un grupo cianato actúa en forma de puente entre los átomos de cobalto Co(1) y Co(2) ($i = 1-x, 1-y, -z$). Como se ha mencionado anteriormente, también se observa la presencia de dos tipos de puentes oxo. El primero de ellos [O(3)] hace de unión entre los átomos metálicos Co(1) y Co(2). El segundo tipo de puente oxo [O(1)] se enlaza a tres iones metálicos Co(1), Co(2) y Co(1)ⁱ.

Los poliedros de coordinación de los átomos de cobalto pueden describirse como octaedros distorsionados, teniendo diferentes entornos de coordinación cada uno de los dos iones metálico, ya que el átomo de Co(2) completa su sexta posición de coordinación con un ligando cianato terminal.

Los ligandos di-2-piridil cetona actúan en modo tridentado. (Fig. 2). En cada una de las dos unidades asimétricas que forman la entidad tetrámera, existen dos diferentes ligandos dpk, uno dpk·OH y otro dpk·OCH₃.

Las medidas de susceptibilidad magnética para el compuesto [Co₂(dpk·OH)(dpk·OCH₃)(NCO)₂]₂ indican la existencia de interacciones ferromagnéticas entre los iones metálicos de los tetrámeros, debidas fundamentalmente al acomplamiento a través de los grupos 1,1-NCO.

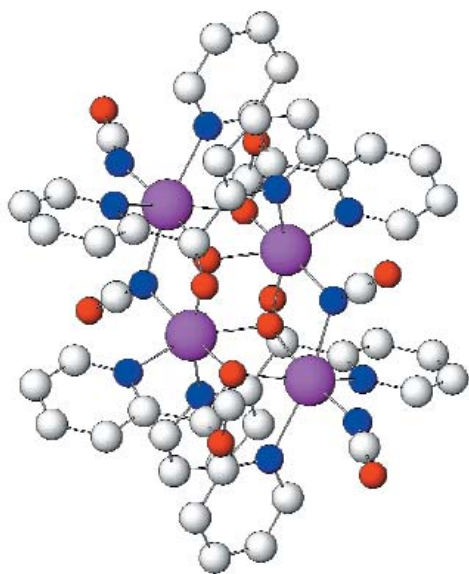


Figura 2.